

ESTUDIO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE PEROVSKITA DE HALURO DE PLOMO (CsPbIBr₂) BAJO LUZ ULTRAVIOLETA

Mediavilla I.*, Alonso V.*, Stewart A.W., Serrano J.*, Marí B.**, Jiménez J.***

*GdS-Optronlab, Física de la Materia Condensada, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén, 19, 47011 Valladolid, Spain. Irene.mediavilla@uva.es

**Institut de Disseny I Fabricació, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera, 46022 València, Spain.

RESUMEN

Las perovskitas de haluro mixto, en este caso CsPbIBr₂, son las candidatas más destacadas para su uso en la fabricación de células solares de tercera generación por su compromiso eficiencia/estabilidad.

En este trabajo se plantea un estudio del proceso de degradación que tiene lugar cuando se somete a dichas perovskitas a luz ultravioleta (325 nm) de forma prolongada, durante 24 h, en condiciones atmosféricas normales. Para ello se analiza su emisión de fotoluminiscencia (PL) durante toda la experiencia. Este análisis va acompañado de un estudio de la morfología de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y catodoluminiscencia (CL). Por un lado, se ha obtenido que la muestra presenta una textura granular, con tamaños de grano muy irregulares, presentando una mayor concentración de I en las fronteras de grano. Por otro lado, se ha comprobado que en las primeras fases de la degradación se producen agregados ricos en I. A medida que pasa el tiempo se produce la migración de los haluros, obteniendo, al terminar la experiencia, una fase rica en Br próxima a CsPbBr₃.

PALABRAS CLAVE: Energía Solar, Perovskitas de Haluros Metálicos, CsPbIBr₂, Fotoluminiscencia, Degradación UV.

ABSTRACT

Mixed halide perovskites (CsPbIBr₂) are the most promising candidates in terms of their efficiency/stability compromise for their use in the fabrication of third generation solar cells. In this work, we show the results obtained from the degradation process that takes place when these perovskites are shined by ultraviolet (UV) light (325 nm) for a prolonged period of 24 h under normal atmospheric conditions. For this purpose, we analyze their photoluminescence (PL) signal during the whole experience. These results are accompanied by a study of the morphology of the sample by scanning electron microscopy (SEM) and cathodoluminescence (CL). On the one hand, we have observed that the sample presents a granular texture with very irregular grain sizes, with a higher concentration of I at the grain boundaries. On the other hand, it has been found that in the early stages of degradation I-rich aggregates are produced. For increasing aging time the migration of the halides takes place, obtaining a Br-rich phase with a composition close to CsPbBr₃ at the end of the aging process.

KEYWORDS: Solar Energy, Metal Halide Perovskite, CsPbIBr₂, Photoluminescence, UV-degradation

INTRODUCCIÓN

La Agencia Internacional de la Energía (International Energy Agency, IEA) prevé que en 2050 la energía solar podría generar el 22% de la electricidad mundial (EPIA, 2011). Hasta el momento el silicio cristalino es el material empleado por antonomasia para la producción de células solares. Sin embargo, los elevados costes en los procesos de fabricación han hecho que en los últimos años se avance en la búsqueda de posibles materiales sustitutivos, entrando en este juego las células fotovoltaicas de tercera generación. Dentro de esta categoría se encuentran las células solares basadas en perovskitas.

En las últimas décadas las perovskitas han ido ganando terreno, logrando alcanzar en los últimos años eficiencias superiores al 26% en laboratorio (NREL, 2024), siendo su límite teórico próximo a 31% (Sha et al. 2015). Entre las numerosas ventajas que presentan las perovskitas a la hora de conseguir células solares más baratas y eficientes, se encuentra: su amplio rango de absorción óptica, su gap modificable, su baja tasa de recombinación y sus grandes longitudes de difusión y alta movilidad de los portadores, entre otras (Pistor et al. 2016). No obstante, el principal inconveniente es su falta de estabilidad a largo plazo. Su inestabilidad ante diferentes factores externos: humedad, calor, así como el propio oxígeno, los cuales inician los procesos de degradación (Shuzhang Yang et al. 2020), hacen que no sea viable su comercialización por el momento.

Las perovskitas que mejor respuesta presentan al exponerlas a la humedad o el calor, son las perovskitas de haluros metálicos. Sustituyendo los cationes orgánicos por iones inorgánicos de cesio (Cs^+) las perovskitas dejan de descomponerse tan fácilmente al no presentar cationes orgánicos volátiles e higroscópicos (Tai et al. 2019). Las perovskitas de haluro mixto - CsPbIBr_2 - están consideradas entre las más prometedoras debido a su compromiso eficiencia/estabilidad, habiendo pasado de presentar eficiencias del 4.7% a 11.04% en sólo cinco años.

En este trabajo se combina el estudio de la señal de CL a baja temperatura (80 K) de perovskitas de CsPbIBr_2 , con el análisis del proceso de degradación que tiene lugar cuando son irradiadas con luz UV de forma prolongada, análisis realizado mediante el estudio de su emisión de PL.

SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS Y EQUIPO

Las muestras han sido preparadas sobre un sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) utilizando la técnica de spin-coating de un paso. El sustrato se sometió a un proceso de limpieza intensiva usando etanol, acetona e isopropanol, además de ser sometido a luz UV-Ozono durante 15 minutos. Para la preparación de la película de perovskita se preparó una solución 1M de CsPbIBr_2 , disolviendo proporciones equimolares de CsI, PbI_2 y PbBr_2 en DMSO durante 90 minutos a 85°C. Se añadió 50 μL de polivinilcarbazol (PVK). Por último, se le aplicó un tratamiento anti-solvente utilizando alcohol isopropílico (100 μL), el cual fue añadido 10 segundos después de que se iniciara el proceso.

Para finalizar, la muestra fue sometida a un tratamiento térmico, el cual consta de dos etapas: la primera etapa a 50°C durante 5 minutos y, a continuación, se aumentó la temperatura lentamente hasta 250°C, manteniéndola durante 5 minutos para alcanzar la fase alfa. De este modo se obtuvo una capa de perovskita de unos 300 nm de espesor.

Para la toma de medidas se ha hecho uso de un espectrómetro Horiba-LABRAM UV-HR 800 equipado con un detector CCD. Se ha empleado un láser He-Cd ($\lambda = 325 \text{ nm}$). La potencia nominal del láser sobre la muestra es de 1 mW, con una irradiación aproximada de 100 kW/cm^2 . Las medidas de catodoluminiscencia se han llevado a cabo mediante un SEM de emisión de campo (FESEM) LEO1530 (Carl Zeiss) equipado con un sistema MonoCL2 (Gatan, Oxford, Reino Unido), usando un detector CCD refrigerado por Peltier.

RESULTADOS

El primer paso fue la caracterización de las muestras mediante SEM, para obtener información de la morfología de la muestra. En la **Fig. 1a** se muestra la imagen SEM de la superficie de la muestra, la cual presenta una textura granular, con tamaño de grano bastante irregular. En algunas regiones se ha llegado a identificar la presencia de inclusiones en forma de aguja, como se ve en la imagen. A partir de la imagen de CL pancromática de dicha región (**Fig. 1b**) se observa que la intensidad de la señal procedente del centro de grano es mucho mayor que la de las fronteras, no llegando a detectar apenas señal procedente del agregado en forma de hilo. En los espectros tomados en el centro de grano y en las fronteras, representados en la **Fig. 1d**, se observa un pico principal centrado en torno a 590 nm, el cual se corresponde con la emisión del gap del CsPbIBr_2 (Yinsheng et al. 2023; Guo et al. 2019). Por otro lado, la cola hacia bajas energías que se observa en los espectros es debida al llamado efecto Hoke (Stewart et al. 2021; Xiao et al. 2021) relacionado con la segregación de haluros, en esta ocasión debida a la acción del haz de electrones. Este efecto se ve mucho más marcado en las fronteras de grano, donde la separación de haluros es mucho más evidente, identificando la presencia de regiones ricas en I asociadas con las bandas situadas entre 625 – 675 nm.

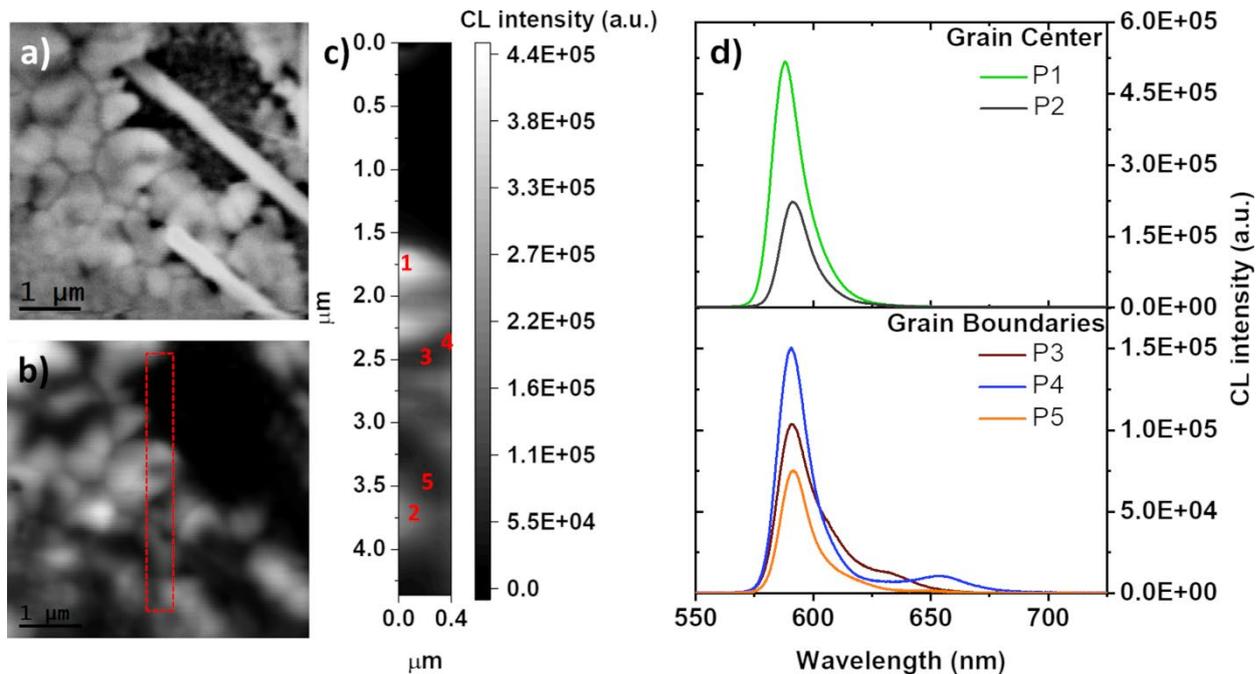


Fig. 1. a) Imagen SEM de la muestra CsPbIBr₂, b) imagen de CL pancromática de la región mostrada en a), c) imagen hiperspectral centrada a 590 nm de la región encuadrada en rojo en b), d) espectros puntuales tomados en las fronteras y centros de grano.

Una vez conocida la morfología de la muestra, estudiamos el proceso de degradación que tiene lugar cuando se expone a luz UV durante 24 h (~750 kW/cm²). Para ello, se realizaron medidas de PL de forma secuencial cada 15 minutos (**Fig. 2**) manteniendo el láser UV encendido en todo momento.

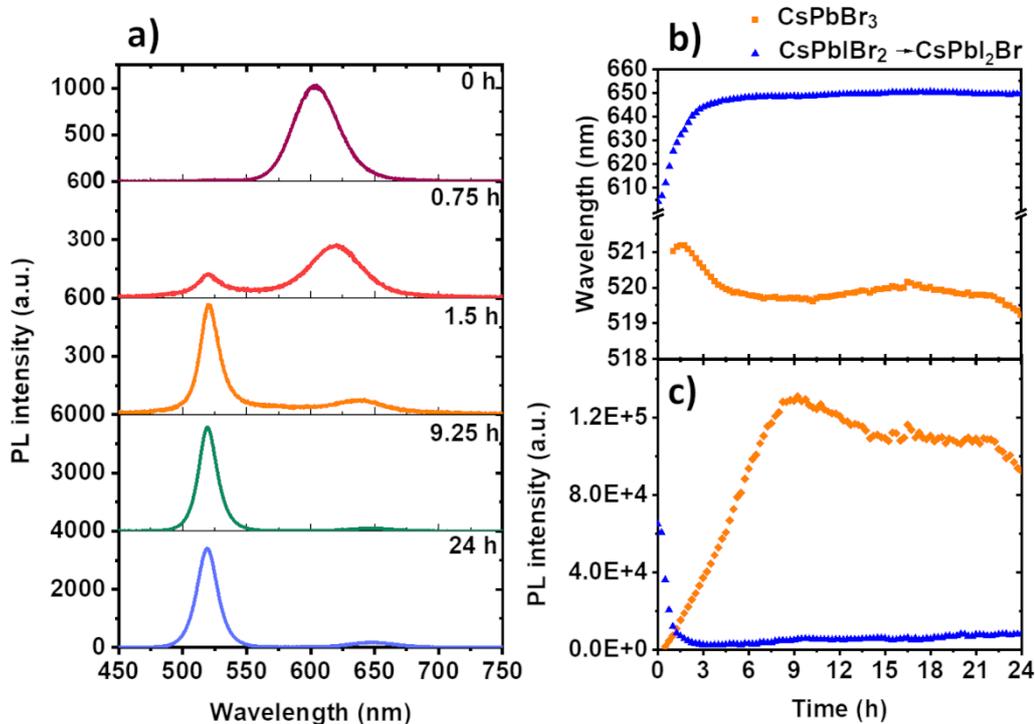


Fig. 2. a) Espectros puntuales de la muestra tomados en las horas indicadas, representaciones del desplazamiento de las bandas de emisión (b) y de las variaciones en intensidad (c) de los picos identificados.

En el instante cero (**Fig. 2a**), observamos la banda centrada a 604 nm, correspondiente al gap del CsPbIBr₂. A medida que avanza el envejecimiento podemos comprobar cómo se produce el desplazamiento de dicha banda hacia menores

energías, hasta casi alcanzar los 651 nm. Al ser el desplazamiento superior a 40 nm no puede ser debido al aumento local de la temperatura por acción del láser; sino que se está produciendo la segregación de una nueva fase rica en yodo, visualizada previamente en las fronteras de grano en las medidas de CL.

A medida que la banda se desplaza hacia el rojo comienza a segregarse CsPbI₂Br, identificado en la banda a 645 nm pasadas 3.25 h. Tras 24 h, dicha banda se ha desplazado hasta alcanzar los 651 nm, lo que corresponde con un agregado intermedio entre CsPbI₂Br (645 nm) y CsPbI₃ (728.8nm).

Por otro lado, en el rango de altas energías, pasada la primera hora desde el inicio de la experiencia, aparece una banda a 520 nm, la cual está asociada con la fase CsPbBr₃. En la **Fig. 2c** vemos como la intensidad de esta banda aumenta con el tiempo de envejecimiento con la luz UV, alcanzando su máximo pasadas 9 h. A partir de dicho instante su intensidad decae ligeramente, pasando a permanecer constante durante las siguientes 8 h.

CONCLUSIONES

El estudio mediante estas técnicas ha permitido corroborar la formación de fases ricas en I en las fronteras de grano y cómo la acción de la irradiación UV favorece la formación de éstas. Pasada la primera hora desde el inicio de la experiencia, aparece la banda asociada con CsPbBr₃, fase que se estabiliza alcanzando su máximo de intensidad pasadas 9 h y permaneciendo constante durante las 8 h siguientes. El siguiente paso sería comprobar si la nueva fase segregada después del proceso de envejecimiento mediante irradiación UV, fase aparentemente estable, conlleva una mejora o no de la eficiencia de la perovskita.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación español (PID2021-126046OB-C22, PID2020-113533RB-C33, TED2021-130786B-I00), y Programa complementario de materiales avanzados financiado por la Junta de Castilla y León, Ministerio de Ciencia e Innovación, y Unión Europea Next Generation EU/PRTR. I. Mediavilla es becada de la Junta de Castilla y León.

REFERENCIAS/REFERÊNCIAS

- EIPA: European Photovoltaic Industry Association Annual report 2011 (disponible en: http://www.ferven.es/EPIA/Annual_Report_2011.pdf).
- Gu Y., Wang H., Sun J, Lu Y., Luo P. And Hu J. (2023). Fabrication of efficient and stable wide band gap CsPbIBr₂ inorganic perovskite solar cells via doping with lead chloride compound. *J. Alloys Compd.* 963, 0925-8388.
- Guo, Y., Yin, X., Liu, J., Wen, S., Wu, Y. and Que, W. (2019), Inorganic CsPbIBr₂-Based Perovskite Solar Cells: Fabrication Technique Modification and Efficiency Improvement. *Sol. RRL.* 3, 1900135.
- NREL Best research-cell efficiencies (disponible en: www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html)
- Pistor P., Ruiz A., Cabot A. and Izquierdo-Roca V. (2016). Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide: Development of a Non-destructive Characterisation Methodology. *Sci. Rep.* 6, 35973.
- Sha W. E. I., Ren X., Chen L. and Choy W. C. H. (2015). The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 106, 221104
- Shuzhang Y., Liang W., Ligu G., Junmei C., Qianji H., Fengyang Y., Yusuke K., Chu Z., Meiqiang F., Guoying W. and Tingli M. (2020). Excellent Moisture Stability and Efficiency of Inverted All-Inorganic CsPbIBr₂ Perovskite Solar Cells through Molecule Interface Engineering. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12, 13931-13940.
- Stewart A.W., Bouich A. and Soucase B.M. (2021). Enhancing the stability and crystallinity of CsPbIBr₂ through antisolvent engineering. *J. Mater. Sci.* 56, 20071–20086.
- Tai Q., Tang K.C. and Yan F. (2019). Recent progress of inorganic perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 12, 2375.
- Yang X., Cao C., Hu S., Qiu J., Ge J., Jiang Q., Sheng C. (2021). Phase segregation in mixed halide perovskite by post-treatment of methylammonium halides. *Vacuum.* 194, 110624.