

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas  
Facultad de Ingeniería Química  
Instituto de Física del Litoral



Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Física

**ESTUDIO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL DE  
PEROVSKITAS HÍBRIDAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS  
PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES DE  
ÚLTIMA GENERACIÓN**

**Maximiliano Alejandro Senno**

Directora de Tesis: Dra. Silvia Tinte  
Co-Director de Tesis: Dr. Roberto Arce

**Lugar de realización: Instituto de Física del Litoral (IFIS)**  
**2022**



*A mi familia, mi amor y mis amigos*



# Resumen

Las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, de fórmula  $ABX_3$ , siendo  $A$  un catión orgánico (Metilamonio,  $MA^+$  y Formamidino,  $FA^+$ ),  $B$  un metal (Pb, Sn) y  $X$  un haluro (Cl, Br, I), se han convertido en alternativas ideales para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, entre las que se destacan el yoduro de metilamonio y plomo ( $MAPbI_3$  o "MAPI") y el yoduro de formamidina y plomo ( $FAPbI_3$  o "FAPI"). Estos materiales son atractivos por su relativo bajo costo de fabricación y sus excelentes propiedades optoelectrónicas: bandgap directo que puede ajustarse variando la composición química, coeficiente de absorción alto, baja masa efectiva de electrones y huecos, gran movilidad y altas longitudes de difusión de portadores. Sin embargo, antes de poder fabricar dispositivos basados en perovskitas híbridas a escala industrial, se deben solucionar algunos inconvenientes, tales como: baja estabilidad ante agentes externos (humedad, calor,  $O_2$ , radiación UV), formación de trampas inducidas por luz, falta de estabilidad de fases, entre otros.

Teniendo en cuenta que el mayor problema de las celdas solares basadas en perovskitas híbridas es la degradación de la capa absorbente, el objetivo principal de la presente tesis ha sido el estudio de películas delgadas de este material, el análisis de su comportamiento estructural, sus propiedades optoelectrónicas, los factores que van en detrimento de la estabilidad y las estrategias para mitigarlos. Para ello, utilizamos dos enfoques complementarios: teórico-computacional y experimental. Desde la teoría nos planteamos dos objetivos particulares: explorar la mezcla de cationes orgánicos como estrategia de estabilización analizando propiedades morfológicas, de estabilidad, ópticas y electrónicas de las distintas composiciones a través de métodos de Primeros Principios, e investigar el comportamiento estructural en la superficie del material mediante de simulaciones computacionales de Dinámica Molecular clásica. Desde lo experimental, nos hemos propuesto sintetizar películas de perovskitas híbridas y evaluar parámetros de calidad morfológicos, optoelectrónicos y de estabilidad mediante técnicas y modelos ópticos de desarrollo propio.

A partir de cálculos de Primeros Principios hemos analizado el comportamiento estructural y electrónico de las perovskitas puras  $MAPbI_3$  y  $FAPbI_3$ , y con mezclas de cationes orgánicos  $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ , como así también el efecto que los enlaces de hidrógeno ofrecen a la estabilidad. Hemos encontrado que la red inorgánica de  $PbI_6$  responde de manera diferente según la composición de la mezcla: se expande y distorsiona fuertemente con la incorporación de cationes más grandes al reemplazar  $MA^+$  por  $FA^+$  en MAPI, u ocupa el espacio libre que deja el catión  $FA^+$  al ser reemplazado por  $MA^+$  en la red de FAPI. También hemos encontrado que  $MA^+$  forma enlaces puente de hidrógeno con yodo más fuertes que los que forma  $FA^+$ . Interesantemente, cada tipo de catión mantiene la longitud de enlace N-H...I en todas las composiciones de la mezcla, desplazándose de su posición de alta simetría. Hemos revelado además cómo la interacción molecular con la subred inorgánica estabiliza en energía los estados I-5p no enlazantes. Finalmente, hemos simulado la respuesta óptica a través de la parte imaginaria de la función dieléctrica  $\epsilon_2$  para  $MAPbI_3$  en la estructura tetragonal y pseudocúbica, para  $FAPbI_3$  y las mezclas  $MA_{1-x}FA_xPbI_3$  con  $x = 25\%$ ,  $50\%$ ,  $75\%$ . Los espectros obtenidos muestran buen acuerdo con las mediciones experimentales existentes en la literatura.

Mediante cálculos de Dinámica Molecular clásica, hemos analizado el comportamiento de las fracciones orgánica e inorgánica de  $MAPbI_3$  en volumen y en película delgada a distintas temperaturas,

a través de tres magnitudes características: variación del parámetro de red, ángulos Pb-I-Pb y orientación de los cationes MA. Las dos primeras tienen un efecto directo sobre las propiedades optoelectrónicas porque determinan el bandgap del material a través del solapamiento de los orbitales Pb-6s, Pb-6p e I-5p, mientras que los cationes tienen un efecto estabilizador en la estructura y ejercen un efecto indirecto sobre las propiedades electrónicas. Hemos reproducido el comportamiento de MAPbI<sub>3</sub> en volumen, observando tres fases estructurales a medida que aumenta la temperatura: Ortorrómbica, Tetragonal y Cúbica. La primera transición  $O \rightarrow T$  ocurre a 160 K, de acuerdo con mediciones experimentales, mientras que la segunda  $T \rightarrow C$  se encuentra subestimada en 80 K con respecto al valor de 330 K reportado en la literatura. Del análisis de la película delgada observamos que las celdas de las capas más externas se contraen en la dirección perpendicular a la superficie, ocasionando la alineación de los cationes en esa dirección y una redistribución de los ángulos Pb-I-Pb. Estos efectos superficiales se verifican principalmente en la primera capa de celdas unidad, en menor grado a la segunda, y a partir de la tercera, el comportamiento es prácticamente similar al encontrado en volumen.

Como parte del trabajo de investigación experimental, hemos depositado películas delgadas de perovskitas híbridas puras y con mezclas de cationes orgánicos mediante el método de centrifugación o *spin-coating*. Para caracterizarlas, hemos utilizado las técnicas de DRX, AFM, SEM y espectroscopía UV-Vis-NIR. A través de mediciones de los espectros de Reflectancia y Transmitancia, también hemos extraído el bandgap para cada una de las películas depositadas. Para películas de MAPbI<sub>3</sub> puro, en particular, proponemos un protocolo para extraer el índice de refracción complejo  $N(E)$ , y en especial el coeficiente de extinción  $\kappa(E)$ , a partir de medidas de transmitancia y reflectancia haciendo uso de la parametrización de Forouhi-Bloomer. Además, representamos la interfaz aire-perovskita y la rugosidad superficial, contemplando simultáneamente un modelo de variación continua, y un modelo de capas con distintos espesores. Este tratamiento amplía las posibilidades del método, permitiendo extraer valiosa información de la rugosidad superficial e incluso obtener el espesor de las muestras. Con el método propuesto, hemos encontrado que  $\kappa$  puede representarse mediante tres osciladores de Forouhi-Bloomer, los cuales se asignan a distintas transiciones entre bandas de energía por comparación directa con las simulaciones computacionales previamente mencionadas. El primer pico corresponde a la transición fundamental entre los bordes de banda en el punto  $\Gamma$  de la primera Zona de Brillouin, el segundo pico a transiciones entre el borde de banda de valencia y la segunda banda de conducción en los puntos S y Z, y el tercer pico se asigna a otras contribuciones y a efectos de dispersión.

Finalmente, y con el objetivo de evaluar la estabilidad propiamente dicha de las películas depositadas, hemos analizado el proceso de degradación de películas delgadas de FAPbI<sub>3</sub> inducida por radiación ultravioleta de alta energía ( $\lambda = 184$  nm y 254 nm). Utilizando espectros de transmitancia en UV-Vis-NIR y modelando el proceso como una degradación capa a capa, hemos seguido su evolución y extraído un parámetro de estabilidad  $K$  del material para películas perovskitas, que refleja el grado de susceptibilidad a la degradación por UV. Hemos comprobado que el modelo propuesto es adecuado para describir la degradación en FAPbI<sub>3</sub>, y que  $K$  puede emplearse como un parámetro confiable para diferenciar la calidad de dos muestras diferentes. Asimismo, a través de espectros de transmitancia y de DRX, hemos identificado el producto final de degradación como PbI<sub>2</sub>. Finalmente, hemos aplicado el mismo protocolo de degradación a películas de MAPbI<sub>3</sub> encontrando la presencia de fenómenos transitorios en el proceso, no observados en FAPbI<sub>3</sub> y por lo tanto no contemplados en el modelo.

# Abstract

Hybrid organic-inorganic perovskites with formula  $ABX_3$ , where  $A$  is an organic cation (Methylammonium,  $MA^+$  and Formamidinium  $FA^+$ ),  $B$  a metal (Pb, Sn) and  $X$  an halide (Cl, Br, I), have become an ideal replacement for silicon for the development of new photovoltaic devices, being methylammonium lead iodide ( $MAPbI_3$ ) and formamidinium lead iodide ( $FAPbI_3$ ) the most promising candidates. These materials are very attractive for its low cost and excellent optoelectronic properties, such as direct bandgap which can be tuned by compositional engineering, high absorption coefficient, low effective masses of electrons and holes, high carrier mobility and long carrier diffusion. However, before thinking about industrial manufacturing of perovskite based solar cells some issues must be addressed, such as poor stability to external agents (humidity, heat,  $O_2$ , UV light), light induced trap formation, low phase stability, among others.

Since the instability of the light-harvesting layer is the main drawback in organic-inorganic photovoltaic devices, the goal of this thesis is the study of hybrid perovskites thin films by analysing their structural behavior, optoelectronic properties, stability issues and strategies employed to mitigate them. To achieve that, we have employed two complementary approaches: theoretical-computational and experimental. From the theoretical side, we have set two main objectives: to explore the mixture of organic cations as a stabilization strategy by analyzing morphological, stability, optical and electronic properties of the different compositions through First Principles calculations, and to investigate the structural behavior on the material surface through computational simulations of classical Molecular Dynamics. From the experimental point of view, we have synthesized hybrid perovskite films and evaluate morphological, optoelectronic and stability quality parameters using self-developed optical models and techniques.

From First Principles calculations, we have explored the structural and electronic behavior of pure and mixed A-site cation hybrid perovskites ( $MA^+ y FA^+$ ), and the contribution of hydrogen bonding to stability. We have found that the inorganic Pb-I sublattice shows two different behaviors when varying the mixed perovskite composition: in the FA-rich compounds, the replacement of FA by a smaller cation is to compensate for the reduced space filling offered by the smaller cation, whereas in the MA-rich compounds it is to expand the space needed for the larger cation. We have also found that MA-I bonds are stronger than FA-I ones, and both cations keep the H···I bond length, displacing itself from its high-symmetry position regardless of the mixture composition. We have also observed how hydrogen bonds stabilize the non-bonding I-5p orbitals. Finally, we have simulated the optical spectra through the imaginary part of the dielectric function, ( $\epsilon_2$ ), for MAPbI<sub>3</sub>, FAPbI<sub>3</sub> and the mixed compounds  $MA_{1-x}FA_xPbI_3$  with  $x = 25\%, 50\%, 75\%$ . These spectra agree fairly well with experimental measurements reported in the literature.

Through classical Molecular Dynamics simulations, we were able to analyze the behavior of the organic and inorganic frameworks of MAPbI<sub>3</sub> in bulk and thin films at different temperatures via three features: lattice parameters variations, Pb-I-Pb angles and MA cation orientations. The first two have a direct effect on the optoelectronic properties since they define the bandgap through the overlap of the Pb-6s, Pb-6p and I-5p atomic orbitals, whereas the organic cations stabilize the structure only affecting indirectly the optoelectronic properties. First, we have reproduced the bulk

behavior observing three structural phases as temperatures goes up: Orthorhombic, Tetragonal and Cubic. The first transition  $O \rightarrow T$  occurs at 160 K, in complete agreement with experimental data, while the second one  $T \rightarrow C$  is underestimated by 80 K with respect to 330 K reported in the literature. From the thin film analysis, we have found that the external layers shrink in the direction perpendicular to the surface, which results in the MA cation reorientation and a redistribution of the Pb-I-Pb angles along that direction. These surface effects are verified mainly in the first layer of unit cells and to a lesser extent in the second one. From the third layer, the structural behavior is practically similar to that found in bulk.

Regarding the experimental research work, we have synthesized pure hybrid perovskite thin films and mixed A-site cation samples using the spin-coating method. They were characterized through XRD, AFM, SEM and UV-Vis spectroscopy. Through Reflectance and Transmittance measurements, we have extracted the band gap values for each composition. We have also developed an efficient method to extract the complex refractive index  $N(E)$  and particularly the extinction coefficient  $\kappa(E)$  of pure MAPbI<sub>3</sub> thin films from Reflectance and Transmittance measurements, using the Forouhi-Bloomer parameterization. Specifically, we represented the perovskite-air interface and surface roughness through a "continuum variation" model plus a "multi-thickness" model. This treatment widens capabilities of the model, allowing to extract valuable information about the surface roughness and even the film thickness. Using the proposed method, we have found that  $\kappa$  can be represented with three Forouhi-Bloomer oscillators, which were assigned to different interband transitions from direct comparison with first-principles simulations mentioned above. The first FB peak was associated with the fundamental band to band transition at the high-symmetry  $\Gamma$  point in the first Brillouin Zone, the second one was assigned to interband transitions between the valence band maximum and the second conduction band in the high-symmetry points S and Z, and the third FB peak was related to other contributions and dispersion effects.

Finally, in order to analyse the stability of perovskite thin films, we have followed the UV-induced degradation pathway ( $\lambda=184$  nm and 254 nm) of FAPI samples. Using transmittance spectra (UV-Vis-NIR) and modelling the procedure as a layer-by-layer degradation, we have followed its evolution and extracted a stability parameter ( $K$ ) for perovskite thin films, which reflects its susceptibility to UV induced degradation. We have verified that the proposed model describes fairly well the FAPI thin films degradation, and that  $K$  is a valuable parameter that allows us to distinguish the quality of two different samples. Also, from transmittance spectra and XRD diffractograms, we have identified the final product as PbI<sub>2</sub>. Finally, we have applied the same protocol to MAPbI<sub>3</sub> thin films observing transient phenomena not found in FAPI and, therefore, not taken into account in the model.



# Índice General

Agradecimientos	xiii
Agradecimientos	xv
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Una muy breve revisión histórica de las perovskitas	2
1.2. Celdas solares de Perovskitas	4
1.3. Propiedades estructurales de las perovskitas	5
1.3.1. Transformaciones de fase	7
1.4. Propiedades ópticas de las perovskitas híbridas	8
1.5. Propiedades electrónicas de las perovskitas híbridas	11
1.6. Síntesis, estabilidad y degradación	13
1.7. Estrategias para la mejora en estabilidad de las perovskitas	15
1.7.1. Ingeniería de composición: mezclas de iones o "soluciones sólidas"	15
1.7.2. Ingeniería de interfaces	17
1.8. Objetivos de la Tesis	17
<b>2. Fundamentos teóricos</b>	<b>19</b>
2.1. Introducción	19
2.2. Dinámica Molecular por métodos clásicos	19
2.2.1. Campo de fuerzas ( <i>Force Field FF</i> )	20
2.2.2. Interacciones inorgánicas-inorgánicas $U_{II}$	21
2.2.3. Interacciones orgánicas-orgánicas $U_{OO}$	21
2.2.4. Interacciones Orgánicas-Inorgánicas $U_{IO}$	22
2.2.5. Condiciones de simulación	22
2.3. Primeros Principios	23
2.3.1. Teoría del Funcional Densidad (DFT)	23
2.3.2. Método de Kohn-Sham	24
2.4. Funciones de base $\phi_j$	26
2.4.1. Condiciones periódicas de contorno	28
2.4.2. Funcional de Intercambio y Correlación	29
2.4.3. Interacción espín-órbita (SOC)	30
2.5. Funciones de Green ( <i>GW</i> ) y Ecuación de Bethe-Salpeter ( <i>BSE</i> )	30
2.6. Cálculo de propiedades ópticas	32
<b>3. Metodología experimental</b>	<b>33</b>
3.1. Composición de las soluciones precursoras.	33
3.2. Elección y limpieza de sustratos	34
3.3. Deposición húmeda en una etapa por centrifugado	35
3.4. Fabricación de perovskitas híbridas con mezcla de cationes en el sitio A: $MA_{1-x}FA_xPbI_3$	36
3.5. Caracterización de las películas de perovskita	36
3.5.1. Microscopía óptica y electrónica	37

3.5.2.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	37
3.5.3.	Difractometría de Rayos X	38
3.5.4.	Caracterización óptica	40
<b>4.</b>	<b>Análisis de perovskitas mixtas <math>FA_xMA_{(1-x)}PbI_3</math> por cálculos de Primeros Principios</b>	<b>43</b>
4.1.	Objetivos	43
4.2.	Metodología	44
4.3.	Modelado estructural de perovskitas mixtas	44
4.3.1.	Procedimiento de optimización estructural	45
4.3.2.	Método de Rigid-Body (RB)	45
4.4.	Propiedades estructurales	48
4.4.1.	Interacción entre las fracciones orgánica e inorgánica	51
4.5.	Estabilidad en las perovskitas mixtas	53
4.6.	Propiedades electrónicas	54
4.7.	Propiedades ópticas	60
4.7.1.	Propiedades ópticas de una supercelda tetragonal de MAPI	60
4.7.2.	Propiedades ópticas de perovskitas híbridas con mezclas de cationes orgánicos $MA_{1-x}FA_xPbI_3$	62
4.8.	Conclusiones del capítulo	63
<b>5.</b>	<b>Descripción atomística de la superficie de la capa absorbente de una celda solar de perovskita MAPI</b>	<b>65</b>
5.1.	Objetivos	65
5.2.	Metodología	65
5.3.	Propiedades en volumen	67
5.3.1.	Fracción inorgánica	67
5.3.2.	Fracción orgánica	69
5.4.	Propiedades de una película ultrafina de MAPI	70
5.4.1.	Fracción inorgánica	71
5.4.2.	Fracción orgánica	72
5.5.	Conclusiones del capítulo	74
<b>6.</b>	<b>Caracterización óptica y morfológica de films a partir de medidas de reflectancia y transmitancia</b>	<b>75</b>
6.1.	Introducción	75
6.2.	Objetivos	76
6.3.	Metodología	76
6.4.	Esquema experimental	76
6.5.	Modelo óptico	77
6.5.1.	Parametrización	77
6.6.	Procedimiento propuesto	78
6.6.1.	Modelos de rugosidad	79
6.7.	Resultados y discusión	81
6.8.	Caracterización óptica de perovskitas híbridas con mezcla de cationes $MA_xFA_{1-x}PbI_3$	86
6.9.	Conclusiones del capítulo	87
<b>7.</b>	<b>Estudio de degradación de films de perovskitas bajo iluminación UV</b>	<b>89</b>
7.1.	Objetivos	90
7.2.	Metodología	90
7.3.	Proceso de degradación de perovskitas híbridas	90

7.4. Configuración experimental . . . . .	92
7.5. Resultados y discusión . . . . .	93
7.6. Modelo de degradación de dos capas . . . . .	97
7.7. Ajuste a través del modelo de dos capas . . . . .	98
7.8. Discusión . . . . .	99
7.9. Conclusiones del capítulo . . . . .	102
<b>8. Conclusiones y perspectivas futuras</b>	<b>103</b>
8.1. Propuestas futuras . . . . .	106
<b>I. Apéndice</b>	<b>109</b>
I.1. Termostato Nosé-Hoover . . . . .	109
I.2. Funciones de Green . . . . .	110
I.3. Ecuación de Bethe-Salpeter (Aproximación BSE) . . . . .	111
I.4. Cálculo de propiedades ópticas . . . . .	112
I.4.1. Aproximación de Función dieléctrica modelo + BSE (mBSE) . . . . .	115
<b>Referencias</b>	<b>117</b>



# Agradecimientos

A mis directores, Silvia y Roberto, quienes han sabido guiarme durante esta etapa. Por la confianza depositada y la libertad que me otorgaron para aprender por mi cuenta, por el constante seguimiento y los valiosos consejos y advertencias. También por la constante motivación y apoyo para iniciar mi etapa docente, y por el esfuerzo dedicado a la corrección de la presente tesis.

A las instituciones que hicieron posible obtener este logro. A la Universidad Nacional del Litoral, a la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, a la Facultad de Ingeniería Química y especialmente al Instituto de Física del Litoral.

A mis docentes durante esta etapa doctoral, quienes me han provisto de las herramientas necesarias para avanzar en este (arduo) camino. Quiero extender mi agradecimiento al Dr. Raúl Urteaga, por su guía y colaboración en especial en los capítulos experimentales de la presente tesis, y al Dr. Sergio Dalosto, por haber accedido a corregir partes de la misma, en especial lo que corresponde a los fundamentos teóricos.

A mi familia. Mis padres, Claudio y Sandra, mi hermana Romina y mi abuela Teresita, quienes me han apoyado en todo momento, y quienes han sacrificado mucho, cada uno desde su lugar y posibilidades, para brindarme la posibilidad de alcanzar esta meta.

A mi novia, Guadalupe, por su amor, motivación, apoyo constante, paciencia, tolerancia y sacrificio, casi siempre a expensas de su comodidad y deseos personales.

A mis amigos de la vida. Agustín, Gustavo, Franco, Guillermo, Gonzalo, Ignacio e Ignacio. Por estar siempre que necesité ayuda, calma, distracción o un consejo.

A mis compañeros becarios, quienes me han acompañado desde antes de iniciar el Doctorado, ya sea brindando consejos, ayudando o simplemente escuchando. En especial, a Jorge Caram, Anderzon Palechor Ocampo y Pedro Hierrezuelo Cardet, con quienes me une una gran amistad. También quiero hacer extensivo este agradecimiento al Ing. Gustavo Yoaquino, por su generosidad, compañía y ayuda en varias etapas del Doctorado.



# Publicaciones realizadas

- Senno, M., Tinte, S. *Atomic-level description of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber surface*. *Materials Today: Proceedings* 14, 181–184 (2019).
- Senno, M., Tinte, S. *Mixed formamidinium–methylammonium lead iodide perovskite from first-principles: hydrogen-bonding impact on the electronic properties*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23.(2021)
- Caram, J., Senno M., Cenchá L., Tinte S., Urteaga R., Arce, R. *Efficient approach for optical and morphological characterization of hybrid perovskite films based on reflectance and transmittance measurements*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 55, 115303. (2021).

# Publicaciones no incluidas en la presente tesis

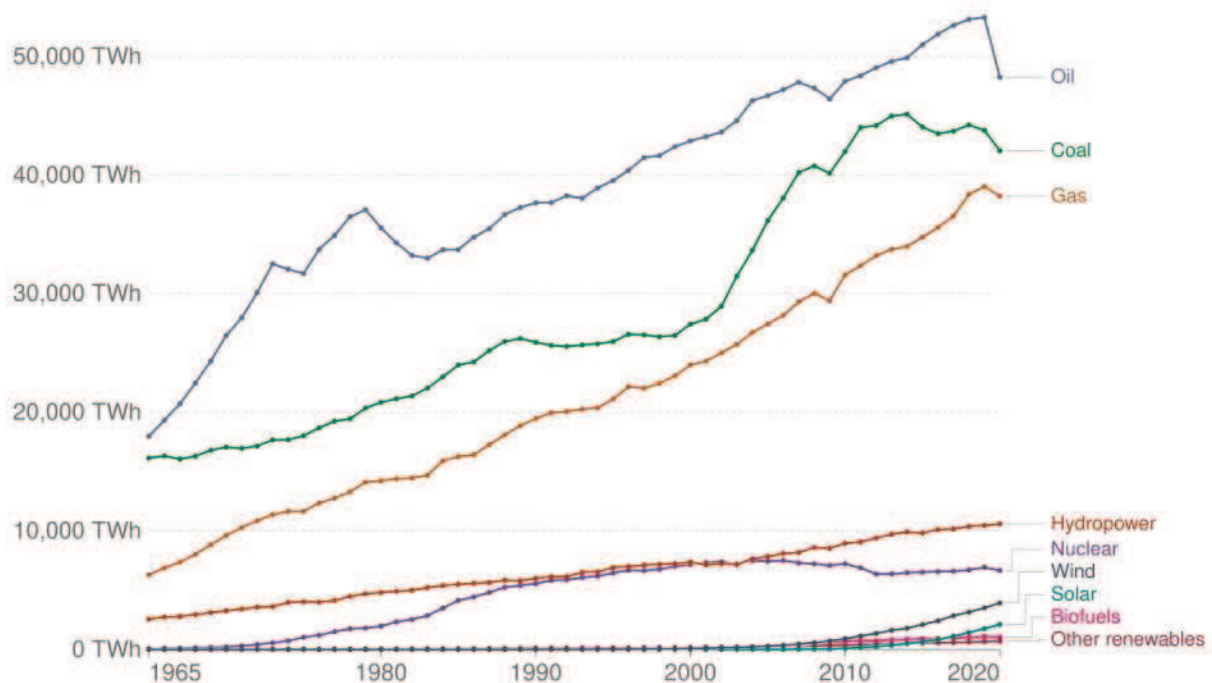
- Ventosinos, F., Koffman-Frischknecht, A., Herrera W., Senno, M; Caram J., Perez M. D., Schmidt J. A., *Estimation of carrier mobilities and recombination lifetime in halide perovskites films using the moving grating technique*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53, 415107 (2020)





# 1. Introducción

El Acuerdo de París sobre el Cambio Climático, firmado en 2016, fijó un límite recomendado de aumento de temperatura para el año 2030 de 1.5 °C (2 °C máximo) con respecto a los niveles preindustriales[1]. Actualmente, un reporte de las Naciones Unidas [2] señala que hasta el último año el aumento de temperaturas es, en promedio, de 1.1 °C con respecto a la era previa a la Revolución Industrial. En pocas palabras, estamos a menos de medio grado de superar el valor recomendado durante el Acuerdo de París, con poco menos de una década por recorrer. El calentamiento global, ocasionado por el "efecto de invernadero", desembocará en una larga lista de serias consecuencias que incidirán de manera directa en la economía, el bienestar y la supervivencia de todas las especies: golpes de calor, derretimiento de los polos y aumento del nivel de los océanos, acidificación de los grandes cuerpos de agua y reducción del oxígeno disponible para el fitoplancton, lo que a su vez reducirá la reconversión de CO<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> a nivel global y acentuará esta reacción en cadena. Como bien se sabe, la mayor parte de los gases de efecto invernadero provienen del uso de combustibles de origen fósil para obtener energía (73.2%), de los cuales el 24.2% corresponde a la actividad industrial, 17.5% en el consumo domiciliario y 16.2% en el transporte [3]. Actualmente se estima que un 84% de la energía a nivel mundial se obtiene del consumo de fuentes no renovables (33% petróleo, 27% carbón, 24% gas [4]) y el restante se obtiene a través de energías de baja emisión de carbono: renovables y nuclear. En orden descendiente, las fuentes son: hidroeléctrica (6%), Nuclear (4%), y con una representación de un 1% se encuentran la solar, eólica, geotérmica y otras.



**Figura 1.1:** Evolución del consumo energético mundial en TWh en función del tiempo desagregado según la fuente. Las fuentes de energía principales (84%) siguen siendo de origen fósil, mientras que las fuentes renovables como la solar ocupan alrededor de un 1.1%. Extraído de la Ref. [4]

## 1. Introducción

A pesar de que el efecto fotoeléctrico se descubrió a principios de siglo pasado, el empleo de la energía solar como recurso energético es relativamente reciente. No fue hasta la década de los 60-70 cuando la tecnología, el interés y la inversión fueron suficientes para avanzar en el desarrollo de las celdas solares de silicio monocristalino y policristalino. La poca difusión de las celdas solares dentro de la matriz energética mundial se puede adjudicar en parte al alto costo de producción del Si, material que solo está disponible en algunas regiones del mundo, y que requiere un gran consumo energético para la producción de obleas de calidad suficiente para su uso en paneles solares. Estas desventajas han empujado a los sectores científicos y tecnológicos a buscar alternativas al Si mono y policristalino para la fabricación de celdas solares, originando una nueva generación de celdas solares, llamada "segunda generación", entre las que se encuentran los dispositivos basados en Si amorfo, telurio de cadmio (CdTe) y cobre-indio-selenio-galio (CIGS). En los últimos años han surgido dispositivos fotovoltaicos con capas absorbentes de semiconductores orgánicos-inorgánicos, lo que constituiría una tercera generación de celdas solares. Entre ellos se cuentan las celdas de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, material descubierto hace bastante tiempo pero no considerado seriamente como una opción para dispositivos fotovoltaicos hasta principios de la década pasada. Estas tecnologías emergentes requieren aún de mucha investigación y desarrollo antes de alcanzar la etapa de producción industrial.

Aún así, el surgimiento de las celdas de perovskitas ha causado una verdadera revolución en cuanto a la energía solar se refiere: el proceso de producción por deposición húmeda y en frío de las celdas mitigaría los altos costos de fabricación, las eficiencias cada vez más altas logradas en la última década la ponen al frente en las tecnologías fotovoltaicas y la gran versatilidad de uso en sustratos flexibles o transparentes como ventanas, serviría para solucionar la necesidad de grandes extensiones de terreno, pudiéndose incluso construir edificios sustentables que generen su propia energía. Sin embargo, antes de que estas tecnologías tengan el éxito deseado, es necesario solucionar una serie de inconvenientes.

Hasta aquí hemos dado una primera justificación de por qué es necesario destinar esfuerzo y recursos para desarrollar fuentes renovables de energía como la solar y, en particular, dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas. Durante el desarrollo de la presente tesis se mostrarán los resultados más relevantes de un largo proceso de investigación sobre películas delgadas de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas para su empleo en celdas solares, tanto desde el punto de vista composicional, estructural, óptico como electrónico. A modo de introducción, en este capítulo se hará una breve revisión del estado del arte, que servirá de sustento a los objetivos demarcados hacia el final del capítulo.

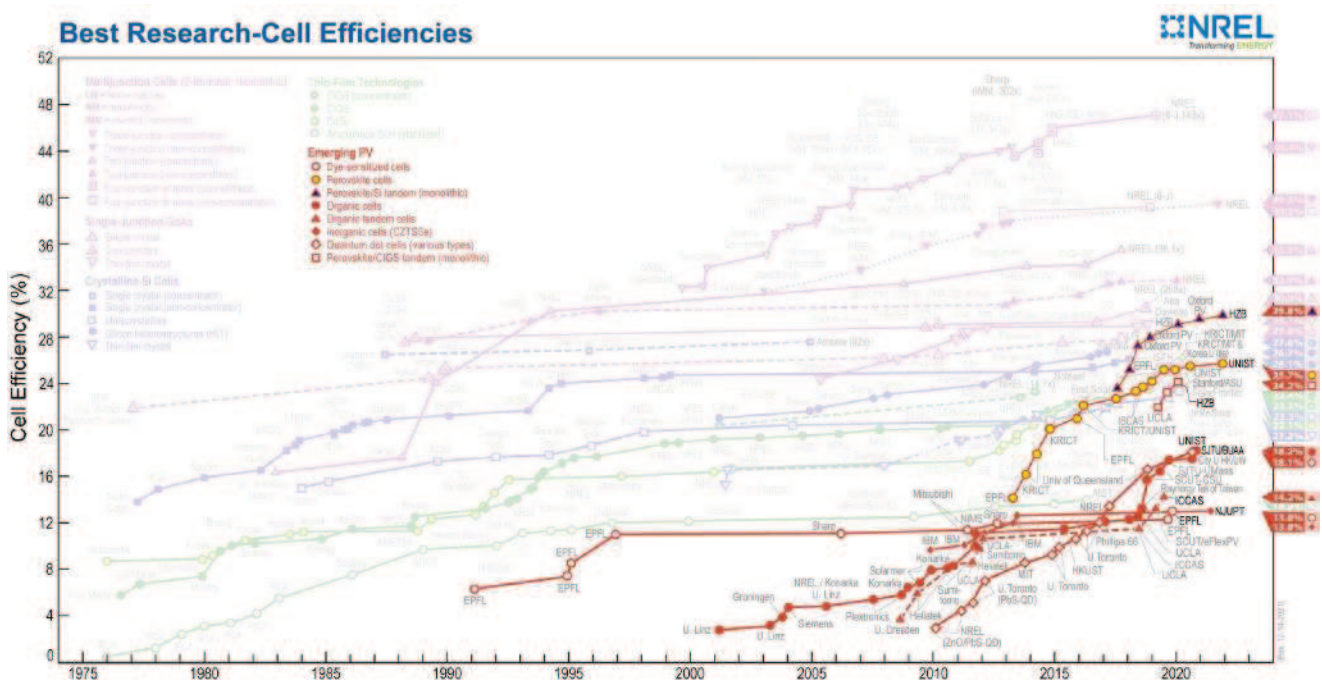
### 1.1. Una muy breve revisión histórica de las perovskitas

El descubrimiento de las perovskitas se remonta al año 1839 en los Montes Urales (Rusia), cuando el mineralogista Gustav Rose halló un mineral hasta el momento desconocido: el titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Más tarde lo bautizaría en su libro "Elemente der Krystallographie" en honor al cristalógrafo ruso L. A. Perovski. Casi cincuenta años después de su descubrimiento, más precisamente en 1892, un grupo de investigación liderado por H. G. Wells en Sheffield, Inglaterra, sintetizó por primera vez una perovskita [5]: se trataba de un haluro de Cesio y Plomo en solución acuosa. Entre los grandes aportes al conocimiento sobre las perovskitas no podemos olvidarnos de Victor Goldschmidt, quien fue el primero en describir la estructura cristalina y en determinar la relación entre los átomos que la constituyen, factor que lleva su nombre y del que hablaremos frecuentemente a lo largo de todo el documento [6]. Años más tarde, más precisamente en la década de los '50, C. K.

## 1.1. Una muy breve revisión histórica de las perovskitas

Møller, un investigador del Royal Veterinary and Agriculture College en Copenhague, determinaría que el material obtenido por Wells se trataba efectivamente de una perovskita, siendo también el primero en observar la existencia de fotoconductividad en la misma [7].

Durante los años siguientes, las perovskitas inorgánicas serían empleadas para fines muy diversos. La variedad de usos va desde catalizadores, electrolitos y sensores en la industria química y del petróleo, a materiales para resistores o filtros electromecánicos. No sería hasta la década de los '70 que se vería un gran avance desde el punto de vista de la caracterización y de la síntesis. En el año 1972, A. M. Glazer del Cavendish Laboratory de Cambridge publicó un artículo [8] en el cual describe un método simple para catalogar la geometría de las perovskitas. Este sistema permite ubicar y entender las transformaciones de fase de este material y es ampliamente usado en la literatura. Años más tarde, a finales de los años 70, D. Weber en Stuttgart, Alemania, logró sintetizar por primera vez una perovskita orgánica-inorgánica: logró reemplazar con éxito el Cesio en el material obtenido muchos años atrás por Wells y sus coautores por un simple catión orgánico: el metilamonio. De esta manera Weber sintetizó por primera vez el yoduro de metilamonio y plomo,  $\text{MAPbI}_3$ , o simplemente "MAPI" [9, 10]. El primer uso de las perovskitas orgánicas-inorgánicas de haluros de plomo (POIHP) como dispositivos fotovoltaicos fue en las llamadas "celdas sensibilizadas por colorante" (DSSC, en sus siglas en inglés por *dye-sensitized solar cell*). Si bien este tipo de celdas no alcanzaron altas eficiencias, fueron un paso clave en su incorporación en dispositivos fotovoltaicos. En el año 2009, un equipo liderado por el Dr. Tsutomu Miyasaka propuso utilizar MAPI como material fotoabsorbente para fabricar celdas solares, ya no en solución acuosa como en las DSSC, sino depositadas sobre una superficie mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ . Este dispositivo alcanzó en su momento una eficiencia del 3.8% [11].



**Figura 1.2:** Gráfica de la evolución en eficiencia para tecnologías fotovoltaicas emergentes, en función del tiempo, provista por el National Research Energy Laboratory (NREL). Los dispositivos basados en perovskitas se destacan como círculos amarillos con borde rojo. El récord actual de 25.6% pertenece al UNIST en 2021, rompiendo su propio récord anterior.

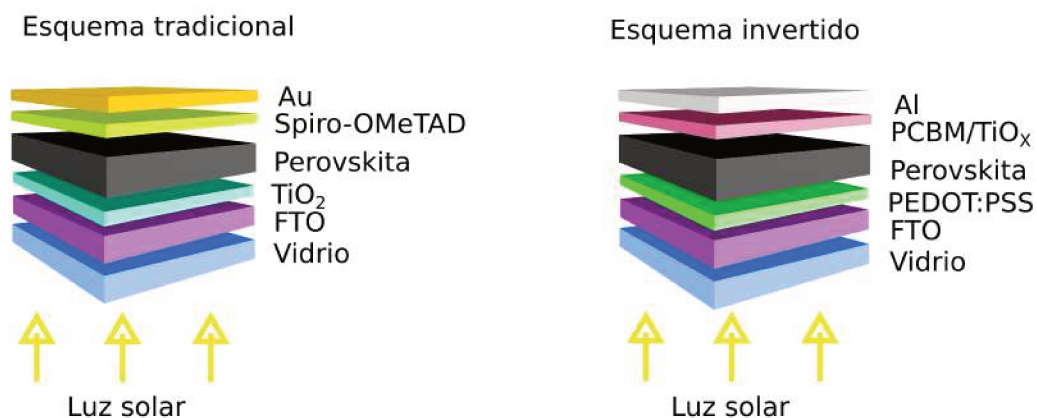
El trabajo pionero de Miyasaka desató una verdadera revolución en el campo de la energía solar fotovoltaica: durante la década del 2010-2020, las eficiencias de las celdas de simple juntura de perovskitas se dispararon de menos del 5% a más del 20%. Al día de hoy, el récord en eficiencia

## 1. Introducción

(25.6%) para una celda basada en perovskitas híbridas lo ostenta el Instituto de Ciencia y Tecnología de Ulsan (UNIST, por sus siglas en inglés) ubicado en Corea del Sur, en la cual se ha empleado como material fotoabsorbente el yoduro de formamidina y plomo ( $\text{FAPbI}_3$  o "FAPl").

## 1.2. Celdas solares de Perovskitas

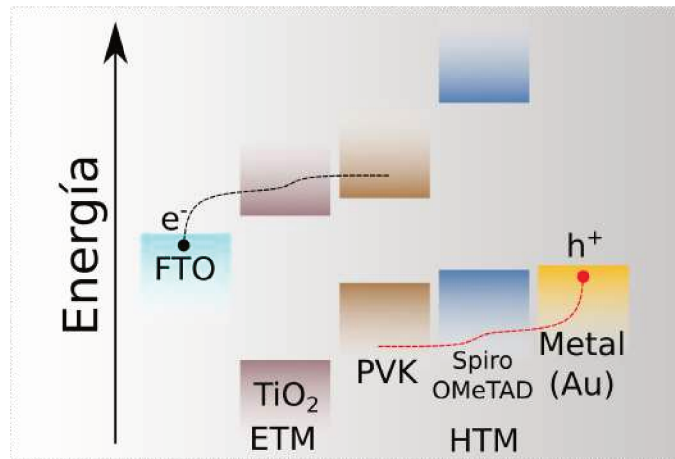
Las celdas solares de perovskitas (PSC por sus siglas en inglés) están constituidas por varias capas: las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas constituyen la capa absorbente en dispositivos fotovoltaicos, siendo el semiconductor intrínseco ubicado entre dos capas selectivas para capturar y transferir electrones (ETM) y huecos (HTM) a los contactos. Según de la arquitectura elegida, las celdas pueden ser n-i-p (tradicionales) o p-i-n (invertidas), dependiendo de la dirección de ingreso de la luz a la celda, tal como se muestra en la Fig. 1.3.



**Figura 1.3:** Estructura tradicional e invertida de las celdas solares de perovskitas.

En la arquitectura tradicional, usualmente se emplea  $\text{TiO}_2$  mesoporoso (fase anatasa, con 60% de porosidad[12]) como ETM debido a su gran eficiencia de colección, su facilidad de deposición y mayor bandgap [13], mientras que para la capa HTM frecuentemente se utiliza spiro-OMeTAD, un polímero orgánico con el cual se han alcanzado las mejores eficiencias [13].

La estructura de un dispositivo típico se completa con los electrodos conductores frontales y posteriores. Para los electrodos frontales se emplean películas transparentes de  $\text{SnO}_2$  dopado con Flúor (FTO) o con Indio (ITO), mientras que para los contactos traseros se emplea un metal, usualmente Au, Ag o Al. El dispositivo completo, en este caso será: FTO-ITO/ $\text{TiO}_2$ /Perovskita/spiro-OMeTAD/Metal [12, 13]. En la Fig. 1.4 se muestra un esquema en energía del funcionamiento de una celda solar tradicional de perovskita: los electrones y huecos son fotogenerados en la perovskita y siguen dos caminos: los electrones pasan al ETM y el FTO y son colectados allí, mientras que los huecos siguen la dirección opuesta y son extraídos en el contacto trasero de Au. En la arquitectura invertida, la perovskita se encuentra sobre un polímero tipo p, y por debajo de una capa n, usualmente un derivado de los fullerenos como el PCBM ([6,6]fenil- $\text{C}_{61}$ -ácido butírico metil ester). En este caso, el dispositivo invertido será: FTO-ITO/PEDOT-PSS/Perovskita/PCBM/Contacto de Al.



**Figura 1.4:** Esquema en energía de una celda de perovskitas híbridas orgánicas inorgánicas. La perovskita funciona como una capa intrínseca (i) entre un transportador de electrones como el  $\text{TiO}_2$ , y un transportador de huecos (HTM) como el Spiro-OMeTAD. FTO y Au son los contactos frontales y traseros. Los electrones van a viajar de derecha a izquierda, siendo colectados por el FTO, mientras que los huecos serán colectados por el contacto trasero.

### Eficiencia de las celdas solares de perovskitas

El límite de Shockley-Queisser es la máxima eficiencia teórica que puede obtenerse para una celda solar de una única juntura p-n. Este valor se ha estimado en 33.7%, para un bandgap de 1.34 eV [14]. Esto significa que, para obtener las máximas eficiencias en una juntura simple, los materiales cuyo bandgap esté ubicado alrededor de 1.34 eV serán los más convenientes. En este sentido, los dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas híbridas presentan un bandgap mucho más cercano al óptimo indicado por Shockley-Queisser, si lo comparamos con las celdas solares más difundidas como son las de silicio monocristalino. Para ejemplificar este punto, las perovskitas híbridas más conocidas, MAPI y FAPI, tienen bandgaps entre 1.55-1.65 eV [15–18], y 1.43-1.53 eV respectivamente [19, 20], mientras que el del silicio monocristalino tienen un gap de 1.1 eV.

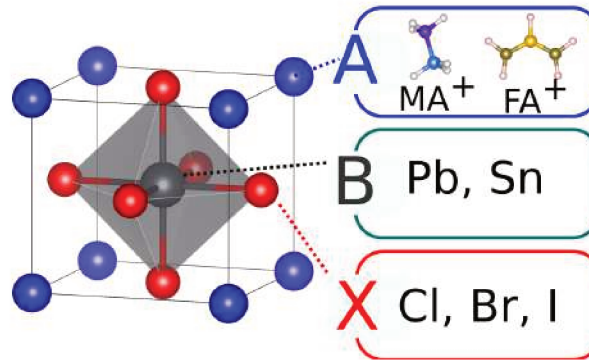
## 1.3. Propiedades estructurales de las perovskitas

Las perovskitas son todos aquellos materiales que comparten estructura con el trióxido de calcio y titanio  $\text{CaTiO}_3$ , cuya fórmula química es  $\text{ABX}_3$ . La Fig. 1.5 muestra la celda unidad de su estructura básica. Dentro de esta amplia familia, existe el subgrupo de las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, las cuales revisten interés por sus propiedades desde la tecnología fotovoltaica. Estos materiales "híbridos" están compuestos por un catión orgánico (A) y por una subred inorgánica ( $\text{BX}_3$ ).

El sitio A está usualmente ocupado por un catión monovalente, como el metilamonio ( $\text{MA}^+$ ) o formamidina ( $\text{FA}^+$ ), situado en las esquinas de la celda en la Fig. 1.5; mientras que la fracción inorgánica está constituida por un metal de transición (Pb, Sn) con un estado de oxidación de +2 y con coordinación octaédrica ocupando el sitio B, y un haluro como el Cl, Br e I ocupando el sitio X.

La combinación particular de estas especies químicas se describe a través de parámetros geométricos,

## 1. Introducción



**Figura 1.5:** Estructura de una perovskita híbrida orgánica-inorgánica. A, ubicada en los vértices de la celda, es un catión orgánico (MA<sup>+</sup>, FA<sup>+</sup>); B es un metal (Pb, Sn) y X es un haluro (Cl, Br, I)

**Tabla 1.1:** Relación entre el Factor de Tolerancia de Goldschmidt ( $\tau$ ) y las estructuras encontradas para distintas perovskitas a T ambiente.

$\tau$	Estructura	Ejemplos
Mayor a 1	Tetragonal-Hexagonal	$BaTiO_3$ (1.06)
0.9-1	Cúbica-Tetragonal	$SrTiO_3$ (1.00), $FAPbI_3$ (0.99), $MAPbI_3$ (0.91)
0.7-0.9	Ortorrómica-Rombohédrica	$CaTiO_3$ (0.89), $CsPbI_3$ (0.82)
Menor a 0.7	Otras estructuras	$FeTiO_3$

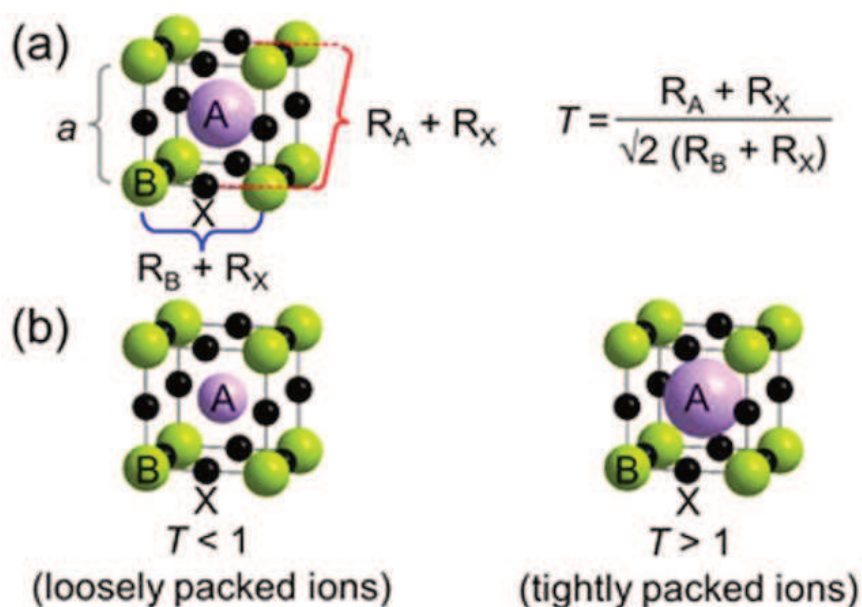
especialmente del Factor de tolerancia de Goldschmidt  $\tau$  [6], que relaciona los radios iónicos de los componentes. Asimismo, este valor puede emplearse como indicador de la estabilidad y del grado de distorsión de una perovskita. La expresión matemática que rige este principio es:

$$\tau = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

donde  $r_A$  representa el radio atómico de la especie A,  $r_B$  es el de la especie B, y  $r_x$  es el correspondiente a la especie X. Esquemáticamente, en la Fig. 1.6 se muestra la relación entre los radios atómicos de las distintas especies: en una perovskita perfectamente cúbica ( $t = 1$ ), el parámetro de red  $a$  puede obtenerse a partir de los radios iónicos de los componentes A,B,X como  $a = \sqrt{2}(r_A + r_x) = 2(r_B + r_x)$ , esto es, como la suma de los radios iónicos de los cationes A y X en la diagonal de la cara (ver Fig. 1.6a), o como la suma de los radios iónicos a lo largo de una arista, respectivamente. Por lo tanto, este cociente refleja de qué manera el catión A llena el espacio cubo-octaédrico dejado por la fracción inorgánica. Cuando  $t$  se desvía demasiado de 1, la fase perovskita no se forma, mientras que si  $t$  está ligeramente por debajo o por encima de 1, ocurre una reducción de la simetría de la estructura por rotación de los octaedros (Fig. 1.6b). Un  $\tau$  entre 0.8 y 1.06 indica que los componentes seleccionados pueden formar una perovskita estable y presumiblemente cúbica.

Esta regla geométrica reduce enormemente la cantidad de combinaciones posibles entre átomos, al mismo tiempo que permite predecir qué especies pueden ubicarse en el sitio A. En la Tabla 1.1 se muestran los  $\tau$  para algunas perovskitas.

En la Sección 1.5 y en el Cap. 4 se explicarán como las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas dependen directamente de la fracción inorgánica  $BX_3$ , e indirectamente de los cationes orgánicos. En estos casos, el empleo del factor de tolerancia de Goldschmidt permite desarrollar un criterio



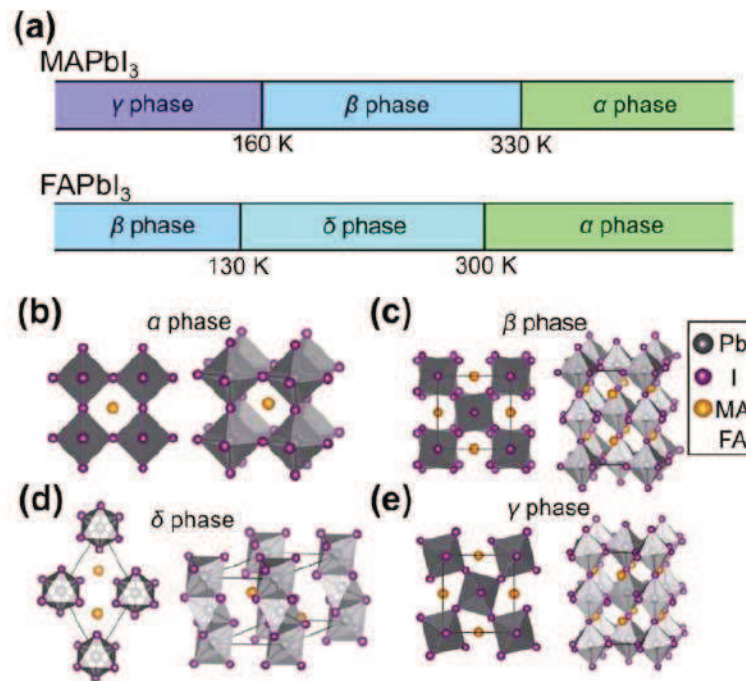
**Figura 1.6:** a) Diagrama del Factor de tolerancia de Goldschmidt para perovskitas, b) Empaquetamiento de las perovskitas en función de  $\tau$ . Modificado de Ref. [21]

para predecir cómo van a cambiar las propiedades optoelectrónicas según el catión incorporado.

### 1.3.1. Transformaciones de fase

Las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas (MAPI, FAPI) muestran generalmente dos o más transformaciones de fase al aumentar la temperatura [22, 23]. En la Fig. 1.7 se muestra el diagrama de fases para MAPI y para FAPI. MAPI presenta tres transiciones de fase con el aumento de la temperatura. A bajas temperaturas ( $T < 160\text{K}$ ), presenta una fase ortorrómbica con grupo de simetría  $Pnma$  ( $a \neq b \neq c$ ) conocida como fase  $\gamma$ . Esta fase se caracteriza por mostrar rotaciones de los octaedros con un patrón  $a^-a^-c^+$  (usando la notación de Glazer). Desde 160 K hasta los 325 K, es tetragonal ( $a=b \neq c$ ) con grupo de simetría  $I4/mcm$  y patrón de rotación de octaedros  $a^0a^0c^-$ , conocida como fase  $\beta$ . Por encima de temperatura ambiente, más específicamente a 330 K, MAPI sufre una transformación de segundo orden desde la estructura tetragonal a una cúbica con grupo de simetría  $Pm\bar{3}m$ , llamada fase  $\alpha$ . En estas temperaturas, las rotaciones se suprimen por efecto de la agitación térmica.

Con respecto a FAPI, aún hay cierta controversia con respecto a las estructuras que presenta. Se presume que a bajas temperaturas la fase predominante es tetragonal con grupo de simetría  $P4bm$  (Fase  $\beta$ ). Alrededor de los 130 K la fase principal pasa a ser la tetragonal  $P4/mbm$  [24] o la fase hexagonal  $\delta$ , con grupo de simetría  $P6_3/mmc$  [25]. A temperatura ambiente, FAPI sufre una transformación de fase a cúbica (fase  $\alpha$ ) con grupo de simetría  $Pm\bar{3}m$ . [26, 27]. La presencia a temperatura ambiente de un alótropo hexagonal más estable en FAPI, una estructura de color amarillo que a menudo se confunde con la presencia de  $\text{PbI}_2$ , es indeseable desde el punto de vista fotovoltaico, por el valor de su bandgap (encima de los 2.4 eV [28]). Esta fase es reversible con la temperatura: al alcanzar los 140 °C (513 K), FAPI vuelve a la fase  $\alpha$ . Para suprimir los inconvenientes que presentan tanto MAPI como FAPI con respecto a la estabilidad de fases, existen algunas estrategias muy eficientes, tales como la mezcla de cationes orgánicos, que serán analizadas con más detalle al final de este capítulo y a lo largo de la presente tesis.



**Figura 1.7:** a) Fases de MAPbI<sub>3</sub> y FAPbI<sub>3</sub> para distintas temperaturas (b) Fase α, correspondiente a ambos compuestos a alta temperatura, con grupo de simetría  $Pm\bar{3}m$ . (c) Fase β, presente en MAPbI<sub>3</sub> a temperaturas  $160K < T < 330K$  y en FAPbI<sub>3</sub> a  $T < 130K$ , que corresponde al grupo de simetría  $P4/mbm$  o  $P4bm$  respectivamente. (d) Fase δ o fase "amarilla" propia de FAPbI<sub>3</sub> a temperatura ambiente con grupo de simetría  $P6_3/mmc$ . (e) Fase γ u ortorrómbica  $Pnma$ , típica de MAPbI<sub>3</sub> a bajas T. Extraído de Ref. [25]

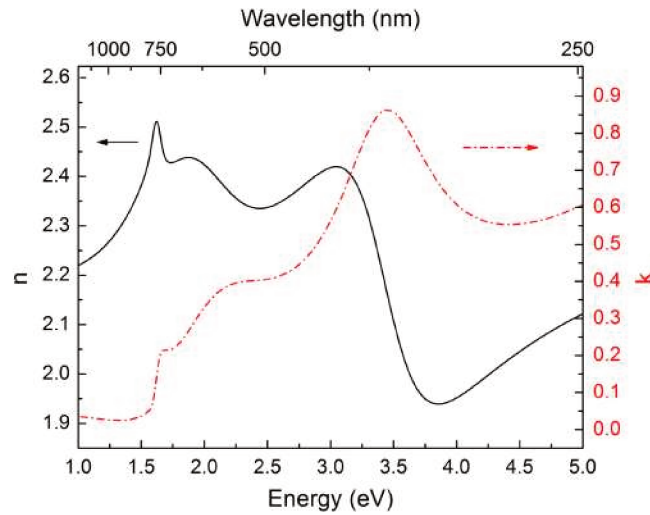
## 1.4. Propiedades ópticas de las perovskitas híbridas

Las perovskitas híbridas tienen una serie de ventajas para su utilización en celdas solares:

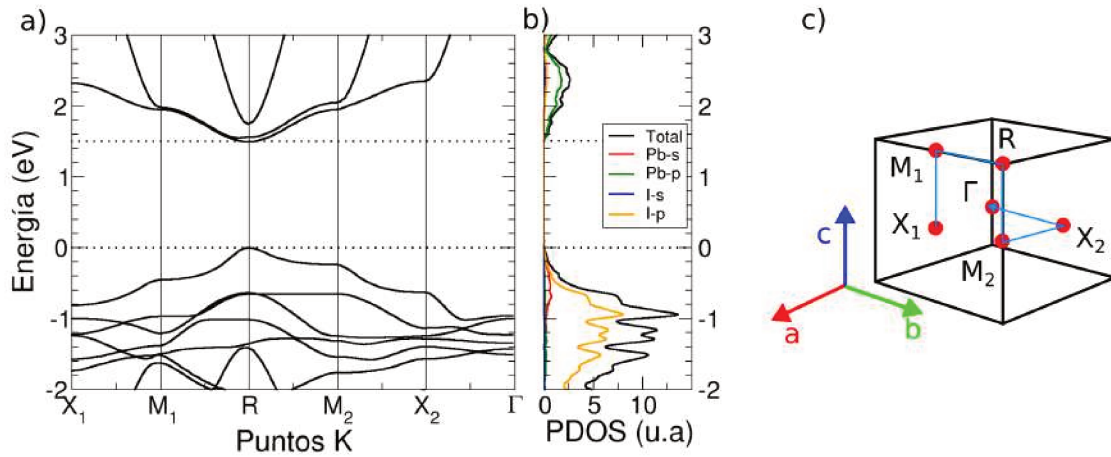
- Bandgap directo
- Coeficiente de absorción  $\alpha$  muy alto en la región del visible/UV, lo que permite que las películas muy delgadas sean altamente absorbentes
- Posibilidad de ajustar sus propiedades ópticas y electrónicas a partir de la ingeniería de soluciones
- Absorción de luz debido a la presencia de efectos excitónicos

La relación entre la respuesta óptica de este material y su estructura electrónica viene dada a través del índice de refracción complejo  $N(\omega) = n(\omega) - i\kappa(\omega)$ , donde  $n$  es el índice de refracción y  $\kappa$  el coeficiente de extinción, ambos en función de la frecuencia del fotón incidente. El índice  $n(\omega)$  indica la relación entre la velocidad de fase de la luz en un material con respecto a la velocidad en vacío, mientras que el coeficiente de extinción indica la atenuación de una onda electromagnética cuando atraviesa un material, un parámetro muy útil para caracterizar semiconductores que absorben luz. El índice de refracción complejo está directamente asociado a la función dieléctrica compleja  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , que describe la respuesta dieléctrica de un material ante un campo eléctrico aplicado  $E(\omega)$ . En la presente tesis utilizaremos a menudo tanto  $N$  como  $\epsilon$ . La relación entre ambos





**Figura 1.8:** Índice de refracción y coeficiente de extinción para MAPI, medido a través de elipsometría espectroscópica (extraído de Ref. [29])



**Figura 1.9:** a) Estructura de bandas para MAPI en Aproximación DFT-GGA, b) Densidad de Estados Parcial para los orbitales s y p de Pb e I, y c) Primera Zona de Brillouin (1BZ) de la celda cúbica.

parámetros es la siguiente:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= n^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon_2 &= 2n\kappa\end{aligned}\quad (1.2)$$

La medición experimental de las propiedades ópticas de las películas delgadas perovskitas híbridas permite extraer un gran volumen de información de las características intrínsecas del material. Algunas de las técnicas más frecuentemente empleadas para conocer parámetros ópticos son la elipsometría espectroscópica [15, 19, 29–31] y la espectroscopía UV-Vis-NIR. En la Fig. 1.8 se muestra  $N$  extraído de la Ref. [29], obtenido mediante el primer método. Sin embargo, sin importar qué técnica se emplee, las técnicas descritas deben complementarse con modelos ópticos que vinculen las propiedades medidas con características de la muestra a analizar. En este sentido, los modelos de Forouhi-Bloomer (FB) para  $N$  y Tauc-Lorentz (TL) para  $\varepsilon$  son útiles, ya que son expresiones matemáticas que permiten ajustar los espectros ópticos, y relacionar los picos con fenómenos que ocurren en el material, tales como transiciones interbanda.

Las excelentes características de absorción de la luz de las perovskitas híbridas se deben a su particular

## 1. Introducción

estructura electrónica, lo que puede analizarse a través de simulaciones computacionales. En la Fig. 1.9 se muestra una estructura de bandas de MAPI cúbica en una celda, junto a la Densidad de Estados Parcial (PDOS) y su Primera Zona de Brillouin (1BZ). Una de las ventajas que poseen las perovskitas híbridas es la presencia de un bandgap directo, tal como puede verse en la Fig. 1.9a: en esta clase de semiconductores, la promoción de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción sólo requiere de la absorción de fotón con energía suficiente, mientras que en los semiconductores con bandgap indirecto, como es el caso del Si, la absorción de un fotón ocurre por mediación de un fonón o por la presencia de un defecto en el cristal, ya que se debe satisfacer la conservación del momento durante la transición. En consecuencia, la probabilidad de absorción de un fotón con energía suficiente será mayor en un semiconductor de bandgap directo que en uno indirecto. Esto incide en el espesor de la capa absorbente: si el fotón ingresa en una capa de un material con bandgap directo, penetrará una distancia menor en la película antes de ser capturado que si se tratase de una capa de semiconductor de bandgap indirecto. Para ejemplificar este fenómeno podemos hacer la comparación entre el silicio, un material con bandgap indirecto, y una perovskita. Mientras que una celda solar de Si requiere de una película absorbente de algunas decenas de micrómetros, una perovskita sólo requiere una capa de algunos nanómetros.

Las perovskitas híbridas tienen un espectro de absorción tan amplio que abarca energías desde  $10^{-6}$  hasta 6 eV, lo que se debe a la coexistencia de especies orgánicas e inorgánicas en su composición [12]. Sin embargo, desde el punto de vista de las celdas solares el mayor interés se centra en investigar la región UV/Visible/IR cercano, esto es, las transiciones que ocurren entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción. Para ese fin, la Densidad de Estados Parcial (PDOS) graficada en la Fig. 1.9b es útil, ya que permite distinguir qué estados electrónicos de cada átomo contribuyen a los bordes de banda. En el diagrama se verifica de manera clara que las propiedades ópticas de las perovskitas tienen un origen inorgánico: la banda de valencia está constituida casi exclusivamente por estados I-5p solapados con los Pb-6s, mientras la banda de conducción está dominada por los estados electrónicos del Pb-6p.

Una ventaja adicional de las perovskitas híbridas es la formación de excitones y su baja energía de enlace ( $E_b$ ). La formación de esta cuasi-partícula, un estado ligado de un electrón y su hueco atraídos por interacción coulombiana, es beneficiosa desde el punto de vista de los dispositivos fotovoltaicos, siempre y cuando tengan una energía de enlace por debajo de la energía térmica. Esto permite que la disociación del excitón ocurra a temperatura ambiente, contribuyendo a la fotocorriente de la celda solar [32]. MAPI, por ejemplo, presenta una  $E_b = 12 \pm 7 \text{ meV}$  a temperatura ambiente [32], lo suficientemente baja como para disociarse a temperatura ambiente ( $k_B T = 25.9 \text{ eV}$ ).

Un parámetro importante a tener en cuenta desde el punto de vista experimental es la rugosidad en las películas sintetizadas, especialmente en aquellas realizadas por vía húmeda. Si las medidas ópticas se realizan sobre una superficie espejada la luz reflejada es alta, mientras que si se realiza sobre una superficie rugosa, la luz reflejada es mucho menor. Este efecto depende en gran medida de la relación entre la longitud de onda de la luz y la rugosidad de la superficie. Para tener en cuenta la irregularidad superficial de la muestra, en la literatura se emplea muy frecuentemente el modelo de Bruggeman, que consiste en representar la rugosidad como una región intermedia formada por 50% de vacío y 50% de perovskita. Sin embargo, se ha demostrado que este método lleva a errores en la estimación del coeficiente de absorción [12], por lo que es necesario emplear modelos más sofisticados para mejorar las estimaciones, e incluso extraer información de la superficie.

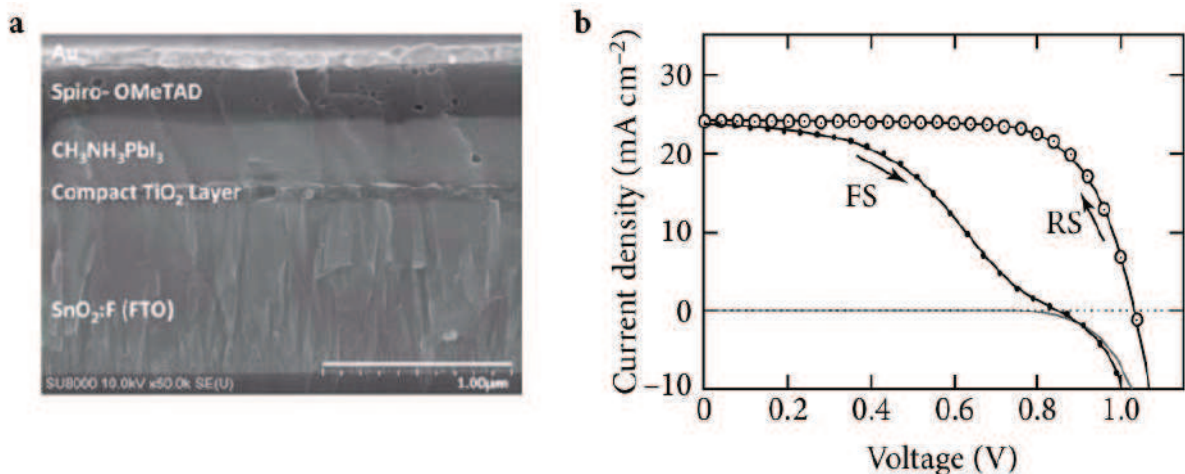
## 1.5. Propiedades electrónicas de las perovskitas híbridas

Las ventajas de las celdas solares de perovskitas híbridas, desde el punto de vista electrónico, se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Larga vida media y gran longitud de difusión de portadores
- Baja tasa de recombinación.
- Tensión de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y corrientes de cortocircuito ( $I_{SC}$ ) altos.
- Muy buen factor de llenado (FF).

No obstante, todas las ventajas enumeradas han sido opacadas desde un primer momento por el fenómeno de histéresis en dispositivos fotovoltaicos. En la Fig. 1.10 se grafica la curva de corriente-tensión (J-V) para MAPbI<sub>3</sub> pura: cuando la medición se realiza en polarización directa ( $0 \rightarrow V_{OC}$ ) la curva es distinta a cuando la polarización es inversa ( $V_{OC} \rightarrow 0$ ). Este fenómeno se ha relacionado con varias razones [33]:

1. Efectos ferroeléctricos o antiferroeléctricos.
2. Migración de iones y defectos
3. Atrapamiento/re-emisión de cargas
4. Diferencias en el transporte de portadores



**Figura 1.10:** a) Imagen SEM de un corte seccional de una celda solar de MAPbI<sub>3</sub> y b) su gráfica de corriente vs tensión (VI) en directa (Forward Scan o FS e inversa Reverse Scan o RS). Nótese la gran diferencia en los comportamientos en VI cuando el dispositivo se conecta de una u otra manera. Extraído de Ref. [33]

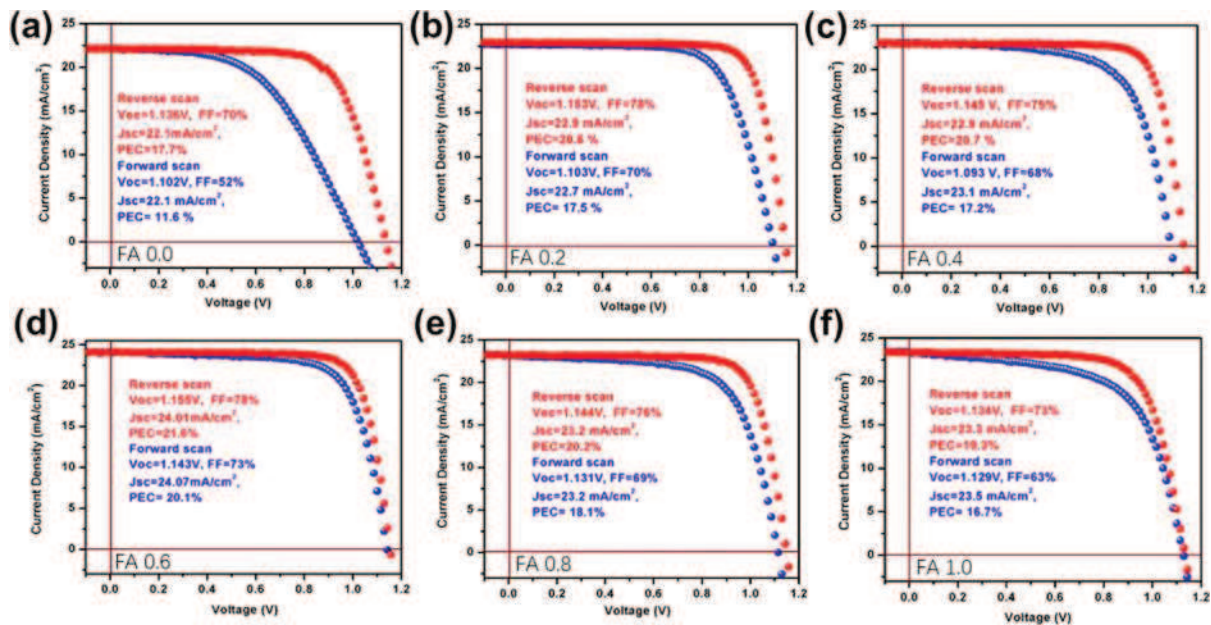
La presencia de campos eléctricos ocasionan la polarización de las perovskitas. Este efecto puede estar relacionado con características propias del material, como la falta de centrosimetría de la celda [34], ocasionada por el desplazamiento de los cationes metálicos (B<sup>+</sup>) o de la orientación de cationes con gran polarización como (MA<sup>+</sup>). Sin embargo, aún no hay consenso completo sobre la centrosimetría de las perovskitas [12].

## 1. Introducción

La migración iónica es una de las hipótesis más fuertes para el origen de la histéresis en perovskitas, como así también para la degradación de las mismas [33]. En MAPI, por ejemplo, se ha demostrado que tanto los cationes ( $MA^+$ ,  $Pb^{+2}$ ), los aniones yoduro e incluso defectos tales como vacancias o intersticios de tales iones son capaces de migrar dentro del cristal ante la presencia de campos eléctricos como los que se dan durante la operación de la celda. Entre las especies que pueden desplazarse dentro del cristal se ha evidenciado que los iones  $I^-$  son los que presentan menor energía de activación ( $E_a$ ), es decir la energía necesaria para activar el mecanismo de difusión iónica [35]. Sin embargo, sus tiempos de desplazamiento del orden de milisegundos, por lo que no pueden ser responsables de un proceso lento como la histéresis[33]. Por el contrario, los cationes presentan  $E_a$  bastante más altas que el  $I^-$ , pero con tiempos de difusión mucho más grandes (del orden de segundos o minutos), por lo que parecen ser uno de los causantes del fenómeno de histéresis.

Existen dos causas de la histéresis adicionales, relacionadas con los portadores de carga. La primera viene dada por la diferencia entre el transporte y la extracción de cargas: en las perovskitas ocurre el fenómeno de transporte ambipolar, sin embargo, las longitudes de difusión de electrones y huecos son distintas [33]. Esta diferencia en la movilidad de los portadores ocasiona una extracción despareja de los mismos, y la acumulación en las interfaces con los contactos, creando un fenómeno de capacitancia. La segunda causa es el atrapamiento y la re-emisión por trampas: cuando el dispositivo se conecta con polarización directa, los defectos del material pueden funcionar como trampas y capturar electrones y huecos que pueden ser re-emitidos lentamente cuando las condiciones del sistema cambien, por ejemplo, en cortocircuito o con la polarización en reversa.

La eliminación o reducción de la histéresis puede realizarse mediante varias estrategias, aunque teniendo en cuenta que este fenómeno indeseable está fuertemente vinculado a la migración iónica, los intentos vendrán dados en esa dirección. El camino más extendido e investigado es el de **ingeniería de soluciones** [33, 36]. Por ejemplo, se ha demostrado que las perovskitas con mezcla de cationes orgánicos  $MA^+$  y  $FA^+$  muestran una histéresis bastante menor a la correspondiente a ambos materiales puros [37–39]. A modo de ejemplo, en la Fig. 1.11 se muestra la disminución de la histéresis cuando se emplea una mezcla de cationes orgánicos, en particular, en la composición con 60% de FA.



**Figura 1.11:** Histéresis para celdas solares con distintas composiciones de perovskitas híbridas  $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ , con  $x = a) 0, b) 0.2, c) 0.4, d) 0.6, e) 0.8, f) 1$ . La mayor reducción en histéresis se da en la composición  $x = 0.6$  ( $FF_{dir} \approx FF_{rev}$ ). Extraído de Ref. [39]

## 1.6. Síntesis, estabilidad y degradación

Las perovskitas híbridas empleadas como capa absorbente de la luz en un dispositivo fotovoltaico se deben depositar como película delgada, aunque también pueden sintetizarse como monocristales para otros usos [40]. La síntesis de películas de perovskitas puede realizarse por varios métodos, aunque existen dos técnicas muy difundidas: co-evaporación o deposición húmeda. La primera técnica consiste en evaporar los reactivos sólidos y secos ( $PbI_2$  y MAI o FAI) en vacío a altas temperaturas, y condensarlos sobre la superficie de un sustrato, formando así la película deseada. Este método provee films de excelente calidad, pero requiere de equipamiento costoso en adquisición y operación (alto vacío, altas temperaturas), lo que imposibilita su adaptación a escala industrial. Estas desventajas hacen que las síntesis por vías húmedas se conviertan en alternativas mucho más atractivas. La deposición húmeda consiste en la aplicación de los reactivos en solución sobre un sustrato, y su posterior reconversión en películas de perovskita mediante la evaporación de los solventes.

Existen varios métodos de deposición húmeda: por inmersión (o "dip-coating"), impresión del tipo serigráfica [41–43] o por inyección de tinta [44, 45] (llamadas "doctor-blade" e "inkjet printing" respectivamente), y aplicación por spray [46, 47] o centrifugado ("spin-coating") en una [48, 49] o dos etapas [50, 51]. La técnica de deposición por spin-coating se ha convertido en la más utilizada por la obtención de películas de buena calidad, por la posibilidad de controlar mejor los parámetros del procedimiento, y por el relativo bajo costo de adquisición y uso de los equipos involucrados. Las técnicas de spin-coating de una y dos etapas se diferencian en cómo se dispensan los reactivos en solución: en la técnica de una etapa, tanto  $PbI_2$  como MAI/FAI forman una única solución, que se deposita de una vez. La técnica de dos etapas, por el contrario, consta del dispensado en forma sucesiva de dos soluciones, una de  $PbI_2$  y otra de MAI o FAI.

Sin embargo, la elección de la técnica de deposición por centrifugado exige resolver una serie de problemas: desperdicio de reactivos, falta de adherencia y cobertura del sustrato, presencia de defectos e inhomogeneidades. Durante los últimos años se ha dedicado mucho esfuerzo en revertir

## 1. Introducción

la mayoría de estos problemas. Al día de hoy, los dispositivos fotovoltaicos más eficientes basados en perovskitas híbridas ya son fabricados por spin-coating [52]. En el Cap. 3 se hará una mejor descripción del método.

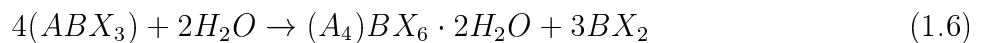
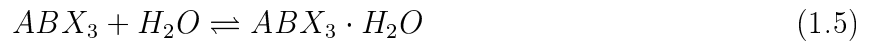
Sin importar el procedimiento por el cual se lleve a cabo la reacción de formación, los haluros orgánicos AX, (MAI, FAI), y haluros BX<sub>2</sub> con X=(Cl, I, Br) y B=(Pb, Sn), se combinan para formar la estructura perovskita, mediante la siguiente expresión:



Las perovskitas híbridas puras (MAPI, FAPI) poseen relativamente poca estabilidad ante factores externos. Estos materiales se descomponen ante la presencia de luz UV, oxígeno, humedad, campos eléctricos fuertes, y otros agentes presentes en el funcionamiento de celdas solares [53]. La descomposición de las perovskitas a través de la luz solar se da generalmente por el camino inverso a la síntesis [54–56].



Por otro lado, las perovskitas pueden reaccionar también con la humedad ambiente cuando esta es muy alta, con la formación de complejos hidratados que reducen la utilidad de las celdas solares. En la literatura [54, 57] se proponen dos reacciones posibles de formación de estas especies:



La primer reacción es reversible, por lo que se puede regenerar las perovskitas iniciales a través de desorción y en vacío [54] mientras que la segunda reacción no lo es. De cualquier manera, las reacciones (1.4) (1.5) (1.6) suelen darse simultáneamente, con la formación de productos indeseables como BX<sub>2</sub> a expensas de la fase perovskita.

Si bien aquí se han mostrado algunas de las reacciones de degradación, los mecanismos de reacción todavía no son del todo claros. Al día de hoy, todavía no existe un consenso sobre cómo ocurre la degradación de las perovskitas híbridas. Sin embargo, hay fuerte evidencia experimental de que la degradación ocurre mediada por efectos superficiales y continúa hacia el seno del cristal [53, 54, 58]. Esta hipótesis se refuerza aún más cuando se analiza la interacción superficial entre las capas de perovskitas y las capas transportadoras de huecos y electrones. Por ejemplo, se conoce que el Spiro-OMeTAD favorece reacciones que deterioran la interfaz a temperaturas de operación [59].

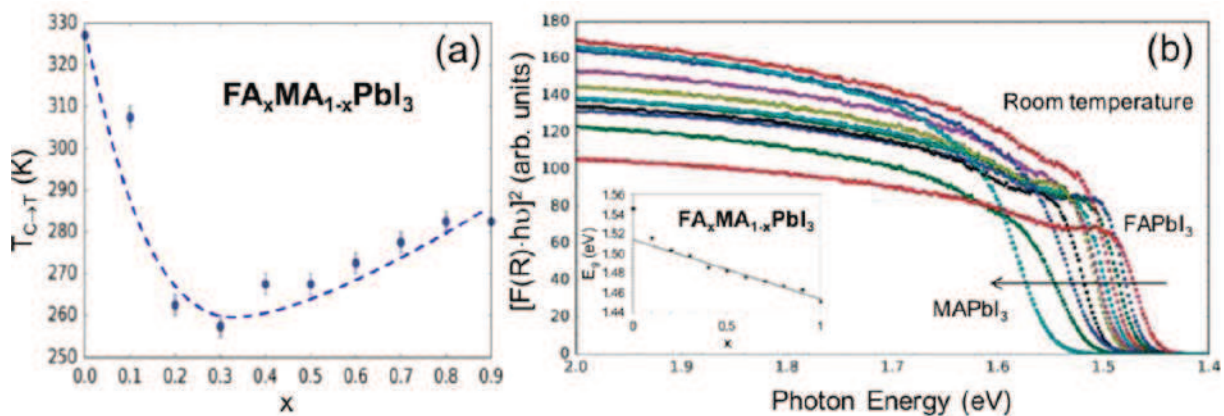
Para poder dar solución a estos problemas, el punto de partida es estudiar el comportamiento superficial de las películas. Desde la teoría, algunos reportes analizan la degradación mediada por humedad [60, 61], mientras que otros se han centrado en desentrañar los fenómenos morfológicos y electrónicos que ocurren durante el proceso de degradación mediante cálculos estáticos por Primeros Principios [58, 62, 63]. Sin embargo, la investigación teórica sobre superficies aún es bastante escasa y se requiere un análisis aún más detallado sobre las películas delgadas y los fenómenos estructurales

que ocurren a temperatura ambiente o de operación. Por otro lado, desde la investigación experimental se han empleado varias técnicas como DRX, espectros ópticos de la degradación al aire libre [64, 65], en temperatura [56, 58], con humedad [54], asistido por luz UV de baja frecuencia [66, 67] y radiación de electrones [68]. Este tema se desarrollará con mayor detalle en el Cap. 7.

## 1.7. Estrategias para la mejora en estabilidad de las perovskitas

Dado que las eficiencias de las celdas solares de perovskitas híbridas han superado ampliamente el 20%, queda claro que el mayor impedimento para su industrialización y comercialización viene dado por la estabilidad operacional de los dispositivos [69, 70]. En este sentido, durante los últimos años se han ensayado varias estrategias para mejorar la vida media de los dispositivos basados en perovskitas híbridas, entre las que destacan la ingeniería de soluciones y el tratamiento de superficies.

### 1.7.1. Ingeniería de composición: mezclas de iones o "soluciones sólidas"



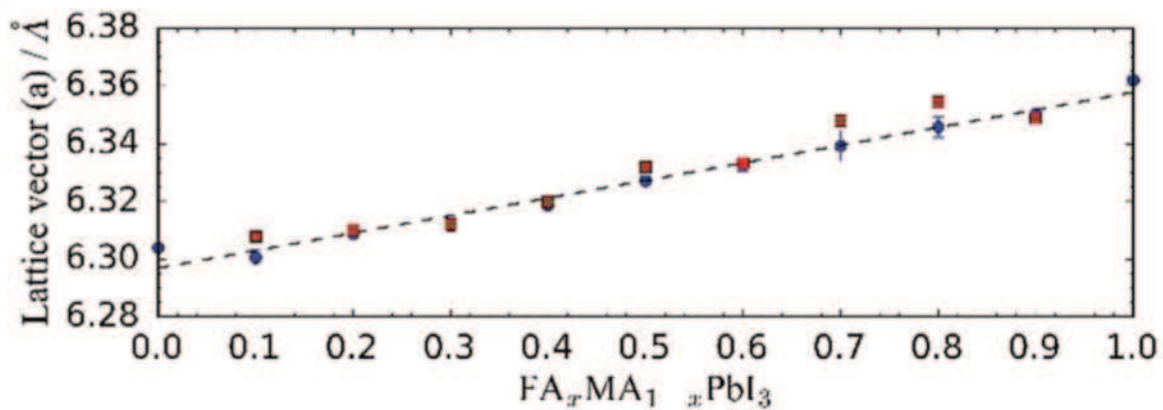
**Figura 1.12:** a) Temperatura de transición de fases de Tetragonal a Cúbica para perovskitas con mezclas de cationes orgánicos  $FA_xMA_{1-x}PbI_3$  con  $0 < x < 0.9$ . Nótese que las temperaturas de transición para la solución sólida son mucho menores a las de las fases puras. b) Tauc-plots de espectros UV-Vis de Reflectancia a temperatura ambiente, y evolución en composición del bandgap (Figura insertada). Extraído de Ref. [71]

Una de las grandes ventajas que poseen las perovskitas híbridas es la posibilidad de combinar distintos componentes por cada sitio, generando así un amplio espectro de mezclas o "soluciones sólidas", término que emplearemos frecuentemente en este texto. La fabricación de soluciones sólidas permite realizar un ajuste fino en las propiedades del material, brindando simultáneamente soluciones a distintos problemas: mejora en la eficiencia, ajuste de las propiedades optoelectrónicas, supresión de las inestabilidades estructurales ante las condiciones de operación de las celdas solares como transformaciones de fase [22], reducción de la toxicidad [72–75] y reducción de efectos indeseables, como la histéresis [38]. Por ejemplo, en la Fig. 1.12 se muestran dos gráficas tomadas de la Ref. [71], donde se evidencian estos efectos. En la Fig. 1.12a, se muestra el descenso de la temperatura de transición de fase tetragonal a cúbica para la mezcla de cationes orgánicos  $FA^+$  y  $MA^+$ , un

## 1. Introducción

comportamiento muy oportuno para evitar las transiciones de fase a temperaturas de operación de una celda solar. En la Fig. 1.12b se muestra la variación del bandgap óptico para las mismas composiciones, lo que ilustra el "ajuste fino" de las propiedades ópticas de las perovskitas híbridas con mezclas de cationes.

El reemplazo parcial de los constituyentes de la perovskita distorsionan la red octaédrica inorgánica  $BX_6$ , alterando las distancias entre el metal y el haluro, modificando las propiedades electrónicas, ópticas y la estabilidad del material. Una de las primeras opciones en ser explorada ha sido la mezcla de cationes orgánicos en el sitio A: cationes más grandes o más pequeños expanden o contraen la celda, aumentando o reduciendo la distancia de enlace B-X y modificando asimismo el ángulo de enlace de los átomos de la red inorgánica [76]. Entre los cationes orgánicos que pueden emplearse en solución sólida se encuentran, además de los convencionales  $MA^+$  y  $FA^+$ , otros de mayor tamaño como el catión guanidino, acetamidino, dimetilamonio, metilendiamonio, entre otros [77]. Entre los inorgánicos, por otro lado, se ha explorado con mucho interés la utilización de Cs y/o Rb [71].



**Figura 1.13:** Parámetro de red tetragonal para MAPI y  $FA_{0.1}MA_{0.9}PbI_3$ , y parámetro de red cúbico para  $FA_xMA_{1-x}PbI_3$  medidos por Difracción de Neutrones (NPD). Los círculos azules fueron tomados sobre polvo, mientras que los cuadrados rojos fueron tomados sobre monocristales. Modificado de Ref. [22]

En general, las distintas magnitudes estructurales, termodinámicas, ópticas y electrónicas dependen de la composición de manera lineal, siguiendo la Ley de Vegard [22, 23, 78]:

$$P(x) = A(1 - x) + Bx \quad (1.7)$$

Donde  $P(x)$  representa una propiedad en la mezcla, y  $A$ ,  $B$  los valores de la misma en los componentes puros. Como ejemplo, en la Fig. 1.13 se muestra la dependencia en la composición del parámetro de red para las perovskitas híbridas con mezclas de cationes FA y MA. Sin embargo, en muchos casos las propiedades de las soluciones sólidas en función de la composición se desvían de la linealidad, describiendo un "arco". Este comportamiento no viene determinado por la deformación volumétrica de la celda, o por intercambio de cargas, sino porque las estructuras atómicas con composiciones intermedias tienen mayor dificultad para reordenarse que las fases puras [76].

La mezcla de iones inorgánicos, por otro lado, se realiza para otros objetivos: la solución sólida de cationes en el sitio B (Pb-Sn) se emplea para reducir el contenido de Pb en el material, minimizando así su toxicidad [74, 75]. Sin embargo, el reemplazo de Pb por Sn modifica la distribución de los niveles de energía y lleva a una reducción del bandgap de 1.6 a 1.2 eV [74]. Mientras tanto, el



reemplazo del I por otros haluros como el Cl y el Br resulta en un corrimiento hacia el rojo del espectro en energías [12]. La mezcla es útil para modular el bandgap [79–81], o incluso para mejorar la resistencia a la radiación UV [66]. Sin embargo, este último tipo de soluciones sólidas poseen un grave problema de estabilidad, relacionado con la formación de dominios separados por el tipo de haluro, efecto conocido como "segregación de fases" [80, 81].

Durante los últimos años se han popularizado las perovskitas multicomponentes, esto es, con la sustitución simultánea de varios cationes y aniones. Estas perovskitas contienen más de dos cationes por sitio (triple [82, 83], o cuádruple catión [84]), o mezclas de cationes y aniones (*mixed-halide*, *mixed-cations*  $FA_{0.8}/MA_{0.2}Pb(I_{0.8}/Br_{0.2})_3$  [85]). Algunas de estas perovskitas han mostrado mayor estabilidad estructural y de fases que las perovskitas puras [85].

### 1.7.2. Ingeniería de interfaces

Otra de las estrategias exploradas para la mejora en estabilidad y la mayor durabilidad de las películas de perovskitas es proteger la superficie de las láminas. Uno de los métodos más empleados en este sentido es el encapsulamiento de las perovskitas. Este procedimiento consta de emplear una capa de protectora como barrera física para evitar que los distintos agentes degradantes accedan a las perovskitas. La película protectora en general es un polímero orgánico como polimetilmetacrilato (PMMA), polietiléntereftalato (PET), politetrafluoroetileno (PTFE) y copolímero de etilén-vinil-alcohol (EVOH)[86–90]

Otra de las soluciones, más orientada al tratamiento de las interfaces entre la película absorbente con las capas transportadoras de huecos y electrones es modificar la morfología de las capas [91] o directamente su composición química. Por ejemplo, para el caso del Spiro-OMeTAD, se ha propuesto su reemplazo por otros HTMs orgánicos, como triarilaminas [92] o compuestos aromáticos como carbazoles [93]. Para el caso del  $TiO_2$ , una de las técnicas que ha adquirido relevancia es el empleo de sustratos porosos para controlar la orientación de los cristales a través de nanoconfinamiento.

## 1.8. Objetivos de la Tesis

Si bien el estado del arte en perovskitas es muy extenso, hasta aquí hemos realizado un resumen de los aspectos relevantes y cuestiones no resueltas, las cuales serán el punto de partida para plantear nuestros objetivos. La presente tesis se divide en dos partes complementarias, pensadas para cumplir tanto con objetivos teóricos como experimentales.

Desde el punto de vista de los objetivos teóricos, se estudiarán las propiedades estructurales, de estabilidad, electrónicas y ópticas de perovskitas híbridas organometálicas: MAPI, FAPI y sus mezclas, mediante métodos computacionales basados en Primeros Principios. En este sentido, se buscará analizar la mejora en las características del material cuando se introducen dos tipos de cationes orgánicos en la composición. Asimismo, y respondiendo a la necesidad de analizar la estabilidad de películas delgadas, se analizarán los efectos superficiales de películas de MAPI. En particular, se analizará la estructura y la morfología, y su efecto en la orientación de los cationes en una capa de MAPI. Todo ello se contrastará con las propiedades calculadas en volumen.

Con respecto a la investigación experimental en películas de perovskitas, se trabajará en la síntesis

## 1. Introducción

de películas de perovskitas híbridas de MAPI, FAPI y con mezcla de ambos cationes orgánicos  $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ . Habiendo sintetizado estos films, se analizarán sus propiedades y se caracterizarán a través de varias técnicas, en especial, espectroscopía UV-Vis-NIR. Para conocer más a fondo las propiedades morfológicas y electrónicas de las películas sintetizadas, se propone implementar y adaptar modelos que permitan extraer información cuantitativa de las medidas ópticas de reflectancia y transmitancia. Asimismo, con el fin de conocer la calidad de las películas depositadas, se buscará diseñar un procedimiento para evaluar la estabilidad de las películas delgadas y analizar el proceso de fotodegradación de los films.

## 2. Fundamentos teóricos

### 2.1. Introducción

El modelado y la simulación computacional se han vuelto herramientas claves para hacer investigación en ciencias de los materiales, tanto básica como aplicada. La ventaja más importante que ofrecen es la de poder analizar complejos fenómenos físicos y químicos eliminando la interferencia del entorno y permitiendo predecir el comportamiento de un determinado sistema: el comportamiento estructural y su influencia en las propiedades electrónicas, la respuesta óptica, estabilidad termodinámica, entre otras.

En particular, para el estudio teórico de perovskitas híbridas usaremos los métodos de Dinámica Molecular por métodos clásicos (MD) y la simulación computacional *ab initio*. Mientras que el primero ha sido empleado para estudiar muchos fenómenos activados térmicamente, tales como transiciones de fases [94, 95], cinética de degradación [96, 97], nanoestructuras [98]; la simulación computacional a través de cálculos de Primeros Principios se ha empleado frecuentemente para estimar las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas híbridas, la exploración de orientaciones catiónicas [62, 99], la influencia de defectos locales [35], el efecto de la migración iónica [35], bordes de grano [100], la mezcla de fases con coexistencia de dominios [62], entre muchos otros fenómenos [101].

En este capítulo se aborda la descripción de los métodos y técnicas computacionales empleados en esta tesis. En primer lugar se describirá la Dinámica Molecular por métodos clásicos, y a continuación un resumen de las simulaciones computacionales *ab initio* brindando especial atención al cálculo de propiedades ópticas.

### 2.2. Dinámica Molecular por métodos clásicos

La simulación por DM es una técnica que, a través de las leyes de movimiento de Newton de muchos cuerpos, permite calcular las propiedades de equilibrio y transporte de un sistema [102]. Esta técnica es ideal para analizar el comportamiento estructural de un material a distinta temperatura y presión, permitiendo observar fases y transiciones entre ellas, deformaciones estructurales, efectos superficiales, entre otras características. Sin embargo, como los métodos clásicos no contemplan la naturaleza cuántica del sistema, no es posible conocer el comportamiento óptico del mismo.

#### Metodología

De manera esquemática, una simulación por DM sigue este procedimiento general [102]:

## 2. Fundamentos teóricos

1. Se determinan los parámetros del sistema
  - Se provee un campo de fuerzas (o *Force Field FF*), que describe la interacción entre átomos
  - Se seleccionan las condiciones de simulación: temperatura, presión, tamaño del paso en el tiempo, tiempo total de simulación etc.
2. Se inicia el sistema: se leen o seleccionan las posiciones y/o velocidades y fuerzas atómicas (opcionales)
3. Se calculan las fuerzas atómicas
4. Se integran las ecuaciones de movimiento de Newton en tiempo. Esta etapa se repite hasta que se completa el tiempo de simulación total
5. Al completarse el ciclo total, se calculan y escriben los promedios de los observables

### 2.2.1. Campo de fuerzas (*Force Field FF*)

El campo de fuerzas contiene toda la información de las interacciones entre átomos. En particular, estos FF deben reproducir de manera precisa las interacciones entre la fracción orgánica y la inorgánica en las perovskitas híbridas. Para MAPI, los primeros campos de fuerzas fueron desarrollados por Handley *et al.* [103] y por Mattoni *et al.* (potenciales MYP0 y MYP1) [94, 95, 104]. Estos últimos, en especial el MYP0, han demostrado ser de gran utilidad para analizar la interacción entre las fracciones orgánicas e inorgánicas en MAPI y FAPI [105], la degradación superficial de una película de perovskita en contacto con moléculas de agua [60], la difusión de defectos [106], entre otros. Sin embargo, ambos potenciales presentan algunos inconvenientes, tal como una cierta rigidez en la dinámica de la fracción inorgánica, que influye ligeramente en la reproducción de las fases cristalinas, y en menor grado en la dinámica de la molécula [107]. Recientemente han surgido algunas alternativas a estos potenciales tradicionales: los FF elaborados mediante procedimientos de Machine Learning [108], que se fabrican a través de un proceso de aprendizaje automatizado de DM por Primeros Principios; y dos tipos de potenciales provenientes de la simulación de moléculas orgánicas, con el fin de diversificar el análisis aún más allá de la fase perovskita y entender los fenómenos que ocurren en su formación y degradación: Energética Optimizada por Multipolos Atómicos para Simulación Biomolecular (AMOEBa) para simular perovskitas híbridas en solución [109] y potenciales reactivos como ReaxFF para simular procesos de degradación inducidos por defectos [97].

Para nuestras simulaciones por DM de perovskitas empleamos el campo de fuerzas MYP0 de Mattoni *et al.* [94]. Como las perovskitas híbridas estudiadas aquí presentan tanto una red inorgánica (Pb-I) como un tipo de molécula orgánica (MA), dentro del modelo MYP0 ocurrirán tres tipos de interacciones posibles: inorgánicas-inorgánicas ( $U_{II}$ ) que ocurren entre el Pb y el I, orgánicas-orgánicas ( $U_{OO}$ ) que ocurren dentro de la molécula ya que se desprecia la interacción entre distintas moléculas, y orgánicas-inorgánicas ( $U_{OI}$ ), que se dan entre la molécula y la red inorgánica.

### 2.2.2. Interacciones inorgánicas-inorgánicas $U_{II}$

Las interacciones  $U_{II}$ , que en este caso son fuertemente iónicas, son descritas con el potencial de Buckingham-Coulomb (BC o "Buck"), cuya forma funcional es la siguiente:

$$U_{II} = V_{Buck} + V_{Coul} \quad (2.1)$$

$$U_{II} = \sum_{ij} A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2)$$

Siendo  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  y  $c_{ij}$  y  $q$  cuatro parámetros que pueden calibrarse para obtener las propiedades de los materiales: mientras que los dos primeros términos controlan la repulsión entre las dos partículas, el término  $c_{ij}$  contempla la interacción atractiva entre ambos cuerpos. Finalmente el término  $\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  es la interacción coulombiana de largo rango.

### 2.2.3. Interacciones orgánicas-orgánicas $U_{OO}$

Para las interacciones  $U_{OO}$  los potenciales más recomendados son los campos de fuerza GAFF [110]. Este potencial es una generalización del modelo AMBER, diseñado especialmente para moléculas tan complejas como proteínas y ácidos nucleicos, ya que tiene en cuenta interacciones enlazadas y no enlazadas [95].

Para describir correctamente el enlace químico entre los átomos dentro de la misma molécula, se requiere contemplar las siguientes tres contribuciones: interacciones entre dos cuerpos (enlaces), entre tres (ángulos) y cuatro cuerpos (diedros).

$$U_{OO} = U_{enlace} + U_{ang} + U_{diedros} \quad (2.3)$$

Donde cada uno se define como sigue:

$$U_{enlace} = \sum_{ij} \frac{1}{2} K_{ij}^b (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (2.4a)$$

$$U_{ang} = \sum_{ijk} \frac{1}{2} K_{ijk}^a (\theta_{ij} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2.4b)$$

$$U_{diedros} = \sum_{ijkl} \frac{1}{2} K_{ijkl}^d (1 + \cos(n_{ijkl} \phi_{ijkl} - r \phi_{ijkl}^0))^2 \quad (2.4c)$$

Estas expresiones están dadas en función de términos rotacionalmente invariantes: distancias entre dos cuerpos  $r_{ij}$ , ángulos entre tres átomos  $\theta_{ijk}$  y diedros entre cuatro cuerpos  $\phi_{ijkl}$ , con índices atómicos  $i, j, k, l$  y constantes de equilibrio  $K_{ij}^b, K_{ijk}^a, K_{ijkl}^d$ . El factor  $n_{ijkl}$  es un entero, que da multiplicidad asociada a la torsión entre los átomos  $ijkl$ .

Adicionalmente, se deben considerar interacciones no enlazantes, que se dan entre átomos que no están unidos químicamente, o que están separados por tres o más enlaces. Para modelarlas, se

## 2. Fundamentos teóricos

puede recurrir a las interacciones coulombianas (al igual que se ha hecho con  $U_{II}$ ), y al potencial de Lennard-Jones (LJ):

$$U_{NoEnl} = U_{LJ} + U_{Coul} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.5)$$

Con  $\epsilon_{ij}$  como la profundidad del pozo de potencial de LJ,  $\sigma_{ij}$  la distancia finita a la cual el potencial interatómico es nulo,  $r_{ij}^{-12}$  un término repulsivo a corta distancia y  $r_{ij}^{-6}$  a largas distancias.

### 2.2.4. Interacciones Orgánicas-Inorgánicas $U_{IO}$

La interacción entre la molécula orgánica y la red inorgánica se ha modelado como la combinación de tres potenciales por separado: uno de Buckingham, de Coulomb y de Lennard-Jones.

$$U_{IO} = \sum_{ij} A_{ij} e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

### 2.2.5. Condiciones de simulación

#### Ensemble estadístico

Las simulaciones se han realizado en dos ensembles dependiendo de las características del sistema. En el caso de Bulk, se ha elegido el ensemble  $N\sigma T$  en el que se mantienen constantes el número de partículas  $N$ , el tensor de tensiones  $\sigma$  y la temperatura del sistema  $T$ . Elegimos hacer  $\sigma = 0$ , ya que de esta manera el sistema adquirirá el volumen y la forma energéticamente más convenientes. Para el caso de las simulaciones de película delgada se ha optado por el ensemble  $NVT$  por cuestiones técnicas. En él, se mantiene constante el volumen total de la supercelda de simulación que comprende la película de perovskita más el espacio vacío (que se crea entre la película modelada y su imagen debido a las condiciones periódicas de contorno). En el Cap. 5 se dan más detalles.

Para mantener la temperatura constante, se emplean algoritmos que limitan o restringen la energía cinética de todas las partículas de tal manera que el valor promedio oscile alrededor de un valor determinado. Aquí se utilizó la aproximación de Lagrangiano extendido, que es frecuentemente empleada por su estabilidad y alta eficiencia en el cálculo. Este método es el usado por el termostato de Nosé-Hoover [102], que hemos empleado en todas nuestras simulaciones por DM. Una revisión más detallada del termostato Nosé-Hoover se presenta en el Apéndice I.1.

## 2.3. Primeros Principios

En esta sección se desarrollará brevemente los fundamentos teóricos básicos para comprender los cálculos de Primeros Principios. En primer lugar se hará un breve repaso de los conceptos de la Teoría del Funcional Densidad (DFT), y a continuación se describirán brevemente los procedimientos y aproximaciones requeridos para poder modelar el comportamiento electrónico y óptico de las perovskitas.

### 2.3.1. Teoría del Funcional Densidad (DFT)

#### Ecuación de Schrödinger

A principios del siglo XX, Erwin Schrödinger postuló la ecuación de onda que permite describir la evolución temporal de un sistema cuántico no relativista:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.7)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano,  $\Psi$  es la función de onda de un sistema, y  $E$  es el autovalor de energía,  $\mathbf{r}$  es el vector de posición en 3 dimensiones de la partícula que describe el Hamiltoniano. En el caso de un sistema que contiene  $M$  átomos y  $N$  electrones en total,  $\Psi$  vendrá dada por  $3(M + N)$  coordenadas,  $3M$  para los átomos, y  $3N$  coordenadas para los electrones. En concreto, el Hamiltoniano para este sistema de  $M$  átomos y  $N$  electrones interactuantes contempla las contribuciones de todos los componentes del mismo.

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.8)$$

$$\hat{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 + \sum_I \frac{Z_I e}{|R_I - r_i|} + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{2|R_I - R_J|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{2|r_i - r_j|} \quad (2.9)$$

donde las mayúsculas determinan magnitudes propias de los núcleos, y las minúsculas de los electrones.  $M_I$  y  $m_i$  representan sus masas,  $R$  y  $r$  sus posiciones, y  $Z$  los números atómicos de los núcleos.

El primer término en ambas ecuaciones contempla la energía cinética de todos los núcleos, el siguiente la energía cinética de todos los electrones del sistema, y los tres últimos son la sumatoria de las interacciones coulombianas entre electrones-núcleos, núcleos-núcleos y electrones-electrones, respectivamente. Una primera aproximación es considerar los núcleos estáticos (Aproximación de Born-Oppenheimer), por lo cual el primer término de la Ec. 2.9 se deja de tener en cuenta y el Hamiltoniano pasa a depender sólo de las coordenadas de los electrones.

La ecuación de Schrödinger se podría resolver exactamente de no ser por la interacción coulombiana entre electrones  $\hat{V}_{e-e}$ . De esta manera, la solución queda restringida a sistemas que contengan sólo un electrón (como el átomo de hidrógeno o cationes hidrogenoides  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , en adelante). Para sistemas multiatómicos o multielectrónicos se deben hacer aproximaciones.

Durante gran parte del siglo XX Hartree y Fock, Hohenberg-Kohn y finalmente Kohn-Sham, propusieron métodos alternativos para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchos electrones realizando algunas aproximaciones bien fundamentadas, las cuales se tratan en la bibliografía especializada. No es la intención de este capítulo profundizar mucho más, sino concentrarse en la Teoría del Funcional Densidad, y en las aproximaciones necesarias para estimar las propiedades ópticas de un material.

### 2.3.2. Método de Kohn-Sham

Kohn y Sham reformularon el problema de calcular las autoenergías de un sistema multielectrónico completamente interactuante. Las bases de la propuesta de Kohn y Sham se construyen a partir de los teoremas de Köhn y Sham, que se resumen a continuación:

**Primer teorema:** El potencial externo  $V_{ext}$  se determina unívocamente con la densidad electrónica del estado fundamental  $n(\mathbf{r})$  del sistema.

**Segundo teorema:** El sistema de  $N$  electrones interactuantes es reemplazado por un sistema particular de  $N$  fermiones no interactuantes (cuasi-electrones) con la misma densidad electrónica, afectado por un potencial efectivo  $V_{eff}$ .

El primer teorema declara que ya no es necesario calcular una función de onda de  $N$  partículas interactuantes  $\Psi$ ,  $3N$ -dimensional, ya que el sistema en el estado fundamental puede describirse a través de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , tridimensional. El segundo teorema simplifica enormemente el cálculo, reduciendo una ecuación de  $N$  partículas a la resolución de una serie de  $N$  ecuaciones de tipo Schrödinger de una sola partícula:

$$\hat{H}_{KS}(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

$$\hat{H}_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

El potencial efectivo  $V_{KS}$  está constituido por tres términos: un potencial externo  $V_{ext}$  en el cual las cuasi-partículas se mueven (por ejemplo, por la presencia de núcleos atómicos o campos externos aplicados), un potencial coulombiano  $V_C$  y un potencial de intercambio-correlación  $V_{XC}$ , que encierra todas las interacciones que no se tienen en cuenta en los otros potenciales (interacción de intercambio, interacción de correlación de espines).

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

La función de onda de una cuasipartícula se puede escribir como:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_b} c_{ij}\phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$



Y del sistema total:

$$\Psi = \sum_i^N \psi_i = \sum_i^N \sum_j^{N_b} c_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

presentan Donde  $\psi$  representa la función de onda de un electrón, escrita en  $N_b$  funciones de base  $\phi_j$ . La elección de estas funciones de base debe realizarse convenientemente, como veremos más adelante.

Por definición, la densidad electrónica de un sistema de N cuasi-electrones no interactuantes será:

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j,k=1}^{N_b} c_{ij}^* c_{ik} \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

El potencial  $V_C(\mathbf{r})$  puede obtenerse a partir de la ecuación de Poisson como:

$$\nabla^2 V_C(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

y  $V_{XC}$  es un funcional de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  de la forma:

$$V_{XC} = \frac{\delta}{\delta \rho} E_{XC} \quad (2.18)$$

Donde  $E_{XC}$  es el término de energía de intercambio correlación, que reúne la energía no incluida en los términos cinéticos y electrostáticos, que en principio es desconocido pero puede estimarse en distintos grados de aproximación. Volveremos a ello en la sección 2.4.2.

A partir de las Ecs. 2.10, 2.13, 2.16, se puede plantear un procedimiento autoconsistente, tal como se presenta en el diagrama de la Fig 2.1. A partir de las posiciones atómicas del sistema se puede hacer una suposición inicial de  $\rho(\mathbf{r})$  y calcular el potencial  $V_{KS}$ . Aplicando la ecuación de K-S luego se puede extraer la función de onda  $\psi(\mathbf{r})$  y finalmente recalculamos la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Si los autovalores de energía para cada sistema difieren por debajo de un cierto límite, el ciclo autoconsistente se interrumpe, de lo contrario se vuelve a iniciar con la nueva densidad electrónica, repitiéndolo tantas veces como sea necesario hasta alcanzar la convergencia.

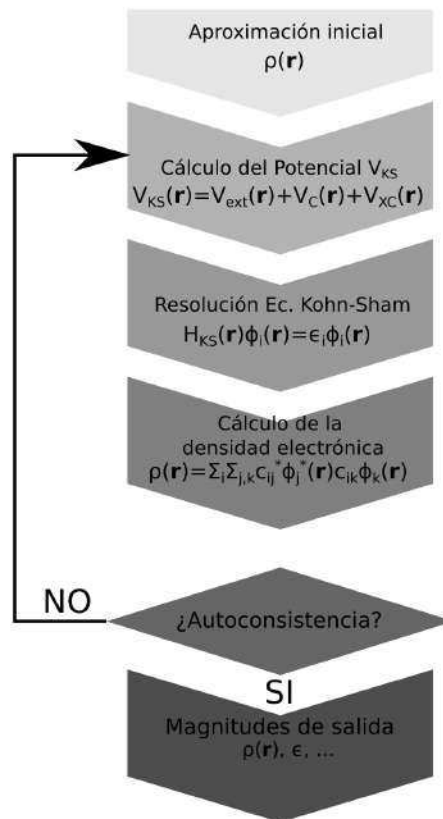
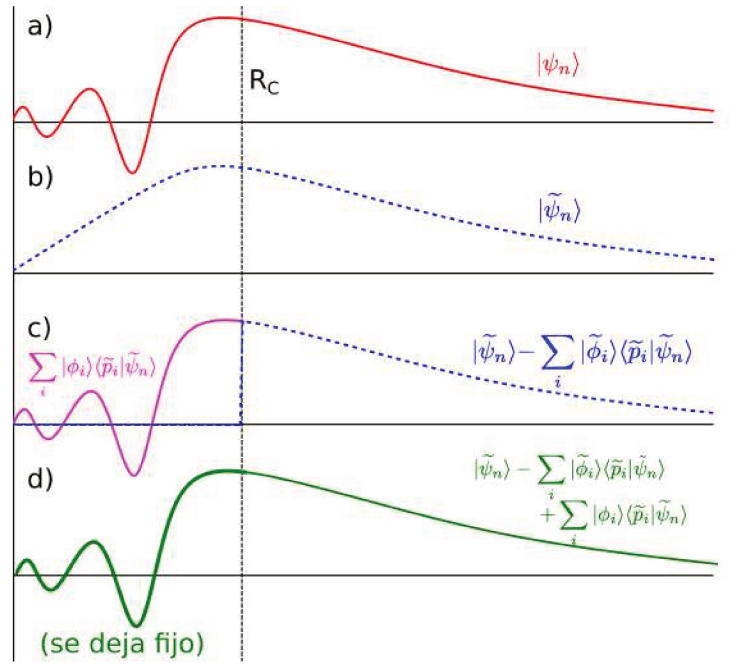


Figura 2.1: Esquema del proceso autoconsistente de DFT

## 2.4. Funciones de base $\phi_j$

La elección de las funciones de base  $\phi_j$  se hace como una solución de compromiso entre precisión y eficiencia. Los métodos más precisos son los que consideran todos los electrones del sistema (*all-electron*), y permiten realizar simulaciones de procesos en los que los electrones de los estados atómicos profundos (o electrones del *core*) están involucrados (espectros Auger, por ejemplo). Considerar los electrones del *core* implica aumentar fuertemente el costo computacional. Entre las opciones disponibles, uno de los métodos *all-electron* más precisos consiste en representar las funciones de base como una combinación lineal de ondas planas en la región entre átomos, y funciones atómicas en las regiones cercanas a los núcleos (método conocido como LAPW, por *Linearized Augmented Plane Waves*), el cual se encuentra implementado en el software WIEN2K® [111, 112]). Otra opción es emplear gaussianas como funciones de base, cuya ventaja principal es que las integrales se pueden evaluar analíticamente (método implementado en el código *Gaussian*® [113]).

Un método alternativo, muy frecuentemente usado, es el de pseudopotenciales, que consiste en reemplazar el potencial real por un potencial efectivo. De esta manera, los estados del *core* se eliminan, y la función de onda de los electrones es aproximada por una pseudo-función de onda, con menos nodos en la región de los electrones del *core*. Esto reduce el número de modos de Fourier empleados y reduce el costo computacional de los cálculos. Este método se encuentra implementado en los softwares Vienna Abinitio Simulation Package (VASP®) [114, 115], Quantum Espresso, ABINIT®. Un diagrama de la construcción de un pseudopotencial se puede ver en la Fig. 2.2b.



**Figura 2.2:** Diagrama esquemático de las funciones de base. a) Función completa all electron, b) Pseudofunción que no conserva la norma en la región  $r < R_C$  c) Pseudopotencial que conserva la norma (NCP), y se construye como la suma de una función atómica localizada en  $r < R_C$  y una función para  $r > R_C$ , un orbital PAW (d), en la cual la región  $r > R_C$  se deja "congelada"

Dentro de los pseudopotenciales se puede hacer una distinción sobre si la carga encerrada dentro de la región  $R_C$  en la pseudofunción es igual a la de la función de onda real (conservación de la norma o *Norm-conserving Pseudopotentials NCPP*), o no (como los Ultrasoft, USPP). Respetar esta condición hace más precisos los cálculos a expensas de la eficiencia, ya que el costo computacional crece exponencialmente con el número de componentes de Fourier involucradas en describir la región del *core*. Dentro de los NCPP, una subcategoría son los orbitales PAW (*Projector Augmented Waves*) que se construyen como la unión de dos partes: en la región  $r > R_C$  una función reproduce el comportamiento de la función de onda original, mientras que en la región  $r < R_C$ , se realiza la aproximación de "núcleo congelado" o *frozen-core*, que consiste en asumir que los electrones cercanos al núcleo no son afectados por el entorno iónico. Esta porción de la función se describe a través de funciones atómicas localizadas, se obtiene precalculada. Las funciones de onda obtenidas con el formalismo PAW se pueden expresar de la siguiente manera:

$$|\psi_n^{PAW}\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.19)$$

Donde  $\psi_n^{PAW}$  es la función de onda en aproximación PAW,  $|\tilde{\psi}_n\rangle$  es el pseudo-orbital expresado en ondas planas, y  $|\phi_i\rangle$ ,  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  y  $|\tilde{p}_i\rangle$  son funciones atómicas. En pocas palabras, la ecuación 2.19 indica que se construye la función de onda reemplazando la parte atómica ( $r < R_C$ ) del pseudopotencial por funciones atómicas localizadas. A diferencia de lo que ocurre en LAPW, en PAW la región del *core* permanece fija y no se modifica durante el cálculo. En la Fig. 2.2c y d se muestra esquemáticamente la construcción del orbital PAW.

Para todos los cálculos *ab initio* que hemos realizado en la presente tesis hemos optado por los orbitales PAW.

### 2.4.1. Condiciones periódicas de contorno

Una manera de representar un sólido ordenado es mediante la repetición periódica de una porción del mismo. De esta forma, la resolución de un problema de  $\approx 10^{23}$  átomos se resume a sólo unos pocos. Para ello se parte de una serie de aproximaciones, como se detallan a continuación:

- Los átomos que conforman el cristal están ordenados periódicamente formando redes de Bravais
- El ordenamiento periódico de los átomos asegura la existencia de un potencial  $U(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$  también periódico, siendo  $\mathbf{r}$  un vector en el espacio real y  $\mathbf{R}$  el vector de traslación de la red de Bravais
- Aproximación de electrón independiente: los electrones no interactúan entre sí, aunque sí lo hacen con el potencial periódico

Teniendo en cuenta que en la sección anterior hemos introducido la descomposición de la función de onda en ondas planas, podemos crear una función de onda periódica como el producto entre una onda plana y una función  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  periódica en el espacio real (Función de Bloch):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.20a)$$

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.20b)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el vector de onda restringido a la celda unidad en el espacio recíproco, esto es, la Primera Zona de Brillouin (1BZ por sus siglas en inglés), y  $\mathbf{r}$  es un vector en el espacio real. La invariancia traslacional implica entonces que:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

De esta manera, todos los estados están identificados por un vector de Bloch  $\mathbf{k}$  y un índice de banda  $i$ .

Para conocer los observables, las magnitudes se evalúan integrales dentro de la 1BZ. Por ejemplo, la densidad de carga:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_n \int_{BZ} f_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (2.22)$$

Desde un punto de vista práctico, la integral de la Ec. 2.22 puede aproximarse a una suma pesada de un grupo de puntos  $\mathbf{k}$  discretos, dentro de la 1BZ:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.23)$$

De manera práctica, los softwares muestrean la 1BZ a través de mallas equiespaciadas de puntos  $\mathbf{k}$ , generalmente centradas en el punto  $\Gamma$  de la 1BZ, es decir, su centro. A través de algunos algoritmos es posible conocer cuáles puntos de esa grilla no son equivalentes al resto por operaciones de simetría, y asignarles un peso espectral ( $\omega_{\mathbf{k}}$ ) mayor según la frecuencia con la que aparezcan en la 1BZ.

## 2.4.2. Funcional de Intercambio y Correlación

A continuación retomaremos el comentario del potencial y la energía de intercambio y correlación  $V_{XC}$  y  $E_{XC}$ . Este término se puede obtener en varias aproximaciones. El funcional más simple es la aproximación de densidad local (o LDA por sus siglas en inglés), donde  $E_{XC}$  se aproxima punto a punto por la energía de intercambio y correlación  $\epsilon$  de una partícula en un gas de electrones de densidad constante  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Una corrección que puede hacerse a la aproximación LDA es tener en cuenta la inhomogeneidad del gas de electrones expandiendo la densidad en términos de su gradiente, de la forma:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

La Ec. 2.25 es lo que se conoce como la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA). Es posible incluso corregir GGA, lo que lleva a aproximaciones meta-GGA y superiores, pero la utilización de estas aproximaciones implica un mayor consumo de los recursos computacionales. Dentro de GGA se pueden encontrar varios funcionales, entre los cuales se desea destacar el de Perdew-Burke y Ernzerhof (PBE), que ha sido elegido incluso como punto de comparación entre distintos softwares *ab initio* [116, 117]. Si bien sigue siendo un buen punto de partida para simular sólidos, no representa una mejora sustancial con respecto a LDA en lo que a cálculo de parámetros de red se refiere, lo que impacta directamente en el cálculo de frecuencias de fonones, ferromagnetismo, ferroelectricidad y otras propiedades dependientes del volumen [118]. Esto llevó al desarrollo de nuevos funcionales que reflejen una mejoría en el cálculo de estas propiedades. De esta manera, surge el funcional PBE optimizado para sólidos (PBEsol) [119], que muestra una clara mejoría con respecto a LDA y a su antecesor PBE para reproducir los parámetros de red y el módulo de bulk para sólidos no moleculares [118]. En particular, en perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, la utilización del funcional PBEsol da como resultado estructuras y estabilidades confiables.

Por último y no menos importante, es preciso indicar que los potenciales de intercambio y correlación estándares descritos previamente en general subestiman el bandgap de los semiconductores inorgánicos. Esto se debe en parte a que DFT es una teoría que trata estados no excitados, y a la existencia de una autointeracción artificial en los electrones [120]. En el caso de las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, tanto PBE como PBEsol muestran un excelente acuerdo con los resultados experimentales producto de una cancelación de errores fortuita entre la subestimación del bandgap propia de GGA, y una sobreestimación de la energía de los estados de la banda de conducción, al despreciar efectos relativistas [120]. Este inconveniente puede sortearse incorporando las correcciones que se desarrollarán a continuación: acoplamiento espín-órbita y corrección a la interacción coulombiana (Funciones de Green).

### 2.4.3. Interacción espín-órbita (SOC)

Cuando el sistema a estudiar contiene átomos con un número atómico grande (como Pb e I), es necesario tener en cuenta la interacción entre el momento angular de espín de los electrones en movimiento dentro de un potencial, con su momento angular orbital, conocida como interacción espín-órbita. Esta interacción se origina en los electrones más cercanos al núcleo [116] y actúa independientemente en cada electrón. En los casos en los que este efecto no es demasiado grande, puede incluirse en las ecuaciones de Kohn-Sham sólo como un término más ( $\hat{H}_{SO}$ ) en el Hamiltoniano [116, 121]:

$$\hat{H}_{SO} = -\frac{1}{2}\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = \frac{e\hbar^2}{2m_e c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (2.26)$$

Siendo  $\mathbf{m}$  el momento magnético  $m = (g\hbar/2m)\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{B}$  el campo magnético originado por la rotación aparente del núcleo alrededor del electrón (tomando como referencia la posición del electrón mismo) y definido como  $\mathbf{B} = -\nabla V(r) \times \mathbf{v}/c^2$ ,  $\mathbf{L}$  el momento angular orbital del electrón ( $\mathbf{L} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}/\hbar$ ), y  $\mathbf{S}$  su momento de espín.

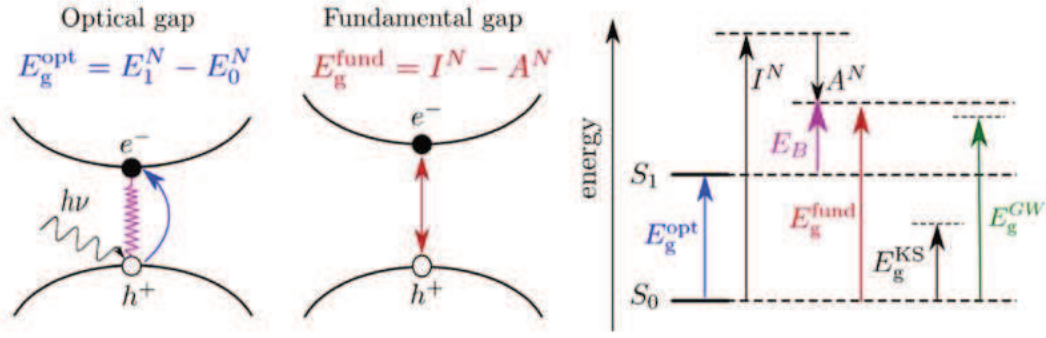
Este término puede parecer una pequeña adición a la energía, sin embargo tiene algunas consecuencias para nada despreciables, como el desplazamientos de bandas en energías que puede aumentar o reducir regiones de energías prohibidas. Específicamente, en el cálculo de propiedades ópticas y electrónicas en perovskitas híbridas, este término corrige los estados de la banda de conducción, dominados por los estados p del sitio B (Pb, Sn). Esto resulta en una reducción neta del bandgap de aproximadamente 1 eV en el caso del Pb, y de 0.3 eV en el caso del Sn, dejando en evidencia la importancia de este efecto en las perovskitas de yodo-plumbatos.

Los métodos estándar de DFT, incluyendo o no la interacción espín-órbita, no describen completamente el comportamiento de estos sistemas, es necesario emplear aproximaciones más sofisticadas, como por ejemplo, considerar la interacción electrón-hueco, como parte de las interacciones de varios cuerpos o *many-body* a través de las funciones de Green (*GW*). A continuación se comentarán los aspectos básicos de este método. Una explicación más detallada puede encontrarse en el Apéndice.

## 2.5. Funciones de Green (*GW*) y Ecuación de Bethe-Salpeter (*BSE*)

En esta sección haremos una descripción conceptual de la aproximación de *GW* y *BSE*, y nos centraremos en analizar *por qué* es conveniente utilizar estas aproximaciones en la estimación de las propiedades optoelectrónicas de un material, ya que no es la intención hacer una descripción pormenorizada de los métodos. Si se desea profundizar más en el tema, en el Apéndice I.2 se brindan algunos detalles más sobre la aproximación *GW*. Para un tratamiento más riguroso y profundo del tema se sugieren las Refs.[116, 122, 123].

En la Fig. 2.3 se muestra un diagrama donde se define el bandgap óptico y el bandgap fundamental. El bandgap óptico, lo que vamos a tratar de calcular, se define como la diferencia de energía entre el último estado ocupado y el primer estado desocupado ( $E_g^{opt} = E_1^N - E_0^N$ ), magnitud que



**Figura 2.3:** Definición del gap óptico ( $E_g^{\text{opt}}$ ) y fundamental ( $E_g^{\text{fund}}$ ), y estimación del bandgap por DFT y GW. Extraído de Ref.[122]

puede medirse experimentalmente a través de métodos ópticos (PL, espectroscopías UV-Vis)[122]; el bandgap fundamental  $E_g^{\text{fund}}$ , por otro lado, se define como la diferencia energética entre la energía de ionización ( $I^N = E_0^{N-1} - E_0^N$ ) y la afinidad electrónica ( $A^N = E_0^N - E_0^{N+1}$ )[122]. Debido a las aproximaciones ya explicadas en la Sec. 2.3.2, el bandgap que se obtiene a través del método de Kohn-Sham ( $E_g^{\text{KS}}$ ) generalmente es menor al bandgap óptico y al fundamental ( $E_g^{\text{KS}} < E_g^{\text{opt}} < E_g^{\text{fund}}$ ).

Para poder obtener una mejor descripción de las propiedades ópticas y electrónicas de un sistema, a menudo es conveniente ir más allá de DFT. Para ello, es preciso corregir la interacción electrónica: una buena alternativa es reescribir el Hamiltoniano, reemplazando el término de intercambio y correlación  $V_{XC}$  por otro que incorpore la interacción electrón-electrón. Llamaremos a este término interacción de autoenergía  $\Sigma_{e-e}$ . Aquí llamaremos además  $\hat{h}(\mathbf{r})$  a la fracción no interactuante del Hamiltoniano  $\hat{h}(\mathbf{r}) = (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}))$ .

$$\hat{H}(\omega) = (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r})) + \Sigma_{e-e}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (2.27a)$$

$$\hat{H} = \hat{h}(\mathbf{r}) + \Sigma_{e-e}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (2.27b)$$

Con el nuevo Hamiltoniano, es posible escribir la siguiente ecuación de autovalores:

$$\hat{h}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)\psi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

La interacción de autoenergía  $\Sigma_{e-e}$ , representa la contribución a la energía debido a la interacción electrón-electrón. En otras palabras, este término tiene en cuenta la interacción entre pares de electrones, y no la interacción de un electrón con un campo medio como ocurre en DFT. Para estimar este término se debe recurrir a la aproximación GW:  $G$  es la función de Green de un cuerpo, que describe la propagación de una partícula (electrón, hueco) en un sistema interactuante, mientras que  $W$  corresponde a la interacción coulombiana apantallada  $W$ . Al incorporarse las interacciones de muchos cuerpos mediante  $\Sigma_{e-e}$ , la estimación del bandgap fundamental mejora sustancialmente. En este sentido, la aproximación GW provee una manera rigurosa para estimar el gap fundamental de un sistema de  $N$  electrones ( $E_g^{\text{GW}}$ ) [122].

Sin embargo, tener una buena estimación de  $E_g^{\text{fund}}$  no es suficiente para una buena estimación de la respuesta óptica y de  $E_g^{\text{opt}}$ . Para ello, es necesario también incluir en el cálculo la interacción entre el

electrón y su hueco correspondiente, que se puede estimar resolviendo la Ecuación de Bethe-Salpeter a partir de los autovalores de  $GW$  (Aproximación  $GW + BSE$ ). De esta manera, se obtiene la energía de ligadura del excitón ( $E_B$ ). En resumen, el valor de gap óptico puede obtenerse como (ver Fig. 2.3):

$$E_g^{opt} = E_1^N - E_0^N = E_g^{fund} - E_B \approx E_g^{GW} - E_B \approx E_g^{BSE} \quad (2.29)$$

Es importante destacar que la incorporación de las interacciones entre varios cuerpos implica un aumento significativo en la complejidad del cálculo. Esto repercute en el costo computacional del mismo, y los tiempos de simulación. En el Apéndice (I.4.1) se da una descripción de un método alternativo, utilizado aquí, conocido como Model-BSE y que permite calcular la respuesta óptica de un material con una fracción del costo computacional de  $GW + BSE$ .

## 2.6. Cálculo de propiedades ópticas

En esta sección explicaremos brevemente el procedimiento empleado para calcular la función dieléctrica compleja en función de la frecuencia ( $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ ). Al igual que la sección anterior, no haremos un desarrollo detallado del tema, sólo nos detendremos en comentar brevemente el algoritmo empleado por el software VASP para simular la respuesta óptica. En el Apéndice I.4 se muestra un desarrollo más detallado de la implementación del cálculo de propiedades ópticas en el programa, basado en la información provista por el manual del mismo y por la Ref. [124], tanto para DFT, GW+BSE y Model BSE.

La parte imaginaria de la función dieléctrica se obtiene a partir de la expresión:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{c\mathbf{k}} - \varepsilon_{v\mathbf{k}} - \omega) \times \langle u_{c\mathbf{k}+q\mathbf{e}_\alpha} | u_{v\mathbf{k}} \rangle \langle u_{v\mathbf{k}} | u_{c\mathbf{k}+q\mathbf{e}_\alpha} \rangle \quad (2.30)$$

donde los índices  $c$  y  $v$  representan los estados de la banda de conducción y la de valencia, respectivamente;  $u_{i,\mathbf{k}}$  es la parte periódica de la pseudo función de onda presentada en la Ec. 2.20,  $k$  el vector de onda,  $\omega_{\mathbf{k}}$  es el peso espectral de los puntos  $k$ ,  $n$  el índice de banda,  $\Omega$  es el volumen de la celda primitiva. Esta expresión es, en esencia, la Regla de Oro de Fermi para un sistema periódico.

Para obtener la parte real se pueden utilizar las relaciones de Kramers-Kröning:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.31)$$

Luego, a través de programas tales como VASPKIT [125] es posible obtener el índice de refracción complejo  $N(\omega)$  a partir de la función dieléctrica utilizando las Ecs. 1.2.



## 3. Metodología experimental

Un procedimiento fundamental para la elaboración de celdas solares es la elaboración de películas de perovskitas. Este procedimiento, que en sus primeras etapas de desarrollo dependía tanto de las condiciones ambientales y del operador hasta el punto de ser considerado un proceso "casi artesanal", con el tiempo fue perfeccionándose hasta el día de hoy, en el cual los parámetros del proceso están más definidos y la calidad de los films es mucho más alta. Aún así, existen todavía algunos inconvenientes en la reproducibilidad de los films.

En este capítulo detallaremos el procedimiento empleado para la fabricación de muestras a través de la deposición por centrifugado en una etapa. El protocolo que se describirá es el resultado de un progreso de varios años de desarrollo, durante los cuales se han implementado muchas de las mejoras reportadas en la literatura. En nuestro instituto, la mayor parte de este trabajo ha sido realizada por el Dr. Jorge Caram, como parte de su tesis de doctorado bajo la dirección del Dr. Roberto Arce, con quien hemos colaborado estrechamente.

El capítulo comienza con la descripción de las soluciones empleadas y el protocolo de preparación de los sustratos. Luego se detallará paso a paso el proceso de deposición por centrifugación en una etapa y se finalizará con la caracterización de las muestras obtenidas mediante microscopía, DRX y medidas de absorción óptica.

### 3.1. Composición de las soluciones precursoras.

El punto de partida para la fabricación de películas de perovskitas híbridas por spin-coating es la elaboración de la solución precursora. Los reactivos empleados son yoduro de metilamonio (MAI) o formamidina (FAI) y yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ), ambos como polvos anhidros (Marca Ossila®). Estos compuestos son altamente higroscópicos y forman complejos con el agua, por lo que se han abierto y conservado en desecador con  $\text{HR} < 20\%$  hasta su uso para evitar problemas posteriores tanto en la disolución como en la homogeneidad del film. Para la dilución de los reactivos se emplearon dos solventes polares con alto punto de ebullición [126]: dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO), ambos adquiridos comercialmente a Sigma Aldrich®. Cada uno cumple funciones marcadamente distintas en la solución [127]: mientras que el DMF cumple el rol típico de un solvente, es decir, contener y dispersar los reactivos, el DMSO se añade como co-solvente para facilitar la formación de especies intermedias con el  $\text{PbI}_2$  y MAI-FAI antes de la cristalización final de la película. Su incorporación mejora apreciablemente la cobertura del sustrato [126]. La relación molar de los componentes es 1:1:1 de MAI-FAI: $\text{PbI}_2$ :DMSO, todos ellos disueltos en DMF, y obteniéndose una concentración final de cada componente (MAI-FAI,  $\text{PbI}_2$  y DMSO) de 1.45 M en la solución precursora. El proceso de disolución se desarrolla en tres etapas: la primera consiste en dispersar por separado el  $\text{PbI}_2$  en el solvente, proceso durante el cual se debe calentar la solución hasta 80 °C con agitación sónica para lograr una disolución completa [127]. La segunda etapa consiste en la disolución por separado del MAI-FAI en los solventes. La última etapa es la mezcla

### 3. Metodología experimental

de las soluciones de  $\text{PbI}_2$  y MAI-FAI, formando así la solución precursora propiamente dicha. La solución obtenida debe mantenerse en recipientes cerrados y conservarse en desecador para evitar el contacto con la humedad. En nuestra experiencia, es conveniente utilizar la solución en un lapso no mayor a 48 hs para obtener films con buena cobertura de sustrato.

## 3.2. Elección y limpieza de sustratos

Entre la gran variedad de sustratos disponibles (vidrio borosilicatado, FTO, cuarzo) los portaobjetos de vidrio borosilicato ofrecen varias ventajas: alta mojabilidad y adherencia de la solución precursora, gran disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, para poder convertir un portaobjetos comercial en un sustrato útil para la deposición de películas de perovskita se debe aplicar un estricto protocolo de corte y limpieza, el cual se detallará a continuación.

En primer lugar, los portaobjetos de vidrio se cortan en placas pequeñas de forma rectangular de 25 mm×12.5 mm. Este proceso se debe realizar con mucha delicadeza para mantener intacta la superficie del sustrato, ya que la presencia de rayas o marcas pueden convertirse en pequeños depósitos de humedad o residuos orgánicos difíciles de limpiar, que afectarán la adherencia de la película de perovskita híbrida.

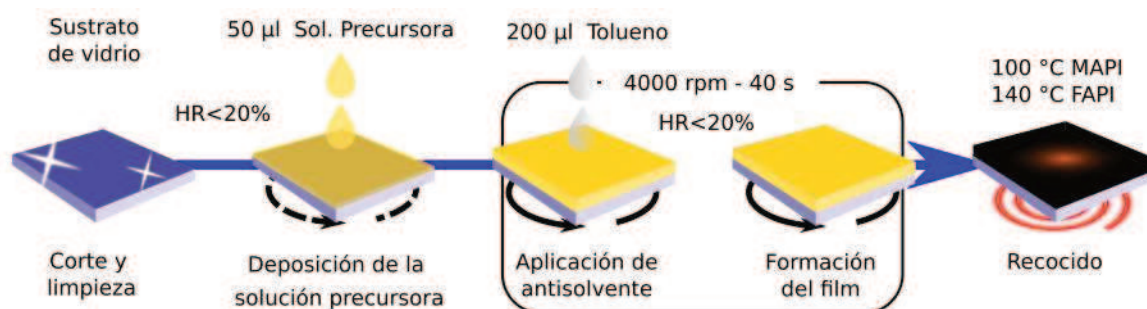
A continuación, se realiza una limpieza profunda de los sustratos en distintos solventes con agitación sónica en etapas de 10 minutos. Este proceso se realiza para eliminar partículas de polvo y materia orgánica, y debe ejecutarse en un orden específico por dos motivos: pasar de una limpieza general a una más específica, y por la afinidad de los solventes hacia los distintos residuos orgánicos que se deben eliminar. El orden del procedimiento es el siguiente:

1. Limpieza inicial con detergente Extran MA 02 al 4% en agua desionizada por 10 minutos
2. Enjuague con agua desionizada
3. Baño de 10 min. en acetona
4. Baño de 10 min. en etanol
5. Baño de 10 min. en isopropanol

Al finalizar el proceso de limpieza, los sustratos se secan con  $\text{N}_2$  ultra puro para eliminar los restos de solventes remanentes. El protocolo de limpieza se completa con 10 minutos de aplicación de radiación UV (254-185 nm) y  $\text{O}_3$ , los cuales oxidan y eliminan cualquier resto de materia orgánica, favoreciendo la adherencia final de la película [128]. Finalizado el proceso de limpieza, los sustratos se guardan en cajas con humedad relativa menor al 20% para evitar la condensación de humedad en la superficie, listos para ser empleados en la deposición de la solución precursora.

### 3.3. Deposición húmeda en una etapa por centrifugado

El procedimiento de deposición húmeda por centrifugado (o *spin-coating*) constituye una manera sencilla, rápida y económica de fabricar películas delgadas de perovskitas híbridas. Consiste en dispensar una solución precursora sobre el sustrato en rotación a una velocidad angular controlada. La deposición se realiza en una centrífuga o *spin-coater* instalado dentro de una caja de guantes, con atmósfera controlada ( $HR < 20\%$ ).



**Figura 3.1:** Esquema del proceso de deposición. Los sustratos se cortan y limpian a través de un protocolo estricto. A continuación, se efectúa el dispensado dinámico de la solución. Cuando se alcanza la velocidad de giro constante, se dispensa tolueno como antisolvente y la película se vuelve opalescente. El último paso consiste en el recocido, donde se termina de eliminar el solvente remanente.

El proceso de formación de una película de perovskita a través de la deposición húmeda consta de las siguientes etapas:

1. Aceleración de la rotación del sustrato
  - Dispensado de la solución precursora ( $50 \mu\text{L}$ )
2. Rotación a velocidad constante ( $4000 \text{ rpm} - 40 \text{ s}$ )
  - a) Dispensado del anti-solvente ( $200 \mu\text{l}$ )
  - b) Formación de la película por centrifugación
  - c) Evaporación parcial del solvente
3. Desaceleración y extracción del sustrato depositado.
4. Recocido ( $100/140 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ min}$ )

El dispensado de la solución precursora en la primera etapa puede hacerse estático o dinámico. Si bien hemos ensayado las dos técnicas, en nuestra experiencia se obtiene una mejor adherencia al sustrato y películas más homogéneas a través del dispensado dinámico durante la fase de aceleración de la muestra.

Una vez finalizada la primer fase y alcanzada la velocidad de giro constante, la solución depositada forma una película líquida por centrifugación. El espesor de este film viene dado por la contraposición entre las fuerzas viscosas dentro de la solución y por la velocidad de rotación del sustrato, a través

### 3. Metodología experimental

de la expresión empírica [129, 130]:

$$t = A\omega^{-B} \quad (3.1)$$

Donde  $t$  es el espesor de la película,  $A$  es una constante de proporcionalidad empírica y el exponente  $B$  adquiere valores en el rango entre 0.3 y 0.7, típicamente 0.5. Las constantes  $A$  y  $B$  dependen de la viscosidad del fluido depositado [129, 130]. Las películas que se obtienen con las concentraciones dadas y con una velocidad de giro de 4000 rpm tienen un espesor típico de  $275 \pm 36$  nm, como se indicará en la Sección 3.5.2.

Una vez que la película alcanza la velocidad constante de 4000 rpm, se espera 10 s y se dispensan 200  $\mu$ l de un anti-solvente, o solvente no polar, como tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ). Como el  $PbI_2$  y MAI-FAI tienen limitada solubilidad en solventes no polares, su incorporación obliga a los reactivos a precipitar, ocasionando la nucleación de la perovskita [131–133] que visualmente se manifiesta como una caída abrupta de la transparencia de la película. Durante esta etapa, los factores de importancia son la densidad de la solución, la presión de vapor del solvente y el régimen de flujo de aire en la caja de guantes, ya que todos ellos determinan la tasa de eliminación de los solventes [129, 130].

Una vez completada la centrifugación, se extrae la muestra del spin-coater y se lleva a una placa calefactora para realizar el recocido. Durante esta etapa se elimina el solvente restante, y se da la reconversión total de los reactivos precipitados en perovskita. El aspecto de la muestra cambia radicalmente de un color amarillento-ámbar a negro especular en cuestión de segundos. La temperatura de recocido dependerá de la elección del catión en el sitio A: para el caso de MAPI, 100 °C de temperatura es suficiente, mientras que para FAPI se requiere calentar la muestra hasta 140 °C para poder formar el alótropo  $\alpha$ -FAPI, como ya se ha comentado en la Sección 1.3.1.

## 3.4. Fabricación de perovskitas híbridas con mezcla de cationes en el sitio A: $MA_{1-x}FA_xPbI_3$

Para sintetizar las perovskitas híbridas con mezcla de cationes en el sitio A se deben hacer dos cambios con respecto a las fases puras. El primero está relacionado con la composición de la solución precursora: partiendo de FAPI puro, se ha reemplazado  $FA^+$  por  $MA^+$  en pasos de 25%, es decir, se han obtenido las siguientes tres perovskitas mixtas:  $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_3$ ,  $MA_{0.5}FA_{0.5}PbI_3$  y  $MA_{0.75}FA_{0.25}PbI_3$ . Para ello se ha modificado la relación molar 1:1:1 de MAI/FAI: $PbI_2$ :DMSO por la correspondiente para cada composición, por ejemplo 0.25:0.75:1:1 MAI:FAI: $PbI_2$ :DMSO para formar la perovskita  $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_3$ . El segundo cambio importante viene en la etapa de recocido. Debido a que las perovskitas de composición intermedia contienen FA, la temperatura de recocido debe ser la de FAPI puro, es decir 140 °C. Si se mantiene la temperatura de recocido de MAPI, esto es 100 °C, no ocurre la formación de la fase perovskita.

## 3.5. Caracterización de las películas de perovskita

La calidad de las perovskitas híbridas obtenidas puede observarse a través de varios parámetros, algunos más fáciles de medir que otros: cubrimiento del sustrato, adherencia, rugosidad superficial, presencia de defectos físicos, presencia de fases indeseables o productos de degradación y estabilidad

de la muestra. Para abordar la caracterización de las películas de perovskita, hemos empleado con frecuencia los siguientes métodos:

- Microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM)
- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)
- Difractometrías de Rayos X (DRX)
- Caracterización óptica

#### 3.5.1. Microscopía óptica y electrónica

La primera caracterización se realiza por inspección visual. A simple vista es posible distinguir la calidad de la película depositada, a través de parámetros como el grado de especularidad, el cubrimiento del sustrato, la homogeneidad de la muestra y su opacidad. De esta manera es posible separar los films bien depositados de aquellos que no lo son. En la Fig. 3.2 se muestra una película de MAPI depositada por centrifugación. La superficie de la película es especular, lo que indica buena homogeneidad del film en la región depositada, aunque con cobertura pobre en los bordes debido posiblemente a humedad remanente en el sustrato durante la deposición. La inspección visual también permite conocer el progreso de degradación de la muestra por la presencia de puntos o bordes de color amarillo-marrón que indican presencia de  $\text{PbI}_2$ . En otros casos, la muestra completa cambia de color, de negro a marrón claro, virando finalmente a amarillo. La muestra presentada en la Fig. 3.2(izq.) recién depositada, no muestra aún señales de degradación.

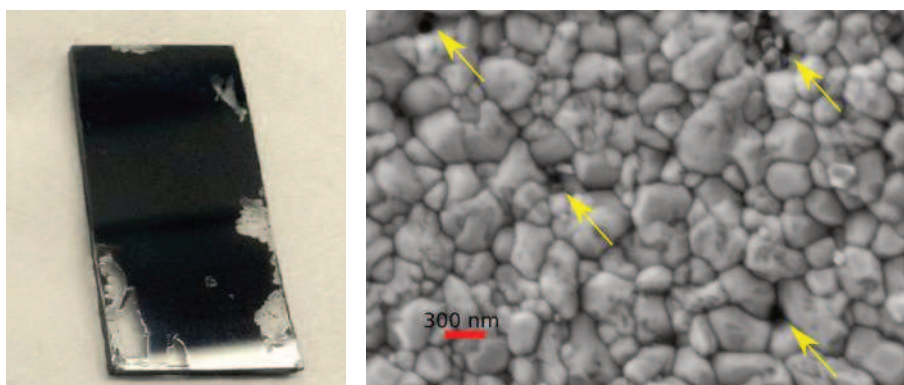
La morfología de la superficie puede conocerse a través de microscopía óptica o electrónica. Ambas técnicas son rápidas y permiten evaluar la calidad superficial de la película con más detalle, determinar el tamaño medio de grano, la presencia de "pinchaduras" o agujeros (*pin-holes*), entre otros defectos. En la Fig. 3.2(der.) se puede apreciar una película de FAPI vista a través de SEM. La imagen fue tomada empleando un Carl Zeiss SUPRA™ 55VP (con un zoom de 25000 $\times$ , a una distancia de trabajo de 4.3 mm con voltaje de alta tensión de electrones de 3.00 kV).

La micrografía muestra la morfología superficial del material, que consiste en granos irregulares de un tamaño que va de los 100 nm a 500 nm formando un entramado compacto. En la imagen también puede verse la presencia de regiones oscuras, indicadas con flechas amarillas, que corresponden a perforaciones en el film. Este tipo de defectos son indeseables en la fabricación de celdas solares por ser regiones donde la luz no es colectada.

#### 3.5.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para la caracterización superficial, y para conocer el espesor de las películas delgadas depositadas por el método de spin-coater hemos realizado mediciones por AFM. Como preparación de la muestra, en primer lugar se han realizado cortes profundos con una hoja afilada a lo largo de la película. Luego, utilizando un Microscopio de Sonda de Barrido (SPM) Nanotec-Dulcinea 2011 (perteneciente al grupo de Física de Superficies del IFIS Litoral) en modo de pulsación y a una frecuencia de resonancia de la punta de 130 kHz, se ha medido la profundidad del surco como la diferencia de alturas entre

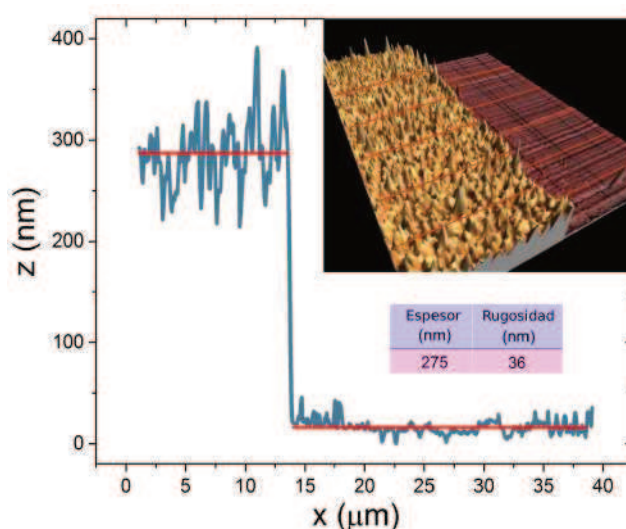
### 3. Metodología experimental



**Figura 3.2:** Fotografía (izq.) e imagen SEM (der.) de un film de FAPI sintetizado a través del método de centrifugado en una etapa. La película depositada es de buena calidad por la superficie especular de la muestra, aunque el cubrimiento del film en los bordes es pobre. La imagen SEM muestra la morfología típica de una película de perovskita: una superficie de granos compactos con un tamaño medio variable, entre 100-500 nm. Las flechas amarillas indican la presencia de perforaciones o "pin-holes" en el film.

la superficie y el mínimo del corte.

Para películas de depositadas a 4000 rpm, el espesor obtenido es de  $275 \pm 36$  nm, tal como se muestra en la Fig. 3.3. De ahora en adelante utilizaremos ese espesor para todas las películas delgadas depositadas en las mismas condiciones de giro y en condiciones ambientales.

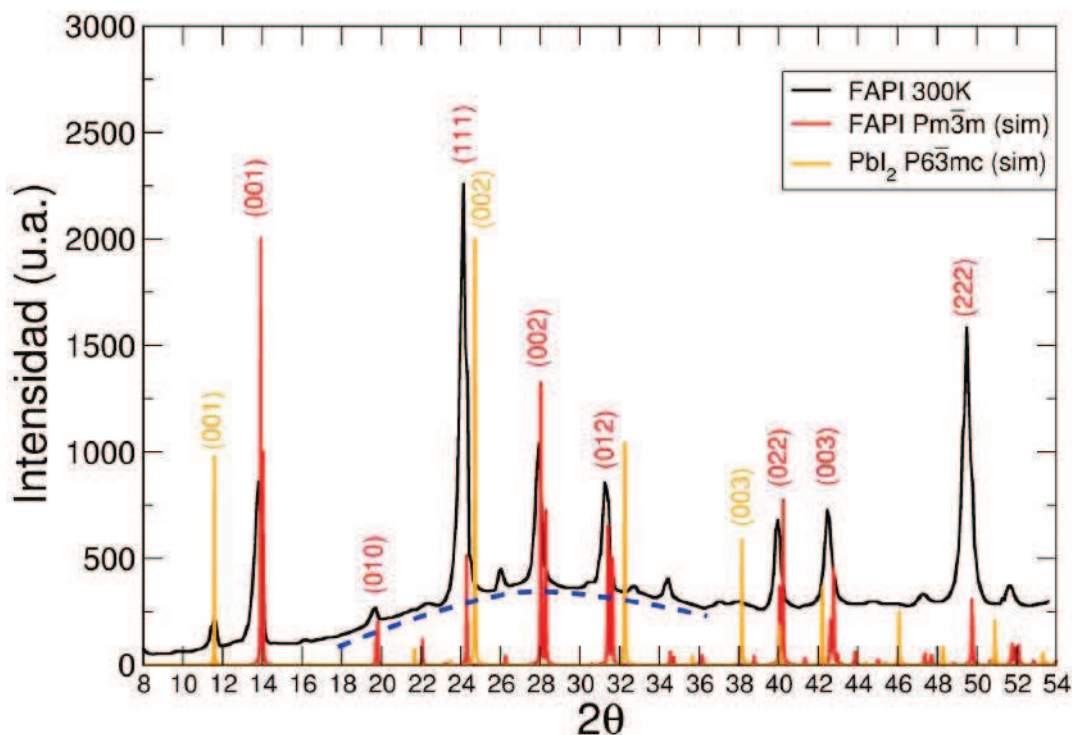


**Figura 3.3:** Perfil vertical, obtenido por AFM. Imagen insertada: Reconstrucción 3D a partir de las medidas de AFM, que muestran un escalón entre el sustrato (vidrio) y la película de  $\text{MAPbI}_3$

#### 3.5.3. Difractometría de Rayos X

Este método permite caracterizar la estructura y las dimensiones de la celda unidad, y a través de ello determinar la calidad, el grado de degradación y la amorficidad de la muestras, entre otras características.

Todas las mediciones de DRX realizadas se han realizado en dos lugares y por operadores diferentes.



**Figura 3.4:** DRX de FAPI, depositada sobre sustrato de vidrio (curva negra). Comparación con espectros teóricos obtenidos por optimizaciones por Primeros Principios de FAPI (curva roja) y  $\text{PbI}_2$  (curva naranja) respectivamente. Se indexaron los picos más relevantes. Adicionalmente, se señala la presencia de una fase amorfa (curva a trazos azul), que corresponde al sustrato de vidrio.

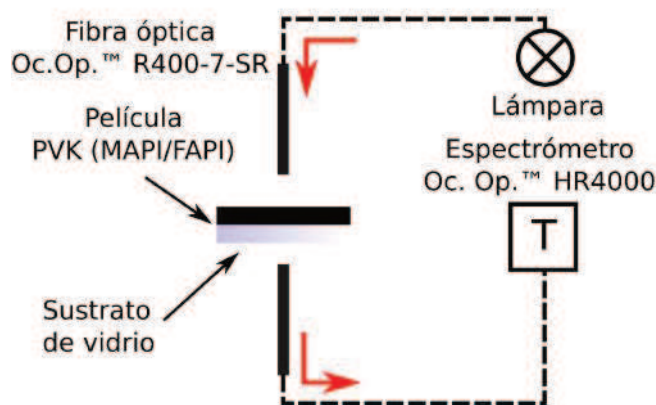
Los espectros mostrados en este capítulo han sido realizados y post-procesados en el Instituto Enrique Gaviola (UNC-CONICET) FaMAF por la Dra. Diana Arciniegas Jaimes. El equipo empleado en este caso es un difractómetro Philips PW1800/10 con monocromador de grafito, tubo con ánodo de cobre y parámetros de trabajo estándar de 40 kV y 30 mA, en modo de reflexión en un rango de  $2\theta=5$  a  $60^\circ$  y pasos de  $0.0150^\circ$ , utilizando radiación con una longitud de onda incidente  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ . En los capítulos siguientes los espectros han sido medidos por el Dr. Ezequiel Banus en la Facultad de Ingeniería Química (FIQ), con un espectrómetro PANalytical®Empyrean operando a 40 kV y 45 mA con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  con una  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , en modo reflexión en un rango de  $2\theta=5^\circ$  a  $50^\circ$  con un paso de  $0.0150^\circ$ .

En la Fig. 3.4 se muestra un espectro típico de una perovskita, en este caso FAPI cúbica (grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ). El espectro post-procesado se ha comparado con dos espectros de DRX teóricos simulados usando el programa VESTA, a partir de dos estructuras optimizadas de FAPI pseudocúbica y  $\text{PbI}_2$  descritas en el próximo capítulo.

La estructura de perovskita tiene dos picos característicos, en  $2\theta=14^\circ$  y  $24^\circ$  que corresponden a la familia de planos (001) y (002) [134–136]. En el espectro de la Fig. 3.4 se observa claramente la presencia de esos picos, indicando de manera inequívoca la presencia de la fase perovskita en la muestra. Por la posición del pico próximo a  $14^\circ$  se puede estimar un parámetro de red cúbico de  $6.359 \text{ \AA}$ , valor que está de acuerdo a los reportados en la literatura [134, 136].

Como esta muestra en particular fue medida al cabo de 5 días después de la deposición, además de la fase típica de la perovskita es esperable la aparición de productos de degradación en la misma, como

### 3. Metodología experimental



**Figura 3.5:** Esquema experimental empleado para la medición de transmitancia en películas de perovskitas híbridas.

por ejemplo  $\text{PbI}_2$  según la ecuación (1.4). En el espectro también se puede verificar la presencia de picos  $2\theta$  en  $12^\circ$  y  $24^\circ$  que corresponden a los grupos de planos (001) y (002) en el  $\text{PbI}_2$  [137].

Además, el difractograma captura un pico muy amplio o lomo que comienza en  $18^\circ$  y tiene un máximo en  $28^\circ$ , haciendo subir la señal en esa región. Este lomo es la señal de respuesta de una fase amorfa o vítrea asociada al sustrato de vidrio.

#### 3.5.4. Caracterización óptica

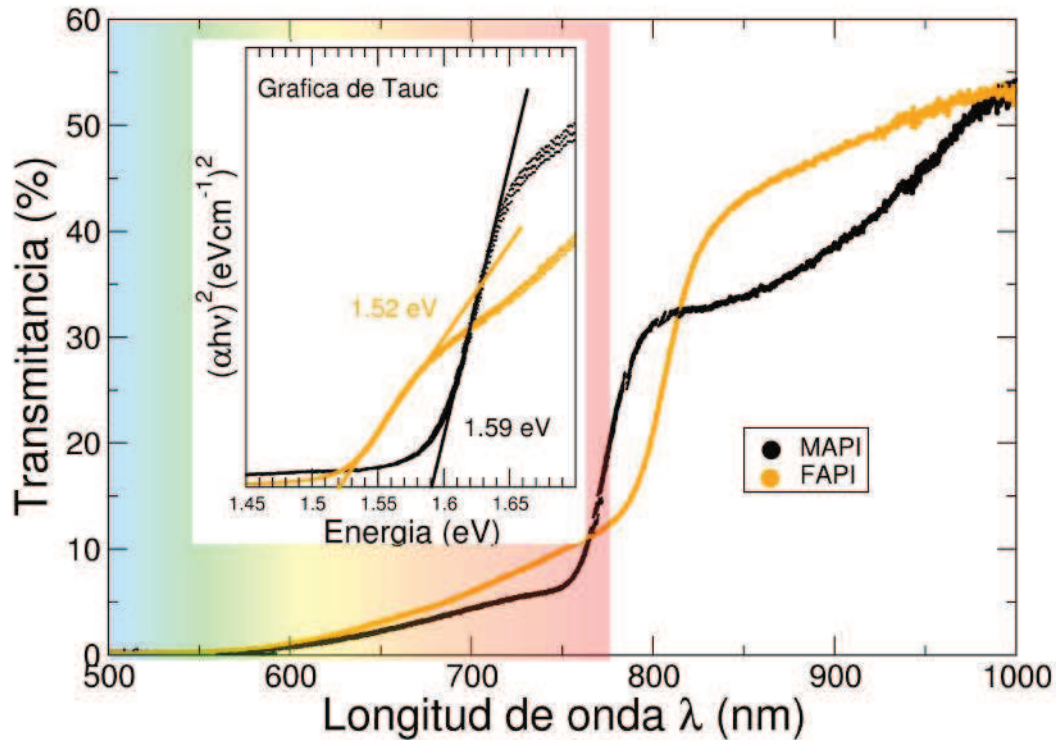
La caracterización óptica es una manera rápida y confiable de obtener información útil de materiales absorbentes como las perovskitas. La exploración de la muestra revela la calidad y homogeneidad de la misma, detecta las frecuencias a las cuales el material absorbe luz, permitiendo inferir el bandgap óptico. Si bien la configuración experimental varía según el parámetro que se quiera medir, como se verá en los siguientes capítulos, la gran mayoría de las mediciones ópticas en esta tesis se han tomado con un sistema como el representado en la Fig. 3.5. En el mismo, la luz generada por una lámpara de tungsteno con un espectro de emisión de entre 400-1000 nm, es dirigida hacia la muestra y colectada por dos fibras ópticas Ocean Optics (R400-7-SR). La luz que atraviesa la muestra se lleva hacia un espectrómetro Ocean Optics UV-VIS-NIR HR4000. Para eliminar la influencia del vidrio de los sustratos en las mediciones, el 100% de transmitancia se ha tomado como la intensidad de la señal luego de atravesar el sustrato de vidrio.

La Fig. 3.6 muestra los espectros de transmitancia (T) de películas MAPI y FAPI depositadas sobre vidrio. Para una mejor referencia, en la figura se indica la región correspondiente al espectro visible. Tanto las curvas de MAPI como la de FAPI muestran una fuerte absorción, es decir nula transmitancia, por debajo de los 600 nm. Entre los 600-800 nm la transmitancia comienza a aumentar ligeramente, hasta alcanzar el valor de 760-780 nm, donde aumenta bruscamente debido a los bordes de absorción de ambos materiales. A partir de ese valor de  $\lambda$ , los dos espectros muestran un valor alto de la transmitancia. La absorbancia se ha obtenido como:

$$A + T + R = 1 \rightarrow A = 1 - R - T \quad (3.2)$$

Adicionalmente, se puede obtener el coeficiente de absorción  $\alpha$  a partir de la absorbancia de la





**Figura 3.6:** Transmitancia de una muestra de MAPI y otra de FAPI. La transmitancia es baja por debajo de los 780 nm, donde se ubica el espectro visible. d) Gráfica de Tauc, que indica los valores de bandgap de 1.52 para FAPI y 1.57 para MAPI.

muestra y el espesor estimado de la misma ( $d = 300$  nm) como:

$$\alpha = A/d \quad (3.3)$$

Una manera de conocer el valor del bandgap óptico de un material a partir de espectros medidos es a través de la gráfica de Tauc [138, 139]. En este método, se representa el producto del coeficiente de absorción por la energía del fotón  $(\alpha h\nu)^{1/r}$  en función de la energía  $(h\nu)$ , siendo  $r$  una variable adimensional que corresponde a  $1/2$  para materiales cuyas transiciones interbanda sean directas y permitidas [140], como es el caso de ambas perovskitas. Para conocer el valor del bandgap, se extrapola con una recta la pendiente del borde de absorción de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $E$  hasta intersectar el eje de las abscisas, donde podrá leerse el valor del bandgap para cada material. Como ejemplo de ello, se ha insertado una gráfica de Tauc en la Fig. 3.6 para MAPI y FAPI, pudiéndose observar bandgaps de 1.58 eV y 1.51 eV respectivamente. Ambos valores están de acuerdo con los reportados en la literatura [22].

Como se ha mostrado, las técnicas estándar descritas previamente proveen información útil sobre las películas de perovskitas híbridas siendo herramientas valiosas. Sin embargo, para ahondar más en la investigación es preciso ir un paso más allá: tomando como punto de partida las mediciones y técnicas existentes, nos hemos propuesto modelar los fenómenos que ocurren en el material con el fin de extraer información de procesos de absorción de la luz y de degradación. En concreto, las preguntas que nos hemos hecho son: ¿cómo se da la absorción y dispersión superficial e interna de la luz en las muestras? ¿qué fenómenos ocurren en el material al iluminarlo, y qué información podemos obtener

### 3. Metodología experimental

al relacionarlos con las simulaciones computacionales? ¿qué ensayos podemos realizar para conocer la estabilidad comparativa entre muestras? ¿qué podemos decir de los fenómenos de degradación superficiales en el material? En los Cap. 6 y 7 nos dedicaremos a responder algunas de estas cuestiones a partir de dos estrategias:

- Obtener el índice de refracción complejo a partir de mediciones experimentales, establecer un modelo de absorción y dispersión de la luz, con el fin de extraer información morfológica y óptica para contrastarla con espectros teóricos
- Observar la variación temporal de la estabilidad de las muestras a través de un proceso de fotodegradación y realizar un modelado de los fenómenos que allí ocurren, con el fin de obtener parámetros de resistencia o susceptibilidad de las películas medidas.

## 4. Análisis estructural, electrónico y óptico de perovskitas mixtas de metilamonio y formamidina $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ mediante cálculos de Primeros Principios

Actualmente, la mezcla de cationes orgánicos es una de las estrategias que más éxito ha cosechado en la estabilización de las perovskitas híbridas. Pellet *et al.* [141] y Zhang *et al.* [142] fueron los primeros en proponer la mezcla de cationes orgánicos en el sitio A de perovskita como capa absorbente, obteniendo dispositivos fotovoltaicos superiores a los fabricados usando MAPbI<sub>3</sub> puro, debido a la mejora en la absorción de fotones de menor energía y el mayor tiempo de vida media de los portadores. Posteriormente, se mostró que la mezcla de cationes orgánicos FA/MA con bajo contenido de FA presenta una fase única a lo largo de todo el rango de temperaturas de operación (fase cúbica) [143], lo que resulta ventajoso, tal como se ha comentado en la Sec. 1.7.1. Otra de las ventajas que la mezcla de cationes provee en cuanto a estabilidad y vida media de los portadores, es que permite ajustar las propiedades ópticas y electrónicas del material, lo que impacta directamente en la eficiencia de las celdas solares como ya se ha dicho en la Sección 1.7.1.

Con el fin de profundizar en el entendimiento de los fenómenos que ocasionan una mejora en las características de las mezclas con respecto a las puras, en este capítulo analizaremos a fondo las propiedades estructurales, de estabilidad, electrónicas y ópticas de perovskitas híbridas con mezclas de cationes orgánicos  $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$  mediante cálculos de Primeros Principios.

### 4.1. Objetivos

El objetivo principal de este capítulo es analizar las propiedades de las perovskitas híbridas con mezclas de cationes orgánicos MA<sup>+</sup> y FA<sup>+</sup>. Mediante cálculos de Primeros Principios, los objetivos específicos son:

- Determinar las estructuras energéticamente más favorables
- Comprobar la mejora en estabilidad de la mezcla de cationes con respecto a las fases puras
- Conocer los cambios estructurales que ocurren en la fracción inorgánica tanto en las fases puras como en la mezcla

#### 4. Análisis de perovskitas mixtas $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ por cálculos de Primeros Principios

- Comprender el comportamiento de los componentes orgánicos en la fase pura y en la mezcla
- Conocer cómo los cambios en los cationes orgánicos afectan las propiedades electrónicas del material
- Entender el mecanismo de interacción entre los cationes orgánicos y los aniones haluro
- Simular las propiedades ópticas de las mezclas de cationes orgánicos

## 4.2. Metodología

El camino que hemos planteado para alcanzar los objetivos propuestos consiste en las siguientes etapas:

- Explorar arreglos de cationes MA y FA en las fases puras y en algunas mezclas con composiciones intermedias a través del procedimiento de Rigid-Body (RB)
- Explorar las diferencias en energía entre las configuraciones con mezclas de cationes y las fases puras
- Analizar estructuralmente cada mezcla: parámetros de red, distancias interatómicas Pb-I, ángulos formados por los enlaces Pb-I-Pb
- Investigar la longitud del enlace H...I y las posiciones de las moléculas orgánicas.
- Calcular bandgap, densidades de estados, y densidades electrónicas.
- Simular propiedades ópticas para distintas mezclas

Los cálculos por Primeros Principios en DFT se realizaron utilizando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el funcional de Perdew-Burke y Ernzerhof revisada para sólidos (PBEsol), implementados en el software VASP [114, 115], con un corte de energía en 550 eV y con potenciales afines al método de proyector de ondas aumentadas (PAW) Pb-d, I, C, N e H provistos por VASP. La convergencia en puntos  $\mathbf{k}$  se obtuvo con una grilla de  $4 \times 4 \times 4$  centrada en  $\Gamma$ . Las posiciones atómicas se optimizaron hasta que las fuerzas residuales fueran menores a  $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}^{-1}$ . Todos los cálculos de las propiedades electrónicas se realizaron teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita (SOC), debido a la presencia de elementos pesados como Pb e I.

## 4.3. Modelado estructural de perovskitas mixtas

Cuando se trata de abordar el estudio de perovskitas híbridas a través de cálculos de Primeros Principios, se debe encontrar una solución de compromiso entre el tamaño de los sistemas a simular y el costo computacional que esto conlleva: trabajar con sistemas de una celda unitaria es computacionalmente barato pero las condiciones periódicas de contorno quitan grados de libertad al sistema. Por ejemplo, restringen la rotación de los octaedros y obligan a que las orientaciones entre cationes

vecinos sean paralelas, dejando como resultado una estructura perfecta, sin ninguna variación local. Por otro lado, superceldas más grandes proveen una mejor descripción estructural del sistema y permiten incluir mezclas de cationes en el sitio A, pero el costo computacional es alto. Teniendo en cuenta este compromiso, para modelar las fases puras y la solución sólida utilizamos superceldas de  $2 \times 2 \times 2$  fórmulas unidad de  $\text{APbI}_3$ . De esta manera, uno puede construir perovskitas cuya composición orgánica varíe en pasos de  $\Delta x=0.125$  (12.5%) reemplazando un catión a la vez.

Modelar soluciones sólidas y además con cationes orgánicos no esféricos en el sitio A, como son MA y FA, representa un gran desafío por la enorme cantidad de configuraciones y orientaciones de los cationes que podrían elegirse. Por eso es necesario hacer algunas aproximaciones adicionales. La primera es seleccionar un único arreglo de cationes en el sitio A por composición, lo que se hace para simplificar el análisis. Como segunda aproximación, no examinaremos todas las orientaciones posibles de los cationes orgánicos para cada una de las composiciones. En lugar de ello, para conocer las orientaciones más favorables, inspeccionaremos solamente el entorno energético de los cationes en los materiales puros MAPbI<sub>3</sub> y FAPbI<sub>3</sub>, y también en las mezclas con un único catión sustituto, como se describirá más adelante. La tercera aproximación consiste en restringir el estudio a superceldas con estructura pseudo-cúbicas para todas las composiciones.

#### 4.3.1. Procedimiento de optimización estructural

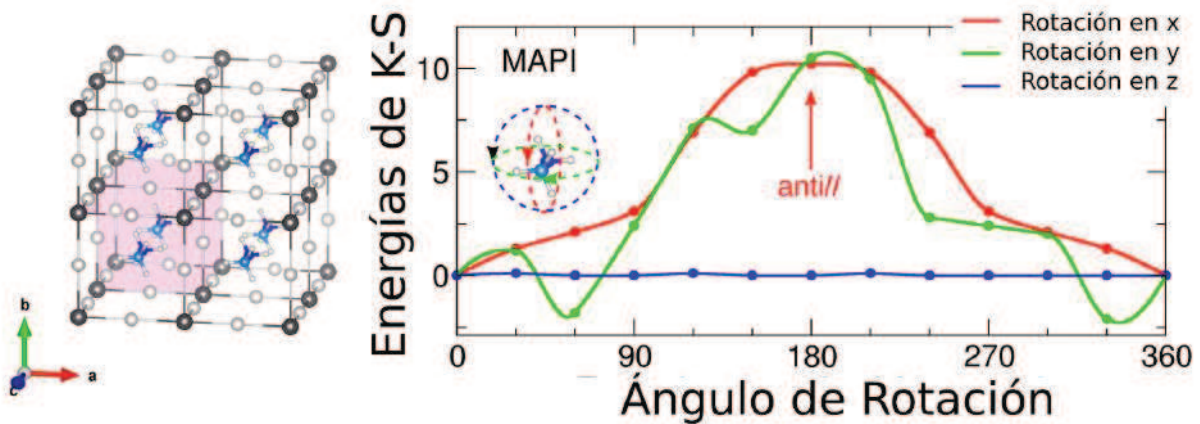
La optimización estructural de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas es un procedimiento complejo debido a la suavidad de la superficie de energía potencial y a los varios grados de libertad del sistema: las moléculas orgánicas pueden rotar y desplazarse de su posición de alta simetría, lo que provoca rotaciones y deformaciones de los octaedros de  $\text{PbI}_6$ . A ello, hay que agregarle que intentamos modelar un sistema altamente dinámico y a temperatura ambiente, mediante configuraciones estáticas. En nuestros primeros intentos por optimizar las estructuras, observamos que durante el proceso, las orientaciones relativas entre los cationes orgánicos prácticamente no cambiaban, y era el entorno inorgánico el que se adaptaba a ellas. Esto fue interpretado como la presencia de barreras energéticas altas que evitan la transición entre distintas orientaciones. Efectivamente, en la literatura, cálculos de Primeros Principios para MAPbI<sub>3</sub> usando una única celda unidad reportan barreras energéticas del orden de 200 meV [144]. Mientras que para FAPbI<sub>3</sub>, las barreras energéticas son del orden de 25 meV [145]. Entonces, la elección cuidadosa de la configuración inicial de los cationes orgánicos para minimizar la energía de un sistema determinado se vuelve fundamental. Teniendo todo esto en cuenta, proponemos un procedimiento de dos etapas para conseguir los arreglos de cationes energéticamente más convenientes: (1) determinar las orientaciones más favorables a través del método de Rigid-Body, y (2) realizar una relajación completa de las coordenadas internas para todos los iones.

#### 4.3.2. Método de Rigid-Body (RB)

Este método consiste en explorar la superficie de energía potencial en función de la orientación de los cationes, manteniendo en particular la red inorgánica cúbica perfecta e inmóvil y las moléculas rígidas, de aquí el nombre, que se rota sin permitir relajaciones estructurales. De esta manera, se puede obtener información de la interacción molécula-celda, descartando la rotación y deformación de los octaedros. Hasta ahora, el método de RB sólo se había empleado realizando cálculos con una sola celda unidad de MAPbI<sub>3</sub> y de FAPbI<sub>3</sub> pura [144, 145], donde por condiciones periódicas de

#### 4. Análisis de perovskitas mixtas $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ por cálculos de Primeros Principios

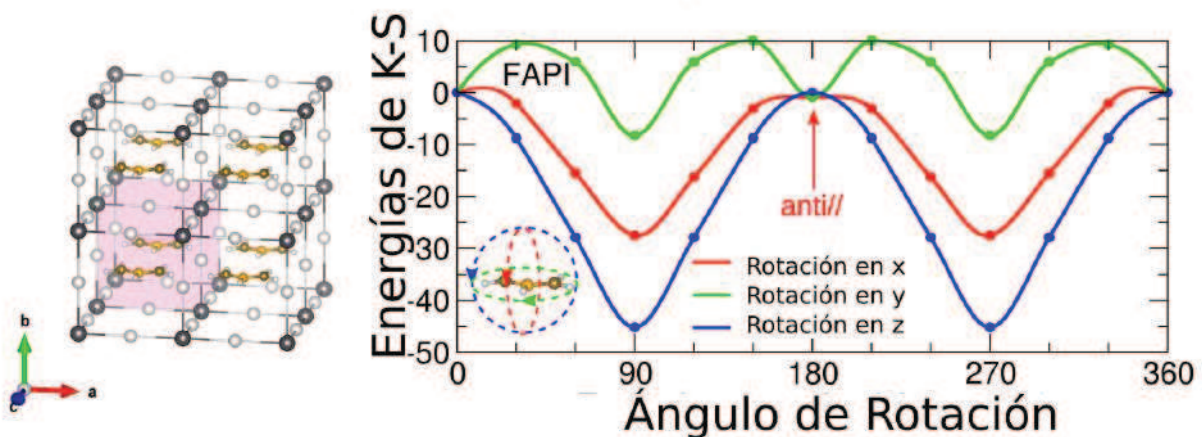
contorno todas las moléculas tienen la misma dirección. Aquí escogemos aplicar el método de RB a superceldas de  $2 \times 2 \times 2$  celdas unidad de MAPI, FAPI y sus soluciones sólidas inmediatas:  $x=12.5\%$  y  $x=87.5\%$ .



**Figura 4.1:** Análisis de la superficie de energía potencial para MAPI a través del método de Rigid-Body

Como punto de partida nos centramos en los extremos de las composiciones, es decir, MAPI y FAPI puros. El arreglo inicial de cationes, que llamaremos "de referencia" se define de la siguiente manera. El centro de masa de las moléculas, que en el caso de  $MA^+$  corresponde al punto medio del eje C-N y en  $FA^+$  al centro geométrico del enlace N-C-N, se ubica en la posición de alta simetría en el sitio A de perovskita. La orientación de todas las moléculas en la supercelda es la misma: tanto el eje C-N de  $MA^+$  como el enlace C-H de  $FA^+$  tienen la misma orientación. A partir de estas estructuras, se inspeccionan la energía total de Kohn-Sham por celda unidad, rotando una sola molécula en las tres direcciones Cartesianas y manteniendo sus vecinas inmóviles, como se muestra en las Figs. 4.1 y 4.2.

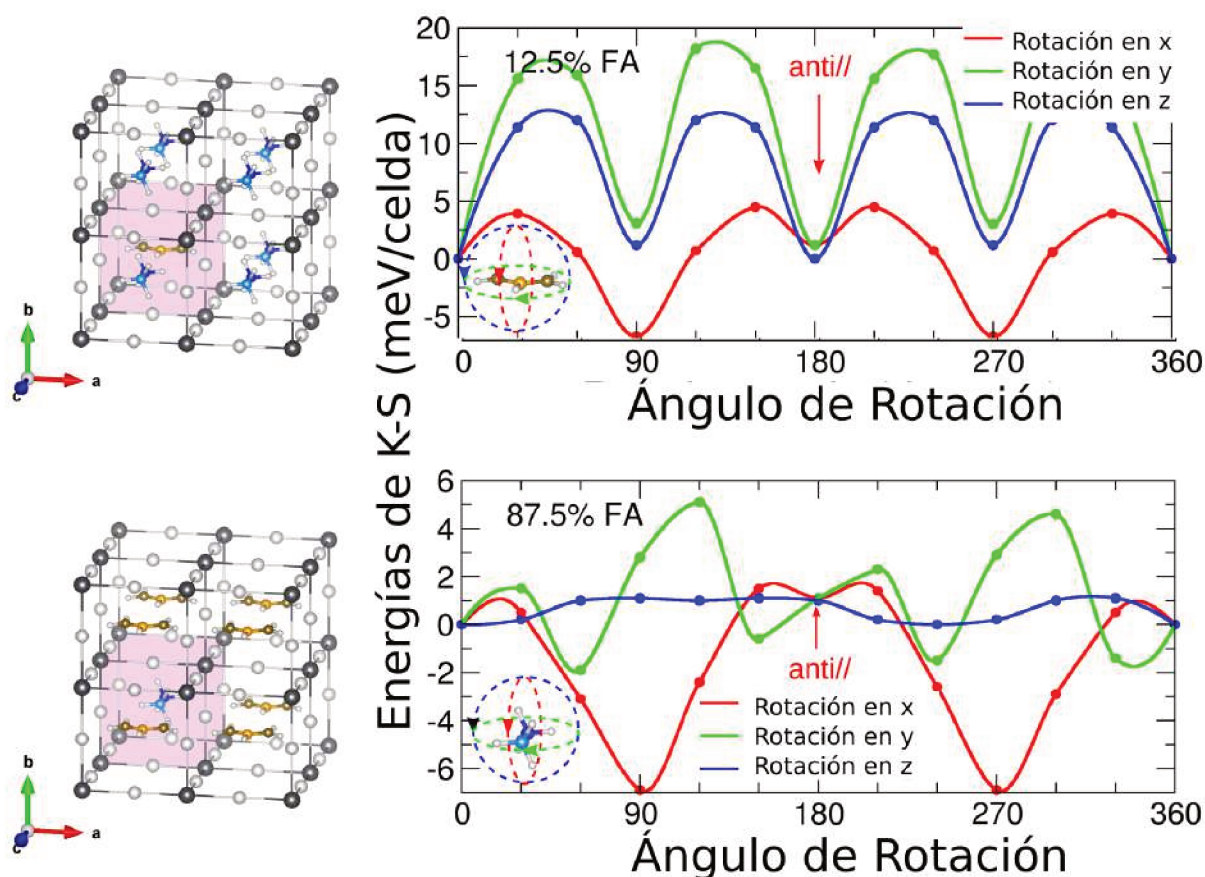
Aplicando el método de RB en MAPI puro, encontramos que los cationes  $MA^+$  prefieren orientarse casi paralelos entre sí, pero inclinados formando un ángulo menor a  $30^\circ$  con respecto al eje [001]. Teniendo en cuenta el momento dipolar grande de la molécula de  $MA^+$  ( $\mu = 2.29$  D) [20], del presente análisis de la superficie de energía potencial comprobamos que en MAPI el ordenamiento ferroeléctrico prevalece ante el antiferroeléctrico.



**Figura 4.2:** Análisis de la superficie de energía potencial para FAPI a través del método de Rigid-Body

Por el contrario, las moléculas de  $\text{FA}^+$  en FAPI puro prefieren orientarse perpendicularmente a sus vecinas, observándose un mínimo de energía en la rotación a lo largo del eje  $z$ . En la literatura, Stroppa y colaboradores [146] reportan un comportamiento similar en FASnI. A diferencia de lo que ocurre en MAPI, en FAPI el ordenamiento ferroeléctrico no es claro, ya que si dos moléculas vecinas apuntan a direcciones opuestas la energía no crece apreciablemente. Esto puede entenderse también por el pequeño momento dipolar de  $\text{FA}^+$  ( $\mu = 0.21$  D).

Para analizar las orientaciones óptimas entre moléculas vecinas de distinto tipo, hemos evaluado el entorno energético de las composiciones 12.5% y 87.5% FA sustituyendo un catión por otro en los compuestos puros, tal como se muestran en la Fig. 4.3. Estas gráficas evidencian un claro cambio en la superficie de energía potencial con respecto a las fases puras. Si bien la rotación de un catión  $\text{FA}^+$  en la composición 12.5% muestra mínimos en  $90^\circ$  y  $270^\circ$  como en FAPI puro, el mínimo absoluto de energía se da cuando  $\text{FA}^+$  se orienta perpendicularmente a  $\text{MA}^+$  a través de la rotación en el eje  $x$ , estructura mostrada en el lado izquierdo y arriba en la Fig. 4.3. De este comportamiento se puede deducir la orientación perpendicular entre  $\text{MA}^+$  y  $\text{FA}^+$  vecinos es más conveniente energéticamente. La misma conclusión puede obtenerse del compuesto con composición 87.5% FA, donde se rota un catión MA en un entorno de FA.



**Figura 4.3:** Análisis de la superficie de energía potencial para perovskitas con mezclas de cationes orgánicos a través del método de Rigid-Body, en las composiciones  $x=12.5\%$  y  $x=87.5\%$

Utilizando como guía los perfiles de energía obtenidos, a continuación procedemos a armar las restantes estructuras con composiciones intermedias, reemplazando en la supercelda de FAPI los cationes  $\text{FA}^+$  por  $\text{MA}^+$  uno a uno y ubicándolos en posiciones que maximicen la distancia entre cationes del mismo tipo. Luego, optimizamos las posiciones atómicas en cada una de las composiciones a través de un proceso de dos etapas. La primera, una optimización del volumen de la celda

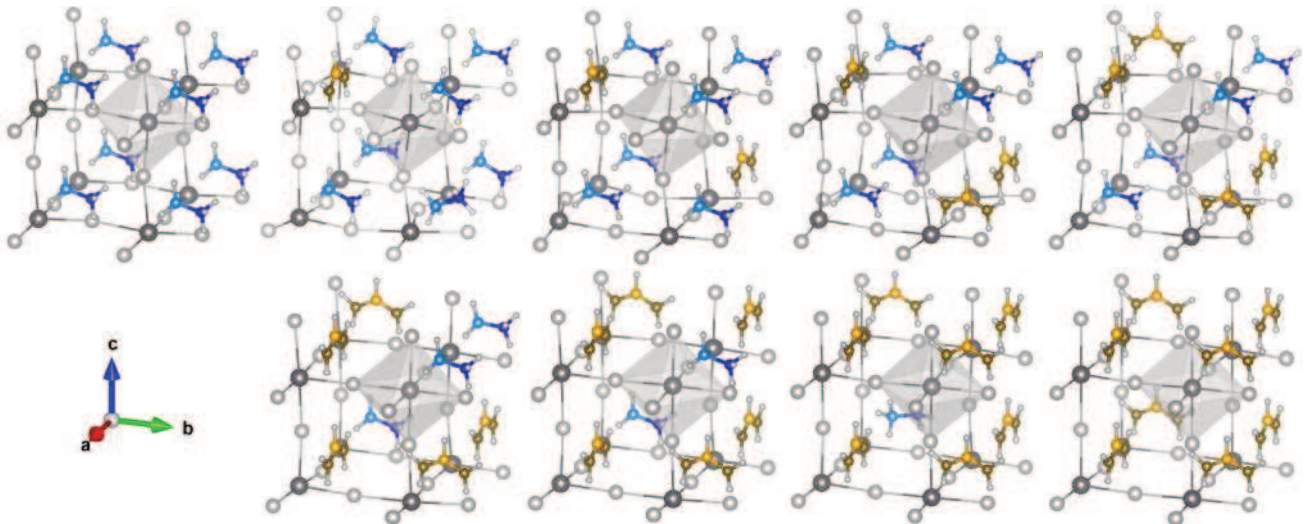
cúbica manteniendo constantes su forma y las posiciones atómicas relativas, y como segunda etapa se optimizan sólo las posiciones atómicas relativas, observando que las moléculas se desplazan de su posición de alta simetría y rotan ligeramente. El protocolo de optimización se realizó de esa manera para obtener los volúmenes y las posiciones atómicas óptimas manteniendo la restricción de forma cúbica de la supercelda.

Cabe destacar que, para modelar soluciones sólidas de mezclas de cationes orgánicos en cada composición  $x$ , idealmente se debería determinar la estructura de mínima energía y luego aplicar un procedimiento de optimización, lo que nos permitiría investigar el diagrama de fases a baja temperatura. Sin embargo, eso va más allá de los objetivos planteados. Acá apuntamos a explorar la variación en las propiedades estructurales y electrónicas en la mezcla de cationes en el sitio A, una supercelda cúbica para todas las mezclas es una aproximación razonable, además de que ya ha sido usada en la literatura de manera frecuente.

Es necesario aclarar que la incorporación del acoplamiento espín-órbita (SOC) durante las optimizaciones es innecesaria, ya que las estructuras relajadas con o sin SOC no muestran diferencias apreciables entre sí [147]. Por tal motivo, en ninguna optimización estructural hemos incorporado SOC, el cual sí ha sido considerado para el estudio posterior de los parámetros electrónicos.

## 4.4. Propiedades estructurales

Las superceldas obtenidas por el protocolo de optimización estructural previamente descrito se puede verificar en la Fig. 4.4, donde se muestran las orientaciones relativas entre los cationes orgánicos desde MAPI puro hasta llegar a FAPI puro, en pasos de  $\Delta x=12.5\%$ . A continuación haremos a una descripción detallada del comportamiento estructural, de estabilidad y electrónico de las mismas.

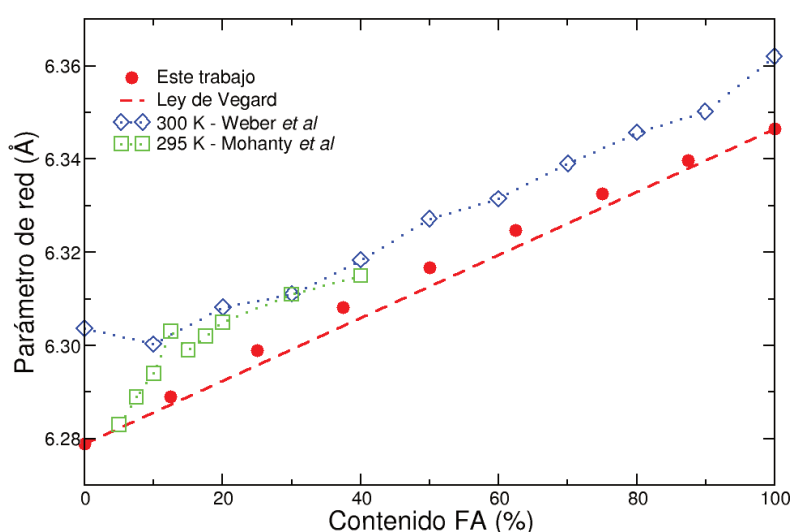


**Figura 4.4:** Estructuras optimizadas de perovskitas con mezcla de cationes A, desde MAPI pura (esquina superior izquierda) hasta FAPI pura (esquina inferior derecha), en pasos de 12.5% de composición, a través del reemplazo uno a uno de los cationes orgánicos.



## Comportamiento de la fracción inorgánica

Para analizar las propiedades estructurales, primero nos centramos en el comportamiento de la subred inorgánica. En la Fig. 4.5 se puede observar que los parámetros de red cúbicos optimizados para las soluciones  $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  crecen linealmente junto con el contenido de FA, yendo desde 6.279 Å en MAPI a 6.346 Å en FAPI. En la misma gráfica se muestra un ajuste lineal (ley de Vegard), y mediciones experimentales para comparación. Esta tendencia es similar a la medida experimentalmente a temperatura ambiente [148, 149], donde la mayor parte de las composiciones muestran una estructura cúbica, a excepción de aquellas con composición  $x < 20\%$ , que presentan una estructura tetragonal [150](ver Fig. 1.13). Como se esperaba, los parámetros de red obtenidos a temperatura cero subestiman los medidos experimentalmente a temperatura ambiente. Por otro lado, notamos que si se levantara la restricción de celda cúbica, cada componente puro evolucionaría a su estructura de mínima energía, siendo la ortorrómbica  $Pnma$  en MAPI y la tetragonal  $P4bm$  en FAPI.

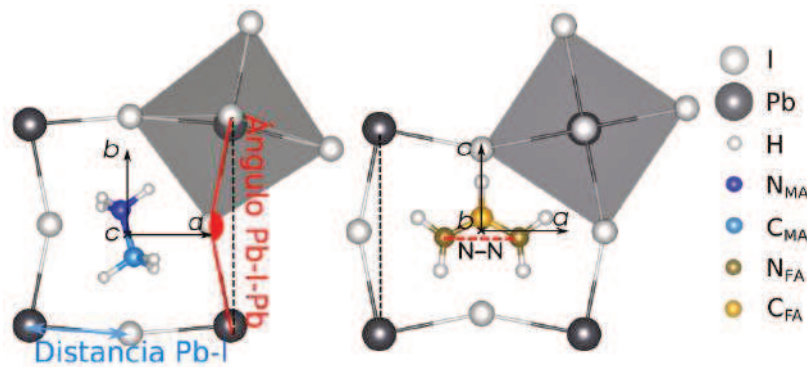


**Figura 4.5:** Parámetro de red cúbico para las perovskitas con mezclas de cationes en el sitio A, contrastadas con resultados experimentales a 295 K [151] y 300 K [148]

Comenzando el análisis estructural con FAPI, es posible observar que todos los cationes  $\text{FA}^+$  están orientados con sus enlaces C-H a lo largo del eje z como en la Fig. 4.4, y con los ejes N-N perpendiculares entre moléculas vecinas en el plano a-b. Como ya hemos dicho, las moléculas de  $\text{FA}^+$  no suelen moverse de sus posiciones iniciales durante la relajación iónica, forzando a la red inorgánica a expandirse en el plano en el cual están los cationes. En consecuencia, al optimizarse las posiciones atómicas, la cavidad interna de la celda de forma dodecaédrica se expande a lo largo del eje N-N de  $\text{FA}^+$  y los octaedros rotan un ángulo en ese plano de  $4^\circ$ , quedando en fase a lo largo del eje c. Esta estructura final muestra una distorsión de  $a^0a^0c^+$  en la notación de Glazer a pesar de que se ha impuesto una estructura cúbica. Esto condicionará la orientación de las moléculas vecinas.

Al sustituir  $\text{FA}^+$  por  $\text{MA}^+$ , el sistema incurre en una reducción de volumen, generando rotaciones y deformaciones de los octaedros, y en última instancia modificando también el tamaño de los mismos. En la Fig. 4.7 se muestra la dependencia composicional de los ángulos de rotación de los octaedros, definidos como el ángulo Pb-I-Pb con respecto al ideal ( $180^\circ$ ) a lo largo de cada eje cartesiano como se definió en la Fig. 4.6. La sustitución gradual de  $\text{FA}^+$  por  $\text{MA}^+$  causa un aumento de las rotaciones para compensar el espacio vacío que deja el cambio de una molécula grande por otra más pequeña, de acuerdo con la reducción de volumen descrita previamente. Desde el otro extremo, las soluciones sólidas ricas en  $\text{MA}^+$  muestran rotaciones más bruscas de los octaedros debido a que los cationes

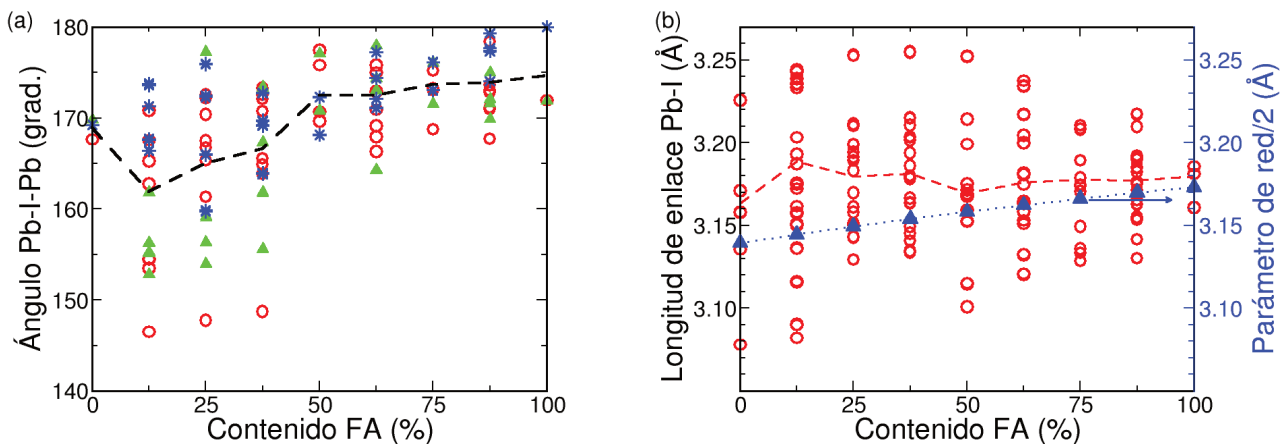
4. Análisis de perovskitas mixtas  $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$  por cálculos de Primeros Principios



**Figura 4.6:** Orientación de referencia de los cationes orgánicos:  $MA^+$  (izquierda) y  $FA^+$  (derecha). El ángulo de rotación de los octaedros se define como la variación del ángulo  $Pb-I-Pb$  del valor ideal ( $180^\circ$ ), como se indica en color rojo.

$FA^+$  distorsionan mucho más el entorno inorgánico que rodea a las pequeñas moléculas  $MA^+$ . En la mixta  $x=0.5$  se esperaría que la distorsión sea máxima por el mayor desorden de los cationes en el sitio A, pero debido a la alta simetría de la configuración elegida esto no ocurre.

El análisis de las deformaciones dentro del octaedro se muestra en la Fig. 4.7b, donde se grafica la longitud de enlace  $Pb-I$  en función de la composición. En FAPI puro, la distancia promedio  $Pb-I$  se ubica ligeramente por encima de la mitad del parámetro de red, de acuerdo con la expansión en el plano ya mencionada. A medida que el contenido de FA decrece hasta  $x=50\%$ , las longitudes de enlace en promedio apenas bajan de  $3.18 \text{ \AA}$ , manteniéndose mayor a la mitad del parámetro de red, lo que indica un ligero incremento de la deformación de los octaedros y la reducción del volumen de la celda. Para las composiciones con  $x < 50\%$  hasta llegar a MAPi puro, las longitudes de enlace  $Pb-I$  aumentan muy por encima de  $3.18 \text{ \AA}$  en consonancia con el aumento de las rotaciones octaédricas, indicando gran deformación del octaedro. En MAPi puro, en particular, la longitud  $Pb-I$  promedio se ubica  $0.2 \text{ \AA}$  por encima del ideal, efecto causado por el desplazamiento del Pb del centro del octaedro causado por la orientación idéntica de todos los cationes MA.



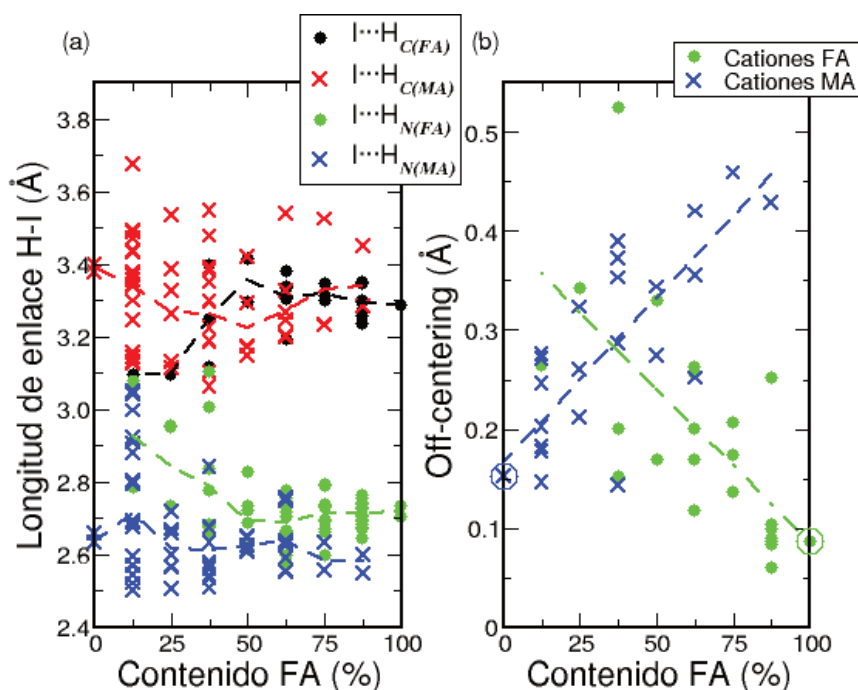
**Figura 4.7:** (a) Ángulo de enlace  $Pb-I-Pb$  para perovskitas con mezclas de cationes en el sitio A a lo largo de los tres ejes cartesianos, aquí mostradas con distintos símbolos: eje x (círculo rojo), eje y (triángulo verde) y eje z (asterisco azul). El ángulo de rotación de los octaedros definido como la desviación en el ángulo  $Pb-I-Pb$  del ideal ( $180^\circ$ ) se señala en la Fig. 4.6. La línea de trazos pasa por los valores promedio de cada sistema. (b) Todas las distancias  $Pb-I$  (círculos abiertos) cuyos promedios están conectados por una línea de trazos. La mitad del parámetro de red se señalan con triángulos azules, como comparación.

### 4.4.1. Interacción entre las fracciones orgánica e inorgánica

Se conoce muy bien que las fracciones orgánicas e inorgánicas se vinculan a través de enlaces de hidrógeno con los aniones haluro [147, 152]. Para analizar este efecto, se midieron las longitudes de enlace  $H\cdots I$  para cada composición como muestra la Fig. 4.8. Para cada composición, los átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno  $H_N$  se encuentran más próximos a los aniones yoduro que aquellos unidos al carbono  $H_C$ , como puede verse en los dos grupos separados de longitudes de enlace.

Del primer grupo, los  $H_N$  de la molécula de MA:  $H_{N(MA)}$  son los más cercanos a los aniones I, ubicándose a una distancia de 2.6 Å como en MAPI puro y manteniéndose a medida que la concentración de  $MA^+$  decrece, a pesar de la expansión de la celda y la menor rotación de los octaedros. Mientras tanto, aquellos que pertenecen a cationes FA:  $H_{N(FA)}$  forman en promedio enlaces algo más largos, de 2.7 Å, en los compuestos ricos en FA y más largos aún en los pobres en FA. El hecho de que los enlaces  $I\cdots H_{N(MA)}$  sean más cortos que los enlaces  $I\cdots H_{N(FA)}$  se debe a que el catión metilamonio es un donador de protones más fuerte que el formamidino. Esta tendencia acuerda con mediciones experimentales [20, 153]. Por otro lado, los enlaces  $I\cdots H_C$  tanto de  $MA^+$  y  $FA^+$ , se distribuyen de manera más amplia, debido a efectos estéricos y a la morfología misma de los cationes.

Los  $H_{N(MA)}$  no enlazados se mantienen bastante alejados de los aniones I y a distancias muy dispares, dependiendo de la orientación particular del eje C-N; mientras que los  $H_{N(FA)}$  se encuentran en general más próximos a los I sin enlazar, ya que la molécula de FA es grande y plana, por lo que ocupa un área mayor en la celda, y está provista de átomos de  $H_N$  en su perímetro.

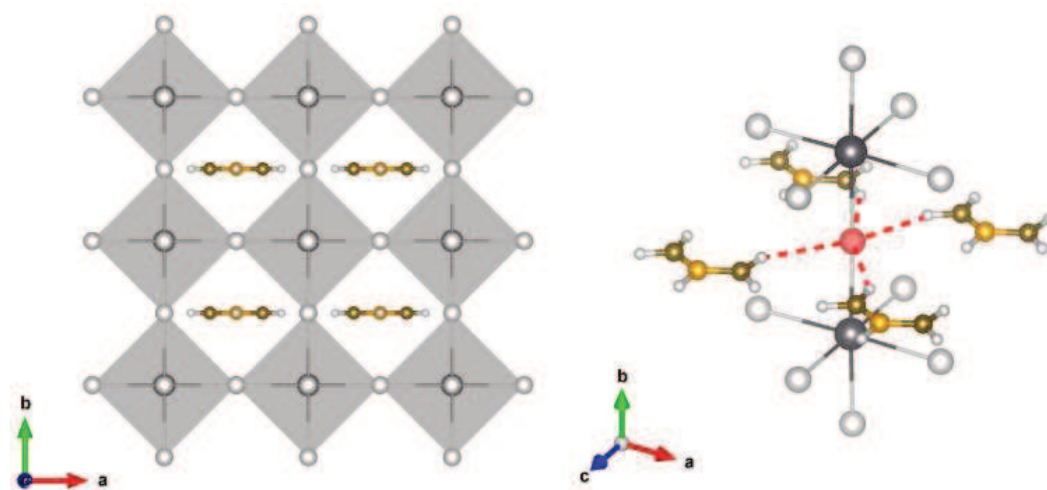


**Figura 4.8:** (a) Longitud de enlace de  $H\cdots I$  y (b) desplazamiento de los cationes del centro de la celda, en las estructuras optimizadas, como función de la composición en la solución sólida. Las cruces y círculos indican si son cationes MA o FA, respectivamente. Los colores en (a) distinguen entre átomos de H unidos a N ( $H_N$ ) o a átomos de C ( $H_C$ ).

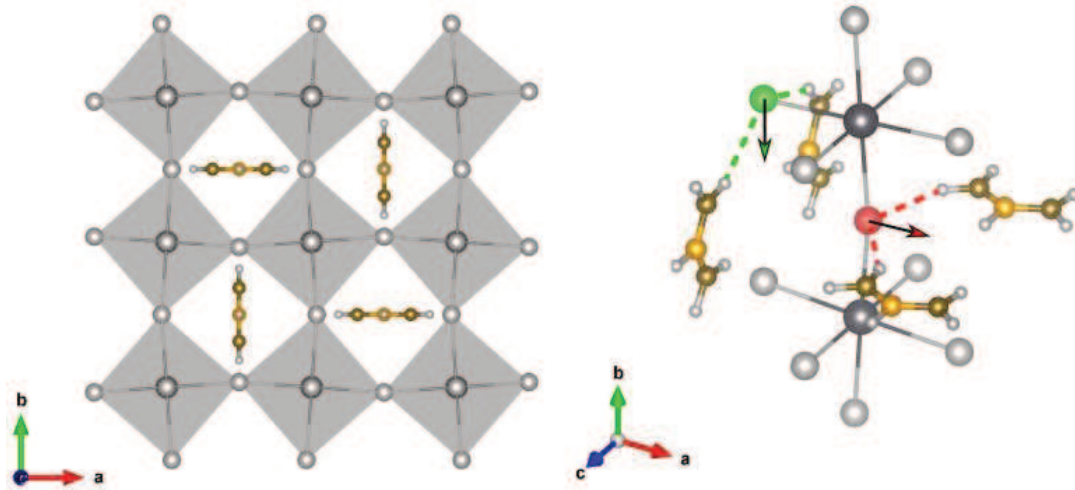
La fortaleza del enlace  $I\cdots H_N$  es producto tanto de la deformación de la red inorgánica como del desplazamiento de los cationes orgánicos. En la Fig. 4.8b se muestra el descentrado ("off-centering") de los cationes, medido con respecto a la estructura de referencia indicada previamente. En primer

lugar, es notable la diferencia entre los compuestos puros: los cationes FA están apenas fuera del centro de la celda ( $0.08 \text{ \AA}$ ) en FAPI en comparación con el gran desplazamiento de MA ( $0.15 \text{ \AA}$ ) en MAPbI<sub>3</sub>. En las soluciones sólidas encontramos que el off-centering de cada catión es mucho mayor que en los puros: partiendo de los valores mencionados, el off-centering aumenta casi linealmente a medida que decrece la concentración de cada catión. Un máximo se alcanza en la composición  $x = 87.5\%$ , en la cual el desplazamiento de MA alcanza los  $0.45 \text{ \AA}$  para mantener la longitud de enlace MA-I de MAPbI<sub>3</sub> puro, a pesar de que se encuentra encerrada en una celda un 3% más grande en volumen y los aniones I apenas se mueven de su posición. Mediciones de Difracción de Neutrones hechas en MAPbI<sub>3</sub> [26] indican que los cationes MA recuperan su posición central en la celda a medida que la temperatura aumenta. Nuestros cálculos de Primeros Principios, realizados a temperatura 0 K, probablemente sobreestimen el off-centering de estos cationes. De cualquier manera, las tendencias que mostramos aquí podrían comprobarse a bajas temperaturas.

Para finalizar este estudio de las propiedades estructurales, queremos resaltar que todos estos sistemas optimizados muestran que la deformación de la red inorgánica depende fuertemente de la orientación de los cationes orgánicos, en acuerdo con reportes previos para los compuestos puros [154]. Para ilustrar este punto, podemos comparar dos configuraciones completamente relajadas de FAPI con arreglos de cationes FA diferentes: (i) todas las moléculas paralelas (Fig. 4.9) y (ii) todas perpendiculares entre sí (Fig. 4.10). Luego de la optimización, la primera no muestra rotaciones de los octaedros, mientras que la segunda (nuestra estructura de mínima energía) presenta una patrón de rotación  $a^0a^0c^+$  como ya se describió. Estas diferencias estructurales se pueden explicar examinando la interacción orgánica-inorgánica a través de la distribución de los enlaces puente de H. Un análisis similar puede aplicarse a cada una de las estructuras de la solución sólida, cuyo arreglo inorgánico depende no sólo de la posición y orientación del catión, sino de su tipo. En conclusión, las configuraciones estudiadas aquí indican que en las perovskitas mixtas, mientras que el volumen de las celdas depende del tamaño promedio de los cationes que contienen, la deformación de la subred PbI<sub>6</sub> es más sensible a la molécula en menor concentración. La fuerza de los enlaces H...I no cambia demasiado en las mezclas, permaneciendo similares a los encontrados en las perovskitas puras.



**Figura 4.9:** Estructura relajada de (a) FAPI con todos los cationes paralelos (b) Zoom sobre los enlaces H...I. Notar que en este caso los I coplanares a los cationes FA sienten fuerzas iguales en cuatro direcciones, por lo que permanecen fijos, resultando en una nula rotación de los octaedros



**Figura 4.10:** Estructura relajada de (a) FAPI con todos los cationes perpendiculares entre sí. (b) Zoom sobre los enlaces  $H\cdots I$ . En este caso los  $I$  coplanares a los cationes FA se salen de su posición debido a interacciones con los  $H_N$ , originando un patrón de rotación  $a^0a^0c^-$

## 4.5. Estabilidad en las perovskitas mixtas

A continuación analizamos la estabilidad de las perovskitas mixtas basándonos en la diferencia energética entre los reactivos y los productos. La energía de mezclado  $\Delta E$  de cada solución sólida con energía  $E_j$  se define como:

$$\Delta E = E_j - x E_{FAPI} - (1 - x) E_{MAPI} \quad (4.1)$$

donde los últimos dos términos representan fracciones de la energía total de los compuestos puros. Específicamente,  $E_{FAPI}$  y  $E_{MAPI}$  son la energía total por fórmula unidad correspondientes a las superceldas de mínima energía. Las energías de mezclado para las estructuras modeladas mostradas en Fig. 4.11 son todas negativas indicando la mejora en la estabilidad de las fases mixtas. Esta tendencia se asemeja a la mostrada por los ángulos Pb-I-Pb de la Fig. 4.7a, por lo que podemos inferir que la estabilidad depende principalmente del grado de distorsión estructural de la subred inorgánica.

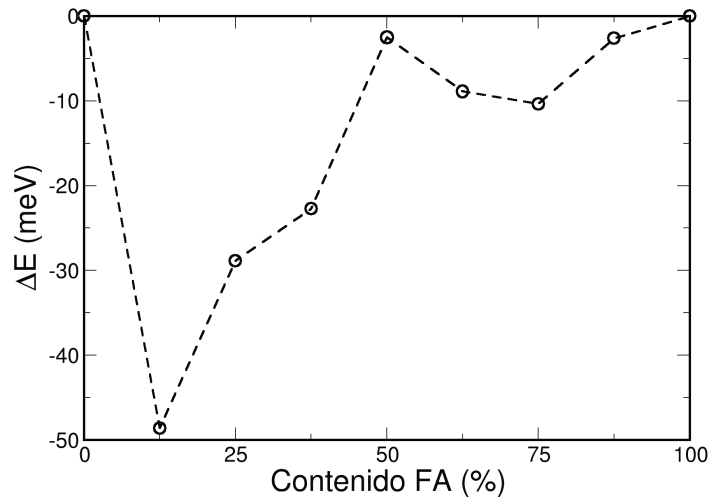
En la Fig. 4.11 también observamos que  $\Delta E$  es mucho más grande en las composiciones ricas en  $MA^+$ . Este resultado está en gran acuerdo con las observaciones experimentales basadas en estudios de PL y curvas I-V[142], muestran que una mínima incorporación de FA en MAPI (10%) mejora en gran medida la estabilidad de los dispositivos.

Como segundo criterio para analizar la estabilidad estructural, inspeccionamos el factor de tolerancia de Goldschmidt que predice la formación de las fases por comparación entre el tamaño de los cationes orgánicos con respecto a la cavidad que los contiene. El promedio pesado de relación de tamaños de los dos cationes orgánicos MA y FA se usa para estimar el tamaño de catión efectivo  $r_{eff}$  como:

$$r_{eff} = x r_{FA} + (1 - x) r_{MA}, \quad (4.2)$$

y el factor de tolerancia para las soluciones sólidas resulta:

$$\tau = \frac{r_{eff} + r_I}{\sqrt{2}(r_{Pb} + r_I)}. \quad (4.3)$$



**Figura 4.11:** Comparación entre la energía de KS de cada sistema versus la energía de mezclado  $\Delta E$

**Tabla 4.1:** Radio efectivo medio ( $r_{eff}$  de los cationes y factor de tolerancia ( $\tau$ ) en función del contenido de FA (% FA) para perovskitas  $FA_xMA_{1-x}PbI_3$

% FA	0	12.5	25	37.5	50	62.5	75	87.5	100
$r_{eff}$	2.17	2.22	2.26	2.31	2.35	2.40	2.44	2.49	2.53
$\tau$	0.91	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96	0.97	0.98	0.99

Tomando los radios iónicos  $r_{MA}=2.17 \text{ \AA}$ ,  $r_{FA}=2.53 \text{ \AA}$ ,  $r_{Pb}=1.19 \text{ \AA}$  y  $r_I=2.20 \text{ \AA}$  [148], el factor de tolerancia para MAPbI<sub>3</sub> y FAPbI<sub>3</sub> resulta 0.91 y 0.99, respectivamente. Los valores de  $\tau$  para la solución sólida es un continuo entre los obtenidos para las fases puras, tal como se lista en la Tabla 4.1. Como ya se ha dicho, los factores de tolerancia de las perovskitas estables tienen un rango entre 0.8 y 1.06 [155]. Como las mezclas de cationes se encuentran dentro de este rango, la existencia y la estabilidad de la fase perovskita en la solución sólida se encuentra bien justificada.

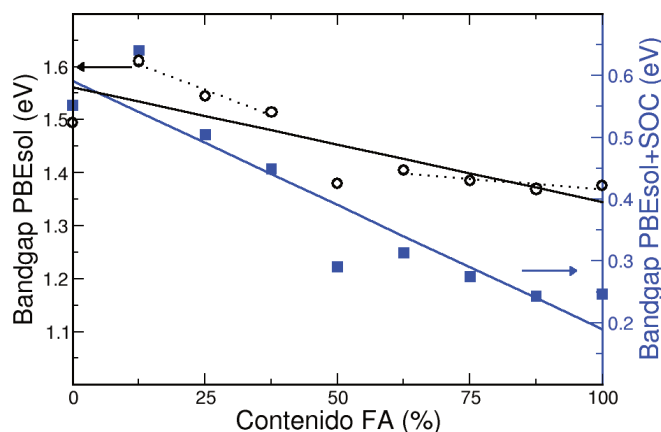
## 4.6. Propiedades electrónicas

A continuación analizaremos las propiedades electrónicas de las soluciones sólidas. Las estructuras de banda desplegadas (*unfolded*) de las mezclas usando el funcional PBEsol con y sin acoplamiento spin-órbita, muestran bandgaps directos en el punto R (1/2, 1/2, 1/2) de la zona de Brillouin cúbica. El bandgap decrece linealmente con el incremento de la concentración de FA, como puede verse en la Fig. 4.12 (con círculos) y se lista en la Tabla 4.2. Están subestimados alrededor de 0.20 eV con respecto a las mediciones de los bordes de absorción experimentales obtenidos a temperatura ambiente de 1.52-1.60 eV en MAPbI<sub>3</sub> y 1.45-1.52 eV en FAPbI<sub>3</sub> [85, 156, 157]. Al incluir el efecto espín-órbita, los bandgaps calculados presentan la misma tendencia decreciente (graficados con cuadrados en la Fig. 4.12), aunque están subestimados alrededor de 1 eV con respecto a los valores experimentales. Además, en MAPbI<sub>3</sub> puro aparece una marcada separación entre las bandas de espín up y down conocida como Efecto Rashba, que se diluye al incorporar FA y desaparece completamente en FAPbI<sub>3</sub> puro, como se muestra en la Fig. 4.13. En ella, se indica con  $E_{RV}$  y  $E_{RC}$  la separación en

**Tabla 4.2:** Parámetros de red pseudocúbicos y bandgaps calculados para  $FA_x MA_{1-x} PbI_3$  usando el funcional PBEsol y además incluyendo SOC. Se incluye información experimental para comparación.

FA $x$ (%)	Parámetro de red (Å)		Band gap (eV)		
	PBEsol	Expt.	PBEsol	PBEsol+SOC	Expt.
0	6.279	6.276 [158], 6.303 [159]	1.494	0.552	1.52 [156], 1.55 [157], 1.60 [160]
12.5	6.289	6.303 [151]	1.611	0.641	
25	6.299		1.528	0.505	
37.5	6.308		1.514	0.449	
50	6.317	6.327 [159]	1.380	0.291	
55					1.46 [156]
62.5	6.325		1.405	0.314	
75	6.333		1.384	0.275	
87.5	6.340	6.439 [161]	1.370	0.243	1.66 [161]
100	6.346	6.362 [159], 6.365 [162]	1.376	0.246	1.45 [156], 1.47 [163], 1.52 [164]

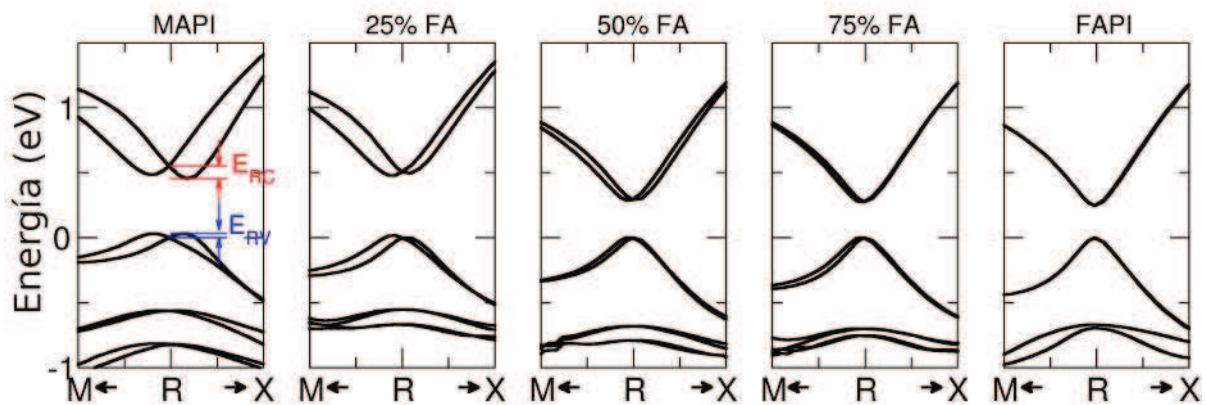
energías en el tope de la banda de valencia y en la de conducción, respectivamente. Este efecto ha sido relacionado con la alineación paralela de los cationes MA, la cual fuerza a los átomos de Pb a desplazarse en la misma dirección del centro de los octaedros, rompiendo de esta manera la simetría de inversión [55, 146].



**Figura 4.12:** Bandgaps para perovskitas con mezclas de cationes en el sitio A, calculadas utilizando el funcional PBEsol (círculos) y PBEsol+SOC (cuadrados). Las líneas llenas representan ajustes lineales y se dejaron como guía visual. Las líneas punteadas indican las distintas pendientes en los bandgaps con el funcional PBEsol para soluciones sólidas ricas en MA o FA, como se describe en el texto.

Las propiedades electrónicas de las perovskitas híbridas dependen en gran medida del entorno inorgánico Pb/I. En la Fig. 4.14 se muestra la Densidad Parcial de Estados (PDOS) proyectada sobre los orbitales Pb-6s, Pb-6p e I-5p, incluyendo SOC, para la solución sólida. Como en los compuestos puros, los bordes de banda están determinados principalmente por orbitales moleculares antienlazantes, que se originan del solapamiento de los orbitales I-5p y Pb-6s en el tope de la banda de valencia (VBM), e I-5p con Pb-6p en el fondo de la banda de conducción (CBM). En consecuencia, los cambios estructurales en la fracción inorgánica modifican el solapamiento entre los orbitales Pb-I y, por ende, el bandgap: un incremento en el solapamiento de los orbitales Pb-I desestabilizará tanto la banda de valencia como la de conducción, subiendo sus energías. Como VBM tiene un

carácter antibonding mayor, en general aumentará más que CBM, lo que reducirá el valor neto del bandgap [165, 166]. El solapamiento entre los orbitales de Pb-I es afectado tanto por la distancia Pb-I-Pb como por el ángulo que forman. Por un lado, mientras más cerca se encuentren, mayor será la desestabilización de las bandas y en consecuencia, menor será el bandgap; por el otro, la rotación de los octaedros reduce el solapamiento entre Pb-I, estabilizando las bandas e induciendo un aumento del bandgap [165]. Estas dos características son sensibles a la orientación de los cationes, como se señaló previamente en las dos estructuras de FAPI, y varían con la concentración de MA/FA como se ha mostrado en la Fig. 4.7. Como se indica que el bandgap aumenta con la incorporación de MA, se puede deducir que el efecto de rotación de octaedros excede al del tamaño de la celda. Este efecto es más marcado en los bandgaps cuando no se tiene en cuenta el efecto espín-órbita, habiendo tendencias diferentes entre los componentes ricos en MA, versus los compuestos ricos en FA (sin incluir la mezcla 50%), como se señala con líneas de puntos. Por otro lado, volviendo al Efecto Rashba observado en las estructuras de bandas, desde nuestros cálculos estáticos de DFT podemos analizar dos contribuciones: el entorno inorgánico formado por átomos pesados como Pb e I, y las moléculas asimétricas que aseguran la ruptura de simetría de inversión, sin tener en cuenta el movimiento térmico. Como ya se ha mencionado, la banda de conducción tiene una gran contribución de átomos de Pb, mientras que la banda de valencia está dominada por aniones I, más ligeros, por lo que se espera que CBM presente un efecto Rashba más marcado que VBM, lo que se evidencia en la Fig. 4.13 como  $E_{RC} > E_{RV}$ .

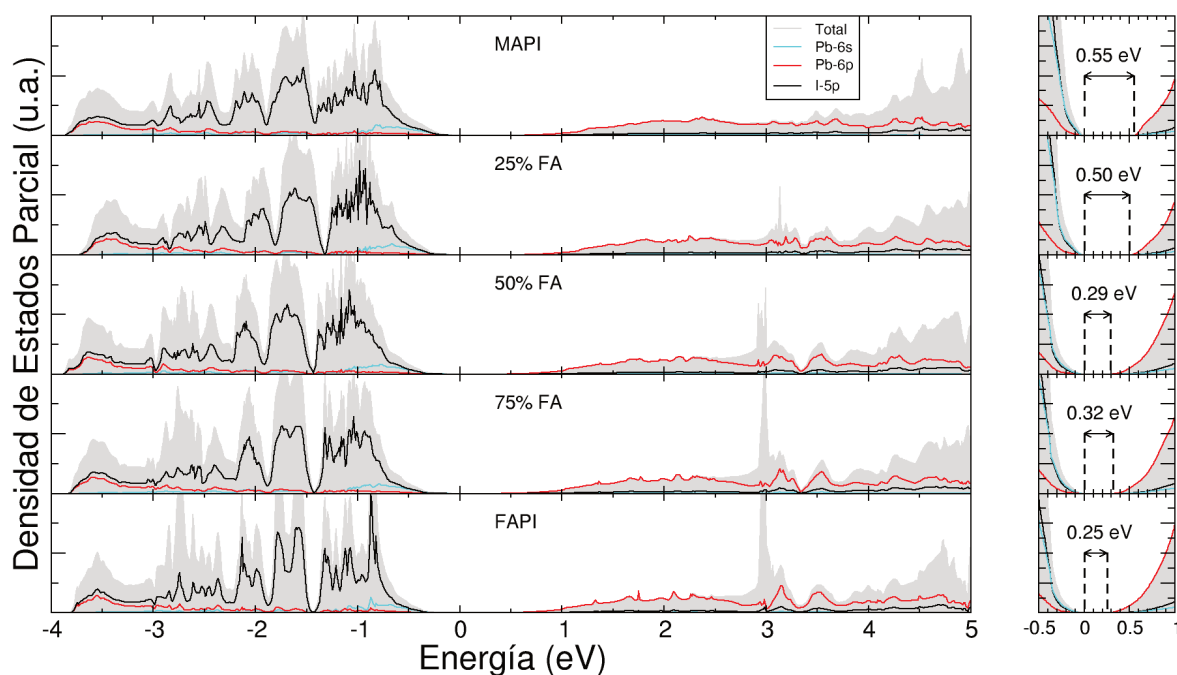


**Figura 4.13:** Efecto Rashba en VBM y CBM en MAPI, 0.25%, 0.5%, 0.75% FA y FAPI.  $E_{RV}$  es la diferencia de energía por el Efecto Rashba en VBM y  $E_{RC}$  en CBM.

Con respecto a las moléculas orgánicas, tanto la mezcla de los cationes del sitio A y el desorden orientacional son suficientes para romper la simetría de inversión, dando como resultado las deformaciones estructurales en la subred inorgánica de las que ya hemos hablado. El marcado efecto Rashba encontrado en MAPI que se diluye con el aumento de la fracción de FA sugiere que en nuestras estructuras mixtas el arreglo de los cationes MA juegan un rol importante en el efecto Rashba, aún más que la mezcla de cationes. Un estudio previo en la mezcla de cationes FA/Cs [167] indica que las distorsiones estructurales causadas por la diferencia de tamaño entre FA (2.53 Å) y Cs (1.67 Å) es la causa principal de la separación de bandas observadas en  $FA_xCs_{1-x}PbI_3$  con  $x \leq 0.25$ . En las mezclas investigadas aquí, la pequeña diferencia entre el radio catiónico entre MA y FA, incluso llevando a deformaciones estructurales inorgánicas, no es suficiente para separar las bandas por sí solo.

Para investigar aún más el efecto de los cationes en la estructura electrónica y en los bordes de banda, específicamente en la banda de valencia, separamos los orbitales I-5p en tres contribuciones:

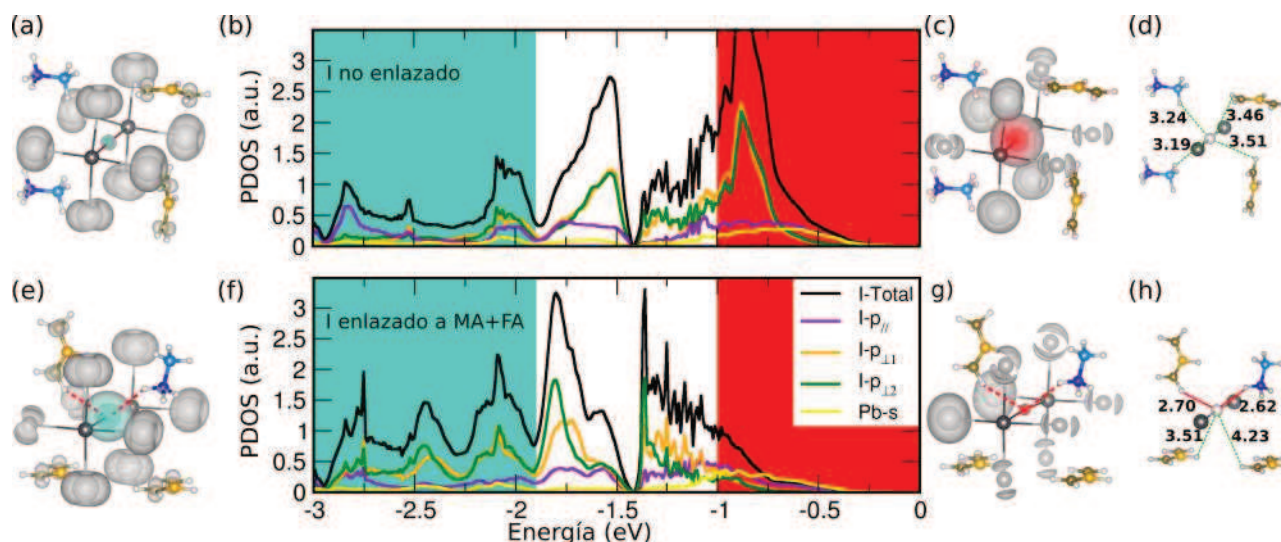




**Figura 4.14:** Densidad de estados electrónica calculada en aproximación PBEsol+SOC para sistemas  $FA_x MA_{1-x} PbI_3$ , con la Energía de Fermi ubicada en 0. DOS total y proyectadas en (las dos últimas multiplicadas por 3 para mejor visualización). systems with the Fermi level sets to zero. Total and projected DOS on I-5p, Pb-6s and Pb-6p. A la derecha se muestra un zoom alrededor del nivel de Fermi para señalar los bandgaps.

una proyección a lo largo del eje Pb-I-Pb, al cual denominamos  $I-5p_{\parallel}$  y dos perpendiculares,  $I-5p_{\perp}$ . Para presentar los resultados, elegimos como modelo a la solución sólida  $FA_{0.625}Cs_{0.375}PbI_3$  por dos razones: las rotaciones de los octaedros son relativamente pequeñas ( $\approx 175^\circ$ ), por lo que las proyecciones  $I-5p_{\parallel}$  e  $I-5p_{\perp}$  se encuentran prácticamente alineadas con los ejes cartesianos; y por la presencia de aniones I enlazados de varias maneras distintas: con uno o dos cationes, iguales o distintos, y también sin enlazar. Los últimos dos casos se muestran con más detalle en la Fig. 4.15. En ambos casos, el  $I-5p_{\parallel}$  se solapa con Pb-6s en la región más próxima al borde de la banda de valencia, y con el Pb-6p (que no se ve en la figura) alrededor de -3 eV, demostrando la naturaleza covalente del enlace Pb-I, de acuerdo con reportes previos que analizan la contribución global de los I-5p [168]. Con respecto a los orbitales  $I-5p_{\perp}$ , conocidos como "no enlazantes" porque no participan activamente en el enlace Pb-I, encontramos que son muy sensibles a la interacción con cationes orgánicos por ser accesibles espacialmente a los grupos H-N. Cuando un anión de I se encuentra sin enlazar (figura superior), el pico en la proyección  $I-5p_{\perp}$  de la PDOS se encuentra entre -1 eV y el tope de la banda de valencia, y su densidad de electrónica es igual a una esfera achatada a lo largo del eje Pb-I. Por otro lado, los I enlazados muestran una redistribución de energías de sus orbitales no enlazantes, teniendo picos en la región de -3 a -2 eV a expensas de no presentar picos en la región próxima al VBM, como se puede observar en la proyección  $I-5p_{\perp}$  de un anión I enlazado simultáneamente a MA y FA. Al graficar la densidad electrónica entre -3 a -2 eV puede verse una nube esférica sobre el I con sus  $5p_{\perp}$ , mientras que la densidad electrónica del I no enlazado en esta región de energía es despreciable. Por completitud, incluimos los aniones enlazados a uno o dos cationes de la misma especie en la Fig. 4.16.

Todas estas imágenes revelan cómo la saturación con enlaces de H de los orbitales 5p perpendiculares al eje Pb-I-Pb estabiliza los estados no enlazantes, desplazándolos a menores energías. Las diferencias mínimas que existen entre los aniones de I enlazados a MA o FA no nos permiten sacar mayores

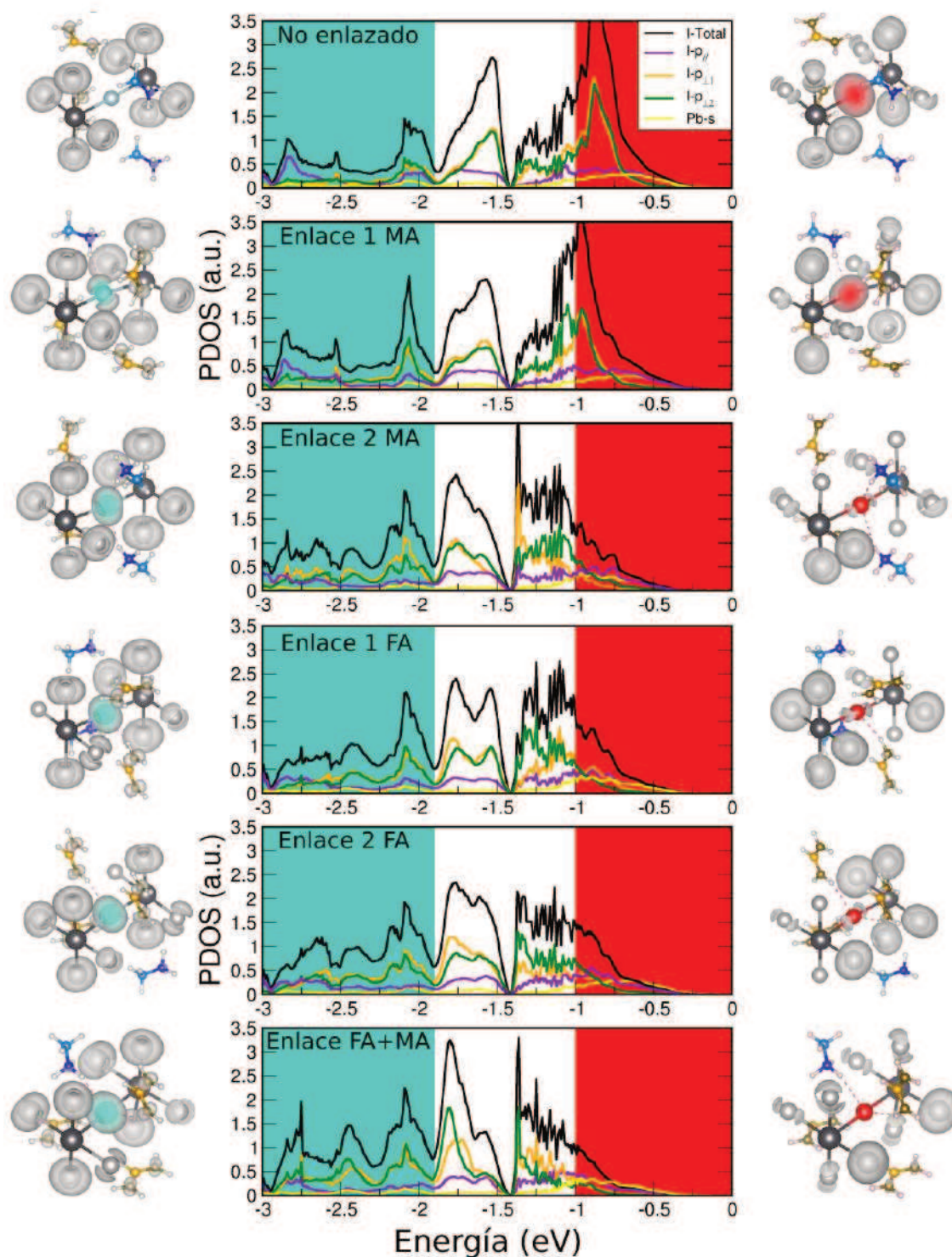


**Figura 4.15:** Densidad de estados calculada en aproximación PBEsol+SOC para dos aniones  $I$  seleccionados en la solución sólida  $MA_{0.375}FA_{0.625}PbI_3$  con el nivel de Fermi ubicado en 0. Densidad de estados proyectadas en  $I-5p$  las cuáles abarcan las direcciones paralelas ( $I-5p_{\parallel}$ ) y perpendiculares ( $I-5p_{\perp}$ ) al eje  $Pb-I-Pb$ . (b) Para un  $I$  sin enlazar y para un  $I$  enlazado a dos cationes: un  $MA$  y un  $FA$  (f). Las densidades de carga electrónica correspondientes ( $-1,0$ ) eV (c,g), dónde solo se colorea la carga electrónica alrededor de los aniones  $I$ . (d,h) Estructuras esquemáticas de los aniones seleccionados, con las distancias a sus  $H$  más cercanos, indicados en Angström ( $\text{\AA}$ ), y el marcador del enlace  $H\cdots I$  marcado en rojo.

conclusiones sobre la fuerza del enlace de uno y otro. Sin embargo, esta tendencia se cumple para todo el rango de composiciones, como así también en los componentes puros.

La interacción orgánica-inorgánica a través de la formación de enlaces de H ya ha sido observada en trabajos previos. Por ejemplo, Mosconi *et al.* [169] mostraron que la dinámica de los cationes  $MA$  en  $MAPI$  influencia directamente el tope de la banda de valencia. Tiempo después, Kato y colaboradores [19] notaron que, mientras más cerca se encuentren los átomos de  $I$  y  $N$ , menor es la densidad electrónica en la región de la banda de valencia, nombrando este efecto como "de antiacoplamiento" (anti-coupling effect). De cualquier manera, ninguno de estos autores descompuso los orbitales  $I-5p$  en sus componentes paralelas y perpendiculares a los ejes, y sólo realizaron sus estudios en la región cercana al VBM (entre  $-0.6$  y  $-0.4$  eV), donde  $I-5p_{\parallel}$  prevalece por sobre  $I-5p_{\perp}$ , y donde ambas fracciones decrecen cuando el anión interactúa con cationes orgánicos. Por ende, ellos concluyen que el efecto de anti-acoplamiento surge de la reducción de los orbitales  $I-5p$  pero sin ir más allá y revelar el rol fundamental que cumplen los  $I-5p_{\perp}$  analizados aquí.

Para finalizar, proponemos que la reducción de energía de los estados  $I-5p_{\perp}$  de los haluros enlazados a cationes orgánicos puede ser considerada como un mecanismo que explica el rol de estabilización de los puentes H en las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas.

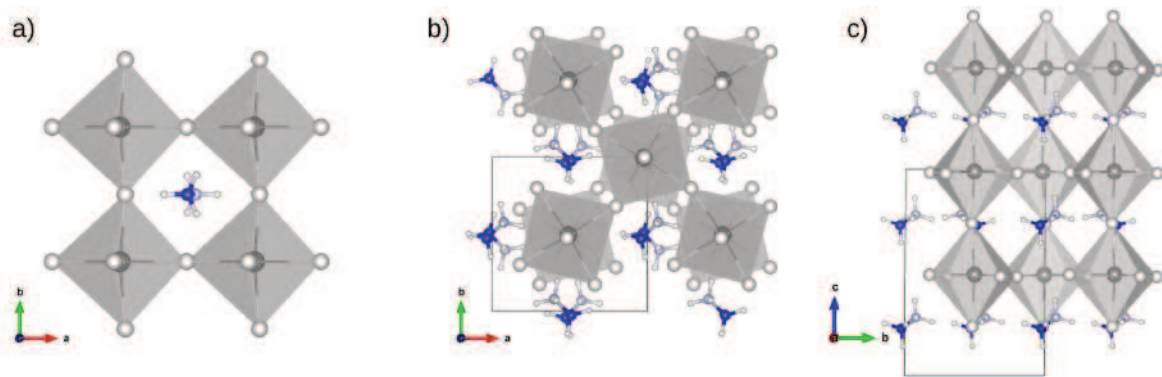


**Figura 4.16:** Densidad de Estados Parcial para  $FA_{0.625}MA_{0.375}PbI_3$ . De arriba hacia abajo: No enlazado, enlace simple y doble con MA, enlace simple y doble con FA, y enlace simultáneo con MA y FA. Nótese como la densidad electrónica y la contribución a la Densidad de Estados en las distintas regiones de energía varía con el aumento de los enlaces H-I.

## 4.7. Propiedades ópticas

### 4.7.1. Propiedades ópticas de una supercelda tetragonal de MAPI

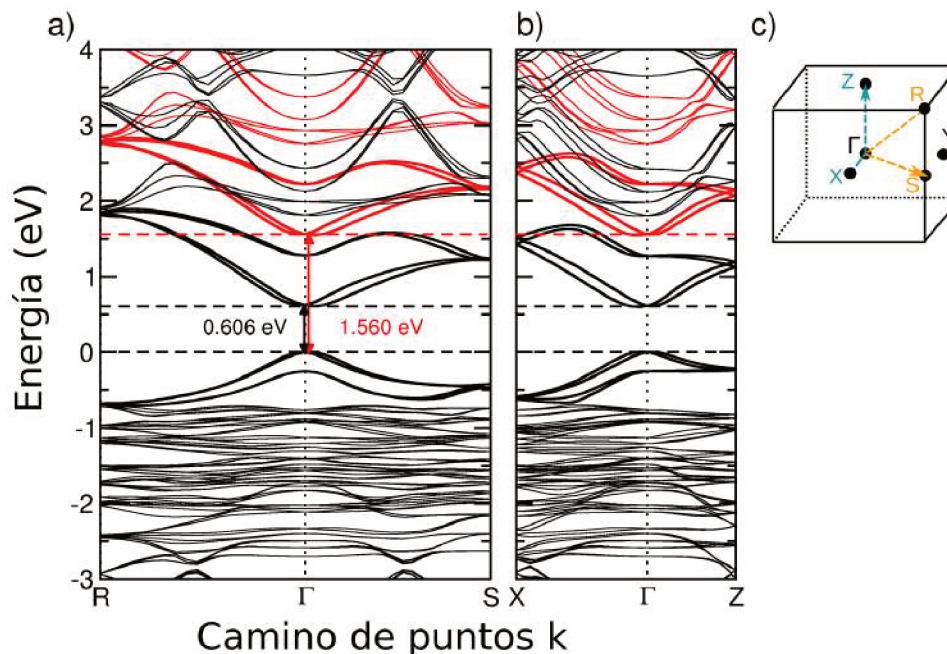
En esta sección nos enfocaremos en el cálculo de las propiedades ópticas de las mezclas de perovskitas ya presentadas. En primer lugar, nos encargaremos de analizar el espectro de MAPI. Para ello, utilizaremos como punto de partida dos estructuras: una celda unidad cúbica con 12 átomos y una supercelda de 48 átomos conteniendo  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  celdas unidad en la fase tetragonal, la cual existe a temperaturas entre 165 K y 330 K. La celda cúbica de MAPI mostrada en la Fig. 4.17a corresponde a una estructura relajada, cuyo catión  $MA^+$  apunta en la dirección  $\langle 001 \rangle$  que es una de las orientaciones energéticamente más favorables, y con parámetro de red optimizado  $a = 6.278 \text{ \AA}$ , el cual está en completo acuerdo con cálculos teóricos previos y mediciones experimentales. [99, 170]. La supercelda tetragonal se diseñó con los cationes MA en el plano  $ab$ , perpendiculares entre sí a lo largo de las direcciones  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 010 \rangle$ , y además perpendiculares entre planos (001), mostrando un patrón de rotación octaédrico  $a^0a^0c^-$  (en notación de Glazer) como se grafica en la Fig. 4.17. Durante la relajación estructural que mantiene la forma tetragonal de la celda unidad, los octaedros  $PbI_6$  se desplazan y rotan en respuesta a la orientación de los cationes MA, como ya se ha discutido en la Sección 4.3. La estructura final tiene parámetros de red  $a = b = 8.67 \text{ \AA}$  y  $c = 12.79 \text{ \AA}$  y una distorsión tetragonal de 1.02, que reproduce muy bien las mediciones experimentales y los resultados teóricos previos [99, 170, 171].



**Figura 4.17:** Estructuras empleadas en los cálculos de espectros teóricos a través de Primeros Principios. (a) Fase cúbica, (b) y (c) fase tetragonal, vista superior y lateral, respectivamente.

La estimación de las propiedades ópticas de las estructuras pueden realizarse en distintas aproximaciones: a través de DFT en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), con o sin inclusión del acoplamiento espín-órbita. Sin embargo, para hacer esto es necesario tomar ciertas consideraciones: se debe corregir el valor de energía del bandgap y además tener en cuenta las interacciones entre electrones y huecos. Como ya se ha dicho en la Sección 2.5, el procedimiento actual para calcular los espectros consiste en resolver la ecuación de Bethe-Salpeter (BSE) [122, 172] que incorpora explícitamente la interacción electrón-hueco y usa autovalores de energía de quasi-partículas obtenidos en un cálculo previo de GW, método llamado GW+BSE. Los cálculos de GW son computacionalmente muy caros, y la situación empeora al aumentar el número de puntos  $k$  considerados, haciéndolos muy difíciles de realizar, incluso usando una celda unidad. Entonces, para calcular la respuesta óptica, utilizamos como alternativa la aproximación de Model BSE [155, 173–175] presentado en la Sección 2.5 y desarrollado en más detalle en la Sección I.4.1 del Apéndice, y que se sustenta en dos aproximaciones: a) la interacción coulombiana apantallada ( $W$ ), lo más complejo de calcular del GW [172], se reemplaza por una función dieléctrica local parametrizada con dos

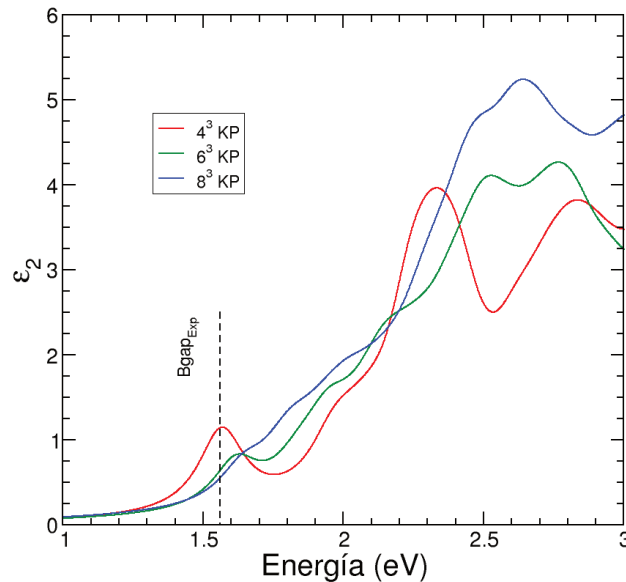
variables; b) los autovalores de energía de cuasi-partícula de GW se reemplazan por autovalores de energía de DFT+SOC, los cuales se deben desplazar para corregir el bandgap (ver Fig. 4.18). Este modelo reduce drásticamente el uso de recursos computacionales, permitiéndonos aproximarnos a la convergencia en puntos  $k$  y conseguir buena calidad en los espectros, incluso en superceldas [175].



**Figura 4.18:** Estructura de bandas de  $\text{MAPbI}_3$  tetragonal, obtenidas en aproximación  $\text{PBEsol}+\text{SOC}$ , con un valor de bandgap de 0.61 eV (negro) y con las bandas de conducción desplazadas para coincidir con el bandgap experimental de 1.56 eV (rojo) a lo largo de dos caminos de puntos  $k$ : (a)  $R\Gamma S$  y (b)  $X\Gamma Z$ . (c) Zona de Brillouin de la supercelda tetragonal.

Como se indica en la Sección 1.4.1, para aplicar el método de Model BSE es necesario conocer dos variables de la función dieléctrica parametrizada: 1) la constante dieléctrica iónica ( $\epsilon_\infty$ ) y 2) el parámetro de apantallamiento ( $\lambda_s$ ). Para obtenerlas, se realizó en primera instancia un cálculo de  $\text{GW}+\text{SOC}$  sobre la celda unitaria de MAPI. Una vez extraídos  $\epsilon_\infty$  y  $\lambda$ , los empleamos para obtener la parte imaginaria de la función dieléctrica dependiente de la frecuencia  $\epsilon^{(2)}$  en aproximación Model BSE sobre la supercelda tetragonal, asumiendo que las variables no cambian entre las dos estructuras empleadas. A través de las transformaciones de Kramers-Kronig se calculó luego la parte real  $\epsilon^{(1)}$ . A continuación, ambas componentes se utilizaron para obtener las funciones ópticas  $n$  y  $\kappa$  a través del software VASPKIT [125].

Para demostrar el proceso de convergencia con respecto a la grilla de puntos  $k$ , en la Fig. 4.19 se muestran tres espectros de  $\epsilon_2$  para la supercelda tetragonal de MAPI obtenidos con grillas más densas, de  $4 \times 4 \times 4$ ,  $6 \times 6 \times 6$  y  $8 \times 8 \times 8$ . La mejora en los espectros se manifiesta a través de dos características: la posición en energía de los picos y la forma del espectro. Cuando se emplean grillas de puntos  $k$  poco densas, tanto en las aproximaciones  $\text{GW} + \text{SOC} + \text{BSE}$  como Model BSE, los bordes de absorción en los espectros están corridos hacia el rojo por la sobreestimación de la energía de enlace excitónica [174]. Al aumentar la densidad de puntos, ocurre un ligero desplazamiento del borde de absorción hacia energías mayores y un suavizado de las oscilaciones.



**Figura 4.19:** Convergencia de la parte imaginaria del índice de refracción complejo  $\epsilon_2$  en función de la grilla de puntos  $k$ . Para grillas poco densas, el espectro muestra grandes picos y oscilaciones. Para grillas con mayor número de puntos  $k$ ,  $\epsilon_2$  se vuelve mucho más suave, y el borde de absorción se desplaza ligeramente hacia el azul.

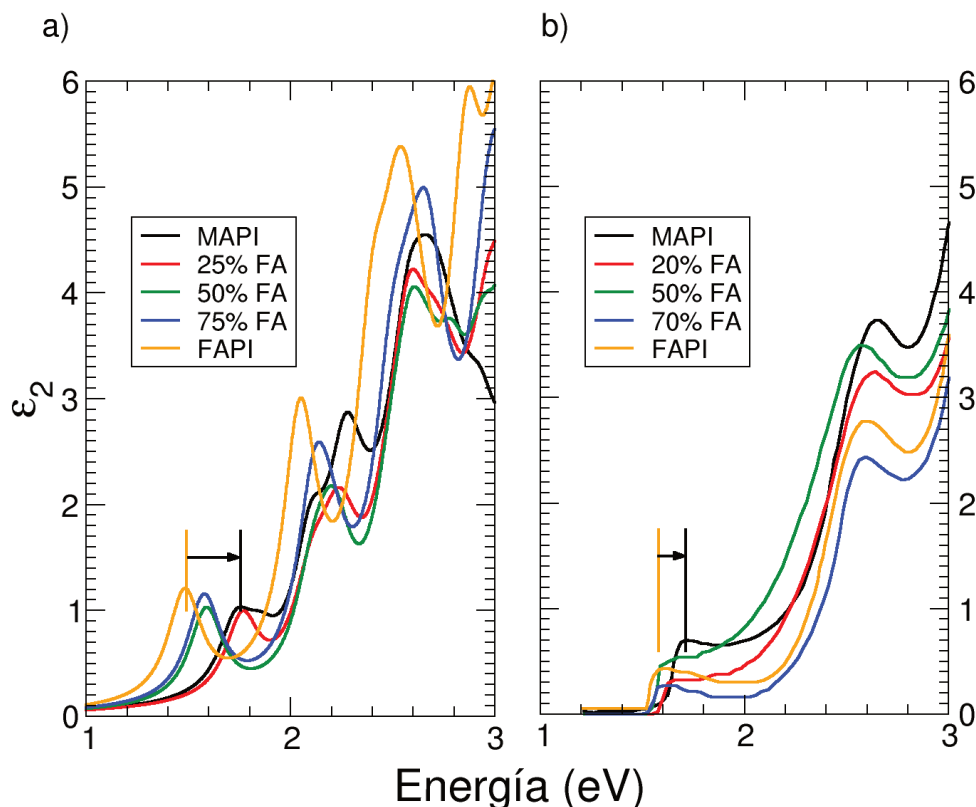
#### 4.7.2. Propiedades ópticas de perovskitas híbridas con mezclas de cationes orgánicos $MA_{1-x}FA_xPbI_3$

Para finalizar, abordaremos el cálculo de las propiedades ópticas para las mezclas de cationes orgánicos. En la Fig. 4.20 se muestran espectros de la parte imaginaria de la función dieléctrica obtenidos en aproximación Model BSE para las fases puras y las composiciones intermedias (25%, 50%, 75% FA), comparados con los  $\epsilon_2$  para composiciones similares medidas experimentalmente por Alonso y colaboradores [176]. Al contrastar ambos conjuntos de espectros es posible distinguir claramente las diferencias: el número de picos mostrados en la misma región de energía (1-3 eV) y la separación en energías de los bordes de absorción en función de la composición son mayores en los espectros teóricos que en los experimentales.

Como ya se ha mostrado en la supercelda tetragonal de MAPbI<sub>3</sub>, al aumentar la densidad de la grilla de puntos  $k$  los espectros teóricos tienden a suavizarse, esto es, las oscilaciones son menos prominentes [175]. Sin embargo, el costo computacional crece con el tamaño del sistema, restringiendo el empleo de grillas de puntos  $k$  más densas. En particular, para los espectros de las perovskitas con mezcla de cationes se han empleado grillas de  $4 \times 4 \times 4$  puntos  $k$ .

Los parámetros para el cálculo ( $\epsilon_\infty$  y  $\lambda$ ) en el Model BSE en estas estructuras mixtas se han obtenido a partir de la interpolación de los valores reportados por Bokdam y colaboradores [174] para MAPbI<sub>3</sub> y FAPbI<sub>3</sub> ( $6.83 < \epsilon_\infty < 7.10$ ,  $\lambda = 1.05$ ). Para corregir el bandgap, se han desplazado todos los espectros por igual en 1.1 eV, valor necesario para hacer coincidir el borde de absorción de FAPbI<sub>3</sub> con el valor experimental.

A pesar de las diferencias que estos espectros teóricos preliminares exhiben con respecto a las mediciones experimentales, aún así capturan la tendencia a desplazarse hacia el rojo con el incremento en la composición de FA, y en el rango analizado en promedio reproducen un espectro similar.



**Figura 4.20:** (a) Parte imaginaria de la función dieléctrica compleja ( $\epsilon_2$ ) para MAPI, FAPI y 3 composiciones intermedias (25%, 50%, 75% de FA) obtenidas en superceldas de  $2 \times 2 \times 2$  celdas unidad usando la aproximación Model BSE, con grillas de puntos  $k$  de  $4 \times 4 \times 4$ . Todos los espectros se han desplazado el mismo valor en energía para hacer coincidir el máximo del primer pico de FAPI con el experimental. (b)  $\epsilon_2$  medidos experimentalmente, extraídos de Ref. [176]

## 4.8. Conclusiones del capítulo

A través de cálculos de Primeros Principios pudimos analizar las propiedades locales y estáticas de las perovskitas con composición  $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  cuando cambia la concentración de los cationes. Asumiendo una celda pseudo-cúbica para todas las composiciones y modelando sólo algunas estructuras cuya orientación de cationes orgánicos se obtuvo a partir de un análisis del entorno energético, hemos observado que la variación lineal del volumen y del bandgap de la solución sólida está de acuerdo con las mediciones experimentales. Asimismo, hemos comprobado que la mezcla de cationes orgánicos lleva a una reducción de la energía con respecto a las fases puras. La mezcla de cationes en el sitio A causa cambios locales en el octaedro inorgánico  $\text{PbI}_6$ , con variaciones en la rotación dependiendo del catión en menor concentración. En los compuestos ricos en MA, el efecto de reemplazar  $\text{MA}^+$  por un catión más grande como  $\text{FA}^+$  causa una expansión de la celda por el espacio requerido para contener a un catión mayor; mientras que en los compuestos ricos en FA, las rotaciones octaédricas compensan el espacio liberado al reemplazar un catión grande por uno más pequeño. También hemos logrado confirmar el rol fundamental de los puentes de H en la estabilidad de las perovskitas mixtas, como así en los compuestos puros. De acuerdo con el mayor carácter donador de los cationes de  $\text{MA}^+$ , los enlaces MA-I son más fuertes que los de FA-I en todos los compuestos, a pesar de la expansión de la supercelda con la incorporación de FA. En este sentido, la contribución principal en este capítulo es revelar cómo los enlaces de H estabilizan los orbitales I-5p no enlazantes, espacial-

#### 4. Análisis de perovskitas mixtas $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ por cálculos de Primeros Principios

mente perpendiculares al eje Pb-I-Pb, reduciendo su energía cuando el enlace ocurre. Por último, hemos sido capaces de obtener la respuesta óptica en aproximación Model-BSE para MAPI y para el resto de las configuraciones analizadas. Estos resultados teóricos ofrecen una nueva visión sobre el rol de la mezcla de cationes orgánicos en los sitios A de las perovskitas de Pb e I. La mayor parte de estos resultados fueron publicados en un artículo en la revista Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP) en el año 2021 [177].

PCCP



PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2021, 23, 7376

### Mixed formamidinium–methylammonium lead iodide perovskite from first-principles: hydrogen-bonding impact on the electronic properties†

Maximiliano Senno <sup>a</sup> and Silvia Tinte <sup>\*ab</sup>



# 5. Descripción atomística de la superficie de la capa absorbente de una celda solar de perovskita MAPI

## 5.1. Objetivos

En este capítulo se abordarán las siguientes cuestiones:

- Analizar los fenómenos estructurales que ocurren tanto en la fracción orgánica como en la inorgánica en MAPI en una película delgada.
- Conocer la profundidad de los efectos superficiales.

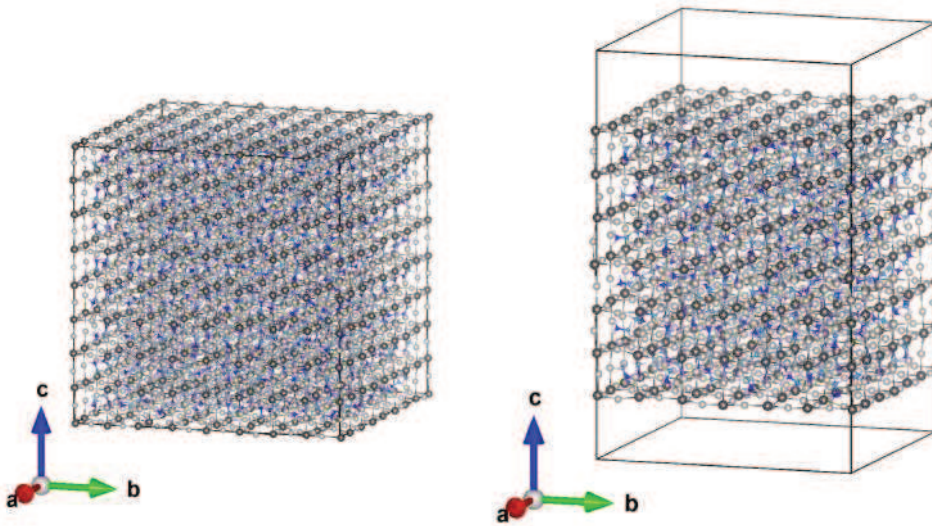
## 5.2. Metodología

Para estudiar los fenómenos planteados en los objetivos, hemos propuesto el siguiente curso de acción. Para MAPI en volumen y en películas delgadas, análisis de la evolución en temperatura de los siguientes parámetros:

- Fracción inorgánica: parámetros de red, transiciones de fases y distribución de los ángulos Pb-I-Pb
- Fracción orgánicas: orientación de los cationes MA<sup>+</sup>

Como ya se ha explicado en la Sec. 2.2, durante las simulaciones de dinámica molecular empleamos el potencial clásico MYP0 para describir las interacciones atomísticas en la perovskita MAPI, que fue derivado por Mattoni y colaboradores [94] a partir de cálculos de Primeros Principios. Este campo de fuerza ha sido capaz de reproducir varias propiedades de MAPI, tal como la transición de fase ortorrómbica a tetragonal [94], la difusión de defectos en bulk [94, 178] y degradación por humedad [60]. El éxito de este modelo se debe principalmente a que es capaz de describir la fuerte interacción iónica entre la componente orgánica MA y la estructura inorgánica Pbl<sub>6</sub>. Sin embargo, este campo de fuerza no tiene en cuenta la redistribución de carga (como lo hace, por ejemplo, un modelo de capa-carozo) ni los enlaces covalentes, cuyo efecto se discutirá más adelante.

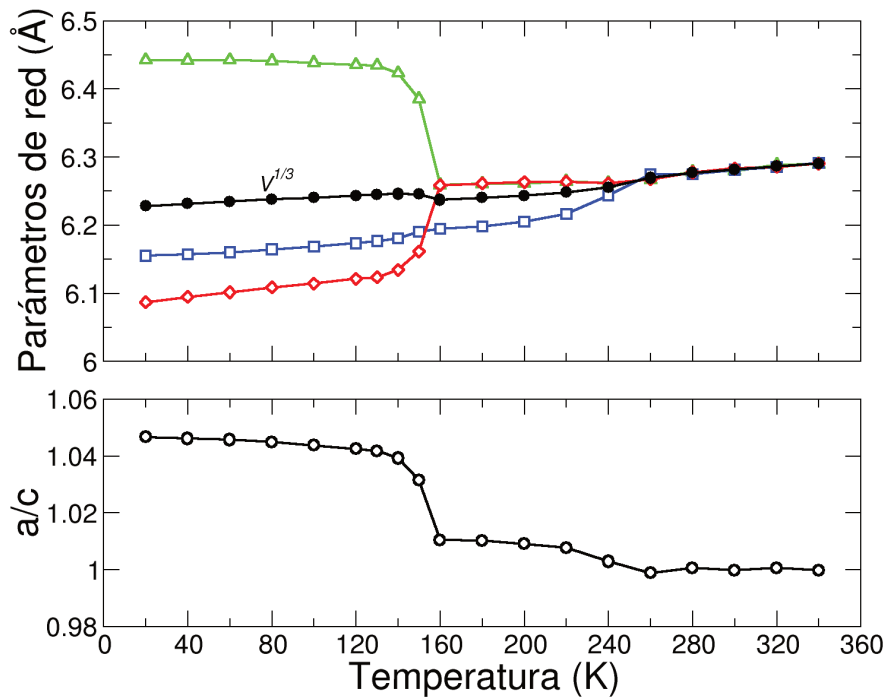
Las simulaciones se han llevado a cabo con el programa DLPOLY 4 [179], empleando un termostato y un barostato de Nosé-Hoover con tiempos de relajación de  $\tau_t = 0.001$  ps y  $\tau_b = 0.1$  ps, respectivamente, y un paso de tiempo de 0.5 fs. La estructura en volumen (ver Fig. 5.1) se simula utilizando



**Figura 5.1:** Estructuras empleadas en el cálculo de dinámica molecular: supercelda de volumen de  $8 \times 8 \times 8$  celdas unidad (izq.) y película delgada de  $6 \times 6 \times 6.5$  (der.). El vacío en la película es de  $20 \text{ \AA}$  de espesor.

una supercelda de  $8 \times 8 \times 8$  celdas unidad con un total de 6144 átomos, bajo condiciones periódicas de contorno y en un ensamble  $N\sigma T$  a temperatura y tensión constantes con  $\sigma=0$ . La temperatura se aumenta desde 0 a 360 K en pasos de 20 K. Para cada valor de temperatura, se realizan 5 ps (10000 pasos) de termalización y luego las propiedades se promedian durante 100 ps (200000 pasos) de simulación.

Para estudiar la superficie (001), construimos una película delgada de  $6 \times 6$  celdas unidad en el plano  $xy$  y espesor de 6.5 (con 2700 átomos), con dos superficies terminadas en  $\text{PbI}_2$  (001) por ser una de las superficies más estables (ver Fig. 5.1). Como mantenemos la condición de periodicidad en todas las direcciones, en la dirección de crecimiento  $z$  agregamos una región de vacío de  $20 \text{ \AA}$  entre el film y su imagen. Estas simulaciones se realizan en un ensamble  $NVT$  manteniendo el volumen de la supercelda de simulación y la temperatura constantes. Los parámetros de red en el plano se mantienen fijos para todas las temperaturas, formando un cuadrado con un valor de  $a = b = 6.26 \text{ \AA}$  (parámetro de red experimental de baja T) simulando crecimiento epitaxial. El espesor del film se deja libre a lo largo de  $z$ , el cual variará a expensas de la región de vacío de tal manera que la suma de ambos espesores permanezca constante. El rango de temperaturas investigado y los tiempos de simulación para la película de MAPI se escogieron similares a los usados para volumen.



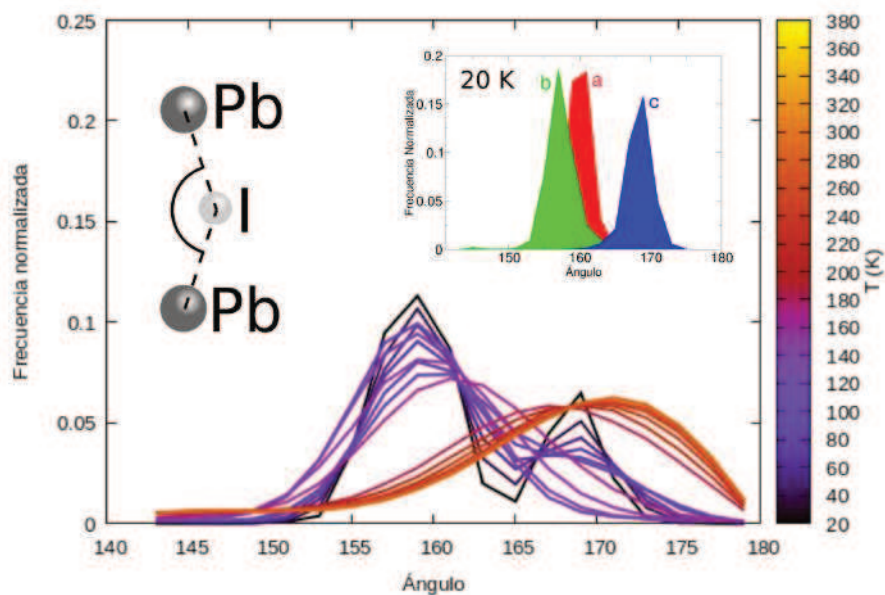
**Figura 5.2:** Panel superior: Parámetros de red en las 3 direcciones (símbolos vacíos) y parámetro pseudocúbico  $V^{1/3}$  (círculos llenos) en función de la temperatura. Panel inferior: factor de anisotropía por fórmula unidad en función de la temperatura para MAPI en volumen.

## 5.3. Propiedades en volumen

### 5.3.1. Fracción inorgánica

#### Parámetro de red

En primer lugar nos centramos en reproducir las propiedades en el volumen de MAPI. La Fig. 5.2 muestra la dependencia en temperatura de los módulos de los tres parámetros de red por fórmula unidad. A bajas temperaturas, la estructura presenta tres valores diferentes evidenciando una fase ortorrómbica  $Pnma$ . A medida que la temperatura crece, se observa una transición a una fase tetragonal a 160 K con  $a \approx b > c$ , y luego a 250 K, una transición a una fase cúbica con  $a \approx b \approx c$ . Con respecto a la anisotropía de la celda unidad (panel inferior de la Fig. 5.2), se observa que a bajas temperaturas adquiere el valor de  $\sim 1.05$  que disminuye suavemente con la T hasta presentar una caída abrupta al valor de 1.01 a 160 K en acuerdo con la transición ortorrómbica - tetragonal, luego continúa decreciendo hasta alcanzar  $a/c \sim 1$  en la fase cúbica. En particular, la temperatura de transición tetragonal - cúbica (250 K) bien definida en el panel superior de la figura, está subestimada al compararla con el valor experimental de 330 K. Para analizar el motivo, debemos notar que esta transición de fase se caracteriza por el aumento monótono de la rotación del octaedro  $PbI_6$  alrededor del eje  $z$  a medida que disminuye la temperatura, por lo que es considerada el parámetro de orden de la transición de fase [180]. Ello anticipa la necesidad de una descripción robusta de la rotación del octaedro de yodo para poder estabilizar la fase tetragonal en la simulación. Justamente, la ausencia de la descripción del carácter covalente de la interacción Pb-I en el campo de fuerza sería la razón por lo que la fase tetragonal existe en un rango más corto de temperatura.



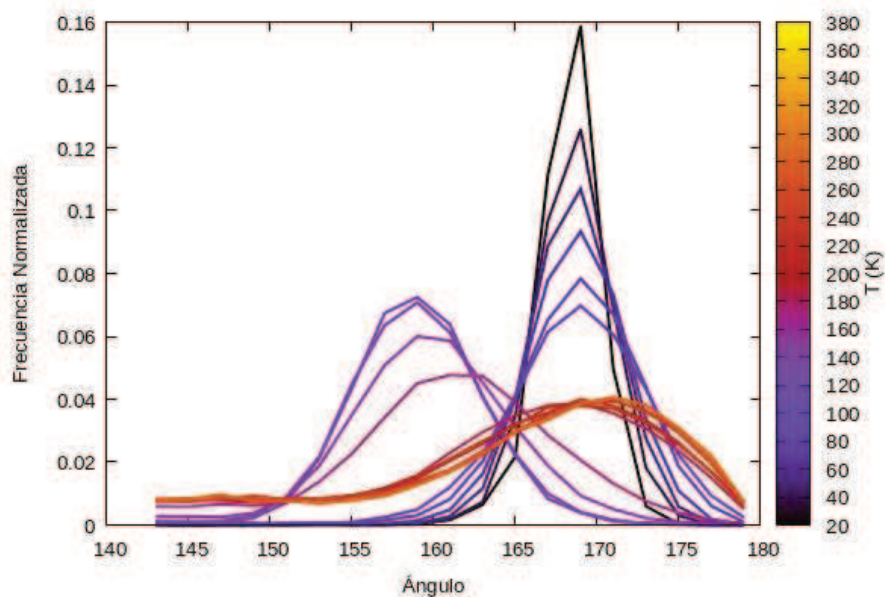
**Figura 5.3:** Histograma de ángulos Pb-I-Pb en bulk para distintas temperaturas. El área por debajo de la curva de frecuencias está normalizado. La figura insertada corresponde a 20 K y separa los histogramas de cada dirección cartesiana.

### Ángulos Pb-I-Pb

Un parámetro útil para analizar la distorsión de la subred inorgánica es el ángulo absoluto de enlace entre átomos consecutivos Pb-I-Pb, por dos motivos: uno estructural y otro electrónico. Las diferentes distorsiones y rotaciones entre octaedros vecinos estarán relacionadas con las transiciones de fase y además aportan información sobre la anisotropía de la celda complementando la brindada por los parámetros de red. Desde el punto de vista electrónico, la distancia y el ángulo entre átomos vecinos Pb-I determina el solapamiento de sus orbitales atómicos que termina definiendo el bandgap de energía del material [165, 166], como vimos en el capítulo anterior.

En una estructura cúbica perfecta sin rotaciones ni distorsiones, átomos consecutivos Pb-I-Pb forman un ángulo de  $180^\circ$ . Al considerar la temperatura, los octaedros  $\text{PbI}_6$  rotan y se deforman. A través de la medición de los ángulos Pb-I-Pb es posible contemplar e interpretar esas variaciones. El uso de celdas pseudocúbicas nos permite clasificar a los enlaces Pb-I-Pb según la dirección de su eje sea paralela a uno de los tres ejes cartesianos. En la Fig. 5.3 representamos con histogramas la frecuencia (normalizada al área del histograma) con la que los enlaces Pb-I-Pb forman un ángulo al analizar todos los enlaces de la supercelda de simulación en cada instante de tiempo y a lo largo del tiempo completo de simulación a una dada temperatura. Además superponemos los resultados para distintas temperaturas.

A bajas temperaturas se puede apreciar la presencia de dos picos, uno mayor a  $159^\circ$  y otro más pequeño a  $169^\circ$ . El primero corresponde a la acumulación de los ángulos Pb-I-Pb en un plano, en el que ubicamos las direcciones  $x$  y  $y$ , mientras que el segundo representa la distribución de ángulos en la dirección  $z$  (tal como se observa en la gráfica insertada para  $T=20$  K donde hemos desglosado los histogramas por dirección cartesiana). Estas distorsiones acuerdan con la estructura ortorrómbica  $Pnma$  pero son mayores con respecto a los valores experimentales de  $151^\circ$  a lo largo de dos direcciones y  $162^\circ$  en la tercera [26]. Al alcanzar la temperatura de transición  $O \rightarrow T$ , ambos picos colapsan en uno intermedio más amplio y suave, con máximo en  $\sim 159^\circ$ . Al aumentar la temperatura aún más, este pico se desplaza hacia ángulos mayores más cercanos a  $180^\circ$ , indicando la



**Figura 5.4:** Ángulo de enlace Pb-I-Pb sólo en la dirección  $c$  en volumen, y para distintas temperaturas.

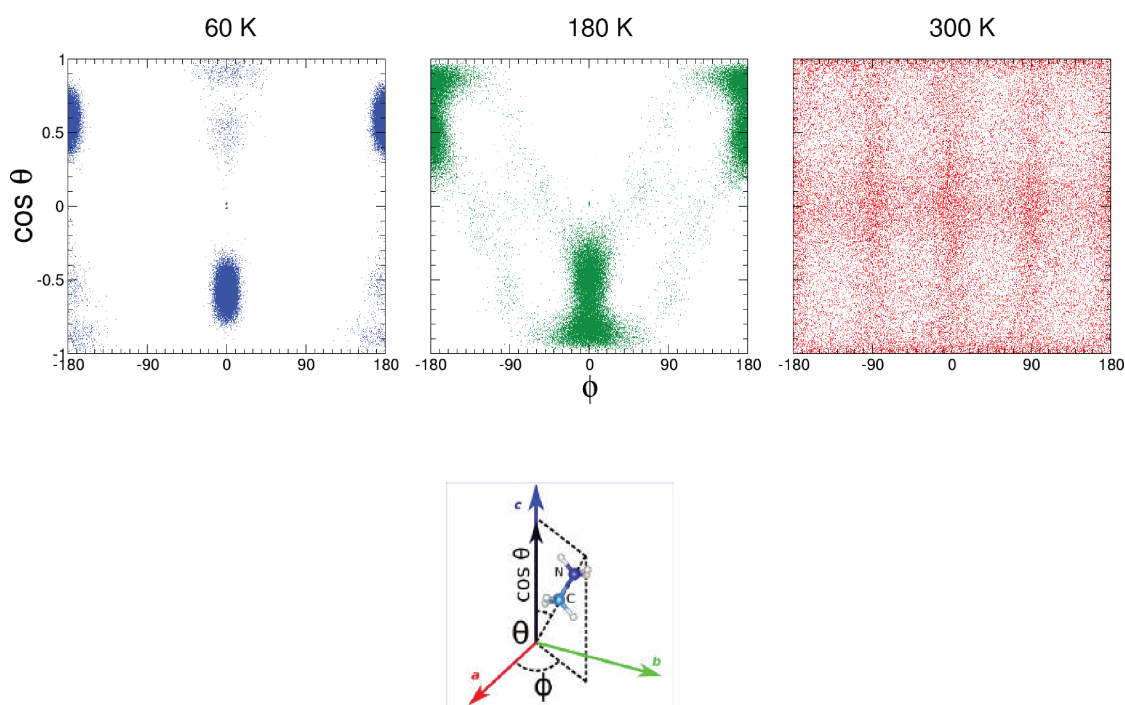
formación de la fase cúbica donde los octaedros están apenas distorsionados sólo por las fluctuaciones térmicas. Por encima de los 300 K no se observan más cambios en la distribución de ángulos.

Es interesante analizar el comportamiento del enlace Pb-I-Pb solamente a lo largo de una dirección, en particular la  $z$  (ver Fig. 5.4) para después compararlo con lo que sucederá en la película delgada. A bajas temperaturas, los tres átomos forman un ángulo en promedio de  $169^\circ$ . El aumento de la temperatura ocasiona dispersión en los valores, lo que se refleja en un achatamiento de la curva. A 160 K en la transición  $O \rightarrow T$ , el máximo de la distribución muestra un salto centrándose ahora en  $\sim 159^\circ$  que con el aumento de la  $T$  se ensancha más. Este cambio abrupto está de acuerdo con la transición de primer orden  $O \rightarrow T$ . Al inspeccionar las otras dos direcciones por separado, se encuentra ese mismo valor de ángulo, lo que difiere de los valores experimentales de  $158^\circ$  en dos direcciones y  $180^\circ$  en la dirección tetragonal. Nuestros resultados pueden entenderse notando que el campo de fuerza subestima la distorsión tetragonal como hemos notado en los valores muy próximos de los tres parámetros de red en la Fig. 5.2. En la transición  $T \rightarrow C$  la curva presenta amplia dispersión con su máximo en  $\sim 172^\circ$  más próximo al ángulo ideal de  $180^\circ$ .

### 5.3.2. Fracción orgánica

#### Orientación de los cationes $MA^+$

A continuación exploramos la dinámica de los cationes orgánicos, que cumplen un rol crítico en la estabilización del cristal. Para eso, hemos analizado la orientación del eje C-N de todas las moléculas MA a lo largo de todo el tiempo de simulación para cada temperatura. La orientación molecular instantánea en coordenadas esféricas con respecto a los ejes cristalográficos (el ángulo  $\phi$  yace sobre el plano  $ab$  y  $\theta$  es el ángulo polar con respecto al eje  $c$ ) puede representarse como un punto en el plano esférico  $(\phi, \cos \theta)$ . En la literatura [94, 95, 105] ya se han reportado mapas similares a los que se grafican en la Fig. 5.5, aquí para tres temperaturas representativas en cada fase estructural.

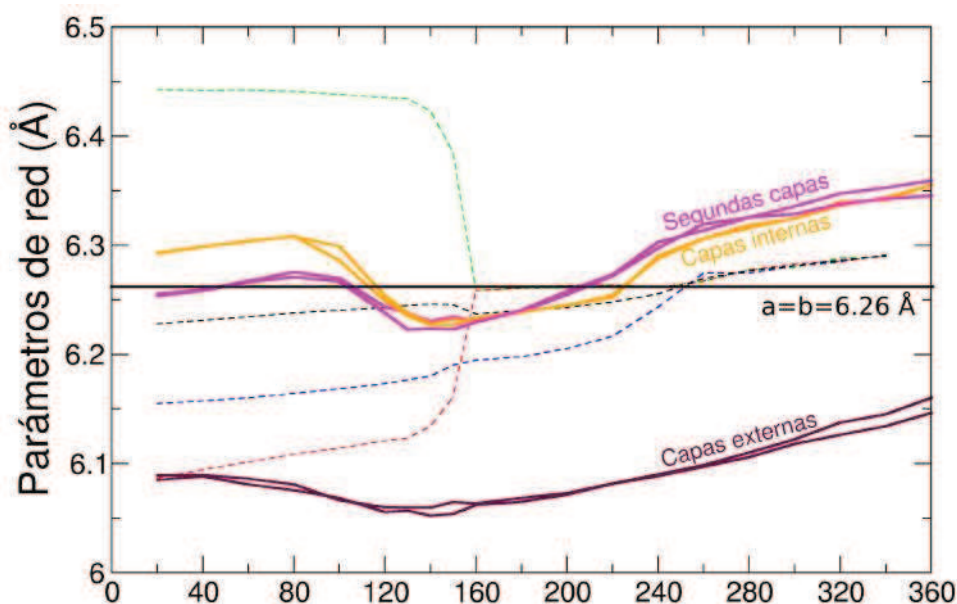


**Figura 5.5:** Orientación de los ejes C-N (paneles superiores) donde se grafica la proyección del ángulo polar sobre el eje  $c$  ( $\cos \theta$ ) en función del ángulo ecuatorial ( $\phi$ ), esquematizados en el diagrama inferior. Las temperaturas elegidas corresponden a las 3 estructuras: ortorrómbica, tetragonal y cúbica.

A bajas  $T$  en la fase ortorrómbica, las moléculas se orientan con una leve inclinación con respecto al eje  $z$ , la mitad apuntando en una dirección ( $\phi=0^\circ$  y  $\cos \theta \sim -0.6$ ) y la otra mitad en la opuesta ( $\phi=180^\circ$  y  $\cos \theta \sim 0.6$ ). Es decir, están distribuidas con sus ejes moleculares C-N invertidos, cancelando así la polarización eléctrica molecular global del material. Notar que en esta fase, los moléculas permanecen fijas restringidas por la cavidad de la subred inorgánica que las contiene, sin posibilidad de alternar entre distintas orientaciones. En la fase tetragonal ( $T > 160$  K), las orientaciones de las moléculas acentúan esa tendencia pero aumenta la dispersión alrededor de  $\phi=0^\circ$  y  $180^\circ$  y además la inclinación se extiende hacia  $z=-1$  y  $z=1$ , es decir, se reorientan a una dirección más vertical paralela al eje  $z$ . Notar los puntos intermedios que aparecen entre las nubes bien marcadas, mostrando la libertad rotacional de las moléculas a cambiar su dirección alternando entre las ambas orientaciones. A altas  $T$ , las moléculas se reorientan casi aleatoriamente, sin embargo, se observa la simetría de orientación cuádruple con mayor densidad de puntos a lo largo de  $\phi=0^\circ$ ,  $\pm 90^\circ$ ,  $180^\circ$  que apuntan preferentemente hacia el centro de las caras de las celdas cúbicas, en acuerdo a la fijación de las rotaciones  $C_4$  observadas experimentalmente.

## 5.4. Propiedades de una película ultrafina de MAPI

Ahora presentaremos los resultados de un film de MAPI modelado como una lámina de 6.5 celdas unidad a lo largo de la dirección  $z$ . Analizaremos las mismas magnitudes que en volumen, para comprender el comportamiento de las fracciones orgánicas e inorgánicas en función de la distancia a la superficie, con el fin de conocer hasta que profundidad ésta afecta.



**Figura 5.6:** Evolución del parámetro de red  $c$  en función de la temperatura, para una restricción en el plano desegunda  $a=b=6.26 \text{ \AA}$  para capas atómicas paralelas a la superficie. La curva color granate representa las capas exteriores, la magenta la segunda capa y la naranja las capas internas. Para comparar, se ha superpuesto en líneas de trazos los parámetros de red por eje y el pseudocúbico de volumen (en color negro).

### 5.4.1. Fracción inorgánica

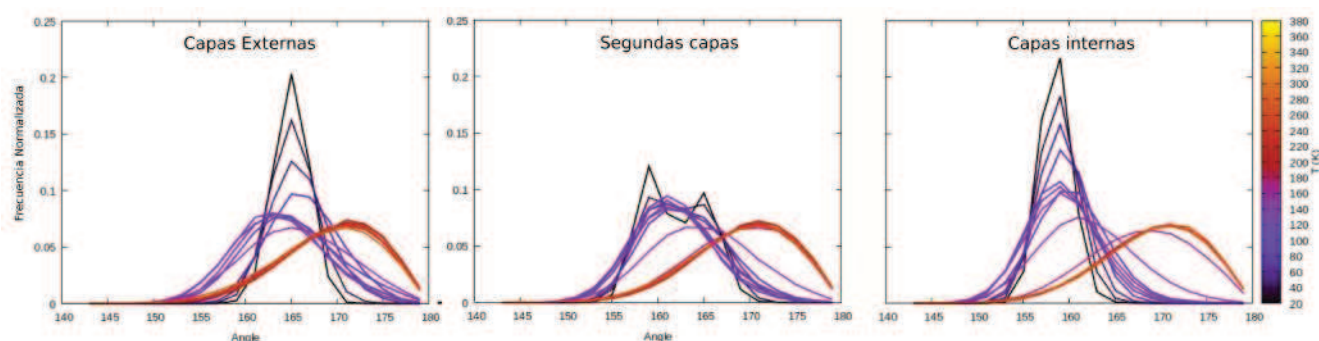
#### Parámetros de red en función de la profundidad de la capa

La Fig. 5.6 muestra la evolución con la temperatura del parámetro de red  $c$  medido en capas atómicas a distintas distancias de la superficie en la película de MAPI sujeta a deformación constante en el plano ( $a=b=6.26 \text{ \AA}$ ) para toda  $T$ . Primero, se evidencia que las celdas atómicas superficiales se encuentran muy comprimidas en  $z$  para todas las temperaturas. Este comportamiento es esperable en superficies libres sin defectos, ya que la capa atómica superficial de Pb-I carece de vecinos externos, de manera tal que la fuerza de atracción predominante apunta hacia el interior de la película. Estas celdas en particular muestran un único cambio de comportamiento entre  $80 \text{ K} < T < 130 \text{ K}$  donde  $c$  decae notablemente para después comenzar a expandirse suavemente con la  $T$  similar a las otras celdas de la película. En las otras celdas a bajas  $T$ , observamos una fase reminiscente de la ortorrómbica en volumen en lo que respecta al patrón de rotación de los octaedros, que no puede desarrollarse completamente debido a la restricción impuesta en el plano. Entre  $80 \text{ K} < T < 130 \text{ K}$  los parámetros  $c$  también se contraen, y a  $T \sim 130 \text{ K}$  se observa el comienzo de una fase tetragonal con  $c < a = b$  similar a la observada en bulk, donde además la segunda capa comienza a comportarse como las capas internas de la película. A  $T \sim 230 \text{ K}$  vemos otra transición a una fase de alta temperatura pero con simetría tetragonal ( $c > a = b$ ) debido a las restricciones impuestas a las celdas en el plano.

#### Ángulos Pb-I-Pb en película delgada

Para analizar la distribución de los ángulos Pb-I-Pb, también descomponemos la película en láminas atómicas paralelas a la superficie. Como nuestro objetivo es analizar la profundidad que alcanzan

los efectos superficiales dentro de la película, nos centraremos en describir el comportamiento de los ángulos en la dirección  $z$ , Fig. 5.7. En la capa más externa (panel izquierdo), a bajas temperatura los ángulos tienen una distribución bien marcada con un máximo en  $\sim 165^\circ$ , que se vuelve más disperso y se aleja del valor ideal centrándose en  $\sim 163^\circ$  en la fase intermedia. A mayores temperaturas, la distribución de ángulos se desplaza hacia  $180^\circ$  haciéndose más asimétrica con un máximo  $171^\circ$  para  $T > 200$  K y permaneciendo fija, de manera análoga a lo que sucede en volumen. Al analizar las capas internas (panel derecho) se puede verificar la presencia de un pico bien marcado a  $\sim 158^\circ$  a bajas T. A diferencia de lo que ocurre en bulk, la distribución de ángulos no se desplaza a menores valores al transicionar a la siguiente fase, sino que mantiene la posición del máximo pero se ensancha lateralmente hacia mayores ángulos como resultado del desorden térmico. En la temperatura de transición a la fase de alta T, el máximo salta a valores más cercanos al ideal estableciéndose en  $173^\circ$ . La segunda capa presenta un comportamiento diferente (panel central). A bajas T, muestra dos máximos coincidentes con aquellos de las capas superficiales e internas. Estos dos picos se condensan en uno central al transicionar a la segunda fase. Ya en la fase de alta T, la distribución es similar a las de las otras capas.



**Figura 5.7:** Histogramas de ángulos Pb-I-Pb en la dirección  $c$  para tres tipos de capas en la película de MAPI: capas externas, segundas e internas.

A partir de este análisis de ángulos Pb-I-Pb en la película, a bajas temperaturas se pueden distinguir dos regímenes bien diferenciados: uno de superficie y uno interno, con un comportamiento intermedio que ocurre en la segunda capa. A partir de la temperatura de transición a la fase intermedia, el comportamiento de las distintas capas es similar. Los efectos superficiales parecen alcanzar sólo hasta la segunda capa.

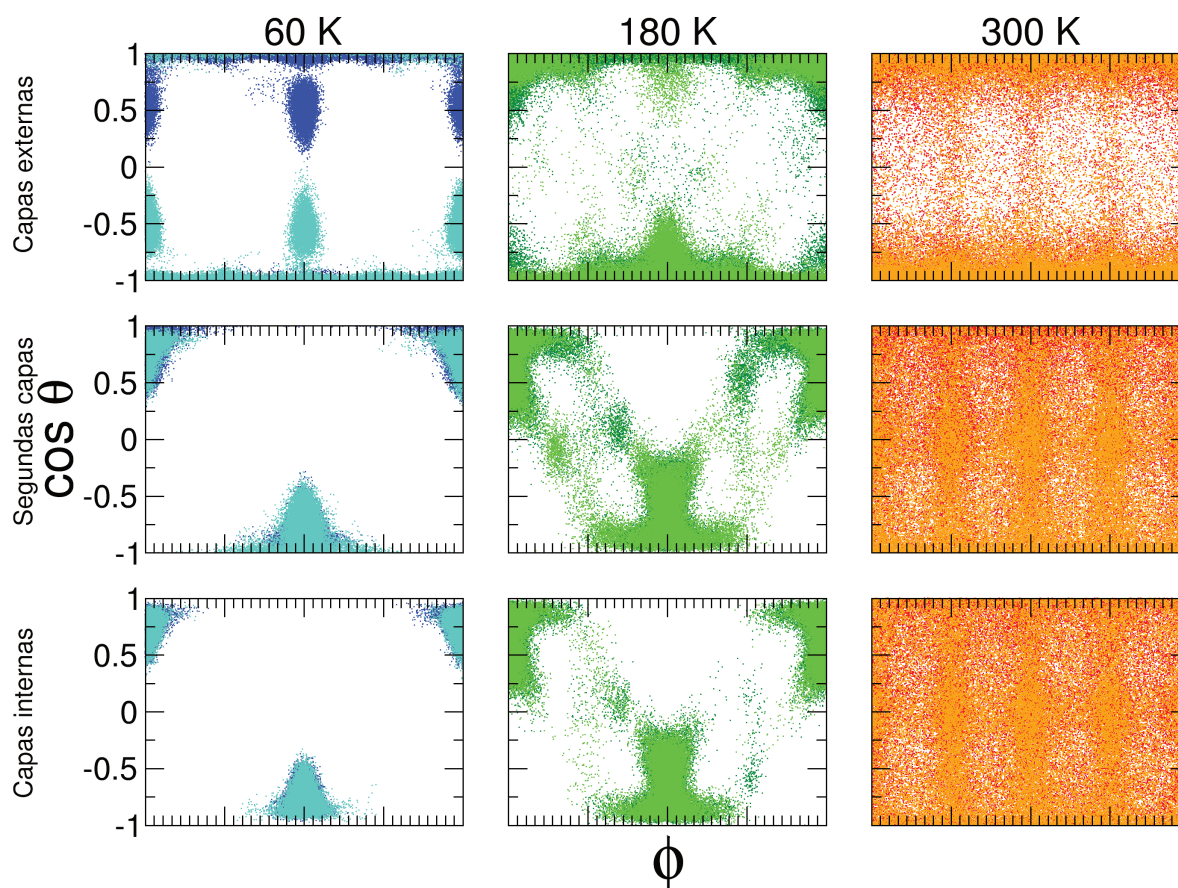
### 5.4.2. Fracción orgánica

#### Distribución de las orientaciones de los cationes

Con respecto al comportamiento de la fracción orgánica, primero recordemos que las moléculas de MA tienen momento dipolar eléctrico. Entonces, si una película delgada con superficies perfectas y libres como la aquí modelada, desarrollara polarización eléctrica originada por la orientación de las moléculas polares en la dirección perpendicular a la superficie, ocasionaría acumulación de carga sobre cada una de las dos superficies libres pero con signos opuestos. Dichas cargas superficiales generarían un campo eléctrico opuesto a la polarización eléctrica (llamado campo de depolarización) que tendería a anularla.

Ahora analicemos el comportamiento por capa a través de los mapas direccionales del eje C-N como se muestra en la Fig. 5.8. En las capas superficiales (3 paneles superiores) las moléculas se





**Figura 5.8:** Orientación de los ejes C-N como la proyección del eje C-N ( $\cos \theta$ ) en función del ángulo ecuatorial, en la película de MAPI para tres temperaturas características. Los paneles superiores corresponden a las capas externas, los intermedios a las segundas capas, y los inferiores a capas internas. En cada figura, el color más oscuro corresponde a la capa superior, y el color más claro a la capa inferior. Las capas superficiales muestran un comportamiento marcadamente diferente al de bulk, mostrando predominio de las orientaciones hacia afuera del film. En las segundas capas y las internas, el comportamiento es muy similar al de bulk.

comportan de manera diferente al interior de la película, justamente para cancelar la acumulación de carga superficial. Para  $T < 130$  K, las moléculas se orientan apuntando hacia afuera de la película en cada superficie (los dos colores en cada mapa corresponden a la capa superior e inferior), tendencia que continúa aún a 180 K aunque con mayor desorden térmico. A 300 K, aparentemente las moléculas se orientan aleatoriamente en toda la película. Sin embargo, en estas capas en particular se observa una marcada acumulación de puntos en  $z=+1$  y  $z=-1$  en cada superficie, a diferencia de lo observado a bajas  $T$ .

Las capas atómicas internas y las segundas capas se comportan de manera similar para todas las temperaturas, y muestran un comportamiento parecido al observado en bulk, particularmente en la fase tetragonal respondiendo a la restricción impuesta en el plano. De este análisis se puede concluir que, en lo que respecta a orientación catiónica, el efecto de la superficie está confinado a las capas más externas.

## 5.5. Conclusiones del capítulo

A través del uso del potencial interatómico MYP0 para MAPI en simulaciones de dinámica molecular clásica, fuimos capaces de reproducir las transiciones de fase ortorrómbica  $\rightarrow$  tetragonal  $\rightarrow$  cúbica en volumen al aumentar la temperatura, siguiendo la evolución de tres magnitudes: parámetros de red, ángulo Pb-I y orientación de los cationes. Hemos encontrado que la temperatura de la primera transición de fase ocurre a 160 K, en completo acuerdo a lo reportado en la literatura, mientras que la temperatura de la segunda transición se encuentra subestimada en 80 K con respecto a las mediciones experimentales. Esto se debe a una falencia del modelo MYP0 en la descripción del carácter covalente de la interacción Pb-I. Apoyados en esos resultados, pasamos a modelar una película delgada ultrafina con dos superficies (001) terminadas en  $\text{PbI}_2$ . Los efectos superficiales en la red inorgánica han sido identificados en dos magnitudes. La primera, como reducción del parámetro de red en las capas superficiales y ligera expansión de las capas internas con respecto a lo que ocurre en el volumen. La segunda, como la evolución de las distribuciones del ángulo Pb-I-Pb: las capas internas y las primeras externas tienen comportamientos muy diferentes entre sí a bajas T, las segundas capas exhiben ambos comportamientos simultáneamente. A altas T, el comportamiento es bastante similar. También encontramos que los efectos superficiales en la dinámica de la molécula orgánica sólo se verifican en la primera capa externa, obteniéndose un comportamiento muy similar al encontrado en volumen a partir de la segunda capa. De aquí concluimos que los efectos superficiales en películas de MAPI se limitan principalmente a la primera capa superficial, y en mucho menor grado a la segunda capa. Los resultados mostrados en este capítulo fueron publicados en la revista *Materials Today: Proceedings*, en el año 2019 [181].



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 14 (2019) 181–184

materialstoday:  
PROCEEDINGS

[www.materialstoday.com/proceedings](http://www.materialstoday.com/proceedings)

SLAFES XXIII

### Atomic-level description of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber surface

M. Senno<sup>a</sup>, S. Tinte<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física del Litoral-Universidad Nacional del Litoral and CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

<sup>b</sup>Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, 3000 Santa Fe, Argentina

# 6. Caracterización óptica y morfológica de films a partir de medidas de reflectancia y transmitancia

## 6.1. Introducción

Como ya hemos explicado apropiadamente en la Introducción y en el Cap. 3, la síntesis de películas de perovskitas por la técnica de deposición húmeda es práctica y requiere equipamiento de costo relativamente bajo. Sin embargo, a diferencia de otros métodos como coevaporación, la calidad del film puede variar entre muestras, e incluso dentro de una misma muestra, presentando inhomogeneidades (cambios de espesor, "pin-holes", entre otros efectos). Esta falta de reproducibilidad genera dos necesidades. En primer lugar, la de controlar el método de fabricación a través de protocolos de evaluación de calidad, con el objetivo de detectar fallas en el procedimiento y corregirlas. Para este fin, las técnicas de caracterización morfológicas, tales como DRX, SEM y AFM son muy útiles. En segundo lugar y, tratándose de un semiconductor apto como capa absorbente en celdas solares, la de obtener información sobre las características optoelectrónicas sin alterar la muestra. Aquí, las técnicas de caracterización ópticas ganan terreno: las más empleadas en la literatura para este fin son la elipsometría espectroscópica (SE) y la espectroscopía por fotoluminiscencia (PL). Por supuesto, para acceder a las técnicas enumeradas previamente se requiere contar con el equipamiento y el personal especializado, no siempre accesibles en laboratorios cercanos. Además, algunos de los métodos descritos requieren de procedimientos de medición que implican la destrucción parcial de la muestra, como por ejemplo la medición de espesores usando un AFM, como ya se ha explicado en el Cap. 3. Otro parámetro para tener en cuenta es el tiempo de medición: durante procesos de medición largos, puede ocurrir degradación en la muestra. Una alternativa mucho más rápida, no destructiva, accesible en cuanto a equipamiento y conocimiento de la técnica, y que tiene el potencial de brindar valiosa información tanto morfológica como óptica es la técnica que presentaremos en este capítulo. Este procedimiento permite monitorear tanto propiedades ópticas como características morfológicas de interés en películas de  $\text{MAPbI}_3$  depositadas por spin-coating, a partir de la medición *in situ* de espectros de reflectancia (R) y transmitancia (T) y parametrizados con el modelo de Forouhi-Bloomer [182], brindando los resultados de manera rápida y eficiente. Para profundizar la comprensión y entender el significado de los resultados obtenidos, se hace una comparación directa con espectros *ab initio* descritos en el Capítulo 4. Este estudio se completa con la medición de espectros de Transmitancia y Reflectancia en películas delgadas de perovskitas con mezcla de cationes orgánicos.

## 6.2. Objetivos

Los objetivos que nos hemos planteado en este capítulo son:

- Desarrollar una técnica para obtener parámetros ópticos en perovskitas híbridas.
- Entender los orígenes de las transiciones interbanda en el material.
- Caracterizar ópticamente perovskitas puras y con mezclas de cationes orgánicos.

## 6.3. Metodología

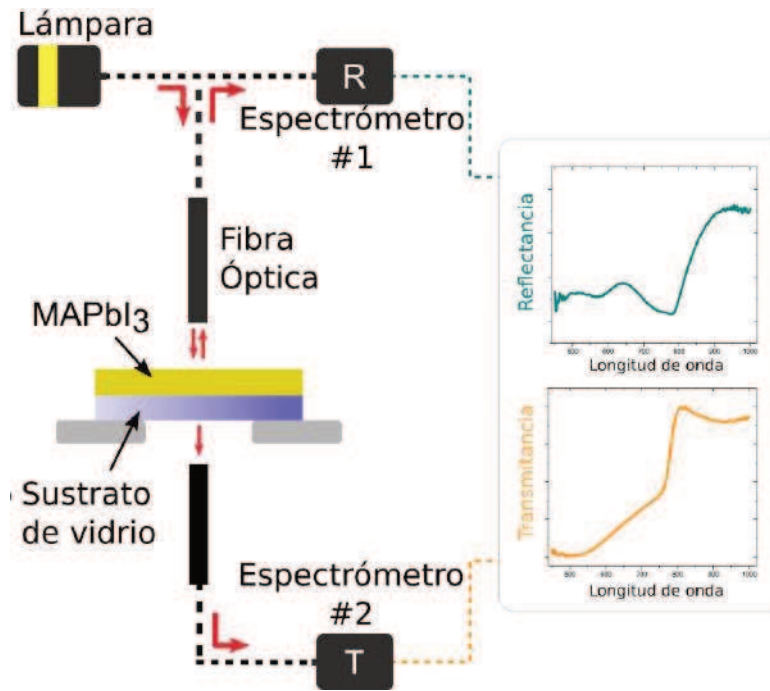
La secuencia de pasos que hemos propuesto para alcanzar los objetivos planteados es la siguiente:

- Caracterizar mediante mediciones de Reflectancia y Transmitancia películas de MAPbI<sub>3</sub>.
- Procesar las mediciones ópticas mediante un protocolo basado en el modelo de Forouhi-Bloomer.
- Proponer modelos para representar la rugosidad superficial en películas de MAPbI<sub>3</sub>.
- Contrastar los resultados experimentales con espectros teóricos.
- Caracterizar mediante mediciones de R y T películas delgadas de perovskitas híbridas con mezclas de cationes orgánicos.

## 6.4. Esquema experimental

La configuración experimental se esquematiza en la Fig. 6.1. La muestra se coloca entre dos espectrómetros de fibra óptica (Ocean Optics) que permiten la medición simultánea de R y T en la misma región de la muestra. La luz, proveniente de una lámpara de tungsteno, es conducida hasta la muestra utilizando una sonda de fibra óptica (R400-7-SR) capturándose la porción reflejada en el espectrómetro 1 (Ocean Optics Flame). Una segunda fibra óptica toma la luz que atraviesa la muestra y la dirige al segundo espectrómetro (Ocean Optics HR40000). Ambas fibras ópticas deben estar alineadas para maximizar la intensidad de la luz en el segundo espectrómetro antes de ubicar la muestra. Las mediciones se realizan en el rango de longitudes de onda que van desde 400 a 1100 nm. La transmitancia se expresa como la intensidad de la luz que atraviesa la muestra (films de MAPbI<sub>3</sub> sobre sustratos de vidrio), con respecto a la intensidad de luz que atraviesa una muestra de referencia (sustrato de vidrio). La reflectancia, por otro lado, está graficada con respecto a un 100% de reflectancia obtenido utilizando una referencia estandarizada (en este caso, una oblea de silicio monocristalino).

Las películas, sintetizadas a través del método explicado en la Sección 3.3, se caracterizaron por DRX, microscopía de electrones (SEM, para la morfología) y microscopía de fuerza atómica (AFM,



**Figura 6.1:** Esquema experimental usado para medir reflectancia y transmitancia simultáneamente en películas de perovskita.

para el espesor), métodos descritos en el Cap. 3. Todas las mediciones se realizaron en condiciones ambientales y al aire libre.

## 6.5. Modelo óptico

### 6.5.1. Parametrización

En 1986, Forouhi y Bloomer propusieron una parametrización para la relación de dispersión de semiconductores semicristalinos y metales [182]. En este modelo, el coeficiente de extinción  $\kappa^{FB}(E)$  que representa la transición electrónica de un fotón con energía  $E$  entre bordes de bandas parabólicas, se describe como la suma de  $M$  osciladores (o "picos"). Estos osciladores, o bien interactúan con la luz en el rango de medición, o se anulan. Cada oscilador (enumerado con índice  $j$ ) se caracteriza con cuatro parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $E_g$ , los cuales determinan la forma y posición del pico, siendo el último el asociado con la transición banda a banda. Una vez determinado  $\kappa^{FB}(E)$ , se puede obtener además el índice de refracción  $n^{FB}(E)$  utilizando las relaciones de Kramers-Krönig, donde se debe considerar un parámetro adicional  $n(\infty)$ .

$$\kappa^{FB}(E) = \begin{cases} \sum_{j=0}^M \frac{A_j \times (E - E_{g0})^2}{E^2 - B_j E + C_j} & \text{si } E > E_{g0} \\ 0 & \text{si } E < E_{g0} \end{cases} \quad (6.1)$$

$$n^{FB}(E) = n(\infty) + \sum_{j=1}^M \frac{B_{0j} + C_{0j}}{E^2 - B_j E + C_j} \quad (6.2)$$

donde:

$$B_{0j} = \frac{A_j}{Q_j} \left( \frac{B_j^2}{2} + E_{g_j} B_j - E_{g_j}^2 + C_j \right)$$

$$C_{0j} = \frac{A_j}{Q_j} \left[ \left( (E_{g_j}^2 + C_j) \frac{B_j}{2} - 2E_{g_0} C_j \right) \right]$$

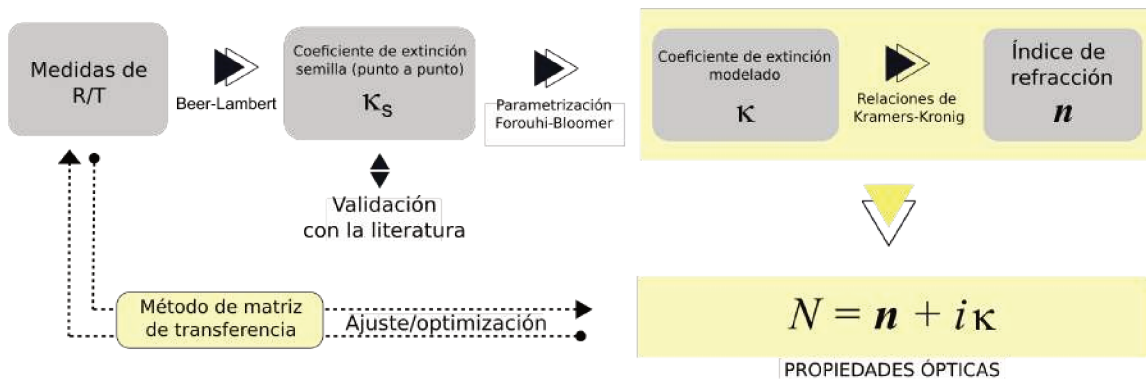
$$B_{0j} = \frac{1}{2} \sqrt{4C_j - B_j^2}$$

Para MAPbI<sub>3</sub>, en el rango de energía de 1.5 a 5 eV pueden detectarse 3 picos en el coeficiente de absorción ( $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ ) [15, 157]. Sin embargo, dentro del rango de nuestras mediciones (1.5-3.1 eV) con dos osciladores es suficiente para describir la respuesta óptica de MAPbI<sub>3</sub>. Un tercer oscilador se usa para simular un fondo (o *background*), por lo que se requieren 12 parámetros y  $n(\infty)$  para definir el índice de refracción complejo en función de la energía  $N(E) = n(E) + i\kappa(E)$ .

## 6.6. Procedimiento propuesto

La propuesta consiste en extraer las constantes ópticas básicas de las películas de perovskitas híbridas a partir de mediciones simultáneas de R y T. Específicamente, desde mediciones de T uno puede estimar un coeficiente de extinción punto a punto a través de la ley de Beer-Lambert (BL). Esta ley establece la relación entre la intensidad transmitida y la longitud de onda  $\lambda$  de la luz incidente, de la siguiente manera:

$$T = \exp\left(-\frac{4\pi\kappa}{\lambda}d\right)$$



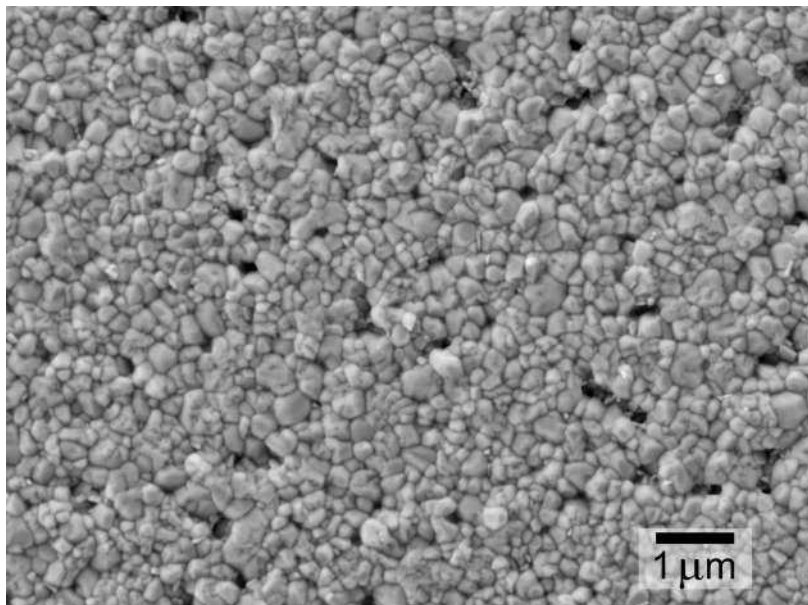
**Figura 6.2:** Procedimiento propuesto para obtener las propiedades ópticas de películas de perovskita

donde  $\kappa$  es el coeficiente de extinción del material y  $d$  es el espesor de la película. Aquí es importante notar que la ley de BL es válida sólo si la luz se absorbe fuertemente, despreciándose el fenómeno de interferencia. Esta hipótesis se encuentra debidamente justificada, ya que las películas de perovskita aquí estudiadas absorben la luz fuertemente por encima de los 780 nm.

El procedimiento propuesto comienza a partir del ajuste de la transmitancia  $T$ , dejando como parámetro libre el producto  $\kappa d$ . Usando un valor estimado para el espesor  $d$  es posible generar un

coeficiente de extinción semilla  $\kappa_s$ . Una manera de verificar la credibilidad de  $\kappa_s$  obtenido a través de BL sobre mediciones de T es validándolo con la literatura disponible. Una vez elegido el coeficiente de extinción semilla, se fijan los valores iniciales para los osciladores de FB que determinan  $\kappa^{FB}$  y  $n^{FB}$ . Teniendo el índice de refracción complejo y un espesor del film estimado ( $d$ ) se puede aplicar el método matricial para reajustar los parámetros hasta que se reproduzcan los valores de R y T. En muestras compuestas por capas de aire, perovskita y vidrio, se puede aplicar el método de matriz de transferencia [183] para modelar un sistema óptico de capas apiladas. Aplicando un procedimiento iterativo de optimización, se obtienen los parámetros del modelo que mejor se ajusten a la información experimental (medidas de R/T). Como un resumen del proceso, se muestra un diagrama de flujo en la Fig. 6.2.

### 6.6.1. Modelos de rugosidad



**Figura 6.3:** Imagen SEM tomada sobre la película, donde se puede visualizar la morfología de la película. La superficie granular, y la diferencia de alturas justifican el empleo de multiespesores.

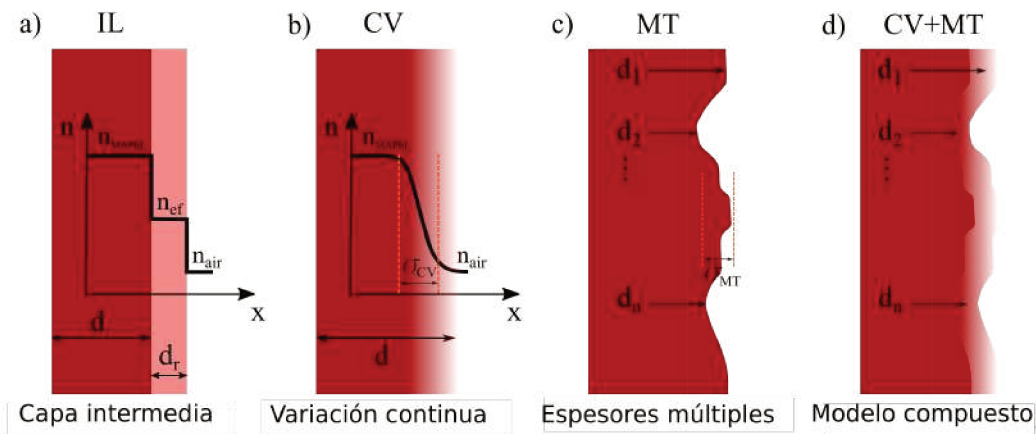
Una vez extraído el índice de refracción complejo en función de  $\lambda$  a partir de medidas de R/T, se debe hacer un tratamiento detallado de la rugosidad de las películas para mejorar la predicción del modelo cuando se compara con la información experimental[184]. De hecho, un modelo adecuado de la rugosidad no solo mejora el ajuste de R/T sino que puede utilizarse de manera inversa para extraer información de la morfología del film, como se mostrará más adelante. Las películas preparadas a través del método de "spin-coating" usualmente tienen una morfología aglomerada, con un tamaño de partícula que va desde decenas de nanómetros a algunos micrómetros, dependiendo de las condiciones de síntesis [131, 185]. En la Fig. 6.3 mostramos una imagen de SEM de la superficie de una muestra de MAPbI<sub>3</sub> depositada por "spin-coating". Las mediciones de AFM permiten reconstruir la morfología de la superficie en un área representativa del film, desde la cual es posible calcular la rugosidad tomando perfiles sucesivos, como los que se marcan en el epígrafe de la Fig. 3.3. Uno de estos perfiles está graficado en la Fig. 3.3 junto con el resultado del espesor y la rugosidad promedio. Se puede observar que la rugosidad de la superficie es del orden de decenas de nanómetros, lo que corresponde a un 10% de la longitud de la luz en el rango visible. Debido a efectos de dispersión, la rugosidad en este tamaño ciertamente va a afectar los valores de R y T, por lo que es imprescindible desarrollar un modelo adecuado para tener en cuenta la rugosidad en la interpretación y el ajuste

de los datos experimentales. En algunos casos, el efecto de la rugosidad en la respuesta óptica de las películas de MAPbI<sub>3</sub> puede ser despreciada, como por ejemplo en los trabajos de Lin y colaboradores [186] donde los films obtenidos por el método de co-evaporación tienen superficies muy suaves. Cuando se emplean métodos húmedos de deposición para preparar películas de perovskitas no es posible despreciar la rugosidad, por lo que modelarla se vuelve crucial. En los trabajos de Löper *et al.* [15] y Leguy *et al.* [157], se tiene en cuenta la rugosidad de la superficie añadiendo una capa intermedia entre el aire y la perovskita, caracterizada por una constante óptica intermedia. Esta capa se puede considerar como un medio efectivo compuesto de 50% aire y 50% perovskita, en el cual la constante dieléctrica  $\varepsilon$  tiene un valor promedio entre ambos, de acuerdo con el modelo de Bruggeman [187]. Esto se muestra en el diagrama de la Fig. 6.4a, donde se indica el espesor de la capa intermedia, siendo del orden de la rugosidad medida  $d_r$ . Un modelo más realista considera una variación continua (CV) de las propiedades ópticas en la interfaz del film, como se muestra en la Fig. 6.4b. En este caso, la rugosidad superficial se incorpora añadiendo una secuencia de capas (capas de Epstein [188]) en el método matricial. Cada capa tiene un diferente  $\varepsilon$  que varía con la distancia a la interfaz  $x$  de acuerdo a la función de Epstein [187]:

$$\varepsilon(x) = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \frac{1}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\tanh\left(\frac{x - \frac{1}{2}\sigma}{\frac{1}{2}\sigma}\right)$$

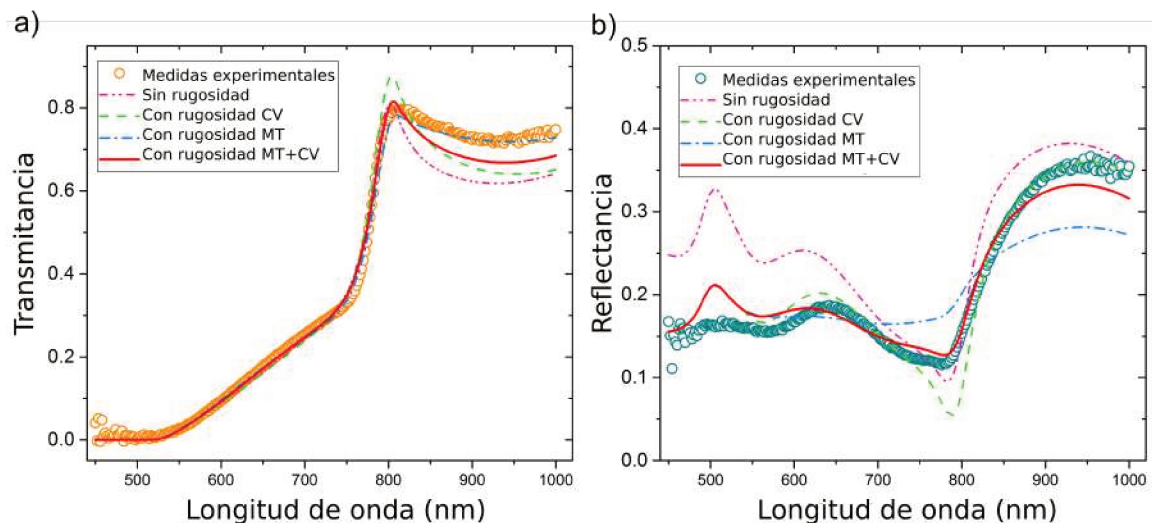
donde  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  son las constantes dieléctricas de la perovskita y el aire, respectivamente, y  $\sigma$  es el parámetro asociado con el espesor de la rugosidad característico del film. Como se mencionó, la rugosidad causa una caída en la luz reflejada debido a efectos de dispersión. Esta caída en R depende críticamente del parámetro  $\lambda/\sigma$  y será más significativa a longitudes de onda pequeñas con respecto a  $\sigma$  ( $\lambda/\sigma < 1$ ). Para longitudes de onda mayores ( $\lambda/\sigma > 1$ ) la existencia de capas intermedias no alterará la medición de R. Este cambio continuo de la constante dieléctrica reproduce mejor la caída de R que el modelo de capa intermedia mostrado en la Fig. 6.4a. Por otro lado, el fenómeno de interferencia de la película se vuelve importante a longitudes de ondas largas, donde MAPbI<sub>3</sub> pierde su fuerte absorción característica ( $\lambda > 780nm$ ). Por lo tanto, para estas longitudes de onda, la reflectancia dependerá críticamente del espesor del film. Debido a que la película está compuesta por granos bien diferenciados como se ve en la Fig. 6.3, para modelar correctamente la reflectancia para  $\lambda > 780$  nm presentamos un modelo de múltiples capas (MT) o "multiespesores", esquematizado en la Fig. 6.4c. En este modelo, la distribución de rugosidad de la película se representa como un arreglo de capas con espesores variables, que oscilan alrededor de un valor medio (la desviación estándar  $\sigma_{MT}$ ). El  $\sigma_{MT}$  determina la rugosidad característica de la muestra. Una mejor opción es la incorporación del modelo de multiespesores al de variación continua (CV+MT), resultando así un modelo compuesto como el que muestra la Fig. 6.4d. Este modelo consiste en calcular R y T para un conjunto de rugosidades diferentes, con distribución normal de media  $d$  y desviación estándar  $\sigma_{MT}$ , y luego evaluar el valor medio de ese espectro. Este tratamiento de la rugosidad permite reproducir mucho mejor R y T a longitudes de onda altas. Para asegurar la convergencia de los valores de equilibrio, los cálculos se repiten variando el número de capas de Epstein y el número de diferentes rugosidades para los modelos CV y MT, respectivamente. Para el modelo compuesto, se han empleado alrededor de 10 capas para describir el perfil de Epstein en el modelo de CV y 100 evaluaciones de diferentes espesores en el modelo de MT.





**Figura 6.4:** Representación esquemática de los modelos de rugosidad superficiales: (a) Capa intermedia (IL), (b) variación continua, (c) espesores múltiples y (d) modelo compuesto.  $d$  indica el espesor de la película y  $d_r$  el espesor de la capa asignado a la rugosidad

## 6.7. Resultados y discusión



**Figura 6.5:** Medidas de transmitancia (a) y reflectancia (b) de una película de 275 nm de espesor de  $\text{MAPbI}_3$  sobre sustrato de vidrio. Se muestran distintos ajustes, a saber: Modelo de FB sin rugosidad, con rugosidad CV, con MT y CV+MT simultáneamente.

Las Figs. 6.5(a) y (b) muestran las mediciones de R y T, respectivamente, realizadas en películas de  $\text{MAPbI}_3$ . Por debajo de los 780 nm (borde de absorción), los films de  $\text{MAPbI}_3$  muestran una absorción fuerte característica, mientras que a longitudes de onda mayores, la luz transmitida alcanza incluso un 80%. La proporción de luz reflejada es baja en la zona de alta absorción, como se espera de una capa activa de una celda solar. Las fluctuaciones medidas en esta región se producen por diferentes picos (osciladores) del coeficiente de extinción, mientras que el máximo observado en la región de baja absorción se debe al fenómeno de interferencia en películas delgadas. En la misma Fig. 6.5 también se graficaron las predicciones para T y R obtenidas con el modelo de FB, primero sin tener en cuenta la rugosidad de la muestra. Luego, se incorporó la rugosidad superficial a través de los modelos CV y MT por separado, y finalmente combinándolos. Cuando sólo se considera el modelo MT, los valores de T experimental se reproducen muy bien en la región de baja absorción ( $\lambda > 780\text{nm}$ ), pero se sobreestima R en esta región. Por el otro lado, si sólo se incorpora el modelo de CV, la predicción de R mejora significativamente, a pesar de la gran discrepancia en T. Los

6. Caracterización óptica y morfológica de films a partir de medidas de reflectancia y transmitancia

resultados mostrados corresponden a 10 capas de Epstein y a 100 espesores diferentes para CV y MT respectivamente. Los parámetros de rugosidad optimizados en cada modelo son  $\sigma_{CV} = 36nm$  y  $\sigma_{MT} = 20nm$ .

Para optimizar los parámetros del modelo, se ha minimizado una función error a través del método de Nelder-Mead (algoritmo simple) [189]. Como figura de mérito, utilizamos el error absoluto total ( $E_{ITT}$ ), que depende del error en R y T ( $E_{ITR}$  y  $E_{ITR}$ , respectivamente), de la siguiente manera:

$$E_{ITR} = \frac{\sum_i^N |R_{exp}(i) - R_{FB}(i)|}{N}$$

$$E_{ITT} = \frac{\sum_i^N |T_{exp}(i) - T_{FB}(i)|}{N}$$

$$E_{ITT} = \frac{E_R + E_T}{2}$$

donde  $R_{exp}$ ,  $T_{exp}$  representan los valores de reflectancia y transmitancia medidos y  $R_{FB}$ ,  $T_{FB}$  los valores correspondientes predichos por el modelo de FB. La suma se efectúa sobre todas las longitudes de onda medidas. Como se muestra en la Fig. 6.5, cuando se incorporan simultáneamente los dos modelos de rugosidad, el error es el más bajo. Específicamente, se observa una reducción drástica del error total (60%) con respecto al modelo que no tiene en cuenta la rugosidad.

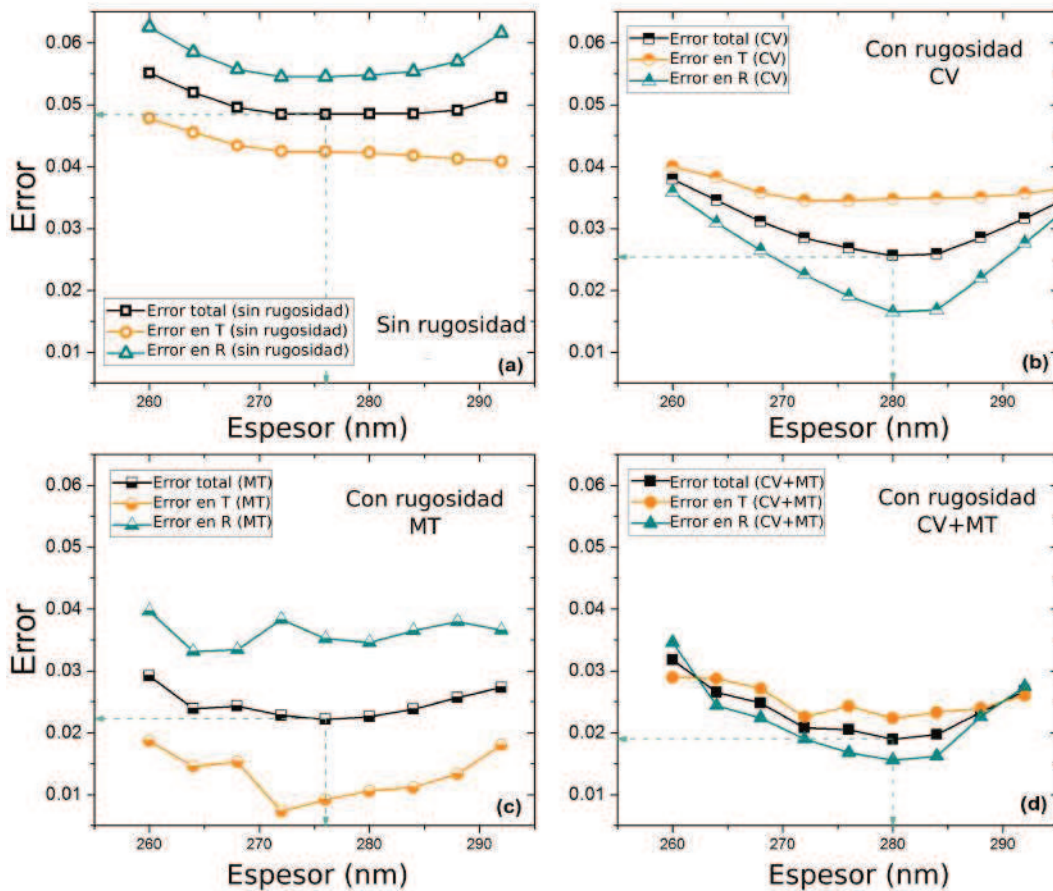


Figura 6.6: Error absoluto como función del espesor para los diferentes ajustes en la Fig. 6.5

La Fig. 6.6 muestra el valor absoluto del error de T (naranja), R (celeste) y su promedio (negro), sin considerar la rugosidad (Fig. 6.6a), al tener en cuenta la rugosidad a través del modelo de CV (Fig. 6.6b), de MT (Fig. 6.6c), y al combinar los modelos CV y MT (Fig. 6.6d) para distintos valores de espesores de la película. Es importante notar que en todos los casos el espesor que minimiza el error promedio es similar al medido por AFM ( $275 \pm 36$  nm) y la posición de este mínimo está menos definido cuando no se tiene en cuenta la rugosidad. Al incorporarla, el error absoluto total es marcadamente menor: específicamente, cuando se emplea el modelo CV, el ajuste de R mejora, pero el espectro de absorción permanece igual. Si R cae, T aumenta alejándose de los valores experimentales (aumento del error en T). Si se tienen en cuenta la rugosidad por el modelo de MT, ocurre lo opuesto. En ambos casos, el error absoluto es muy cercano a 0.025. Cuando ambos modelos se aplican simultáneamente, nuevamente el mejor ajuste reproduce un valor de espesor que es comparable con el experimental, pero el error en T se vuelve muy cercano al de R. En este caso, el error total es 0.020, lo que representa un 60% de reducción en el error con respecto al modelo sin rugosidad, y un 50% de reducción cuando se considera cada uno por separado. Estos resultados muestran que es esencial considerar modelos de rugosidad compuestos que reproduzcan el efecto de la morfología de la película de perovskitas en la respuesta de R y T. Por lo tanto, la aproximación propuesta es adecuada para obtener información de la película a partir de una medición *in situ* de R/T. Pero aún más importante es el hecho de que nuestra técnica es capaz de dar información precisa de la rugosidad superficial de la película, e incluso permite validar el espesor inicial estimado. Nos parece importante añadir que este método incluso se podría mejorar más, añadiendo un sistema de escaneo en el plano  $xy$  para hacer una exploración topográfica de la película.

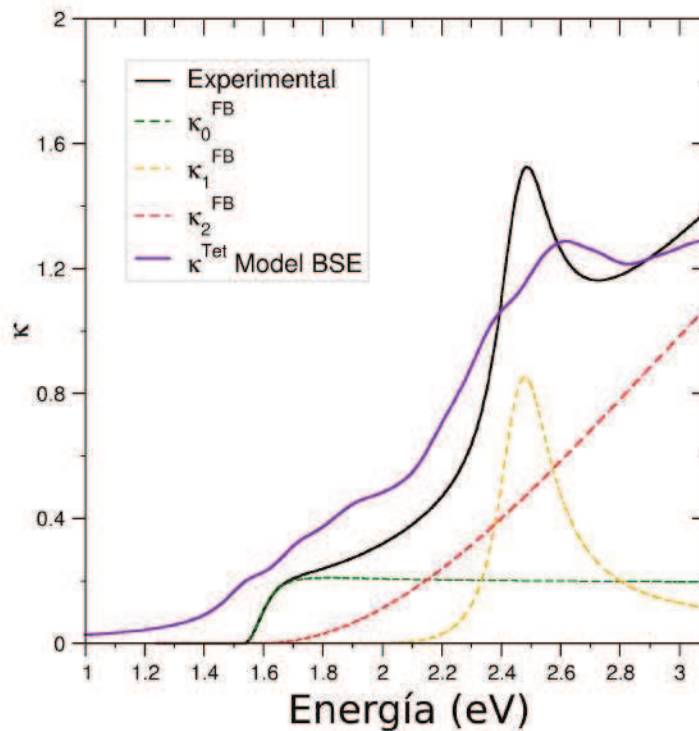
**Tabla 6.1:** Componentes de FB para el coeficiente de extinción  $\kappa^{FB}$

	Primera componente $\kappa_0^{FB}$	Segunda componente $\kappa_1^{FB}$	Tercera componente $\kappa_2^{FB}$
A	0.191	0.036	3.608
B(eV)	3.113	4.915	3.134
C( $eV^2$ )	2.430	6.051	7.725
E_g	1.530	1.947	1.589
n(inf)	2.5		

Como resultado del proceso de iteración entre el ajuste y la optimización (Fig. 6.2), se obtuvieron los parámetros de FB que definen el índice de refracción y el coeficiente de extinción de MAPI (Tabla 6.1). Es importante notar que el valor de la transición fundamental  $\kappa_0^{FB}=1.56$  eV coincide muy bien con el bandgap calculado por otro método, como la gráfica de Tauc  $E_{gMAPI}=1.57$  eV (ver Fig. 3.6).

Con el objetivo de validar nuestra metodología, el espectro obtenido se ha contrastado con cálculos de Primeros Principios para analizar la presencia y posición de los picos en el coeficiente de extinción  $\kappa$ , y analizar su origen. La Fig. 6.7 muestra el coeficiente de extinción obtenido de la parametrización de FB, las tres componentes que lo constituyen y el  $\kappa$  de MAPI tetragonal, obtenido por métodos *ab initio* a partir de la función dieléctrica compleja, calculada en la Sección 4.7 con una grilla de puntos K de  $8 \times 8 \times 8$ . Este espectro se ha obtenido como el promedio de las tres componentes  $(\kappa_a + \kappa_b + \kappa_c)/3$  a lo largo de las direcciones de la luz polarizada, paralela a los ejes tetragonales. Como ya se ha explicado en la sección 4.7.1, incorporar el acoplamiento spin-órbita para el cálculo de las propiedades ópticas y electrónicas provoca una subestimación del bandgap con respecto a la aproximación PBEsol y los experimentos, como se puede ver en la Fig. 4.18. Por este motivo, se adopta el valor de  $E_{g0}=1.56$  eV de la primer componente  $\kappa_0^{FB}$  en la parametrización de FB (ver Tabla 6.1) que corresponde al bandgap, como referencia para corregir la posición del  $\kappa$  simulado por Primeros Principios, y también para desplazar las bandas de conducción en las estructuras de

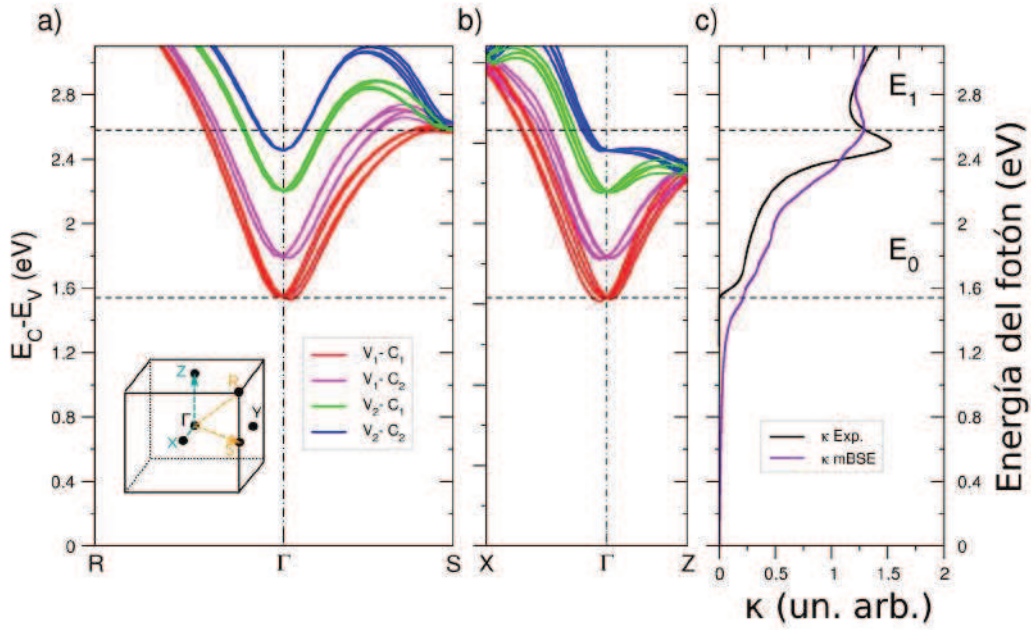
bandas en el punto de alta simetría  $\Gamma$ , como ya se ha mostrado previamente en la Fig. 4.18.



**Figura 6.7:** Coeficiente de extinción de  $\text{MAPbI}_3$  a partir de la metodología propuesta (línea negra), usando tres componentes de FB (líneas de trazos) y obtenidas a través de cálculos *ab initio* usando Model-BSE (línea roja).

Analizando los espectros, es posible observar que el primer hombro coincide en intensidad, pero difiere ligeramente en posición. Con respecto a la segunda componente, el máximo de  $\kappa_1^{FB}$  se aproxima mucho al segundo pico de los cálculos *ab initio*, ubicado a 2.6 eV. Si bien ambos picos no tienen exactamente la misma forma, es preciso recordar que el segundo pico de la aproximación de FB viene de una región de energía donde la información experimental es escasa, ya que los valores de T medidos son cercanos a 0, lo que significa que esas mediciones tienen un gran error relativo. Con respecto a la tercer componente  $\kappa_2^{FB}$ , uno puede especular sobre los posibles orígenes: 1) puede asociarse con un pico que se encuentra alrededor de 3.5 eV, por fuera del rango de nuestras medidas como sugiere la literatura [17, 19, 157]; 2) con la disipación de energía continua debido a centros de dispersión en la película por la presencia de defectos y bordes de grano; o 3) como una superposición de ambos efectos. A partir del análisis realizado y la coincidencia de los picos, confirmamos la compatibilidad entre los resultados experimentales y los cálculos de *ab initio*. Esto nos permitirá ahora entender el origen de los mismos.

Una manera de determinar qué transiciones interbanda originan los picos de absorción es graficar la diferencia de energía entre pares de bandas de valencia (VBs) y bandas de conducción (CBs) de la Fig. 4.18, y alinearla con el espectro correspondiente. El resultado se muestra en las Figs. 6.8 (a) y (b) para la supercelda tetragonal, en un nivel de teoría PBEsol+SOC [190]. Hay que notar que los efectos relativistas rompen la degeneración de espín, por lo que en la gráfica se incluyen las transiciones entre pares de banda del mismo tipo de espín [55, 191, 192]. A partir de las diferencias energéticas entre  $E_C - E_V$ , la respuesta óptica  $E_0$  se puede atribuir a las transiciones directas entre el tope de banda de valencia ( $V_1$ ) y el fondo de la banda de conducción ( $C_1$ ) en el punto de alta simetría

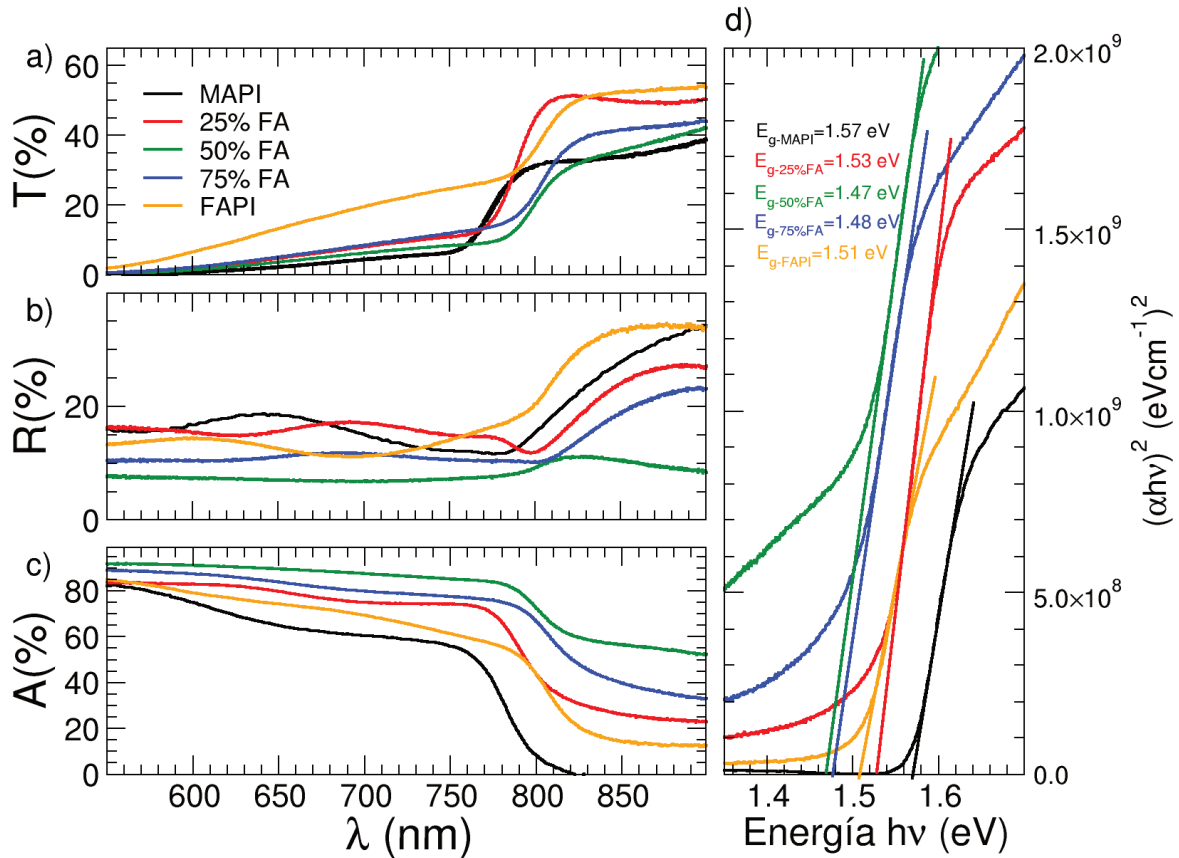


**Figura 6.8:** (a) y (b) Diferencias de energía  $E_C - E_V$  entre pares de bandas de valencia (VBs) y de conducción (CBs) entre los puntos  $R-\Gamma-S$  de la 1BZ (que se muestra insertada en la Fig (a)). Los índices de las bandas de valencia aumentan al descender la energía (c) Comparación entre el coeficiente de extinción  $\kappa - Exp$ , obtenido mediante el procedimiento propuesto, y el espectro de extinción calculado por Primeros Principios a partir de la función dieléctrica, en la Sección 4.7.

$\Gamma$ . En ese mismo punto, hay una segunda contribución de la transición  $V_1-C_2$  que ocurre a 2 eV, pero algunos reportes sobre la fase cúbica indican que la contribución de la transición  $V_1 - C_2$  al espectro es despreciable hasta 2.2 eV, comparada con la transición predominante  $V_1 - C_1$ . Moviéndonos a energías más altas, la respuesta óptica  $E_1$  puede atribuirse tanto a la transición  $V_1 - C_2$  en el punto de alta simetría  $S$ , donde también contribuyen en menor grado las transiciones  $V_2 - C_1$  y  $V_2 - C_2$ , como a la transición  $V_1 - C_2$  en el punto de alta simetría  $Z$ . Esta última contribución se manifiesta en el espectro teórico como un hombro ubicado a 2.4 eV. Al comparar el espectro teórico con el obtenido por FB, es posible verificar que el pico delgado  $E_1$  de  $\kappa_{exp}$  se ubica en energía entre  $E_1$  y el hombro a 2.4 eV del  $\kappa_{mBSE}$ . De esta observación se pueden hacer dos comentarios: en primer lugar, se puede suponer que el hombro amplía el pico de absorción  $E_1$ , como observaron Phillips *et al.* [29] a través de mediciones de elipsometría espectroscópica. En segundo lugar, se podría objetar que el pico  $E_1$  en 2.5 eV que resulta de la parametrización de FB es muy agudo comparado con el obtenido por Primeros Principios. Con respecto a este último punto, es importante recalcar nuevamente que en esta región de energías tanto R como T tienen un error experimental alto, por lo que puede esperarse una ligera discordancia en la forma de los picos entre la curva teórica y la experimental.

## 6.8. Caracterización óptica de perovskitas híbridas con mezcla de cationes $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$

A continuación presentamos resultados de la caracterización de películas delgadas de perovskitas híbridas con mezclas de cationes orgánicos  $\text{MA}^+$  y  $\text{FA}^+$  a través de medidas de R y T para conocer sus espectros ópticos. Las muestras con composiciones de 25%, 50% y 75% de FA que hemos empleado fueron obtenidas a través del procedimiento descrito en la Sección 3.4.



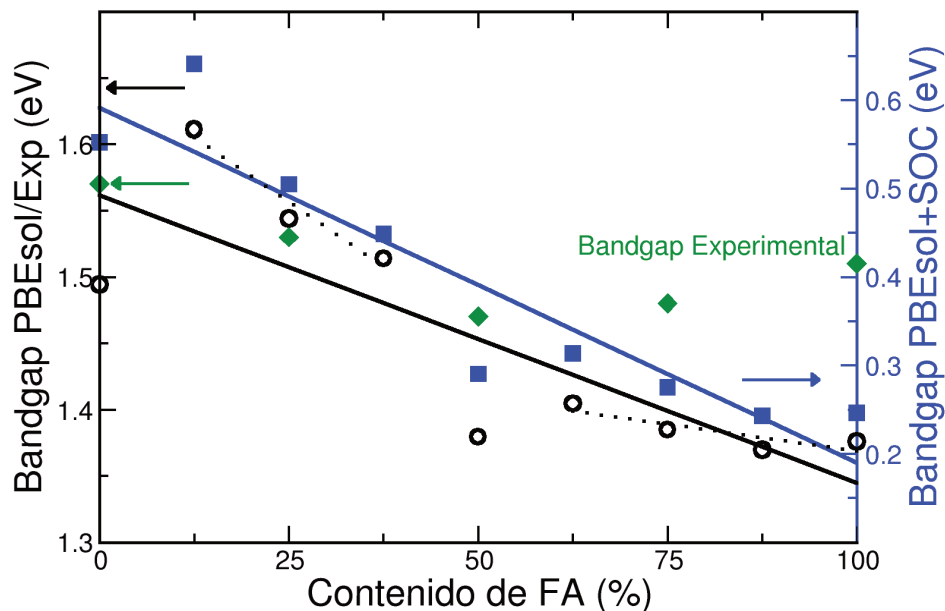
**Figura 6.9:** a) Espectro de transmitancia, b) reflectancia y c) absorbancia para las perovskitas híbridas con mezcla de cationes  $\text{FA}^+$  y  $\text{MA}^+$  en el sitio A. d) Gráfica tipo Tauc.

En la Fig. 6.9 se han graficado los espectros de transmitancia, reflectancia y absorbancia de las tres soluciones sólidas, junto a aquellos de los compuestos puros MAPI y FAPI. Todas las muestras presentan gran uniformidad y baja transmitancia por debajo de los 760 nm, lo que indica buena calidad de las películas sintetizadas. Como todos los espectros muestran un borde de absorción bien definido, se puede obtener el bandgap óptico a través del método de Tauc (ver Sección 3.5.4) usando las rectas marcadas en la gráfica 6.9d.

La Figura 6.10 presenta los valores obtenidos de bandgap en función de la concentración de FA ( $x$ ). A partir del valor correspondiente a MAPI de 1.57 eV, el bandgap decae con el aumento de  $x$  en la mezcla. Sin embargo, nuestros resultados no muestran una disminución lineal con el contenido de FA, como se reporta en la literatura [159]. La desviación de ese comportamiento puede atribuirse al espesor de las películas. Notemos que el método de Tauc depende de la estimación del espesor de la película, como ya se ha descrito en la Sec. 3.5.4. En nuestras mediciones, hemos asumido que todas las películas tienen el mismo espesor por haber sido obtenidas a través del mismo procedimiento

de deposición. Sin embargo, aunque las muestras sean uniformes en general no tendrán un espesor homogéneo en toda la película.

La tendencia encontrada es comparable a la predicha por los cálculos de Primeros Principios (Fig. 4.12) presentados en el Cap. 4, y por comparación también incluidos en la Fig. 6.10.



**Figura 6.10:** Bandgap experimental, superpuesto con el bandgap teórico para la solución sólida, en aproximación PBEsol y PBEsol+SOC, previamente mostrados en la Fig. 4.12. A partir de MAPI puro, el bandgap decae con el contenido de FA hasta 50%. Para composiciones con mayor contenido de FA, el bandgap se mantiene constante, o incluso crece ligeramente.

A través de mediciones experimentales y cálculos de primeros principios hemos obtenido el bandgap de las composiciones intermedias en la solución sólida  $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ . A pesar de las diferencias encontradas, los valores y las tendencias en general muestran buen acuerdo, lo que es indicio de la consistencia entre los métodos empleados. El paso siguiente sería extraer el índice de refracción complejo de las mezclas a partir de las medidas realizadas y compararlas con los resultados teóricos presentados en la Sección 4.7.

## 6.9. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se describió la metodología experimental para extraer *in situ* las propiedades ópticas de películas de perovskita a partir de medidas simultáneas de transmitancia y reflectancia. La parametrización de Forouhi-Bloomer para el coeficiente de extinción ( $\kappa$ ) y el índice de refracción ( $n$ ), usando tres osciladores en la región de energía medida (1.2-2.8 eV), ha demostrado ser adecuada para reproducir la información experimental. Además, hemos demostrado que se requiere un tratamiento detallado de la rugosidad del film para describir la morfología típica de las películas de perovskitas como  $MAPbI_3$  depositadas con el método de *spin-coating*. Como resultado, se consigue una drástica

reducción del error cuando se emplean modelos de variación continua y multi-espesores para el índice de refracción  $n$ . La comparación directa con los cálculos *ab initio* es imprescindible para validar y relacionar los picos observados con transiciones entre el tope de la banda de valencia a el fondo de la banda de conducción. Encontramos que la transición fundamental se da en los puntos de alta simetría  $\Gamma$  (primer pico) y S y Z (segundo pico). La tercer componente obtenida por FB, puede suponerse como la cola de un pico de mayor energía, un efecto causado por la presencia de centros de dispersión, o una superposición de ambos. La consistencia de los resultados en nuestra metodología, con medidas independientes del espesor de la película y su rugosidad, aunadas a la verificación a través del cálculo *ab initio* de las propiedades ópticas, muestran que este procedimiento basado en mediciones simultáneas de Reflectancia y Transmitancia nos permiten predecir los valores de gap óptico y la rugosidad de la película, convirtiéndose así en una herramienta eficiente, no destructiva, rápida y confiable para evaluar la calidad de los films de perovskitas durante la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Esta técnica, una vez calibrada con respecto a las películas con mezcla de cationes orgánicos, podrá ser empleada para la caracterización de la solución sólida a partir de los espectros medidos, lo que se deja como un propuesta a futuro.

Estos resultados han sido publicados en *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55** 115303 (2022), "Efficient approach for optical and morphological characterization of hybrid perovskite films based on reflectance and transmittance measurements", J. Caram, M. Senno, L. Cencha, S. Tinte, R. Urteaga y R. Arce.

## Efficient approach for optical and morphological characterization of hybrid perovskite films based on reflectance and transmittance measurements

Jorge Caram<sup>1,2,\*</sup>, Maximiliano Senno<sup>1</sup>, Luisa Cencha<sup>3,4</sup>, Silvia Tinte<sup>1,2</sup>, Raúl Urteaga<sup>1,2</sup> and Roberto D Arce<sup>1,2</sup>



## 7. Estudio de degradación de films de perovskitas bajo iluminación UV

Como ya se ha dicho, el obstáculo principal que impide la industrialización de las perovskitas híbridas es la falta de estabilidad en el tiempo y en las condiciones de operación. Hasta aquí hemos explorado una de las estrategias más empleadas para mejorar la estabilidad como es la mezcla de cationes orgánicos, hemos analizado los efectos que ocurren en la superficie de las perovskitas, y hemos propuesto técnicas para medir propiedades ópticas y caracterizar la superficie de películas de perovskitas. Sin embargo, aún no nos hemos centrado en la degradación misma de las perovskitas híbridas.

Al terminar de sintetizar una nueva película de perovskita, en varias ocasiones nos hemos planteado las mismas preguntas: ¿cómo se puede comparar la calidad final de dos películas sintetizadas por métodos diferentes? ¿qué parámetros se pueden utilizar para determinar la durabilidad de un film? Una respuesta se puede encontrar a través de un ensayo de estabilidad en condiciones ambientales, donde el tiempo de vida útil del film es el parámetro a controlar: aquél que resista mucho más tiempo será mejor. Este método es el más empleado en la literatura [54, 193–195]. Sin embargo, tiene un inconveniente: cuando se evalúa la estabilidad de una película muy estable, el ensayo de degradación puede llevar semanas o incluso meses en completarse. Ante este panorama, nos hemos planteado el objetivo de desarrollar un procedimiento para evaluar la estabilidad de los films en períodos mucho más cortos, de tal manera de acelerar el proceso de degradación total de una muestra. El uso de radiación UV de alta energía es una alternativa atractiva, ya que al degradar la superficie mediante la ruptura de enlaces Pb-I [196, 197], ocasionará un frente de avance que se propagará hacia el seno del cristal.

Un proceso que degrade las muestras a un ritmo mucho más rápido también debe asegurar que las mediciones de distintas muestras sean comparables. Por este motivo, un buen sistema de evaluación de estabilidad debe cumplir el requisito de ser estandarizable, es decir, debe asegurar que las muestras se analizan siempre en las mismas condiciones. Una buena estrategia para abordar este problema es la construcción de un dispositivo compacto y portátil. Además, debe disponer de alguna técnica de seguimiento del proceso para conocer su evolución en el tiempo. Justamente, los métodos ópticos descritos en la sección anterior aportan información útil de las películas de perovskitas híbridas de manera inmediata sin interferir con la muestra, y requieren de equipamiento portable y de bajo costo, lo que los vuelve candidatos ideales para poder evaluar el avance de la degradación.

Al tratarse de un ensayo destructivo de muestras que pueden ser muy distintas entre sí, es conveniente extraer la mayor cantidad de información posible de una misma medición. Para este fin, la construcción de un modelo de degradación es de suma utilidad, ya que ayuda a entender los procesos internos que ocurren en el material, facilitando la interpretación y una mayor extracción de datos sobre la reacción y sobre la película de perovskita en sí misma.

Resumiendo, para poder evaluar la estabilidad de películas de perovskita de manera eficiente, se nece-

## 7. Estudio de degradación de films de perovskitas bajo iluminación UV

sita diseñar un dispositivo y un protocolo estandarizado de medición que aseguren una degradación rápida y total del material. Además, es preciso realizar un modelo de la reacción, para poder extraer la mayor cantidad posible de información por ensayo.

En este capítulo describiremos la técnica y el equipo que hemos desarrollado para evaluar la estabilidad de una película de perovskita híbrida en períodos tan cortos como una hora. Luego, se explicará el modelo que empleamos para determinar valiosos parámetros fisicoquímicos a partir de la degradación de una película. Finalmente, discutiremos los resultados de aplicarlo en films de FAPI y MAPI.

### 7.1. Objetivos

Los objetivos programados para este capítulo son:

- Desarrollar un procedimiento que permita degradar películas de perovskitas híbridas en poco tiempo.
- Seguir el proceso de degradación a través de algún método, y extraer información sobre la estabilidad y calidad de las películas depositadas tanto en FAPI, como en MAPI.

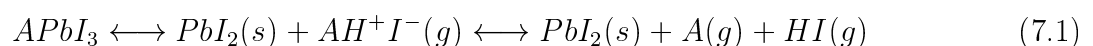
### 7.2. Metodología

Para cumplir con los objetivos propuestos, el plan de acción que hemos propuesto consiste en:

- Utilizar radiación UV para degradar la muestra, y emplear medidas de transmitancia para seguir el proceso de degradación.
- Modelar el proceso de degradación.
- Aplicar el modelo para el caso de FAPI y extraer de parámetros de estabilidad de la película.
- Analizar el producto de reacción.

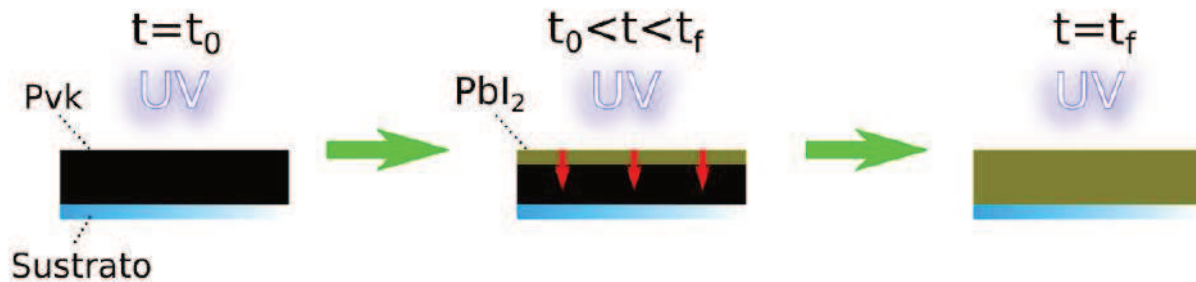
### 7.3. Proceso de degradación de perovskitas híbridas

El fenómeno químico de degradación de las perovskitas híbridas ya se ha tratado de manera general en la Sección 1.6. La expresión más reducida de la degradación de perovskitas de yoduros de Pb se obtiene a partir de la Ec. 1.4 [54, 58]:



Siendo  $A = MA, FA$ .

Una película de perovskita expuesta a condiciones ambientales se degrada de manera progresiva. Si la reacción 7.1 ocurre en un entorno abierto, se considera que el proceso es irreversible por la pérdida de los productos de reacción gaseosos. Por el contrario, si el sistema es cerrado (por ejemplo, a través de encapsulamiento de la película), el proceso es parcialmente reversible porque parte de los productos pueden volver a formar perovskita [56].



**Figura 7.1:** Esquema del proceso de degradación capa a capa de films de perovskita por aplicación de radiación UV. La degradación ocurre primero en la superficie expuesta a UV, y avanza hacia el seno de la película. Al cabo de un tiempo  $t_f$  la película de perovskita se reconvierte en  $PbI_2$ .

El tiempo de degradación de la muestra depende en gran medida, pero no exclusivamente, de la calidad de la película depositada, como se explicará más adelante. Un film de buena calidad expuesto a condiciones ambientales puede resistir semanas sin degradarse completamente, aunque el proceso se puede facilitar por la intervención de agentes físicos (UV, campos eléctricos, calor) o químicos (alta humedad, alta concentración de oxígeno y/o  $O_3$ ). Como nos hemos propuesto reducir el tiempo de degradación de una película de perovskita, es conveniente exponer los films ante alguno de estos agentes. De todos ellos, hemos escogido a la radiación UV por los siguientes motivos:

- La radiación UV está presente en la luz solar, aunque en mucha menor intensidad y a longitudes de onda más largas. Las películas delgadas de perovskitas híbridas se verán expuestas a este agente, en mayor o menor grado, en condiciones de operación de una celda solar.
- Al ser una radiación muy energética, permite que la degradación sea rápida (1-2 hs)
- Al emplearse radiación de longitudes de onda muy corta, la penetración de la misma en el material es poco profunda, causando una degradación superficial de los films. En el caso de MAPI, por ejemplo, la longitud de penetración de radiación con  $\lambda = 300 \text{ nm}$  es inferior a  $30 \text{ nm}$  [198] (menos de 50 celdas unidad). Durante nuestros experimentos, como se verá más adelante, emplearemos radiación con  $\lambda_{UV} \ll 300 \text{ nm}$ .

El método que proponemos aprovecha el alto coeficiente de absorción en la región UV profunda del espectro que tienen las películas depositadas: así, la mayor absorción y la consiguiente degradación suceden primero en las capas superficiales de los films. Como resultado, la superficie externa de perovskita se reconvierte en un producto sólido, posiblemente  $PbI_2$ , menos absorbente, con desprendimiento gaseoso de moléculas orgánicas e HI. El film de  $PbI_2$  superficial permite a su vez que la radiación UV alcance progresivamente regiones más internas del material, estableciendo un frente de avance y degradando de manera sucesiva capas internas de perovskita, como se puede ver en la Fig. 7.1. De esta manera, el espesor de la capa superior de  $PbI_2$  crece a expensas del film original, hasta degradarlo completamente.

## 7. Estudio de degradación de films de perovskitas bajo iluminación UV

Para hacer el seguimiento del proceso de degradación capa a capa, hemos elegido como parámetro de control la transmitancia de la muestra en la región UV-Vis del espectro (500-1050 nm). Como la transmitancia se mide a partir de la luz que atraviesa la muestra, la luz colectada contiene información de la película completa. Luego, esa información se post-procesa a través de un modelo que se detallará a continuación, con el fin de obtener parámetros de calidad de la película.

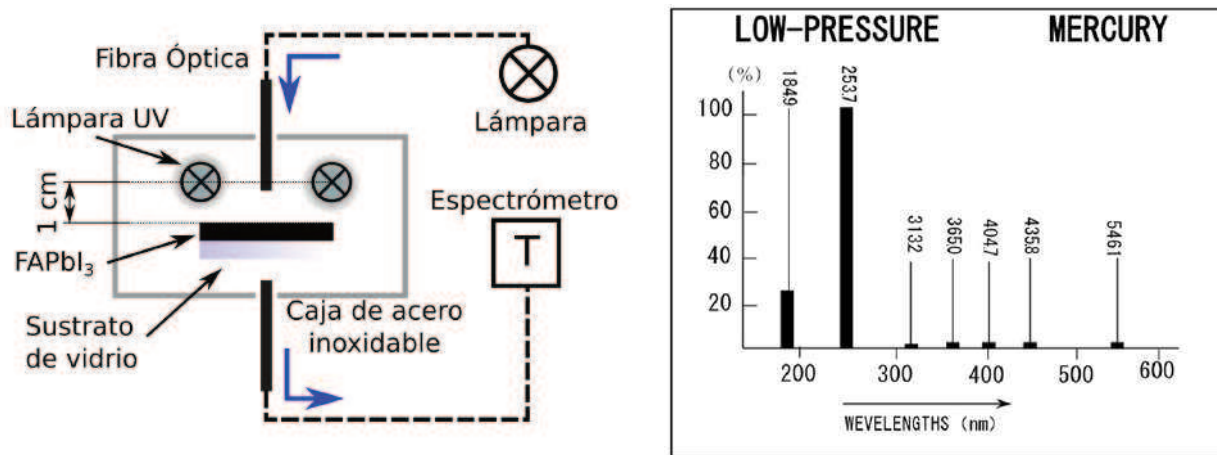
Es importante notar que la degradación fotoinducida, como técnica, ya ha sido previamente empleada en perovskitas. Los trabajos de Juarez y colaboradores [56] con luz azul, de Naik *et al.* con luz blanca y calor [199], e incluso con radiación UV [196, 197] son buenos ejemplos de ello. En particular, Niu *et al.* [196] muestran que la radiación UV es eficaz para degradar polvos de MAPbI<sub>3</sub> siempre y cuando el material esté expuesto al aire libre, y aseguran que si se aplica UV a MAPbI<sub>3</sub> inmerso en un gas inerte la degradación no ocurre, aunque no reportan parámetros de medición importantes, tal como la longitud de onda de la radiación incidente. En contraposición, Lee *et al.* [197] indican que aún en atmósfera inerte ocurre una fuerte degradación en celdas solares de MAPbI<sub>3</sub> con iluminación de  $\lambda_{UV} < 400$  nm. Más allá de si la degradación fotoinducida por radiación UV ocurre o no en atmósfera inerte, se puede asegurar que la iluminación con radiación UV en muestras expuestas al aire libre ciertamente será útil para degradar las películas de perovskitas. Una evaluación de la acción sinérgica de otros agentes externos diferentes al UV queda fuera de los objetivos de este trabajo, y en principio se asumirá que la degradación se debe solo al efecto de la iluminación con radiación ultravioleta. Cabe destacar que, si bien parte de la radiación UV solar alcanza la capa absorbente de una celda fotovoltaica durante su normal funcionamiento, una película de perovskita constituyendo una celda nunca estará expuesta a la radiación empleada en este trabajo (184 nm-254 nm, UV-C), ya que estas frecuencias son fuertemente absorbidas en las capas más altas de la atmósfera y no alcanzan la superficie terrestre. Recalamos que no buscamos reproducir las condiciones de funcionamiento de una celda solar sino emplear la luz UV como agente degradante.

Es importante destacar que la mayor parte del trabajo experimental descrito en este capítulo, en lo que respecta a la síntesis de películas, el desarrollo del método, la elaboración del equipo de medición, la ejecución de las medidas y la interpretación de los resultados, fue un trabajo en conjunto realizado con el Dr. Jorge Caram, y parte del mismo ha sido publicado como un capítulo de su Tesis de Doctorado [200]. Mientras que el modelo de degradación de dos capas es trabajo exclusivo del Dr. Caram y el Dr. Urteaga.

### 7.4. Configuración experimental

Los resultados presentados en este capítulo corresponden mayormente a películas de FAPI, depositadas por el método de deposición en una etapa en spin-coater sobre sustratos de vidrio, y preparadas como se ha descrito en la Sección 3. De ellas, hemos tomado una muestra representativa que llamaremos M1, la cual se analizará a continuación. El film de FAPI se asumirá con un espesor aproximado de  $275 \pm 40$  nm, ya que se ha elaborado exactamente en las mismas condiciones de síntesis por centrifugado (4000 rpm) que las indicadas en la Sección 3.5.2.

La configuración experimental varía de la empleada para las medidas de transmitancia presentadas en el capítulo anterior, ya que ahora deben incorporarse las fuentes de emisión de radiación UV. Un diagrama esquemático se muestra en la Fig. 7.2. La muestra se ingresa al dispositivo por una abertura lateral, que luego se cierra para aislarla del exterior. El equipo consta de una caja de acero inoxidable que contiene dos lámparas de Hg de baja presión de 16 V y 8 W de potencia (GPH150T5VH/4) que emiten luz en la región de UV-C (con picos en  $\lambda = 254$  nm y  $\lambda = 184$  nm),



**Figura 7.2:** (izq) Configuración experimental empleada para la medición de espectros de transmitancia de una película de FAPbI<sub>3</sub> durante la degradación con radiación UV. (der) Distribución espectral relativa de las lámparas de Hg de baja presión (GPH150T5VH/4) con su componente más alta normalizada a 100%

y están ubicadas a una distancia de 1 cm de la muestra. Para realizar las mediciones, dos fibras ópticas atraviesan la caja y llegan a la muestra, una ingresando por una abertura superior y otra partiendo de una inferior. Por la superior ingresa luz de una lámpara de filamento de tungsteno, mientras que por la inferior se colecta la luz que atraviesa la muestra (luz transmitida T), y la redirige hacia un espectrómetro de UV-Vis-NIR Ocean Optics HR4000. Los espectros se grafican en un rango entre 500 y 1050 nm, y se toman cada 1.95 segundos. Luego se realiza un promedio de 30 espectros en el período (tiempo de integración) para eliminar las variaciones de intensidad de la lámpara. El 100% de la transmitancia se toma con respecto al sustrato de vidrio manteniendo la lámpara UV encendida, de manera de eliminar lo mejor posible las líneas de su espectro. Todas las mediciones se realizan en condiciones ambientales de laboratorio.

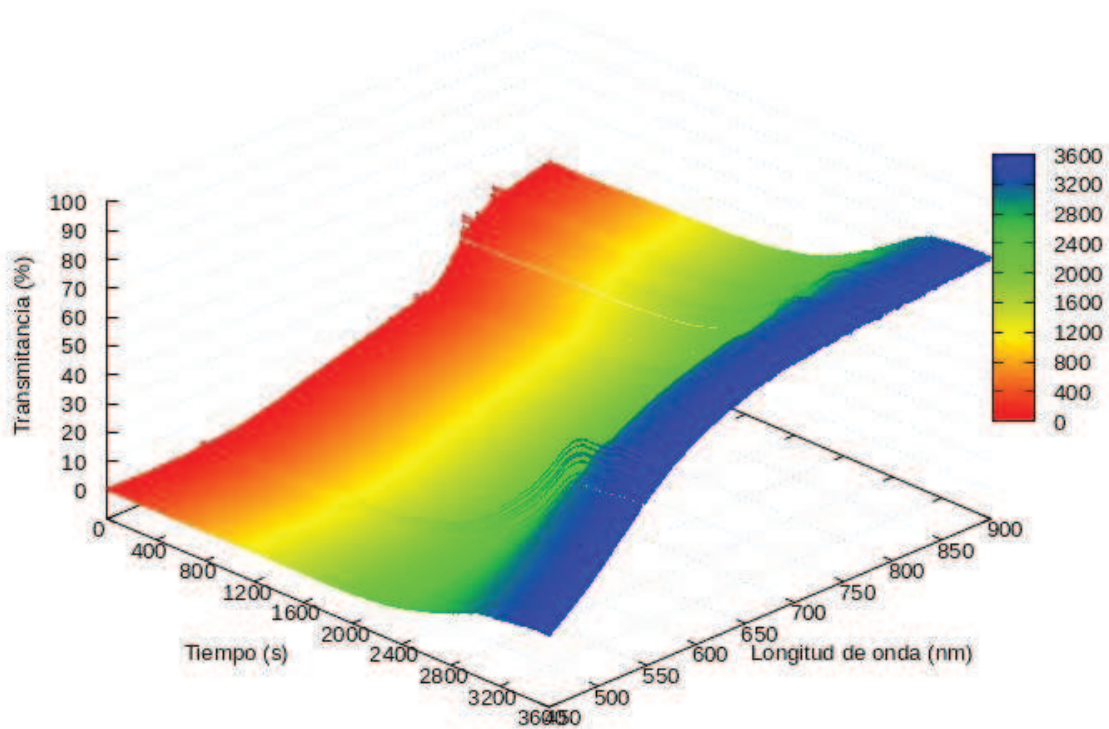
## 7.5. Resultados y discusión

A partir de los espectros tomados durante el proceso de degradación de la muestra M1, es posible construir una superficie tridimensional en función a tres magnitudes: transmitancia (expresada en porcentaje con respecto al sustrato de vidrio), longitud de onda de la luz blanca incidente ( $\lambda$ ) y tiempo de degradación ( $t$ ). La superficie tridimensional resultante se puede ver en la Fig. 7.3.

A continuación analizaremos las proyecciones de esa superficie en distintos planos para comprender las etapas de la degradación.

En primer lugar describiremos el comportamiento de la transmitancia en función de la longitud de onda (Fig. 7.4) para distintos tiempos de exposición  $t$  indicados en colores que van desde  $t_0$  (rojo) a  $t_f$  (azul). En  $t_0$ , el momento antes de exponerse a la radiación UV, la muestra presenta un espectro característico de una perovskita: por debajo de los 760 nm la transmitancia es muy baja (menor al 20%) indicando fuerte absorción, y partir de los 760-780 nm, la transmitancia muestra un salto abrupto hasta 50% que corresponde al borde de absorción óptico del material.

Al aplicar radiación UV ( $t > t_0$ ) la transmitancia varía en función del tiempo como resultado de la

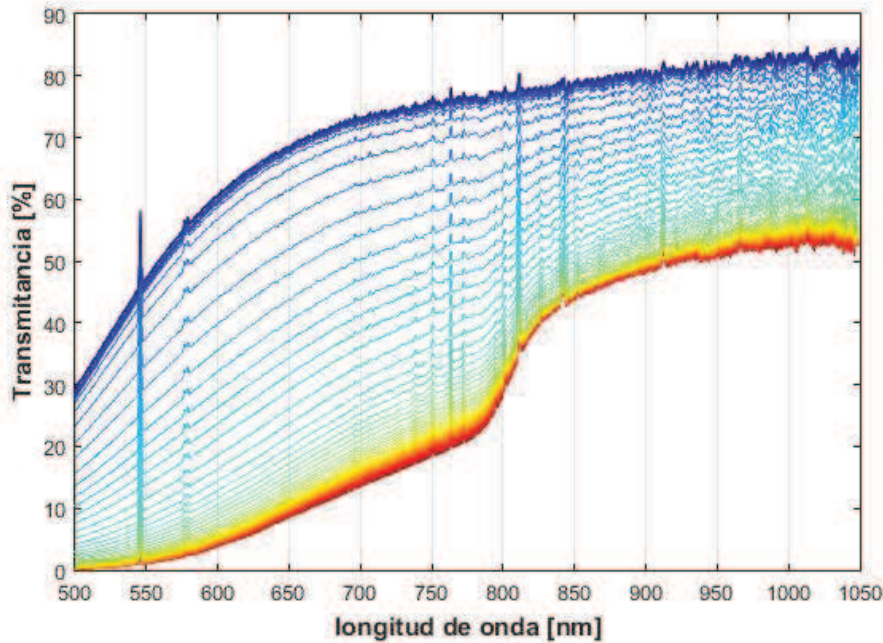


**Figura 7.3:** Superficie tridimensional obtenida a partir de las medidas de transmitancia  $T$  (%) durante la degradación de la película de FAPI (M1), en función del tiempo  $t$  y de la longitud de onda  $\lambda$

degradación de la película de FAPI. La figura muestra tres etapas bien distinguibles. (1) una etapa "refractaria", que ocurre durante los primeros minutos en los cuales el espectro de transmitancia apenas cambia (curvas rojas-amarillas). (2) A partir de los 2000 s ( $\sim 33$  min) de iniciada la degradación, ocurre un aumento brusco de la transmitancia en todo el rango de longitudes de onda censado, especialmente entre  $450 \text{ nm} \leq \lambda \leq 760 \text{ nm}$  (curvas celestes). (3) Durante los últimos 10 minutos (curvas azules), los espectros de transmitancia comienzan a superponerse, indicando la reconversión total de FAPI en otra especie química, presumiblemente  $\text{PbI}_2$ . La suposición de los productos se hace en base a la reacción descrita en la Ec. 7.1 y teniendo en cuenta que el borde de absorción de  $\text{PbI}_2$  (536 nm) se ubica en esta región del espectro. Volveremos a esta cuestión más adelante. El pico que aparece en el espectro a 546 nm, corresponde a la lámpara UV (ver Fig 7.2) que a pesar de haber sido restados, una señal remanente persiste.

Las tres etapas de la degradación en función del tiempo pueden verse más claras si analizamos el plano  $T$  vs  $t$ , como se muestra en la Fig. 7.5. En ella puede verse el comportamiento sigmoide de la transmitancia para cada longitud de onda fija: el valor inicial se mantiene constante hasta una pendiente abrupta en el intervalo  $2000 \text{ s} < t < 3000 \text{ s}$ , y vuelve a tener un valor constante luego de los 3000 s, lo que corresponde a la conversión total de la perovskita en  $\text{PbI}_2$ . La forma sigmoide de la curva es consistente con otras mediciones de degradación reportadas en la literatura utilizando UV [197] y calentamiento [199].

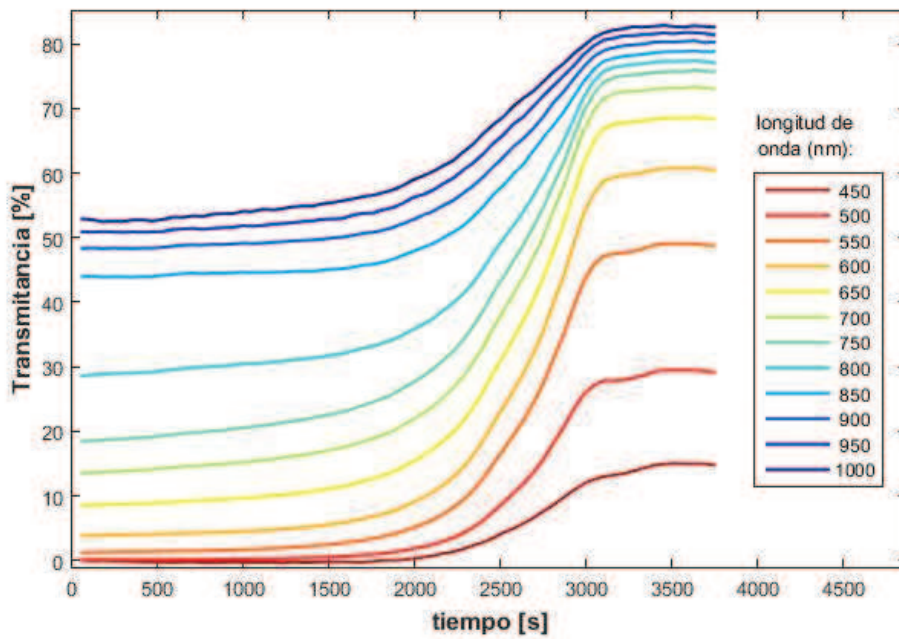
Por último, otra manera de ver el proceso de degradación en función del tiempo es a través de un gráfico de curvas de nivel mostrado en la Fig. 7.6, donde se observa la variación de la transmitancia (en la escala de colores que se muestra a la derecha) para cada longitud de onda, en función del



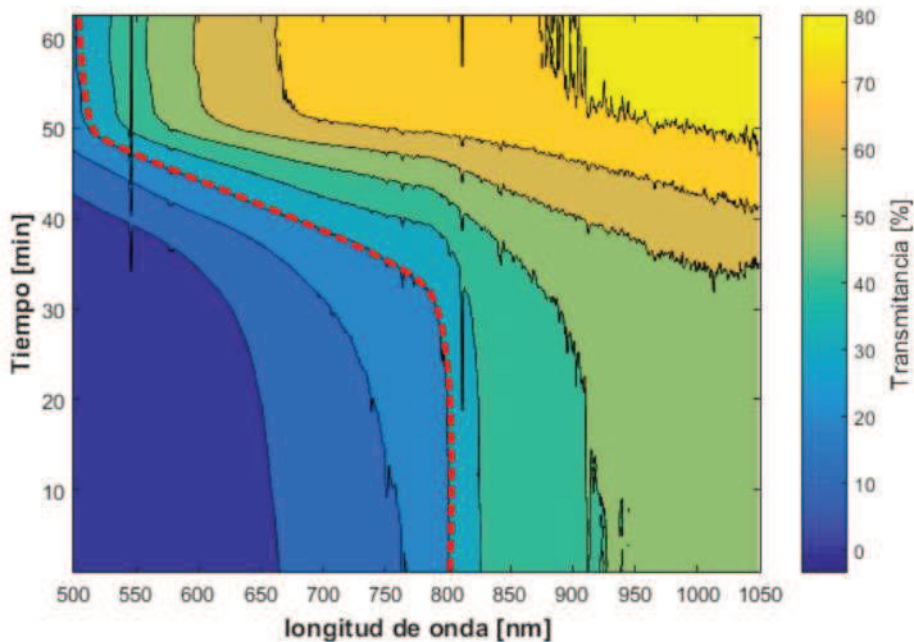
**Figura 7.4:** Espectros de transmittancia en función de la longitud de onda, para distintos instantes  $t$  durante el proceso de degradación por UV de una muestra de FAPI. El espectro a  $t=0$  (rojo) corresponde a una FAPI prístina, mientras que el espectro final a  $t \approx 3600s$  (azul) reproduce un producto de la degradación, presumiblemente  $PbI_2$

tiempo. La separación por niveles se ha hecho en capas de 10% de transmittancia delimitadas por líneas de color negro. Este gráfico permite ver claramente el desplazamiento del valor de bandgap (expresado en  $\lambda$ ) a medida que transcurre la degradación. A  $t = 0$ , el material es FAPI prístino y como ya dijimos su bandgap se estima en  $E_{g-FAPI} = 1.52 eV$  que equivale a  $\lambda = 815 nm$ . Justamente para ese valor de  $\lambda$  en la Fig. 7.4 se verifica un salto de la transmittancia de 20% a 40%. Entonces, tomamos  $T=30\%$  (línea de trazos roja en la Figura) como referencia para asignar el valor del bandgap del material completo a medida que se va degradando, y lo usamos también para separar la región de baja transmittancia de la de alta transmittancia en el material. Hasta los 35 min. del proceso, el material predominante es FAPI. Pasado ese tiempo, tanto la curva a trazos roja como el resto de las curvas comienzan a virar hacia longitudes de onda menores, incorporándose regiones de color más claro (mayor transmittancia) por la derecha. Finalmente, después de 50 min. de iniciado el proceso, las áreas de las regiones no cambian, indicando el final del proceso. Aquí, el material predominante en la capa degradada es presumiblemente  $PbI_2$ .

7. Estudio de degradación de films de perovskitas bajo iluminación UV



**Figura 7.5:** Curvas de transmitancia en función del tiempo, para longitudes de onda fija, durante el proceso de degradación por UV en FAPI. Todas las curvas mantienen un comportamiento de sigmoide, con pendiente en el intervalo  $2000\text{ s} < t < 3000\text{ s}$



**Figura 7.6:** Gráfico de curvas de nivel, donde los colores indican la transmitancia en distintas longitudes de onda al transcurrir el tiempo. El espesor de la región de baja transmitancia o alta absorción (azul oscuro) se vuelve marcadamente más pequeña a partir de los 33 min como consecuencia de la degradación de la película de FAPI. Las líneas en color negro separan el valor de transmitancia en niveles de 10%



## 7.6. Modelo de degradación de dos capas

Para describir el proceso de degradación, empleamos un modelo de dos capas que ha sido desarrollado y está descrito en detalle en la Ref. [200]. Aquí sólo resumiremos los aspectos más relevantes del modelo.

Las suposiciones del modelo son las siguientes:

1. En el material existen sitios susceptibles de ser modificados por la radiación UV. La probabilidad de que los sitios susceptibles sean afectados será proporcional a la intensidad de radiación en ese punto, y a la capacidad de absorber esa energía.
2. La capacidad de absorber la radiación UV es proporcional a la capacidad de absorber la luz en el rango visible.
3. Para todo momento  $t_0 < t < t_f$  entre el instante inicial ( $t_0$ ) y final del proceso ( $t_f$ ), en la película coexisten dos capas: una degradada y otra prístina, es decir, sin degradar.
4. Debido a que la reacción es superficial y rápida, se asume en principio que el proceso de degradación se da exclusivamente como consecuencia de la radiación UV, descartando la acción de otros agentes externos.

La intensidad de la luz ( $I$ ) a lo largo de la dirección de propagación ( $x$ ), esto es, perpendicularmente a la superficie de la película, depende del coeficiente de absorción  $\alpha$  del material de la siguiente forma:

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} \quad (7.2)$$

La integración de esta expresión permite obtener la variación de la intensidad en función de la posición. Llamando  $I_0$  a la intensidad de la luz incidente en  $x = 0$ , podemos reescribir la Ec. 7.2 como:

$$I(x) = I_0 e^{-\int_0^x \alpha(x) dx} \quad (7.3)$$

Por definición, la transmitancia es la relación entre la intensidad incidente y la intensidad transmitida en  $x = l$ , siendo  $l$  el espesor de la película:

$$T \equiv \frac{I_{x=l}}{I_0} \quad (7.4)$$

Acoplando las Ecs. 7.3 y 7.4, resulta:

$$T \equiv \frac{I_{x=l}}{I_0} = e^{-\int_0^l \alpha(x) dx} \quad (7.5)$$

Lo que termina siendo la ley de Beer-Lambert.

La intensidad inicial puede normalizarse como  $I_0 = 1$ , entonces la T será expresada de ahora en adelante como una fracción.

Teniendo en cuenta la suposición 1, la evolución temporal de  $\alpha$  puede expresarse con la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -K\alpha I \quad (7.6)$$

## 7. Estudio de degradación de films de perovskitas bajo iluminación UV

donde  $K$  puede interpretarse como un factor que indica cuánto cambia el  $\alpha$  de la película en función del tiempo y la intensidad de la luz. En otras palabras,  $K$  indica la probabilidad de que determinados sitios en el material cambien ante la aplicación de la radiación UV. Esta magnitud es intrínseca de la película delgada, e indica qué tan vulnerable es la misma a la fotodegradación. De la expresión 7.6 se deduce que películas muy susceptibles a la degradación por UV tendrán valores de  $K$  más altos que aquellas más resistentes. En este sentido, el parámetro  $K$  es una magnitud mucho más útil para comparar la calidad de dos películas diferentes que el tiempo de degradación  $t$ , ya que este último depende del espesor de la película: a espesores más grandes, mayor tiempo de degradación. Por otro lado, a partir de un análisis dimensional se desprende que las unidades de  $K$  son  $m^2/J$ . Una propuesta es tomar su inversa, multiplicada por el  $\alpha_0$  del material, para obtener la energía requerida por unidad de volumen para degradar la película.

La porción del material que ya se ha degradado por la acción de la radiación UV estará caracterizada ópticamente por un coeficiente de absorción que llamaremos  $\alpha_{deg}$ . Teniendo en cuenta este factor, la Ec. 7.6 puede reescribirse como:

$$\frac{d(\alpha - \alpha_{deg})}{dt} = -K(\alpha - \alpha_{deg})I = \frac{d\alpha}{dt} \quad (7.7)$$

La evolución espacial y temporal del coeficiente  $\alpha$  puede entonces conocerse a partir de las Ecs. 7.2 y 7.7:

$$\alpha_{(x,t)} = -\frac{1}{I_{(x,t)}} \frac{d(I_{(x,t)})}{dx} \quad (7.8a)$$

$$\frac{d\alpha_{(x,t)}}{dt} = -K(\alpha_{(x,t)} - \alpha_{deg})I_{(x,t)} \quad (7.8b)$$

donde es necesario considerar las condiciones iniciales del sistema. Además de la intensidad en la superficie  $I_0$  ya definida, denominaremos  $\alpha_0$  al coeficiente de absorción del material para el instante  $t = 0$ .

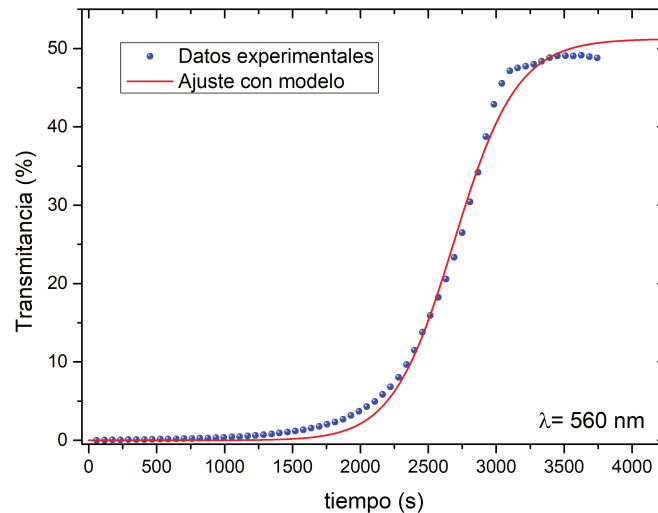
La ecuación diferencial que terminaremos resolviendo será:

$$\frac{d\alpha_{(x,t)}}{dt} = -K I_0 (\alpha_{(x,t)} - \alpha_{deg}) e^{-\int_0^x \alpha_{(x,t)} dx} \quad (7.9)$$

La evolución temporal de  $\alpha$  y los valores de los parámetros  $K$ ,  $\alpha_{deg}$  y  $\alpha_0$  se determinarán de ajustar los datos medidos usando el modelo. Ya que el seguimiento de la degradación se ha realizado a partir de mediciones de  $T$  en función del tiempo (Fig. 7.5), es conveniente usar esa información para una longitud de onda determinada. Además, teniendo en cuenta que hemos asumido  $I_0 = 1$ , durante el procedimiento de ajuste de los datos experimentales estaremos obteniendo el producto  $K \cdot I_0$ . Para obtener el valor de  $K$ , será necesario conocer el valor de la intensidad inicial  $I_0$ .

### 7.7. Ajuste a través del modelo de dos capas

Para realizar el ajuste, se ha elegido la curva de  $T(t)$  para  $\lambda = 560 \text{ nm}$  por dos motivos: (1) para esa longitud de onda la  $T(t = 0)$  es prácticamente cero, es decir, la absorción del material es muy alta y (2) la diferencia entre la transmitancia inicial y la final es grande, lo que permite minimizar los errores en el ajuste.



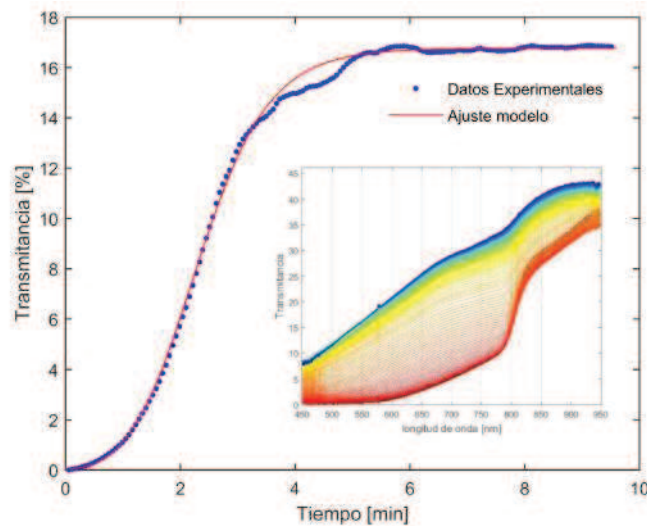
**Figura 7.7:** Transmítancia (%) en función del tiempo medida para la muestra M1 a una longitud de onda  $\lambda = 560 \text{ nm}$  y ajustada usando el modelo propuesto.

En la Fig. 7.7 puede observarse la evolución temporal de  $T_{\lambda=560 \text{ nm}}(\%)$  durante el proceso de degradación de una película de FAPI, y el ajuste a partir del modelo propuesto, del que se deducen los parámetros del modelo. La susceptibilidad de la película  $K I_0$  adquiere un valor de  $8.09 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . El coeficiente de absorción de la perovskita FAPI prístina es  $\alpha_0 = 1.473 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , y el coeficiente de absorción final  $\alpha_{deg} = 3.355 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ . A partir de este ajuste puede verificarse que para todo tiempo, el modelo reproduce razonablemente bien las mediciones experimentales en películas de FAPI. De esto puede inferirse que la reacción de degradación en FAPI es elemental, es decir, ocurre en una etapa sin productos intermedios.

## 7.8. Discusión

Como dijimos, el parámetro  $K$  puede emplearse para comparar la calidad entre dos películas. Entonces, en la Fig. 7.8 mostramos el procedimiento de degradación y el ajuste aplicado a una película de FAPI que llamaremos muestra M2. Estos resultados fueron presentados por el Dr. Caram en su Tesis de Doctorado [200]. La película M2, que fue preparada en otras condiciones de síntesis, se ha degradado en un tiempo marcadamente menor ( $t_{M2} < 600 \text{ s}$ ) con respecto al de M1. Este dato por sí sólo no aporta suficiente información. Como hemos señalado, el tiempo de degradación no es buen indicador de la calidad de la película ya que éste también depende del espesor de la muestra, información que no poseemos. En este sentido, el coeficiente  $K$  de la película es una magnitud más valiosa porque nos permite hacer una comparación directa de la susceptibilidad a la degradación de ambas películas, sin considerar su espesor. El ajuste para la muestra M2 proporciona un valor de  $K = 0.125 \text{ s}^{-1}$ , dos órdenes de magnitud mayor al de la muestra M1, lo que indica mayor susceptibilidad a la degradación y menor calidad de la película M2.

Ahora analizaremos el producto final de degradación. En la película de FAPI, la película resultante de la fotodegradación UV es de color amarillo, y en principio es preciso discernir si se trata de productos de reacción como el  $\text{PbI}_2$  o del alótropo  $\delta$ -FAPI. En este sentido, los espectros de transmítancia no son del todo concluyentes para distinguir de qué estructura se trata:  $\text{PbI}_2$  tiene un bandgap de

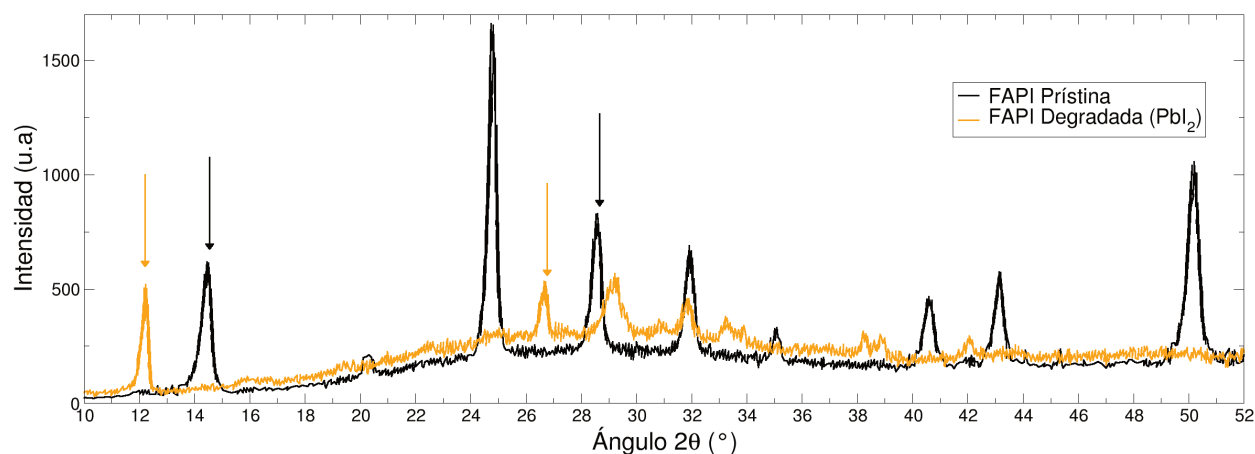


**Figura 7.8:** Transmitancia (%) para una longitud de onda  $\lambda = 550 \text{ nm}$ , para cada instante  $t$  en una muestra de FAPI (M2), ajustada a través del modelo descrito. En la figura insertada se muestra el espectro de  $T$  en función de  $\lambda$  y  $t$ . La película se ha degradado en  $t < 600 \text{ s}$ , y su ajuste arroja un valor de  $K = 0.125 \text{ s}^{-1}$

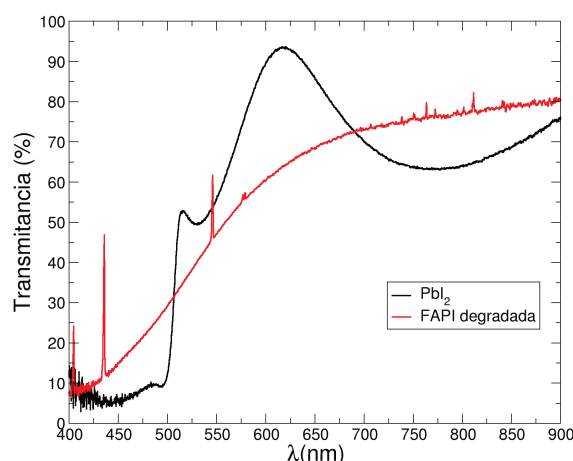
2.35 eV ( $\lambda=528 \text{ nm}$ ) [201], mientras que  $\delta$ -FAPI posee un gap de 2.43 eV ( $\lambda=510 \text{ nm}$ ) [28]. Una manera sencilla de distinguir ambas especies químicas es calentando la muestra por encima de los  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si se tratara de la fase  $\delta$ , la muestra debería oscurecerse al restaurarse  $\alpha$ -FAPI; mientras que si se tratara de  $\text{PbI}_2$ , la muestra debería permanecer invariante. Al recalentarla, la muestra permaneció del mismo color, evidenciando que el proceso fue de degradación, y no una transición de fase de  $\alpha$  a  $\delta$ . Una manera mucho más rigurosa de distinguir el producto final es a través de DRX. Las difracciones de rayos X indican predominancia de  $\text{PbI}_2$  en el producto final como muestra la Fig. 7.9.

Habiendo definido cuál es el producto de reacción resultante, en Fig. 7.10 se muestra una comparación entre el espectro de transmitancia del producto de degradación con el de una película de  $\text{PbI}_2$  depositada por spin-coater, para poder analizar las diferencias entre ambas muestras. El producto de fotodegradación muestra una transmitancia a bajas longitudes de onda mucho más alta que la película uniforme de  $\text{PbI}_2$ , y una pendiente mucho más suave entre 400-600 nm. A longitudes de onda más altas ( $> 700 \text{ nm}$ ), la transmitancia del producto de reacción es constante, mientras que el de  $\text{PbI}_2$  presenta una señal típica de interferencia de película delgada. Justamente esta región del espectro es la que nos da mayor información: podríamos considerar que el producto de reacción está constituido por un conjunto irregular de espesores de  $\text{PbI}_2$ , de manera que la irregularidad destruye el fenómeno de interferencia, generando un espectro constante por encima de los 700 nm, y no la señal esperada por una película delgada, coherente, de  $\text{PbI}_2$ . Estos resultados coinciden con la representación que hacen Shirayama y col. [54] del producto final de degradación, quienes proponen que el  $\text{PbI}_2$  está constituido por cristales orientados aleatoriamente.

Por completitud, también hemos aplicado el mismo protocolo de degradación a películas de MAPbI<sub>3</sub>, sintetizadas por la Lic. Victoria Gómez Andrade, Becaria Doctoral bajo la dirección de la Dra. Dolores Pérez en CNEA. En estos films encontramos un comportamiento visiblemente diferente. En la Fig. 7.11a se grafica la transmitancia de una película de MAPbI<sub>3</sub> en función de  $\lambda$ , y en la Fig. 7.11b en función del tiempo. Analizando esta última gráfica, es posible observar que los espectros de transmitancia presentan tres escalones, seguidos generalmente por cambios de pendiente. La primera de ellas puede verse en  $\lambda = 650 \text{ nm}$  y ocurre a  $t \approx 1300 \text{ s}$ . Una segunda transición se da a



**Figura 7.9:** Patrón de DRX de FAPI prístina y degradada a través del protocolo de radiación UV. Las flechas negras indican los picos característicos de la fase perovskita ( $14^\circ$  y  $28^\circ$ ) y los naranja indican los picos correspondientes al  $\text{PbI}_2$  ( $12^\circ$  y  $26^\circ$ )



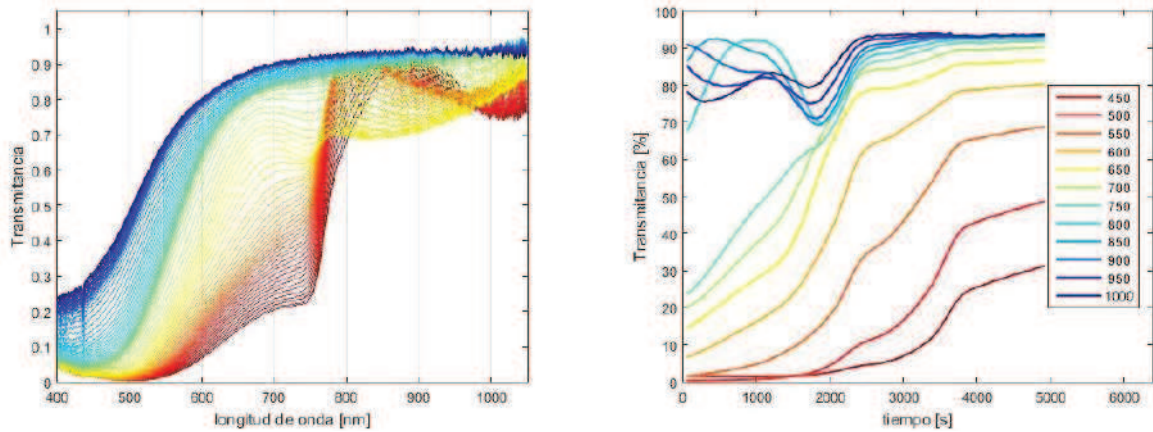
**Figura 7.10:** Comparación entre espectros de transmitancia de una película FAPI degradada con una película de  $\text{PbI}_2$ .

$t = 2500$  s, y la tercer transición ocurre poco antes de los  $t = 4000$  s. Otra diferencia con respecto a la película de FAPI viene dada por la pendiente final. Mientras en FAPI la señal se estabiliza luego de la primera hora, en MAPI la pendiente final continúa creciendo. Para  $\lambda > 760$  nm, la T muestra un comportamiento bastante más peculiar: a  $t < 2500$  s la transmitancia muestra grandes oscilaciones en función del tiempo. A partir de  $t > 2500$  s la señal se estabiliza en 90% de T y permanece constante el resto de la medición.

Notamos que el modelo propuesto no es capaz de reproducir la evolución temporal de la transmitancia en MAPI, la cual sugiere la presencia de procesos intermedios en la degradación que no han sido considerados y que deberían incorporarse en un futuro. Los mecanismos de reacción, que en conjunto llevan a la reacción global 7.1 y que dependen en gran medida de las condiciones de degradación, no están del todo claros. Con el fin de esclarecer esta cuestión, algunos autores han propuesto una serie de posibles caminos de reacción. Por ejemplo, Kim *et al.* y Fan *et al.* [55, 202] sugieren que la conversión inducida térmicamente de MAPI prístina a  $\text{PbI}_2$  ocurre capa a capa. En particular, Fan *et al.* plantean que la degradación ocurre a través de la ruptura de los enlaces Pb-I en la dirección perpendicular a la superficie, lo que lleva a la formación de estructuras intercaladas de  $\text{PbI}_2$  y MAI, y que desencadena la liberación gradual de cationes orgánicos por difusión. También, es posible

## 7. Estudio de degradación de films de perovskitas bajo iluminación UV

que otros factores estén involucrados en el proceso de degradación, y actúen de manera sinérgica con la radiación UV. En ese caso, la suposición inicial de una única fuente de degradación debe tomarse como una primera aproximación, y deben hacerse cambios en el modelo para contemplar otros agentes degradantes. Como la película está expuesta al aire, la radiación UV podría facilitar la formación de complejos hidratados [54], o especies intermedias al entrar en contacto con el  $O_2$  [65, 203] o  $CO_2$  [65], por citar algunos ejemplos.



**Figura 7.11:** Medidas de  $T$  en función  $\lambda$  para distintos tiempos (izquierda), y  $T$  en función del tiempo para distintos  $\lambda$  (derecha), para una película delgada de MAPI. Para  $\lambda < 760$  nm, la  $T$  siempre aumenta, aunque evidenciando dos transiciones bien marcadas: la primera a  $t = 2500$  s, y la segunda a  $t \approx 3800$  s. Para  $\lambda > 760$  nm, la  $T$  sufre una caída abrupta, con mínimo en  $t \approx 1900$  s, para luego aumentar nuevamente hasta 90% y permanecer constante.

## 7.9. Conclusiones del capítulo

A través de mediciones de transmitancia en películas delgadas de FAPI hemos sido capaces de seguir la degradación inducida por radiación UV de alta energía en condiciones ambientales. Un modelo de degradación por capas nos permitió interpretar el fenómeno, y obtener a partir del mismo un parámetro de susceptibilidad a la degradación  $K$  de una película. Este parámetro puede ser interpretado como un indicador de la calidad de la película ensayada.

Si bien los difractogramas de DRX arrojan que el producto de la degradación es  $PbI_2$ , el espectro de transmitancia de la muestra difiere significativamente de una película homogénea del mismo compuesto, lo que evidencia una morfología distinta a un film coherente de  $PbI_2$ .

El modelo planteado describe muy bien el proceso de degradación de películas en FAPI. Sin embargo, al aplicar el mismo protocolo de degradación inducida por UV en películas de MAPI, los espectros de transmitancia revelan la presencia de varios transitorios. Estos efectos posiblemente se deban a que la degradación en MAPI ocurre a través de distintos mecanismos de reacción que en FAPI, por lo que resulta necesario agregar cambios al modelo para contemplar esos fenómenos.

## 8. Conclusiones y perspectivas futuras

Durante la presente Tesis nos hemos enfocado en el estudio teórico-experimental de películas delgadas de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas con un sólo tipo de catión orgánico (puras) y con mezclas de ellos a través del análisis de sus propiedades estructurales, morfológicas, de estabilidad, electrónicas y ópticas.

Utilizando cálculos de Primeros Principios hemos analizado propiedades estructurales, electrónicas, de estabilidad y ópticas de perovskitas híbridas  $MA_{1-x}FA_xPbI_3$  con composición variable para  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ , con orientaciones de los cationes elegidas a partir de un análisis de la superficie de energía potencial. De esta primer parte hemos aprendido que los cationes metilamonio prefieren orientarse paralelamente entre sí, mientras que los cationes formamidino prefieren hacerlo orientando sus ejes C-N paralelos, y sus ejes N-N perpendiculares. Cuando hay mezcla de cationes, las orientaciones más favorables corresponden a los cationes  $MA^+$  apuntando al plano donde yacen los  $FA^+$ . La relevancia de esta conclusión viene dada por la determinación de las reglas generales para construir estructuras de mínima energía, y es un paso para entender por qué algunas orientaciones son más favorables que otras.

Desde el punto de vista estructural hemos comprobado que el volumen de las mezclas aumenta casi linealmente con el contenido de FA, lo que está en completo acuerdo con las mediciones experimentales. Hemos encontrado que el reemplazo de cationes pequeños por otros más grandes (MA por FA) fuerza rotaciones y deformaciones en los octaedros en su entorno inmediato, mientras que la sustitución de un catión grande por uno más pequeño ocasiona que las deformaciones de la red inorgánica compensen el espacio liberado. Estos cambios estructurales son mucho más bruscos en las composiciones con  $x < 0.5$ . Siguiendo el análisis estructural, también hemos comprobado la importancia de los enlaces N-H...I en los compuestos puros y en las mezclas, y verificamos que los cationes MA forman enlaces más fuertes con el I que los FA. En resumen, de este análisis hemos comprendido cuáles son los fenómenos estructurales que ocurren al emplear dos cationes orgánicos diferentes en la misma estructura.

A partir de la estimación de la energía de mezclado  $\Delta E$  de las energías de K-S de las fases puras y las mezclas, y el factor de Goldschmidt, hemos encontrado que las soluciones sólidas con mezclas de cationes efectivamente producen una mejora sensible en la estabilidad. Hemos hallado que las composiciones ricas en  $MA^+$  presentan una mayor energía de mezclado  $\Delta E$ , hecho que se ha verificado experimentalmente. Este es, sin duda, uno de los aportes clave de esta tesis: la justificación desde la teoría de que la mezcla de cationes orgánicos MA y FA es una estrategia válida y efectiva de estabilización de perovskitas híbridas.

Pasando al análisis de las propiedades electrónicas, hemos determinado que el efecto de anticoplamiento que ocurre en los orbitales I-5p al formarse el enlace I...H<sub>N</sub> con los cationes orgánicos. Este efecto no varía apreciablemente con el tipo de catión enlazado, sino más bien con el número de cationes enlazados simultáneamente. Creemos que esta conclusión es una de las más relevantes del trabajo, y aporta una nueva mirada al efecto estabilizante de los cationes orgánicos en la estructura

## 8. Conclusiones y perspectivas futuras

de perovskita.

Con respecto al cálculo de propiedades ópticas desde Primeros Principios, hemos obtenido espectros teóricos para MAPI tetragonal y para las perovskitas con mezclas de cationes MA y FA, con 25%, 50%, 75% y 100% FA en aproximación Model BSE. Estos espectros logran capturar efectivamente el corrimiento del bandgap con la composición, lo que está de acuerdo con las mediciones experimentales reportadas en la literatura. Es preciso señalar que puede lograrse mayor acuerdo entre los espectros teóricos y experimentales aumentando la convergencia en puntos  $k$ .

De este estudio teórico se puede desprender que la mezcla de cationes orgánicos es una estrategia muy conveniente para la estabilización y el ajuste fino de las propiedades tanto estructurales como optoelectrónicas del material. El aporte principal de este primer trabajo al conocimiento de las perovskitas híbridas viene determinado por la comprensión de los mecanismos y fenómenos que ocurren al mezclar cationes orgánicos y cómo estos inciden directamente en la estabilidad y en las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas.

Luego, a partir de cálculos de dinámica molecular clásica usando el campo de fuerzas MYP0 desarrollado por Mattoni y colaboradores, analizamos el comportamiento en volumen y en película delgada de MAPI con dos superficies (001) terminadas en  $\text{PbI}_2$ . Siguiendo la evolución en temperatura de los parámetros de red, los ángulos del enlace Pb-I-Pb y las orientaciones de los cationes orgánicos, hemos sido capaces de reproducir las tres fases estructurales (Ortogonal, Tetragonal y Cúbica) en volumen. Encontramos que la temperatura de la transición  $O \rightarrow T$  está de acuerdo con el valor experimental reportado en la literatura, mientras que la temperatura de transición  $T \rightarrow C$  está subestimada. Esto se debe a deficiencias del campo de fuerzas MYP0 para describir la interacción covalente entre el Pb y el I.

Realizando el mismo análisis en la película delgada encontramos una contracción del parámetro de red de las capas más externas en la dirección perpendicular a la superficie. Este efecto viene dado por el predominio de las fuerzas dirigidas hacia el interior de la película, por la ausencia de vecinos externos. Con respecto a la distribución de los ángulos Pb-I-Pb, hemos encontrado que las capas externas presentan un ángulo promedio distinto a bajas temperaturas con respecto a las internas. Las capas intermedias exhiben dos máximos coincidentes con las capas superficiales e internas. A temperaturas más altas, las tres capas muestran comportamientos similares. Cuando analizamos la fracción orgánica en la película ultradelgada, hallamos además que sólo en las capas superficiales de la película la dinámica de los cationes es distinta a la del volumen: en ellas los cationes orientan sus átomos de N hacia el exterior de la película. Esto nos lleva a concluir que las superficies afectan la orientación catiónica principalmente en la primer capa, y en mucho menor grado en la segunda.

En resumen, de esta segunda parte podemos concluir cómo la presencia de superficies afecta la dinámica de los cationes y la estructura inorgánica, y la profundidad de esos cambios. Conocer el comportamiento estructural en la superficie en temperatura es el primer paso para diseñar estrategias que permitan estabilizar las superficies.

Durante nuestra labor experimental, hemos sido capaces de sintetizar películas de MAPI, FAPI, y mezclas con composiciones intermedias mediante la técnica de centrifugado o *spin-coating*. Hemos aprendido que se puede aplicar el mismo procedimiento de síntesis para todas las composiciones y que se deben cuidar meticulosamente los siguientes parámetros: limpieza de sustratos, homogeneidad de las soluciones precursoras, tiempos de dispensado, humedad y en particular la temperatura de recocido que debe variarse desde los 100 °C hasta los 140 °C según el contenido del catión  $\text{FA}^+$ . Si bien hemos empleado varias técnicas para caracterizar los films depositados, tales como DRX,



AFM, SEM y espectroscopía UV-Vis-NIR, nos hemos centrado principalmente en esta última. Para extraer información de las películas depositadas hemos explorado dos caminos. El primero, orientado a extraer las propiedades ópticas y morfológicas de las películas depositadas. El segundo consiste en una técnica para evaluar la calidad y estabilidad de las películas obtenidas.

A través de medidas de Reflectancia y Transmitancia sobre películas de MAPI, hemos analizado la superficie de las películas depositadas. Encontramos que los métodos existentes en la literatura para describir la rugosidad superficial de los films no describen completamente la interfaz perovskita-aire, y que se deben emplear modelos más sofisticados para representarla. En este sentido, proponemos la inclusión simultánea de dos modelos, llamados "Variación Continua" y "Multiespesores", demostramos las mejoras en los ajustes de R y T frente a los métodos existentes y, analizando el error total en el ajuste, hemos incluso obtenido el espesor de la película delgada.

A continuación, utilizando las mediciones de R y T, y empleando la parametrización de Frouhi-Bloomer, hemos sido capaces de obtener el índice de refracción complejo  $N$  de las películas de MAPI. En concreto, hemos encontrado que el coeficiente de extinción  $\kappa$  puede representarse a través de 3 osciladores de FB, que relacionamos con distintas transiciones interbanda al compararlos con los espectros calculados con métodos de primeros principios usando el Model-BSE en una supercelda con simetría tetragonal y la estructura de bandas obtenidos previamente. El primer oscilador representa transiciones banda a banda en el punto  $\Gamma$  de la 1BZ, mientras que el segundo está vinculado con transiciones en S y Z. La tercera componente se puede atribuir a una transición de mayor energía predicha por los espectros teóricos y a la presencia de centros de dispersión.

Una vez analizado MAPI, nos propusimos caracterizar ópticamente las muestras con mezclas de cationes orgánicos con distintas composiciones, efectuando mediciones de R y T a películas de perovskitas híbridas y extrajimos mediante gráficas tipo Tauc los valores de bandgap para cada una. Encontramos que el bandgap de MAPI decae al aumentar el contenido de FA, aunque no encontramos un comportamiento completamente lineal.

En resumen, los aportes de este trabajo puede resumirse en cuatro contribuciones. (1) la propuesta de una técnica *in situ*, accesible, instantánea, no destructiva, capaz de proveer valiosa información sobre la morfología, la calidad y las propiedades ópticas del material. (2) Una nueva propuesta para representar la rugosidad superficial de las películas delgadas. (3) La interpretación física de los picos de FB en relación con los espectros y estructuras de banda obtenidos de cálculos *ab-initio* realizados en un buen nivel de aproximación como es el Model-BSE. (4) La síntesis y caracterización de películas con mezclas de cationes orgánicos  $MA^+$  y  $FA^+$ .

Para complementar la caracterización de las películas sintetizadas hemos propuesto una metodología para analizar la estabilidad de las mismas a través del estudio de la fotodegradación de films de FAPI inducida por UV en períodos de tiempo cortos. Nuestro primer paso fue el diseño de un dispositivo portátil que permite realizar ensayos destructivos estandarizados sobre la muestra empleando para ello radiación de longitudes de onda muy corta ( $\lambda = 184 - 254nm$ ), y el seguimiento de los mismos mediante medidas de transmitancia.

Con el fin de obtener información cuantitativa de la fotodegradación, hemos modelado este proceso como la conversión gradual de la película de FAPI en una capa de  $PbI_2$ , proceso que se inicia en la superficie y avanza hasta el seno del cristal. Hemos hallado que esta descripción es adecuada para películas de FAPI y que, a través de un ajuste, es posible extraer un parámetro de calidad  $K$  que indica el grado de susceptibilidad de la película a la degradación y es independiente del espesor de la película. Este parámetro es clave porque permite comparar la calidad de distintas películas

## 8. Conclusiones y perspectivas futuras

depositadas: a menor  $K$ , mayor calidad de la película. También hemos demostrado su utilidad al evaluar dos películas de FAPI de buena calidad (M1) y calidad deficiente (M2).

A partir de difractogramas de DRX hemos encontrado que el producto final de reacción es efectivamente  $\text{PbI}_2$ . Sin embargo, las diferencias encontradas entre los espectros de transmitancia de una película de  $\text{PbI}_2$  homogénea y de la película degradada de perovskita sugieren que el cristal de esta última es irregular o heterogéneo.

Por último, al aplicar el mismo protocolo de degradación a películas de MAPI, hemos encontrado que la evolución temporal de la transmitancia presenta una serie de fenómenos transitorios, lo que sugiere que la degradación sigue un curso distinto al de FAPI. Para explicar este nuevo comportamiento es necesario incluir cambios en el modelo que tengan en cuenta etapas intermedias.

El aporte original de este último trabajo es la propuesta de un método y un equipo estandarizados para medir cuantitativamente la calidad y la estabilidad de una película mediante un parámetro  $K$ . Este trabajo es nuestro punto de partida para analizar los mecanismos de reacción que ocurren durante la degradación por radiación UV en películas delgadas.

### 8.1. Propuestas futuras

Para continuar investigando las mezclas de cationes orgánicos mediante métodos de Primeros Principios, proponemos analizar con más detalle como la mejor distribución de los enlaces  $\text{H}\cdots\text{I}$  incide en la energía del sistema. Asimismo, buscar mejorar los espectros ópticos para cada una de las composiciones estudiadas. Otra propuesta es realizar una mayor exploración de la solución sólida a través de Dinámica Molecular por Primeros Principios asistido por *MachineLearning* lo que permitiría realizar simulaciones en temperatura, obtener diagramas de fases para cada composición, y comparar los resultados con mediciones experimentales.

Como continuación del estudio de las propiedades estructurales mediante dinámica molecular en volumen y en películas delgadas, el siguiente paso será aplicar tensión y compresión en el plano y analizar los mismos parámetros estructurales orgánicos e inorgánicos, con el fin de determinar el efecto de la tensión sobre las propiedades de la película. Además, proponemos realizar este mismo estudio en nanohilos, con el fin de comprender cuáles serían las ventajas que ofrece el nanoconfinamiento de perovskitas híbridas. Otra propuesta de interés es realizar mezclas de cationes orgánicos en volumen, película delgada o nanohilo, ya que el potencial MYP0 está disponible tanto para MAPI como para FAPI.

Desde el punto de vista experimental, nos hemos planteado extraer el  $N$  a partir de la técnica descrita de los espectros de R y T ya medidos en FAPI y en películas con mezclas de cationes orgánicos y compararlo con los resultados obtenidos por Primeros Principios. Esto nos permitiría ampliar la técnica para, por ejemplo, medir el contenido de FA en la composición de las perovskitas en función del bandgap. Asimismo, empleando lo aprendido sobre la rugosidad superficial y combinándolo con el estudio de la degradación de las películas por radiación UV se puede investigar la influencia de la rugosidad superficial en la calidad final de las películas de perovskitas.

Con respecto al protocolo de degradación UV, existe un camino de acción muy claro. Por un lado, medir la intensidad de la luz incidente en la superficie  $I_0$  permitirá conocer el valor de  $K$ . Conociendo  $K$ , se puede extraer la energía por unidad de volumen necesaria para degradar la película  $\alpha_K$ , y

multiplicando ese parámetro por la densidad de la película (sacada como la inversa del volumen específico del material) y/o por la masa molar (636 g/mol), sería posible estimar la energía por mol necesaria para degradar la película. Asimismo, los diferentes comportamientos exhibidos por la películas de FAPI y MAPI hacen necesario realizar una revisión del modelo empleado. La presencia de varios transitorios durante el proceso de degradación señalan la existencia de mecanismos de reacción que deben ser considerados. La incorporación de esos procesos será útil para comprender por qué camino se produce la degradación y entender cuáles son las especies químicas involucradas.



# I. Apéndice

## I.1. Termostato Nosé-Hoover

Una manera de tratar un sistema a T constante es incluir un grado de libertad en las ecuaciones de movimiento, que haga las veces de reservorio térmico, y realizar la simulación de este sistema extendido. La energía podrá entonces pasar del sistema al reservorio y viceversa, todo ello con una cierta inercia térmica [204]. Esta es, de manera conceptual, la idea general sobre la que se sustenta el termostato Nosé-Hoover.

Si bien el esquema original fue propuesto por Hoover [205, 206], generalmente se recurre a la formulación de Nosé [207], que es la implementada en la mayoría de los softwares. El algoritmo que rige este termostato incluye algunas modificaciones a las ecuaciones de movimiento de Newton, lo que se conoce comúnmente como las ecuaciones de Nosé-Hoover:

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \mathbf{v}(t) \quad (\text{I.1a})$$

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = \mathbf{F}(t) - \xi\mathbf{v} \quad (\text{I.1b})$$

Donde  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{F}$  son los vectores posición, velocidad y fuerza de un átomo, y  $\xi$  es un coeficiente de fricción cuyo comportamiento está definido por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2E_{cin}(t) - 2\gamma}{2\gamma\tau_T^2} \quad (\text{I.2})$$

Siendo  $E_{cin}$  la energía cinética del átomo,  $\gamma$  la energía del termostato objetivo definida como  $\gamma = \frac{f}{2}k_B T_{ext}$  y el denominador representa la inercia térmica del reservorio con fluctuaciones temporales de temperatura  $\tau_T$ .

En resumen, el algoritmo de Nosé-Hoover utiliza el término  $\xi$  para detener gradualmente las variaciones térmicas del sistema. Si la T del sistema aumenta,  $\xi$  tomará valores más grandes y positivos, reduciendo la aceleración de la partícula como lo muestra la Ec. I.1b mientras que si el sistema cae en T, el coeficiente de fricción va a tomar valores más bajos, o incluso, negativos, acelerando la partícula [204].

## I.2. Funciones de Green

Esta sección, y la siguiente, presentan una guía de la implementación de VASP de la aproximación  $GW$ , la resolución de la ecuación de Bethe-Salpeter ( $BSE$ ), la aproximación Model BSE (mBSE) y el cálculo de propiedades ópticas. No es la intención hacer un desarrollo detallado ni demasiado riguroso, sino mostrar en líneas generales cuál es el procedimiento que emplea el software. Para elaborar esta sección, y la correspondiente a Model BSE se han empleado como referencias las lecturas y presentaciones de VASP [208], dos capítulos del manual de VASP [209, 210]. Para la ecuación de Bethe-Salpeter se utilizó información de la Ref. [122], mientras que para el cálculo de la respuesta óptica se ha empleado como fuente el artículo de Gajdos *et al* [124]. Sugerimos recurrir a estas referencias, y en especial a las lecturas de VASP, para profundizar en estos temas.

Para resolver la ecuación inhomogénea que plantea el Hamiltoniano de la Ec. 2.28, el punto de partida es la función de Green para una sola partícula [122].  $G$  da la amplitud de probabilidad de la propagación de un electrón adicional al sistema, o de un hueco, en función del tiempo, representando estados excitados.

$$G(\mathbf{r} t, \mathbf{r}' t') = -i \langle \Psi_0^N | T[\hat{\psi}(\mathbf{r}t)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'t')] | \Psi_0^N \rangle \quad (\text{I.3})$$

donde  $|\Psi_0^N\rangle$  es la función de onda de mínima energía de un sistema de  $N$  electrones,  $\hat{\psi}(\mathbf{x}t)$  y  $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'t')$  son los operadores de creación y destrucción, respectivamente, y  $T$  es el operador de ordenamiento temporal, el cual reordena los operadores, en orden ascendente en el tiempo de derecha a izquierda con un factor  $(-1)$  por cada permutación [123]. Para  $t > t'$ ,  $G$  da la amplitud de probabilidad de encontrar en un estado excitado, un electrón en  $(\mathbf{x},t)$  previamente introducido en  $(\mathbf{x}',t')$ , mientras que para  $t < t'$  da la propagación de un hueco. Si bien esta expresión permite interpretar su significado físico, su representación en frecuencia es más útil, ya que permite obtener los niveles de energías excitados del sistema, como polos en  $G$ :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_i \frac{\psi_i^{N\pm 1}(\mathbf{r})\psi_i^{N\pm 1*}(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - \varepsilon_i + i\eta \times (\varepsilon_i - \mu)} \quad (\text{I.4})$$

donde  $\psi_i^{N\pm 1}(\mathbf{r})$  equivale a  $\psi_i^{N\pm 1}(\mathbf{r}) = \langle \Psi_i^{N-1} | \hat{\psi}(\mathbf{r}') | \Psi_i^{N-1} \rangle$ ,  $\varepsilon_i = E_i^{N+1} - E_0^N$  para  $\varepsilon > \mu$ , y  $\varepsilon_i = E_0^N - E_i^N$  para  $\varepsilon < \mu$ , siendo  $\eta$  un número positivo infinitesimal,  $\mu$  el potencial químico y  $E_i^N$  la energía total del  $i$ -ésimo estado de un sistema de  $N$  electrones.

Por otro lado,  $W$  se puede escribir en términos del potencial coulombiano ( $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = e^2/(4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ ) y de la inversa de la función dieléctrica ( $\varepsilon$ ) dependiente de la frecuencia, ambos obtenidos en la aproximación de fase aleatoria, o RPA en sus siglas en inglés:

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d^3r'' = v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{I.5})$$

En la práctica, el  $\varepsilon$  necesario para construir  $W$ , y a su vez el  $G$  utilizado para obtener  $\Sigma^{GW}$  pueden calcularse a partir de la Ec. I.4, donde los  $\varepsilon_i, \psi_i$  pueden extraerse de los autovalores de un cálculo previo de K-S.

Ya teniendo  $G$  y  $W$ , es posible obtener  $\Sigma^{GW}$  donde se construye de la siguiente manera:

$$\Sigma^{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') e^{i\omega'\eta} d\omega' \quad (\text{I.6})$$

Donde  $G_0$  es la función de Green de un sistema no interactuante, y  $W$  es la interacción coulombiana apantallada. Esta interacción representa el potencial efectivo en un punto  $\mathbf{r}'$  inducido por una cuasipartícula en  $\mathbf{r}$ .

Conociendo luego  $\Sigma^{GW}$ , puede utilizarse  $(\Sigma^{GW} - V^{XC})$  como una corrección al potencial de intercambio y correlación  $V^{XC}$  de DFT, resolviendo lo que se conoce como ecuación de cuasipartícula:

$$E_p^{GW} = E_p^{KS} + \langle \phi_p^{KS} | \Sigma^{GW}(\omega) - V^{XC} | \phi_p^{KS} \rangle \quad (\text{I.7})$$

Esta ecuación es no lineal y autoconsistente. Esta corrección, donde se emplea como punto de partida las autoenergías de K-S, se conoce como técnica perturbativa o *single-shot*  $G_0W_0$  (Ver Apéndice I.2). Este método se ha empleado como una manera de reducir los errores asociados a los autovalores de K-S, especialmente los relacionados con la subestimación del bandgap.

Los resultados obtenidos a partir de  $G_0W_0$  dependen mucho de los puntos de partida, por lo que se pueden aplicar dos estrategias para mejorar el cálculo [122]. La primera es mejorar los potenciales de intercambio y correlación, yendo a una aproximación superior a GGA, como ya se ha comentado en la sección anterior. La segunda es ejecutar un protocolo de GW autoconsistente. Para ello, se puede reescribir la 2.28 como:

$$G(\omega) = G_0(\omega) + G_0(\omega)\Sigma(\omega)G(\omega) \quad (\text{I.8})$$

que es una Ecuación de Dyson. En la práctica, ambas estrategias (mejorar el potencial de intercambio y correlación o hacer un GW autoconsistente) implican aumentar fuertemente el costo computacional. Por este motivo, durante los cálculos de propiedades ópticas y electrónicas no hemos ido más allá de la aproximación DFT+SOC+ $G_0W_0$ .

### I.3. Ecuación de Bethe-Salpeter (Aproximación BSE)

La Ecuación de Bethe-Salpeter se emplea para el cálculo de la respuesta óptica al tener en cuenta la interacción entre el electrón promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción, y su hueco. Para hacerlo, el formalismo BSE considera una función de correlación de dos partículas que monitorea los cambios de la función de Green con respecto a una perturbación externa no local [122]. Es por este motivo que la Ecuación de Bethe-Salpeter usualmente se resuelve a partir de las autofunciones y autovalores de un cálculo previo de GW.

Generalmente, la ecuación de BSE a través de las ecuaciones de Casida (ecuación de matrices)[122]:

$$\begin{pmatrix} R & C \\ -C^* & -R^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X^m \\ Y^m \end{pmatrix} = \Omega_m \begin{pmatrix} X^m \\ Y^m \end{pmatrix} \quad (\text{I.9})$$

Siendo  $R(-R^*)$  un término resonante(anti-resonante), y  $C$  un término de acoplamiento. Si se desprecia  $C$  en la Ec. I.9 se tiene lo que se conoce como aproximación de Tamm-Dancoff (TDA).

## I.4. Cálculo de propiedades ópticas

En un material, el campo eléctrico interno está acoplado al campo externo a través del tensor dieléctrico macroscópico, de la siguiente manera:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \varepsilon_{mac}^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{I.10})$$

Y en el espacio de momentos, esta expresión se puede reformular como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_{mac}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}_{ext}(\mathbf{k}, \omega) \quad (\text{I.11})$$

Sin embargo, no es posible calcular directamente la función macroscópica dieléctrica a través de métodos *ab initio*, sino a través de la función dieléctrica microscópica  $\mathbf{e}$ :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega(\mathbf{R})} \mathbf{e}(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r} \quad (\text{I.12})$$

Donde  $\mathbf{e}$  equivale a:

$$\mathbf{e}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{I.13})$$

$$\mathbf{e}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \omega) = \sum \varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{I.14})$$

Y  $\mathbf{k}$  es el vector de onda de propagación, y  $\mathbf{G}$  es el vector de la red recíproca.

Una primera aproximación que se puede hacer es considerar los elementos del tensor  $\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{k}, \omega)$  como nulos. Esta aproximación se conoce como **omisión de los efectos de campo locales**.

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_{0,0}(\mathbf{k}, \omega) \quad (\text{I.15})$$



Ahora analizaremos cómo se puede obtener la función dieléctrica microscópica. La función dieléctrica microscópica que acopla la componente longitudinal de un campo externo, con la componente longitudinal del campo total es:

$$\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} \frac{\partial \rho_{ind}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{ind}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \omega)} \quad (\text{I.16})$$

$$\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} \frac{\partial \rho_{ind}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{ind}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \omega)} \quad (\text{I.17})$$

Donde implícitamente estamos introduciendo la polarizabilidad  $\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$ , la polarizabilidad reducible  $P_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$  y el kernel de Coulomb  $v_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$

$$\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\partial \rho_{ind}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{ext}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \omega)} \quad (\text{I.18})$$

$$P_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\partial \rho_{ind}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{tot}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \omega)} \quad (\text{I.19})$$

$$v_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^s(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} \quad (\text{I.20})$$

Con lo que se cumplen las relaciones:

$$\varepsilon^{-1} = 1 + \nu\chi \quad (\text{I.21a})$$

$$\varepsilon = 1 - \nu P \quad (\text{I.21b})$$

$$\chi = P + P\nu\chi \quad (\text{I.21c})$$

Ahora bien, no es posible conocer ni  $\chi$  ni  $P$  de manera directa, por lo que se debe hacer una aproximación: conociendo la densidad electrónica  $\rho$  a través de la Ec. 2.23 y el potencial efectivo  $v_{KS}$  de la Ec. 2.13 es posible obtener la polarizabilidad irreducible en aproximación de partícula independiente  $\chi^0$  (también llamada  $\chi^{KS}$ ):

$$\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\partial \rho_{ind}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \omega)} \quad (\text{I.22})$$

## I. Apéndice

De manera práctica,  $\chi^0$  se calcula a través de la expresión de Adler [211] y Wiser [212], escrita en funciones de Bloch en el espacio recíproco:

$$\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n,n',\mathbf{k}} 2w_k (f_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{n\mathbf{k}}) \times \frac{\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} | \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle}{\varepsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \omega - i\eta} \quad (\text{I.23})$$

Siendo  $f$  las funciones de Fermi que pueden tomar valores de 1 para estados ocupados y 0 para los no ocupados, y  $w_k$  son los pesos espectrales de los puntos  $\mathbf{k}$ , tal como se explicó en la sub-sección 2.4.1. El factor 2 se añade si el cálculo contempla la degeneración de espín, y el parámetro  $\eta$  es un número infinitesimal positivo.

Para DFT, se pueden escribir las siguientes relaciones entre  $\chi^0$ ,  $P$  y  $f_{xc}$ :

$$\chi = \chi^0 + \chi^0(\nu + f_{xc})\chi \quad (\text{I.24a})$$

$$P = \chi^0 + \chi^0 + f_{xc}P \quad (\text{I.24b})$$

$$\chi = P + P\nu\chi \quad (\text{I.24c})$$

Donde  $f_{xc}$  es el kernel de intercambio correlación:  $f_{xc} = \partial v_{xc} / \partial \rho |_{\rho=\rho_0}$ .

Habiendo definido todas las magnitudes, es posible obtener ahora si la función dieléctrica. La polarizabilidad se puede calcular de dos maneras: en la aproximación de fase aleatoria (RPA), en la cual se ignoran los cambios sobre el potencial de intercambio-correlación, por lo que se elimina el segundo término de la Ec. 1.24b:  $P = \chi^0$ ; o incluyendo tales cambios, en cuyo caso la expresión se emplea completa.

En semiconductores, y más aún en aquellos empleados en dispositivos fotovoltaicos, se requiere conocer las propiedades ópticas de un sistema en energías bajas (0-5 eV), esto es, a longitudes de onda altas. Una aproximación adicional que puede hacerse es lo que se conoce como **límite óptico**. En pocas palabras, se asume que la variación del campo eléctrico aplicado es muy grande comparada con el tamaño del sistema, por lo que puede considerarse uniforme. Si además se omiten los efectos de campo locales, a  $\lambda \rightarrow \infty$  o, lo que es lo mismo,  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ , el tensor dieléctrico macroscópico  $\varepsilon_\infty(\omega)$  se puede aproximar al tensor dieléctrico microscópico:

$$\varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{k}}, \omega) \approx \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \varepsilon_{0,0}(\mathbf{k}, \omega) \quad (\text{I.25})$$

## Cálculo de propiedades ópticas en GW+BSE

Durante el cálculo de propiedades ópticas en aproximación GW+BSE, la función dieléctrica inversa  $\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega)$  se obtiene a través de:

$$\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} \chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{RPA}(\mathbf{k}, \omega) \quad (\text{I.26})$$

Que viene a ser el análogo de la Ec. I.17. Nuevamente, es posible aplicar la aproximación estática  $\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega = 0)$  de la Ec. I.25, y obtener de manera análoga la función dieléctrica compleja  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ .

### I.4.1. Aproximación de Función dieléctrica modelo + BSE (mBSE)

Aún realizando la aproximación estática  $\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega = 0)$ , el cálculo de la función dieléctrica en RPA es uno de los pasos que más recursos demanda en un cálculo de BSE, ya que se debe hacer una sumatoria para cada punto  $\mathbf{k}$ , y una doble suma sobre los vectores de onda recíprocos  $\mathbf{G}$  y  $\mathbf{G}'$ , sin contar que en la práctica se deben agregar suficientes bandas en la  $\chi^{RPA}$  para obtener una función dieléctrica bien convergida [173]. Si además el cálculo se realiza teniendo en cuenta el efecto espín-órbita, el número de bandas consideradas en el cálculo aumenta significativamente.

Alternativamente, se podría reducir tiempo y costo computacional si se evitara realizar el cálculo de la función dieléctrica en RPA. Una aproximación, llamada Model-BSE, propone reemplazar la función dieléctrica en RPA con una función modelo, y resolver BSE con las autofunciones de DFT. Esta estrategia permite tener resultados similares a los de  $GW + BSE$ , con un costo computacional ligeramente superior al de DFT. Además, permite alcanzar la convergencia en puntos  $\mathbf{k}$  en la 1BZ para el cálculo de propiedades ópticas, que con  $GW + BSE$  sería imposible de realizar.

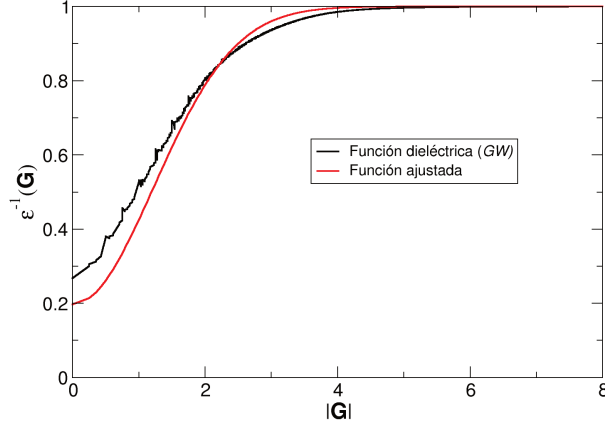
En concreto, las aproximaciones que se hacen, son:

- Reemplazar la función dieléctrica en RPA por una función dieléctrica modelo.
- Calcular el potencial Coulombiano apantallado  $W$  a partir de la función dieléctrica modelo.
- Utilizar los orbitales de una partícula de DFT, y corregir los autovalores de energía mediante un "operador tijera" (scissor operator)

Por lo tanto, la función dieléctrica de la Ec. I.26, denotada como  $\varepsilon^{-1}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$  se reemplaza por la siguiente ecuación modelo:

$$\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k}) = 1 - (1 - \varepsilon_{\infty}^{-1}) \exp\left(-\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|}{4\lambda^2}\right) \quad (\text{I.27})$$

Donde  $\varepsilon_{\infty}^{-1}$  es la constante dieléctrica estática ( $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ) iónica y  $\lambda$  es la llamada longitud de apantallamiento. La obtención de estos parámetros se realiza a partir de un ajuste sobre un cálculo previo de  $GW$ , donde se obtiene el comportamiento de  $\varepsilon^{-1}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$  en función del módulo del vector de



**Figura I.1:** Ajuste de la función dieléctrica obtenida en aproximación  $GW$ , con la función modelo de la Ec. I.27

red  $|G|$ . En la Fig. I.1 se muestra el ajuste realizado sobre un cálculo de  $GW+SOC$  sobre una celda unitaria de MAPI.

Aunque parece contradictorio que deba realizarse un cálculo previo de  $GW(+SOC)$ , cuando el objetivo del método mBSE es evitar hacerlo, la ventaja de este método se hace evidente cuando se utilizan los mismos parámetros para estimar los espectros de estructuras con la misma composición (como se vio en el Cap. 4), o como ya se ha dicho, para realizar las simulaciones sobre grillas de puntos  $k$  mucho más densas. Además, es posible también estimar espectros ópticos a partir de parámetros extraídos de la literatura, por ejemplo, los obtenidos en las Refs [174, 175, 213].

Es importante notar que en la Ec. I.27, el kernel de Coulomb apantallado se asume diagonal (esto es,  $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$ ). Esto permite escribir el potencial de Coulomb apantallado  $W$  en la aproximación mBSE, ya no como la Ec.I.5, sino como:

$$\mathbf{W}_{c'v'k}^{cvk} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{0})}{|\mathbf{G}|^2} \mathbf{B}_{c'k}^{ck}(\mathbf{G}) [\mathbf{B}_{c'k}^{ck}(\mathbf{G})]^* \quad (\text{I.28})$$

Donde  $\mathbf{B}_{c'k}^{ck}(\mathbf{G})$  son las integrales de Bloch de la parte periódica de las ondas de Bloch. Adicionalmente a la corrección de  $W$  y  $\varepsilon$  deben modificarse el bandgap para que coincida con el obtenido por  $GW$ . De esta manera, el valor de bandgap se obtendrá como:

$$E_{gap} = E_{GW} - E_{DFT(+SOC)} \quad (\text{I.29})$$

# Referencias

1. *El Acuerdo de París | Naciones Unidas* Visitado el 14/04/2022. <https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement>.
2. *Climate: World getting 'measurably closer' to 1.5-degree threshold | UN news* Visitado el 16/06/2022. <https://news.un.org/en/story/2022/05/1117842>.
3. Ritchie, H., Roser, M. & Rosado, P. *Emissions by sector* Visitado el 13/04/2022. 2020. <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>.
4. Ritchie, H., Roser, M. & Rosado, P. *Energy mix* Visitado el 11/07/2022. 2020. <https://ourworldindata.org/energy-mix>.
5. Wells, H. L. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **3**, 195–210. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/zaac.18930030124>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.18930030124> (1893).
6. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485. ISSN: 1432-1904. <https://doi.org/10.1007/BF01507527> (1926).
7. MØLLER, C. K. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides. *Nature* **182**, 1436–1436. ISSN: 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/1821436a0> (1958).
8. Glazer, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B* **28**, 3384–3392. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1107/S0567740872007976>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0567740872007976> (1972).
9. Weber, D. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B* **33**, 1443–1445. <https://doi.org/10.1515/znB-1978-1214> (1978).
10. Weber, D. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> (x = 0-3), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> (x = 0-3), a Sn(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B* **33**, 862–865. <https://doi.org/10.1515/znB-1978-0809> (1978).
11. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. en. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 6050–6051. ISSN: 0002-7863, 1520-5126. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja809598r> (2009).
12. *Hybrid perovskite solar cells: characteristics and operation* eng (ed Fujiwara, H.) chap. 1-3. ISBN: 978-3-527-82586-8 978-3-527-34729-2 (Wiley-VCH, Weinheim, 2022).
13. Mahapatra, A., Kumar, S., Kumar, P. & Pradhan, B. Recent progress in perovskite solar cells: challenges from efficiency to stability. *Materials Today Chemistry* **23**, 100686. ISSN: 2468-5194. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468519421002664> (2022).

14. Rühle, S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy* **130**, 139–147. ISSN: 0038-092X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X16001110> (2016).
15. Löper, P. *et al.* Complex Refractive Index Spectra of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry. en. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 66–71. ISSN: 1948-7185. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz502471h> (2015).
16. De Wolf, S. *et al.* Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**. PMID: 26270984, 1035–1039. eprint: <https://doi.org/10.1021/jz500279b>. <https://doi.org/10.1021/jz500279b> (2014).
17. Shirayama, M. *et al.* Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry, Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. en. *Physical Review Applied* **5**, 014012. ISSN: 2331-7019. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.5.014012> (2016).
18. Guerra, J. A. *et al.* Determination of the complex refractive index and optical bandgap of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thin films. *Journal of Applied Physics* **121**, 173104. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4982894>. <https://doi.org/10.1063/1.4982894> (2017).
19. Kato, M. *et al.* Universal rules for visible-light absorption in hybrid perovskite materials. en. *Journal of Applied Physics* **121**, 115501. ISSN: 0021-8979, 1089-7550. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4978071> (2017).
20. Binek, A., Hanusch, F. C., Docampo, P. & Bein, T. Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide. en. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 1249–1253. ISSN: 1948-7185. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.5b00380> (2015).
21. Sato, T., Takagi, S., Deledda, S., Hauback, B. C. & Orimo, S.-i. Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds. *Scientific Reports* **6**, 23592. ISSN: 2045-2322. <https://doi.org/10.1038/srep23592> (2016).
22. Weber, O. J., Charles, B. & Weller, M. T. Phase behaviour and composition in the formamidinium–methylammonium hybrid lead iodide perovskite solid solution. en. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 15375–15382. ISSN: 2050-7488, 2050-7496. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA06607K> (2016).
23. Lehmann, F. *et al.* The phase diagram of a mixed halide (Br, I) hybrid perovskite obtained by synchrotron X-ray diffraction. en. *RSC Advances* **9**, 11151–11159. ISSN: 2046-2069. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8RA09398A> (2019).
24. Weber, O. J. *et al.* Phase Behavior and Polymorphism of Formamidinium Lead Iodide. *Chemistry of Materials* **30**, 3768–3778. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00862>. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00862> (2018).
25. Kim, B., Kim, J. & Park, N. First-principles identification of the charge-shifting mechanism and ferroelectricity in hybrid halide perovskites. *Scientific Reports* **10**, 19635. ISSN: 2045-2322. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76742-7> (2020).
26. Weller, M. T., Weber, O. J., Frost, J. M. & Walsh, A. Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, -[HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>, at 298 K. en. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 3209–3212. ISSN: 1948-7185. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.5b01432> (2015).

27. Weber, O. J. *et al.* Phase Behavior and Polymorphism of Formamidinium Lead Iodide. en. *Chemistry of Materials* **30**, 3768–3778. ISSN: 0897-4756, 1520-5002. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.8b00862> (2018).
28. Ma, F. *et al.* Stable / phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission. en. *Chemical Science* **8**, 800–805. ISSN: 2041-6520, 2041-6539. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6SC03542F> (2017).
29. Phillips, L. J. *et al.* Maximizing the optical performance of planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> hybrid perovskite heterojunction stacks. en. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **147**, 327–333. ISSN: 09270248. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024815005188> (2016).
30. Shirayama, M. *et al.* Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry, Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Applied* **5**, 014012. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.5.014012> (1 2016).
31. Fujiwara, H., Kato, M., Tamakoshi, M., Miyadera, T. & Chikamatsu, M. Optical Characteristics and Operational Principles of Hybrid Perovskite Solar Cells. en. *physica status solidi (a)* **215**, 1700730. ISSN: 18626300. <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201700730> (2018).
32. Herz, L. M. How Lattice Dynamics Moderate the Electronic Properties of Metal-Halide Perovskites. en. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 6853–6863. ISSN: 1948-7185. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.8b02811> (2018).
33. Singh, R. & Parashar, M. in *Soft-Matter Thin Film Solar Cells* 1-1-1–42 (). eprint: [https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/9780735422414\\_001](https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/9780735422414_001). [https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/9780735422414\\_001](https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/9780735422414_001).
34. Röhm, H. *et al.* Ferroelectric Properties of Perovskite Thin Films and Their Implications for Solar Energy Conversion. *Advanced Materials* **31**, 1806661. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201806661>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201806661> (2019).
35. Eames, C. *et al.* Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications* **6**, 7497. ISSN: 2041-1723. <https://doi.org/10.1038/ncomms8497> (2015).
36. Wu, F., Pathak, R. & Qiao, Q. Origin and alleviation of J-V hysteresis in perovskite solar cells: A short review. *Catalysis Today* **374**. Preface to the Special Issue In Honor of Dr. E.Gerry Meyer, 86–101. ISSN: 0920-5861. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586121000043> (2021).
37. Wang, C. *et al.* Compositional and morphological engineering of mixed cation perovskite films for highly efficient planar and flexible solar cells with reduced hysteresis. *Nano Energy* **35**, 223–232. ISSN: 2211-2855. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221128551730188X> (2017).
38. Cui, Y. *et al.* Correlating Hysteresis and Stability with Organic Cation Composition in the Two-Step Solution-Processed Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**. PMID: 32045195, 10588–10596. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23374>. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23374> (2020).
39. Cui, Y. *et al.* Correlating Hysteresis and Stability with Organic Cation Composition in the Two-Step Solution-Processed Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**. PMID: 32045195, 10588–10596. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23374>. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23374> (2020).

40. Xie, L.-Q. *et al.* Understanding the Cubic Phase Stabilization and Crystallization Kinetics in Mixed Cations and Halides Perovskite Single Crystals. *Journal of the American Chemical Society* **139**. PMID: 28211690, 3320–3323. eprint: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12432>. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12432> (2017).
41. Xu, Z. *et al.* Br-containing alkyl ammonium salt-enabled scalable fabrication of high-quality perovskite films for efficient and stable perovskite modules. *Journal of Materials Chemistry A* **7**, 26849–26857 (2019).
42. Kim, J. H., Williams, S. T., Cho, N., Chueh, C.-C. & Jen, A. K.-Y. Enhanced environmental stability of planar heterojunction perovskite solar cells based on blade-coating. *Advanced energy materials* **5**, 1401229 (2015).
43. Deng, Y. *et al.* Environmental Science Trihalide Perovskite Solar Cells with Doctor-Bladed. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1544–1550 (2015).
44. Li, Z. *et al.* Ink engineering of inkjet printing perovskite. *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**, 39082–39091 (2020).
45. Mathies, F. *et al.* Inkjet-printed triple cation perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials* **1**, 1834–1839 (2018).
46. Jiang, Y. *et al.* All electro-spray printed perovskite solar cells. *Nano Energy* **53**, 440–448 (2018).
47. Liang, Z. *et al.* Interface modification via Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with retarded charge recombinations for mesoscopic perovskite solar cells fabricated with spray deposition process in the air. *Applied Surface Science* **463**, 939–946 (2019).
48. Heo, J. H., Song, D. H. & Im, S. H. Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Hybrid Solar Cells with 10.4% Power Conversion Efficiency, Fabricated by Controlled Crystallization in the Spin-Coating Process. *Advanced Materials* **26**, 8179–8183. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201403140>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201403140> (2014).
49. Wang, G. *et al.* Efficient perovskite solar cell fabricated in ambient air using one-step spin-coating. *RSC Adv.* **6**, 43299–43303. <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA05893K> (49 2016).
50. Chiang, C.-H., Tseng, Z.-L. & Wu, C.-G. Planar heterojunction perovskite/PC71BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)-step spin-coating process. *J. Mater. Chem. A* **2**, 15897–15903. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA03674C> (38 2014).
51. Wu, J. *et al.* DMF as an Additive in a Two-Step Spin-Coating Method for 20% Conversion Efficiency in Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**. PMID: 28719969, 26937–26947. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08504>. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08504> (2017).
52. Bernard, S. *et al.* One-Step Slot-Die Coating Deposition of Wide-Bandgap Perovskite Absorber for Highly Efficient Solar Cells. *Solar RRL* **5**, 2100391. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/solr.202100391>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/solr.202100391> (2021).
53. Boyd, C. C., Cheacharoen, R., Leijtens, T. & McGehee, M. D. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics. *Chemical Reviews* **119**, 3418–3451. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00336>. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00336> (2019).



54. Shirayama, M. *et al.* Degradation mechanism of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite materials upon exposure to humid air. en. *Journal of Applied Physics* **119**, 115501. ISSN: 0021-8979, 1089-7550. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4943638> (2016).
55. Zheng, C., Yu, S. & Rubel, O. Structural dynamics in hybrid halide perovskites: Bulk Rashba splitting, spin texture, and carrier localization. en. *Physical Review Materials* **2**. arXiv: 1810.00275, 114604. ISSN: 2475-9953. <http://arxiv.org/abs/1810.00275> (2018).
56. Juarez-Perez, E. J. *et al.* Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability. en. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 9604–9612. ISSN: 2050-7488, 2050-7496. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TA03501F> (2018).
57. Yang, J., Siempelkamp, B. D., Liu, D. & Kelly, T. L. Investigation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using *in Situ* Techniques. en. *ACS Nano* **9**, 1955–1963. ISSN: 1936-0851, 1936-086X. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn506864k> (2015).
58. Fan, Z. *et al.* Layer-by-Layer Degradation of Methylammonium Lead Tri-iodide Perovskite Microplates. en. *Joule* **1**, 548–562. ISSN: 25424351. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435117300302> (2017).
59. Jena, A. K., Numata, Y., Ikegami, M. & Miyasaka, T. Role of spiro-OMeTAD in performance deterioration of perovskite solar cells at high temperature and reuse of the perovskite films to avoid Pb-waste. *J. Mater. Chem. A* **6**, 2219–2230. <http://dx.doi.org/10.1039/C7TA07674F> (5 2018).
60. Caddeo, C., Saba, M. I., Meloni, S., Filippetti, A. & Mattoni, A. Collective Molecular Mechanisms in the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Dissolution by Liquid Water. *ACS Nano* **11**. PMID: 28783296, 9183–9190. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04116>. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04116> (2017).
61. Zhang, L., Ju, M.-G. & Liang, W. The effect of moisture on the structures and properties of lead halide perovskites: a first-principles theoretical investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 23174–23183. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP01994C> (33 2016).
62. Seidu, A., Dvorak, M., Järvi, J., Rinke, P. & Li, J. Surface reconstruction of tetragonal methylammonium lead triiodide. *APL Materials* **9**, 111102. eprint: <https://doi.org/10.1063/5.0067108>. <https://doi.org/10.1063/5.0067108> (2021).
63. Ahmad, Z. *et al.* Understanding the Effect of Lead Iodide Excess on the Performance of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* **7**, 1912–1919. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c00850>. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c00850> (2022).
64. Conings, B. *et al.* Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Advanced Energy Materials* **5**, 1500477. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201500477>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201500477> (2015).
65. Abdelmageed, G. *et al.* Mechanisms for light induced degradation in MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films and solar cells. *Applied Physics Letters* **109**, 233905. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4967840>. <https://doi.org/10.1063/1.4967840> (2016).
66. Ouafi, M., Jaber, B., Atourki, L., Bekkari, R. & Laânab, L. Improving UV stability of MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films by bromide incorporation. *Journal of Alloys and Compounds* **746**, 391–398. ISSN: 0925-8388. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818307291> (2018).

67. Tejada, A. *et al.* Hybrid Perovskite Degradation from an Optical Perspective: A Spectroscopic Ellipsometry Study from the Deep Ultraviolet to the Middle Infrared. en. *Advanced Optical Materials*, 2101553. ISSN: 2195-1071, 2195-1071. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adom.202101553> (2021).
68. Rothmann, M. U. *et al.* Atomic-scale microstructure of metal halide perovskite. *Science* **370**, eabb5940. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.abb5940>. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.abb5940> (2020).
69. Xiang, W., Liu, S. ( & Tress, W. A review on the stability of inorganic metal halide perovskites: challenges and opportunities for stable solar cells. *Energy Environ. Sci.* **14**, 2090–2113. <http://dx.doi.org/10.1039/D1EE00157D> (4 2021).
70. Sharma, V. K. *et al.* Contrasting Effects of FA Substitution on MA/FA Rotational Dynamics in FA<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 13666–13676. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03280>. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03280> (2021).
71. Ono, L. K., Juarez-Perez, E. J. & Qi, Y. Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions. en. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 30197–30246. ISSN: 1944-8244, 1944-8252. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmi.7b06001> (2017).
72. Liu, D., Li, Q., Hu, J., Sa, R. & Wu, K. Photovoltaic Performance of Lead-Less Hybrid Perovskites from Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 12638–12646. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02705>. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02705> (2019).
73. Zhu, T., Yang, Y. & Gong, X. Recent Advancements and Challenges for Low-Toxicity Perovskite Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**. PMID: 32432455, 26776–26811. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsmi.0c02575>. <https://doi.org/10.1021/acsmi.0c02575> (2020).
74. Gu, S. *et al.* Tin and Mixed Lead–Tin Halide Perovskite Solar Cells: Progress and their Application in Tandem Solar Cells. *Advanced Materials* **32**, 1907392. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201907392>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201907392> (2020).
75. Kapil, G. *et al.* Tin–Lead Perovskite Solar Cells Fabricated on Hole Selective Monolayers. *ACS Energy Letters* **7**, 966–974. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c02718> (2022).
76. Dalpian, G. M., Zhao, X.-G., Kazmerski, L. & Zunger, A. Formation and Composition-Dependent Properties of Alloys of Cubic Halide Perovskites. *Chemistry of Materials* **31**, 2497–2506. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05329>. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05329> (2019).
77. Lee, J.-W., Tan, S., Seok, S. I., Yang, Y. & Park, N.-G. Rethinking the A cation in halide perovskites. *Science* **375**, eabj1186. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.abj1186>. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.abj1186> (2022).
78. Yang, Z. *et al.* Effects of formamidinium and bromide ion substitution in methylammonium lead triiodide toward high-performance perovskite solar cells. en. *Nano Energy* **22**, 328–337. ISSN: 22112855. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285516000847> (2016).

79. Zarick, H. F., Soetan, N., Erwin, W. R. & Bardhan, R. Mixed halide hybrid perovskites: a paradigm shift in photovoltaics. *J. Mater. Chem. A* **6**, 5507–5537. <http://dx.doi.org/10.1039/C7TA09122B> (14 2018).
80. Xiao, Z. *et al.* Mixed-Halide Perovskites with Stabilized Bandgaps. *Nano Letters* **17**. PMID: 28968126, 6863–6869. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03179>. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03179> (2017).
81. Xiao, Z. *et al.* Mixed-Halide Perovskites with Stabilized Bandgaps. *Nano Letters* **17**. PMID: 28968126, 6863–6869. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03179>. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03179> (2017).
82. Saliba, M. *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1989–1997. <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE03874J> (6 2016).
83. El-naggar, A. M. *et al.* Spectroscopic ellipsometry and solar cell performance of Cs-doped MA0.05FA0.95Pb(I0.98Br0.02)3 triple cation perovskite thin films for solar cell applications. *Applied Physics A* **128**, 378. ISSN: 1432-0630. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05527-8> (2022).
84. Susic, I., Gil-Escrig, L., Palazon, F., Sessolo, M. & Bolink, H. J. Quadruple-Cation Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells with Enhanced Thermal Stability Enabled by Vacuum Deposition. *ACS Energy Letters* **7**, 1355–1363. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c00304>. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c00304> (2022).
85. Brauer, J. C. *et al.* Comparing the excited-state properties of a mixed-cation–mixed-halide perovskite to methylammonium lead iodide. en. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 104703. ISSN: 0021-9606, 1089-7690. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5133021> (2020).
86. Xiang, L. *et al.* Progress on the stability and encapsulation techniques of perovskite solar cells. *Organic Electronics* **106**, 106515. ISSN: 1566-1199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119922000878> (2022).
87. Wilderspin, T. J., De Rossi, F. & Watson, T. M. A simple method to evaluate the effectiveness of encapsulation materials for perovskite solar cells. *Solar Energy* **139**, 426–432. ISSN: 0038-092X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X16304443> (2016).
88. Kim, B.-J. *et al.* Efficiency and stability enhancement of organic–inorganic perovskite solar cells through micropatterned Norland Optical Adhesive and polyethylene terephthalate encapsulation. *Materials Today Communications* **20**, 100537. ISSN: 2352-4928. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492819300364> (2019).
89. Jang, J. H. *et al.* A Novel Approach for the Development of Moisture Encapsulation Poly(vinyl alcohol-co-ethylene) for Perovskite Solar Cells. *ACS Omega* **4**. PMID: 31460010, 9211–9218. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00350>. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00350> (2019).
90. Ramos, F. J., Cortés, D., Aguirre, A., Castaño, F. J. & Ahmad, S. *Fabrication and encapsulation of perovskites sensitized solid state solar cells in 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* (2014), 2584–2587.

91. Zhang, S. *et al.* Interface Engineering of Solution-Processed Hybrid Organohalide Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**. PMID: 29856202, 21681–21687. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02503>. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02503> (2018).
92. Park, S. *et al.* A [2,2]paracyclophane triarylamine-based hole-transporting material for high performance perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 24215–24220. <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA08417B> (48 2015).
93. Zhang, F. *et al.* Engineering of hole-selective contact for low temperature-processed carbon counter electrode-based perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 24272–24280. <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA07507F> (48 2015).
94. Mattoni, A., Filippetti, A., Saba, M. I. & Delugas, P. Methylammonium Rotational Dynamics in Lead Halide Perovskite by Classical Molecular Dynamics: The Role of Temperature. en. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 17421–17428. ISSN: 1932-7447, 1932-7455. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b04283> (2015).
95. Mattoni, A., Filippetti, A. & Caddeo, C. Modeling hybrid perovskites by molecular dynamics. en. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 043001. ISSN: 0953-8984, 1361-648X. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/29/4/043001> (2017).
96. Caddeo, C., Saba, M. I., Meloni, S., Filippetti, A. & Mattoni, A. Collective Molecular Mechanisms in the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Dissolution by Liquid Water. en. *ACS Nano* **11**, 9183–9190. ISSN: 1936-0851, 1936-086X. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.7b04116> (2017).
97. Pols, M., Vicent-Luna, J. M., Filot, I., van Duin, A. C. T. & Tao, S. Atomistic Insights Into the Degradation of Inorganic Halide Perovskite CsPbI<sub>3</sub>: A Reactive Force Field Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **12**. PMID: 34096726, 5519–5525. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c01192>. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c01192> (2021).
98. Ummadisingu, A., Meloni, S., Mattoni, A., Tress, W. & Grätzel, M. Crystal-Size-Induced Band Gap Tuning in Perovskite Films. *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 21368–21376. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.202106394>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202106394> (2021).
99. Quarti, C., Mosconi, E. & De Angelis, F. Interplay of Orientational Order and Electronic Structure in Methylammonium Lead Iodide: Implications for Solar Cell Operation. en. *Chemistry of Materials* **26**, 6557–6569. ISSN: 0897-4756, 1520-5002. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm5032046> (2014).
100. McKenna, K. P. Electronic Properties of {111} Twin Boundaries in a Mixed-Ion Lead Halide Perovskite Solar Absorber. en. *ACS Energy Letters* **3**, 2663–2668. ISSN: 2380-8195, 2380-8195. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenerylett.8b01700> (2018).
101. *Theoretical modeling of organohalide perovskites for photovoltaic applications* (eds Giorgi, G. & Yamashita, K.) chap. 1-5. ISBN: 978-1-4987-5078-3 (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017).
102. Frenkel, D. & Smit, B. in *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)* (eds Frenkel, D. & Smit, B.) Second Edition, 63–107 (Academic Press, San Diego, 2002). ISBN: 978-0-12-267351-1. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122673511500067>.

103. Handley, C. M. & Freeman, C. L. A new potential for methylammonium lead iodide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 2313–2321. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP05829A> (3 2017).
104. Amat, A. *et al.* Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin–Orbit Coupling and Octahedra Tilting. en. *Nano Letters* **14**, 3608–3616. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl5012992> (2014).
105. Maheshwari, S., Fridriksson, M. B., Seal, S., Meyer, J. & Grozema, F. C. The Relation between Rotational Dynamics of the Organic Cation and Phase Transitions in Hybrid Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 14652–14661. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02736>. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02736> (2019).
106. Mattoni, A. & Meloni, S. Defect Dynamics in MAPbI<sub>3</sub> Polycrystalline Films: The Trapping Effect of Grain Boundaries. *Helvetica Chimica Acta* **103**, e2000110. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/hlca.202000110>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hlca.202000110> (2020).
107. Lahnsteiner, J., Kresse, G., Heinen, J. & Bokdam, M. The Finite Temperature Structure of the MAPbI<sub>3</sub> Perovskite: Comparing Density Functional Approximations and Force Fields to Experiment. en. *Physical Review Materials* **2**. arXiv: 1804.08253, 073604. ISSN: 2475-9953. <http://arxiv.org/abs/1804.08253> (2018).
108. Jinnouchi, R., Lahnsteiner, J., Karsai, F., Kresse, G. & Bokdam, M. Phase Transitions of Hybrid Perovskites Simulated by Machine-Learning Force Fields Trained on the Fly with Bayesian Inference. *Phys. Rev. Lett.* **122**, 225701. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.225701> (22 2019).
109. Rathnayake, P. V. G. M., Bernardi, S. & Widmer-Cooper, A. Evaluation of the AMOEBA force field for simulating metal halide perovskites in the solid state and in solution. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 024117. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5131790>. <https://doi.org/10.1063/1.5131790> (2020).
110. Wang, J., Wolf, R. M., Caldwell, J. W., Kollman, P. A. & Case, D. A. Development and testing of a general amber force field. *Journal of Computational Chemistry* **25**, 1157–1174. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.20035>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20035> (2004).
111. Blaha, P. *et al.* WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 074101. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5143061>. <https://doi.org/10.1063/1.5143061> (2020).
112. Blaha, P. *et al.* *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* English (US). [http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg\\_user/textbooks/user](http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg_user/textbooks/user) ISBN: 3-950103112 (Techn. Universitat, 2019).
113. Frisch, M. J. *et al.* *Gaussian~16 Revision C.01* Gaussian Inc. Wallingford CT. 2016.
114. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169> (16 1996).
115. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758> (3 1999).
116. Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* 2nd ed. en. ISBN: 978-1-108-55558-6 978-1-108-42990-0. <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9781108555586/type/book> (Cambridge University Press, 2020).

117. Lejaeghere, K. *et al.* Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science* **351**, aad3000. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.aad3000>. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aad3000> (2016).
118. Csonka, G. I. *et al.* Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Phys. Rev. B* **79**, 155107. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.155107> (15 2009).
119. Perdew, J. P. *et al.* Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406> (13 2008).
120. Yu, C.-J. Advances in modelling and simulation of halide perovskites for solar cell applications. *Journal of Physics: Energy* **1**, 022001. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/aaf143> (2019).
121. Blundell Stephen, 1. *Magnetism in condensed matter* Includes bibliographical references and index. Chap. C.8. <https://search.library.wisc.edu/catalog/999921680802121> (Oxford ; New York : Oxford University Press, 2001., 2001).
122. Blase, X., Duchemin, I., Jacquemin, D. & Loos, P.-F. The Bethe–Salpeter Equation Formalism: From Physics to Chemistry. en. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 7371–7382. ISSN: 1948-7185, 1948-7185. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.0c01875> (2020).
123. *Computational nanoscience: do it yourself! winter school, 14 - 22 February 2006, Forschungszentrum Jülich, Germany ; lecture notes* en (eds Grotendorst, J., Blügel, S. & von Neumann-Institut für Computing, J.) *NIC series* **31**. Meeting Name: Winter school OCLC: 181556319. ISBN: 978-3-00-017350-9 (NIC-Secretariat, Research Centre Jülich, Jülich, 2006).
124. Gajdoš, M., Hummer, K., Kresse, G., Furthmüller, J. & Bechstedt, F. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. en. *Physical Review B* **73**, 045112. ISSN: 1098-0121, 1550-235X. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.045112> (2006).
125. Wang, V., Xu, N., Liu, J.-C., Tang, G. & Geng, W.-T. VASPKIT: A User-friendly Interface Facilitating High-throughput Computing and Analysis Using VASP Code. en, 27.
126. Chen, S. *et al.* Crystallization in one-step solution deposition of perovskite films: Upward or downward? *Science Advances* **7**, eabb2412. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.abb2412> (2021).
127. Petrov, A. A., Ordinartsev, A. A., Fateev, S. A., Goodilin, E. A. & Tarasov, A. B. Solubility of Hybrid Halide Perovskites in DMF and DMSO. *Molecules* **26**. ISSN: 1420-3049. <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/24/7541> (2021).
128. Xu, X. *et al.* Ultraviolet-ozone surface modification for non-wetting hole transport materials based inverted planar perovskite solar cells with efficiency exceeding 18%. *Journal of Power Sources* **360**, 157–165. ISSN: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317307851> (2017).
129. Mishra, A., Bhatt, N. & Bajpai, A. *Chapter 12 - Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications* (eds Nguyen Tri, P., Rtimi, S. & Ouellet Plamondon, C. M.) 397–424. ISBN: 978-0-12-815884-5. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128158845000120> (Elsevier, 2019).
130. Birnie, D. P. *Spin Coating Technique* (eds Aegerter, M. A. & Mennig, M.) 49–55. ISBN: 978-0-387-88953-5. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_4) (Springer US, Boston, MA, 2004).

131. Jeon, N. J. *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials* **13**, 897–903. <https://doi.org/10.1038/nmat4014> (2014).
132. Xiao, M. *et al.* A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 9898–9903. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201405334>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201405334> (2014).
133. Li, B. *et al.* Facile Deposition of Mesoporous PbI<sub>2</sub> through DMF:DMSO Solvent Engineering for Sequentially Deposited Metal Halide Perovskites. *ACS Applied Energy Materials* **3**, 3358–3368. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02391>. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02391> (2020).
134. Deng, Y., Dong, Q., Bi, C., Yuan, Y. & Huang, J. Air-Stable, Efficient Mixed-Cation Perovskite Solar Cells with Cu Electrode by Scalable Fabrication of Active Layer. *Advanced Energy Materials* **6**, 1600372. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201600372>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201600372> (2016).
135. Luo, S. & Daoud, W. A. Crystal Structure Formation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> Perovskite. *Materials* **9**. ISSN: 1996-1944. <https://www.mdpi.com/1996-1944/9/3/123> (2016).
136. Jiang, S. *et al.* Phase Transitions of Formamidinium Lead Iodide Perovskite under Pressure. *Journal of the American Chemical Society* **140**. PMID: 30265811, 13952–13957. eprint: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09316>. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09316> (2018).
137. Gujar, T. P. *et al.* The role of PbI<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite stability, solar cell parameters and device degradation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 605–614. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP04749E> (1 2018).
138. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* **3**, 37–46. ISSN: 0025-5408. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540868900238> (1968).
139. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)* **15**, 627–637. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.19660150224>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.19660150224>.
140. Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 6814–6817. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892> (2018).
141. Pellet, N. *et al.* Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. en. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 3151–3157. ISSN: 14337851. <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201309361> (2014).
142. Zhang, Y., Grancini, G., Feng, Y., Asiri, A. M. & Nazeeruddin, M. K. Optimization of Stable Quasi-Cubic FA<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Structure for Solar Cells with Efficiency beyond 20%. en. *ACS Energy Letters* **2**, 802–806. ISSN: 2380-8195, 2380-8195. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenenergylett.7b00112> (2017).
143. Charles, B., Dillon, J., Weber, O. J., Islam, M. S. & Weller, M. T. Understanding the stability of mixed A-cation lead iodide perovskites. *J. Mater. Chem. A* **5**, 22495–22499. <http://dx.doi.org/10.1039/C7TA08617B> (43 2017).

144. Bechtel, J. S., Seshadri, R. & Van der Ven, A. Energy Landscape of Molecular Motion in Cubic Methylammonium Lead Iodide from First-Principles. en. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 12403–12410. ISSN: 1932-7447, 1932-7455. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.6b03570> (2016).
145. Sukmas, W. *et al.* Organic Molecule Orientations and Rashba–Dresselhaus Effect in - Formamidinium Lead Iodide. en. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 16508–16515. ISSN: 1932-7447, 1932-7455. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b02140> (2019).
146. Stroppa, A., Quarti, C., De Angelis, F. & Picozzi, S. Ferroelectric Polarization of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: A Detailed Study Based on Density Functional Theory and Symmetry Mode Analysis. en. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 2223–2231. ISSN: 1948-7185. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.5b00542> (2015).
147. Varadwaj, P. R., Varadwaj, A., Marques, H. M. & Yamashita, K. Significance of hydrogen bonding and other noncovalent interactions in determining octahedral tilting in the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> hybrid organic-inorganic halide perovskite solar cell semiconductor. en. *Scientific Reports* **9**, 50. ISSN: 2045-2322. <http://www.nature.com/articles/s41598-018-36218-1> (2019).
148. Weber, O. J., Charles, B. & Weller, M. T. Phase behaviour and composition in the formamidinium–methylammonium hybrid lead iodide perovskite solid solution. en. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 15375–15382. ISSN: 2050-7488, 2050-7496. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA06607K> (2016).
149. Mohanty, A., Swain, D., Govinda, S., Row, T. N. G. & Sarma, D. D. Phase Diagram and Dielectric Properties of MA<sub>1-x</sub>FA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub>. en. *ACS Energy Letters* **4**, 2045–2051. ISSN: 2380-8195, 2380-8195. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenerylett.9b01291> (2019).
150. Francisco-López, A. *et al.* Phase Diagram of Methylammonium/Formamidinium Lead Iodide Perovskite Solid Solutions from Temperature-Dependent Photoluminescence and Raman Spectroscopies. en. *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 3448–3458. ISSN: 1932-7447, 1932-7455. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.9b10185> (2020).
151. Mohanty, A., Swain, D., Govinda, S., Row, T. N. G. & Sarma, D. D. Phase Diagram and Dielectric Properties of MA<sub>1-x</sub>FA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub>. *ACS Energy Letters* **4**, 2045–2051. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b01291>. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b01291> (2019).
152. Lee, J. H., Lee, J.-H., Kong, E.-H. & Jang, H. M. The nature of hydrogen-bonding interaction in the prototypic hybrid halide perovskite, tetragonal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. en. *Scientific Reports* **6**, 21687. ISSN: 2045-2322. <http://www.nature.com/articles/srep21687> (2016).
153. Frost, J. M. *et al.* Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. en. *Nano Letters* **14**, 2584–2590. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl500390f> (2014).
154. Li, J. & Rinke, P. Atomic structure of metal-halide perovskites from first principles: The chicken-and-egg paradox of the organic-inorganic interaction. en. *Physical Review B* **94**, 045201. ISSN: 2469-9950, 2469-9969. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.045201> (2016).



155. Muhammad, Z. *et al.* Tunable relativistic quasiparticle electronic and excitonic behavior of the  $\text{FAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  alloy. en. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 11943–11955. ISSN: 1463-9076, 1463-9084. <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0CP00496K> (2020).
156. Li, W.-G., Rao, H.-S., Chen, B.-X., Wang, X.-D. & Kuang, D.-B. A formamidinium–methylammonium lead iodide perovskite single crystal exhibiting exceptional optoelectronic properties and long-term stability. *J. Mater. Chem. A* **5**, 19431–19438. <http://dx.doi.org/10.1039/C7TA04608A> (2017).
157. Leguy, A. M. A. *et al.* Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites. en. *Nanoscale* **8**, 6317–6327. ISSN: 2040-3364, 2040-3372. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR05435D> (2016).
158. Baikie, T. *et al.* Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A* **1**, 5628–5641. <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA10518K> (18 2013).
159. Weber, O. J., Charles, B. & Weller, M. T. Phase behaviour and composition in the formamidinium–methylammonium hybrid lead iodide perovskite solid solution. *J. Mater. Chem. A* **4**, 15375–15382. <http://dx.doi.org/10.1039/C6TA06607K> (40 2016).
160. Brauer, J. C. *et al.* Comparing the excited-state properties of a mixed-cation–mixed-halide perovskite to methylammonium lead iodide. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 104703. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5133021>. <https://doi.org/10.1063/1.5133021> (2020).
161. Chen, H.-W., Gulo, D. P., Chao, Y.-C. & Liu, H.-L. Characterizing temperature-dependent optical properties of  $(\text{MA}_{0.13}\text{FA}_{0.87})\text{PbI}_3$  single crystals using spectroscopic ellipsometry. *Scientific reports* **9**, 1–9. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5133021>. <https://doi.org/10.1063/1.5133021> (2019).
162. Jiang, S. *et al.* Phase Transitions of Formamidinium Lead Iodide Perovskite under Pressure. *Journal of the American Chemical Society* **140**. PMID: 30265811, 13952–13957. eprint: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09316>. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09316> (2018).
163. Ma, F. *et al.* Stable / phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission. *Chem. Sci.* **8**, 800–805. <http://dx.doi.org/10.1039/C6SC03542F> (1 2017).
164. Prasanna, R. *et al.* Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society* **139**. PMID: 28704048, 11117–11124. eprint: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04981>. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04981> (2017).
165. Filip, M., R. Eperon, G. E., Snaith, H. J. & Giustino, F. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. *Nature Communications* **5**, 5757. eprint: <https://doi.org/10.1038/ncomms6757>. <https://doi.org/10.1038/ncomms6757> (2014).
166. Prasanna, R. *et al.* Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics. en. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 11117–11124. ISSN: 0002-7863, 1520-5126. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.7b04981> (2017).
167. Ghosh, D., Walsh Atkins, P., Islam, M. S., Walker, A. B. & Eames, C. Good Vibrations: Locking of Octahedral Tilting in Mixed-Cation Iodide Perovskites for Solar Cells. en. *ACS Energy Letters* **2**, 2424–2429. ISSN: 2380-8195, 2380-8195. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenenergylett.7b00729> (2017).

168. Lee, J.-H. *et al.* Resolving the Physical Origin of Octahedral Tilting in Halide Perovskites. *Chemistry of Materials* **28**, 4259–4266. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00968>. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00968> (2016).
169. Mosconi, E., Umari, P. & De Angelis, F. Electronic and optical properties of mixed Sn–Pb organohalide perovskites: a first principles investigation. en. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 9208–9215. ISSN: 2050-7488, 2050-7496. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA06230B> (2015).
170. Leveillee, J. & Schleife, A. Free-electron effects on the optical absorption of the hybrid perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> from first principles. *Phys. Rev. B* **100**, 035205. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.035205> (3 2019).
171. Brivio, F. *et al.* Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide. en. *Physical Review B* **92**, 144308. ISSN: 1098-0121, 1550-235X. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.144308> (2015).
172. Tal, A., Liu, P., Kresse, G. & Pasquarello, A. Accurate optical spectra through time-dependent density functional theory based on screening-dependent hybrid functionals. en. *Physical Review Research* **2**, 032019. ISSN: 2643-1564. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.032019> (2020).
173. Sun, J., Yang, J. & Ullrich, C. A. Low-cost alternatives to the Bethe-Salpeter equation: Towards simple hybrid functionals for excitonic effects in solids. en. *Physical Review Research* **2**, 013091. ISSN: 2643-1564. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.013091> (2020).
174. Bokdam, M. *et al.* Role of Polar Phonons in the Photo Excited State of Metal Halide Perovskites. en. *Scientific Reports* **6**, 28618. ISSN: 2045-2322. <http://www.nature.com/articles/srep28618> (2016).
175. Basera, P., Singh, A., Gill, D. & Bhattacharya, S. Capturing Excitonic Effects in Lead Iodide Perovskites from Many-Body Perturbation Theory. en. *arXiv:2008.03381 [cond-mat]*. arXiv: 2008.03381. <http://arxiv.org/abs/2008.03381> (2020).
176. Alonso, M. I. *et al.* Spectroscopic ellipsometry study of FA<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub> hybrid perovskite single crystals. en. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **37**, 062901. ISSN: 2166-2746, 2166-2754. <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.5121604> (2019).
177. Senno, M. & Tinte, S. Mixed formamidinium–methylammonium lead iodide perovskite from first-principles: hydrogen-bonding impact on the electronic properties. en. *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**, 7376–7385. ISSN: 1463-9076, 1463-9084. <http://xlink.rsc.org/?DOI=DOCP06713J> (2021).
178. Phung, N. *et al.* The Role of Grain Boundaries on Ionic Defect Migration in Metal Halide Perovskites. *Advanced Energy Materials* **10**, 1903735. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201903735>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201903735> (2020).
179. Todorov, I. T., Smith, W., Trachenko, K. & Dove, M. T. DLPOLY3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism. *J. Mater. Chem.* **16**, 1911–1918. <http://dx.doi.org/10.1039/B517931A> (20 2006).
180. Kawamura, Y., Mashiyama, H. & Hasebe, K. Structural Study on Cubic–Tetragonal Transition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 1694–1697. eprint: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.1694>. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.1694> (2002).

181. Senno, M. & Tinte, S. Atomic-level description of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber surface. en. *Materials Today: Proceedings* **14**, 181–184. ISSN: 22147853. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785319309034> (2019).
182. Forouhi, A. R. & Bloomer, I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. en. *Physical Review B* **34**, 7018–7026. ISSN: 0163-1829. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.7018> (1986).
183. Pedrotti, F. L., Pedrotti, L. M. & Pedrotti, L. S. *Introduction to Optics*: 3rd ed. ISBN: 978-1-108-42826-2 978-1-108-55249-3. <https://www.cambridge.org/highereducation/books/introduction-to-optics/8923BB7830091A58316177E029C5D420#contents> (Cambridge University Press, 2017).
184. Caram, J. *et al.* Efficient approach for optical and morphological characterization of hybrid perovskite films based on reflectance and transmittance measurements. *Journal of Physics D: Applied Physics* **55**, 115303. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac3865> (2021).
185. Gedamu, D. *et al.* Solvent-Antisolvent Ambient Processed Large Grain Size Perovskite Thin Films for High-Performance Solar Cells. *Scientific Reports* **8**, 12885. ISSN: 2045-2322. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31184-0> (2018).
186. Lin, Q., Armin, A., Nagiri, R. C. R., Burn, P. L. & Meredith, P. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nature Photonics* **9**, 106–112. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.284> (2015).
187. Knittl, Z. *Optics of thin films: an optical multilayer theory* ISBN: 978-0-471-49531-4 (Wiley, London, New York, 1976).
188. Epstein, P. S. Reflection of waves in an inhomogeneous absorbing medium. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **16**, 627–637. eprint: <https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.16.10.627>. <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.16.10.627> (1930).
189. *Numerical recipes: the art of scientific computing* 3rd ed (ed Press, W. H.) OCLC: ocn123285342. ISBN: 978-0-521-88068-8 978-0-521-88407-5 978-0-521-70685-8 (Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, 2007).
190. Dubay, O. *orest-d/p4vasp* Visitado el 21/05/2022. 2021. <https://github.com/orest-d/p4vasp>.
191. Leppert, L., Reyes-Lillo, S. E. & Neaton, J. B. Electric Field- and Strain-Induced Rashba Effect in Hybrid Halide Perovskites. en. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 3683–3689. ISSN: 1948-7185. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.6b01794> (2016).
192. Frohna, K. *et al.* Inversion symmetry and bulk Rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals. en. *Nature Communications* **9**, 1829. ISSN: 2041-1723. <http://www.nature.com/articles/s41467-018-04212-w> (2018).
193. Lee, S., Feldman, J. & Lee, S. S. Nanoconfined Crystallization of MAPbI<sub>3</sub> to Probe Crystal Evolution and Stability. en. *Crystal Growth & Design* **16**, 4744–4751. ISSN: 1528-7483, 1528-7505. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.6b00801> (2016).
194. Kong, X., Shayan, K., Hua, S., Strauf, S. & Lee, S. S. Complete Suppression of Detrimental Polymorph Transitions in All-Inorganic Perovskites via Nanoconfinement. en. *ACS Applied Energy Materials* **2**, 2948–2955. ISSN: 2574-0962, 2574-0962. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.9b00322> (2019).

195. Kong, X. *et al.* Remarkable long-term stability of nanoconfined metal–halide perovskite crystals against degradation and polymorph transitions. en. *Nanoscale* **10**, 8320–8328. ISSN: 2040-3364, 2040-3372. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NR01352G> (2018).
196. Niu, G. *et al.* Study on the stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2**, 705–710. <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA13606J> (3 2014).
197. Lee, S.-W. *et al.* UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells. *Scientific Reports* **6**, 38150. ISSN: 2045-2322. <https://doi.org/10.1038/srep38150> (2016).
198. Lobet, M. *et al.* Efficiency enhancement of perovskite solar cells based on opal-like photonic crystals. *Opt. Express* **27**, 32308–32322. <http://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-27-22-32308> (2019).
199. Naik, R. R. *et al.* Discovering equations that govern experimental materials stability under environmental stress using scientific machine learning. *npj Computational Materials* **8**, 72. ISSN: 2057-3960. <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00751-5> (2022).
200. Caram, J. P. *Estudio de perovskitas organo-inorgánicas empleadas para la generación de energía fotovoltaica* PhD thesis (Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, 2020), 72–80. <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/handle/11185/5831>.
201. Mohammed, S. I., Al-Douri, Y., Hashim, U., Ahmed, N. & Al-Gaashani, R. Structural and optical properties of PbI<sub>2</sub> nanostructures obtained using the thermal evaporation method. *Canadian Journal of Physics* **91**, 826–832. eprint: <https://doi.org/10.1139/cjp-2013-0110>. <https://doi.org/10.1139/cjp-2013-0110> (2013).
202. Kim, N.-K. *et al.* Investigation of Thermally Induced Degradation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells using In-situ Synchrotron Radiation Analysis. *Scientific Reports* **7**, 4645. ISSN: 2045-2322. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04690-w> (2017).
203. Aristidou, N. *et al.* The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 8208–8212. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201503153>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201503153> (2015).
204. Allen, M. P. & Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* en. Chap. 1. ISBN: 978-0-19-880319-5. <https://oxford.universitypressscholarship.com/view/10.1093/oso/9780198803195.001.0001/oso-9780198803195> (Oxford University Press, 2017).
205. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **31**, 1695–1697. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695> (3 1985).
206. Hoover, W. G. Constant-pressure equations of motion. *Phys. Rev. A* **34**, 2499–2500. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.34.2499> (3 1986).
207. Nosé, S. An extension of the canonical ensemble molecular dynamics method. *Molecular Physics* **57**, 187–191. eprint: <https://doi.org/10.1080/00268978600100141>. <https://doi.org/10.1080/00268978600100141> (1986).
208. *Lectures and presentations* Visitado el 22/06/2022. [https://www.vasp.at/wiki/index.php/Lectures\\_and\\_presentations](https://www.vasp.at/wiki/index.php/Lectures_and_presentations).
209. *GW approximation of Hedin's equations* Visitado el 05/04/2022. [https://www.vasp.at/wiki/index.php/GW\\_approximation\\_of\\_Hedin27s\\_equations](https://www.vasp.at/wiki/index.php/GW_approximation_of_Hedin27s_equations).
210. *Improving the dielectric function* Visitado el 18/06/2022. [https://www.vasp.at/wiki/index.php/Improving\\_the\\_dielectric\\_function](https://www.vasp.at/wiki/index.php/Improving_the_dielectric_function).

211. Adler, S. L. Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids. *Phys. Rev.* **126**, 413–420. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.126.413> (2 1962).
212. Wiser, N. Dielectric Constant with Local Field Effects Included. *Phys. Rev.* **129**, 62–69. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.129.62> (1 1963).
213. Muhammad, Z. *et al.* Tunable relativistic quasiparticle electronic and excitonic behavior of the FAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> alloy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 11943–11955. <http://dx.doi.org/10.1039/D0CP00496K> (21 2020).