

ARTÍCULO INVITADO

Premio SOCIEMAT al mejor trabajo presentado por un joven investigador CNMAT2022

FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE PEROVSKITA HÍBRIDA ALTAMENTE ANISOTRÓPICAS MEDIANTE EVAPORACIÓN EN VACÍO EN ÁNGULO RASANTE

J. Castillo-Seoane,¹ L. Contreras-Bernal,¹ J.M. Obrero,¹ X. García-Casas,¹ F.J. Aparicio,^{1,2} M.C. López-Santos,^{1,2} T.C. Rojas,¹ J.A. Anta,³ A. Borrás,¹ A. Barranco,¹ J.R. Sánchez-Valencia¹

¹*Nanotechnology on Surfaces and Plasma Lab*, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Universidad de Sevilla). C/ Américo Vespucio, 49, 41092 Sevilla
javier.castillo@icmse.csic.es

²Departamento de Física Aplicada I, Escuela Politécnica Superior (Universidad de Sevilla). C/ Virgen de África, 7, 41011 – Sevilla

³Departamento de Sistemas Físicos, Químicos Y Naturales (Universidad Pablo de Olavide). Ctra. Utrera, km 1 - 41013 Sevilla

Resumen: En este artículo se describe la fabricación de una nueva clase de nanoestructuras de perovskita de haluro organometálico ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) altamente anisotrópicas con forma de "nanomuros", alineadas en una sola dirección. Estas estructuras se obtuvieron siguiendo un proceso de fabricación multietapa utilizando tecnología de vacío, que presenta una gran importancia tecnológica debido a su escalabilidad industrial, a que utiliza procesos respetuosos con el medio ambiente y que a su vez permiten el desarrollo de materiales nanoestructurados con una gran reproducibilidad. La metodología consiste en la evaporación térmica en vacío de yoduro de plomo (PbI_2) en ángulo oblicuo o rasante (desde 55 a 85°), seguido de la exposición a vapores de yoduro de metilamonio (MAI) en incidencia normal, dando lugar a la transformación completa a la fase perovskita. Estas nanoestructuras presentan propiedades optoelectrónicas altamente anisotrópicas como emisión de luz polarizada. Esta anisotropía también se aprovechó para el desarrollo de fotodetectores de luz polarizada autoalimentados.

Palabras claves: perovskita, evaporación en vacío, anisotropía, polarización, fotodetector

1. INTRODUCCIÓN.

Los polarizadores son componentes presentes en numerosos dispositivos optoelectrónicos actuales como pantallas de ordenador, televisiones o *smartphones*, entre otros. Sin embargo, el control de la polarización de la luz es un reto tecnológico sin resolver, ya que el principal inconveniente de las tecnologías de visualización existentes son las grandes pérdidas ópticas producidas por estos polarizadores, que reducen la intensidad de la fuente luminosa hasta en un 50% [1,2]. En este contexto, las perovskitas de haluro organometálico (OMHP, *organometallic halide perovskites*) pueden desempeñar un papel decisivo debido a que presentan propiedades optoelectrónicas fácilmente ajustables, como *bandgap* o fotoluminiscencia, y a su excelente emisión de luz. Por ello, se han convertido actualmente en uno de los materiales más investigados para aplicaciones en fotovoltaica y dispositivos de emisión de luz [1-3]. Entre las diferentes nanoestructuras de OMHP, las 1D como nanohilos y nanofibras han surgido recientemente como componentes clave para el control de la polarización de la luz en aplicaciones de iluminación o detección [1,2]. En este trabajo, se presenta la fabricación de nanomuros de perovskita de yoduro de plomo y metilamonio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI), altamente

alineados utilizando la deposición en ángulo rasante (GLAD, *Glancing Angle Deposition*). Esta metodología de fabricación es compatible con una alta variedad de sustratos, escalable industrialmente y evita el uso de disolventes. El alto grado de alineamiento de los nanomuros proporciona a las muestras propiedades ópticas anisotrópicas como la fotoluminiscencia. Además, su implementación en una estructura n-i-p, proporciona una respuesta eléctrica sensible a la polarización de la luz incidente [4]. Este enfoque basado en tecnología de vacío representa un hito tanto en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de última generación basados en perovskita con emisión y absorción sensibles a la polarización, como en dispositivos de iluminación o fotodetectores autoalimentados.

2. METODOLOGÍA.

Crecimiento de nanomuros de perovskita híbrida: Como se ilustra en la Figura 1a, se ha desarrollado una metodología multietapa para la fabricación de este tipo de materiales [4]. En primer lugar, se realiza un depósito en alto vacío ($p < 5 \cdot 10^{-6}$ mbar) mediante evaporación térmica en ángulo rasante (GLAD) de yoduro de plomo, PbI_2 , como primer precursor de la perovskita. Para ello, se modifica el ángulo de

incidencia del flujo de material respecto del sustrato en el que se deposita (ver Figura 1a). El efecto dominante que controla el crecimiento de material sobre el sustrato en esta etapa es el denominado como efecto sombra representado en la Figura 1b, consiguiendo una microestructura nanocolumnar. Las variaciones en el ángulo de incidencia (que puede modificarse *in situ*), el tipo de material, la temperatura del sustrato o la velocidad de depósito, son los principales parámetros que afectan a la microestructura, porosidad, inclinación de las columnas, etc., permitiendo un control preciso de éstas [5]. Es en esta etapa del depósito cuando se adquiere la morfología de nanoestructuras cuasi-2D verticales denominadas como nanomuros. La segunda etapa del proceso consiste en la evaporación térmica en incidencia normal de MAI, con la que se pretende maximizar la exposición de las nanoestructuras de PbI_2 para conseguir la transformación completa a la fase de perovskita, MAPI. Cabe resaltar que una de las ventajas de este proceso en fase vapor es que es altamente compatible con el uso de sustratos funcionales y no requiere el uso de disolventes, lo que permite el crecimiento directo de las nanoestructuras sobre arquitecturas optoelectrónicas.

a Método vacío multietapa



b Depósito en ángulo rasante

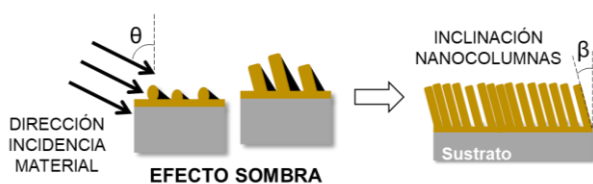


Figura 1. a) Esquema del método de fabricación de vacío multietapa; Etapa 1: Depósito por evaporación térmica de PbI_2 en ángulos oblicuos o rasantes (θ); Etapa 2: Evaporación térmica de MAI en incidencia normal. b) Esquema del “efecto sombra” inducido por la deposición en ángulo rasante.

Implementación en dispositivos: Posteriormente, como prueba de concepto se implementaron los nanomuros de MAPI en una arquitectura de celda solar n-i-p estándar [6]. El dispositivo se fabricó sobre sustratos comerciales de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) sobre vidrio como electrodo inferior. Sobre este sustrato se depositó una capa fina de óxido de titanio compacto, c- TiO_2 , mediante spray pirólisis como contacto selectivo de electrones. Posteriormente se fabricó una capa delgada

de MAPI por *spin coating* para aislar los contactos selectivos y sobre esta capa se depositaron los nanomuros. Seguidamente se embebieron las nanoestructuras en el contacto selectivo de huecos, Spiro-OMeTAD depositado mediante *spin coating* y finalmente se completó la arquitectura con el contacto de oro fabricado por evaporación térmica en alto vacío.

La caracterización de estas nanoestructuras se ha llevado a cabo mediante el uso de diferentes equipos del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) se adquirieron en un microscopio Hitachi S5800, usando electrones acelerados a 2 kV. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) y el patrón de difracción de electrones en área seleccionada (*SAED*) se obtuvieron utilizando un microscopio TEM de barrido, TALOS F200S de la empresa FEI, trabajando a 200 kV con una resolución de 0,25 nm. Para la caracterización estructural, se adquirieron difractogramas de rayos X en un instrumento Panalytical X'PERT PRO en la configuración Bragg-Brentano utilizando la línea $K\alpha$ del Cu (1.5418 Å) como fuente de excitación. Los espectros de fotoluminiscencia (*PL*) se adquirieron en un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 utilizando la configuración “front-face”. El equipo está dotado de dos polarizadores automáticos posicionados tras los monocromadores de excitación y emisión. Utilizando uno sólo de estos dos polarizadores en la excitación o en la emisión, se caracterizó la PL en modo “excitación polarizada” o “emisión polarizada”, respectivamente. Para cuantificar la anisotropía se calculó la relación de polarización (*P*), definida como $P = (I_{Max} - I_{Min}) / (I_{Max} + I_{Min})$, donde, I_{Max} e I_{Min} son la intensidad máxima y mínima de *PL*, que corresponden a la dirección de polarización de la luz paralela I_{\parallel} (dirección x) y perpendicular I_{\perp} (y) a los nanomuros [1]. Las curvas de fotocorriente frente al tiempo se midieron bajo un simulador solar (ABET-SunLite) dotado con un filtro AM 1.5G. Las muestras se midieron en un soporte hermético bajo atmósfera de N_2 . Se utilizó un despolarizador proporcionado por Varian, Inc. para reducir la polarización parcial del simulador solar. Posteriormente se utilizó un polarizador Glan-Taylor (Varian) que se rotaba periódicamente de 0° a 90° .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En primer lugar, se estudió la morfología de las nanoestructuras de perovskita. La Figura 2a muestra las micrografías SEM en superficie de muestras depositadas a 55° , 70° y 85° de ángulo de deposición. Como se puede observar, existen diferencias entre ellas, principalmente en el espesor, el ancho y la distancia entre nanomuros. Es destacable que la muestra depositada a 85° presenta la microestructura más anisotrópica de todas, con una relación de aspecto (espesor / anchura) apreciablemente superior a las demás (2.5, 13 y 23 para 55, 70 y 85° , respectivamente). Teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo es maximizar la anisotropía, se decidió realizar una

caracterización exhaustiva de estas nanoestructuras depositadas a 85°.

La sección transversal para dos planos de corte de la muestra depositada a 85°, paralelo (izq.) y perpendicular (dcha.) a los nanomuros, se muestra en la Figura 2b. En el caso del corte paralelo (plano y), se observa una morfología continua, mientras que en el perpendicular (plano x) se aprecia una morfología 1D, similar a la de nanohilos cuasi-verticales. Esta microestructura se corresponde con el crecimiento de nanomuros verticales de perovskita altamente alineados.

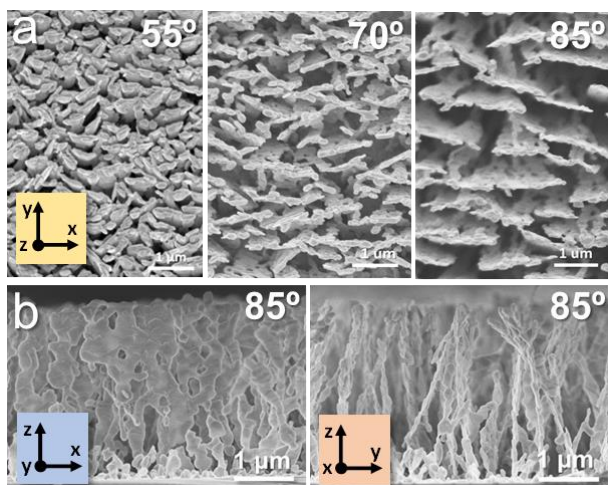


Figura 2. Imágenes SEM de nanomuros de MAPI. a) Vista en superficie de nanoestructuras depositadas a diferentes ángulos: 55, 70 y 85°; b) Sección trasversal de los nanomuros depositados a 85°: corte paralelo (izquierda) y perpendicular (derecha) a la dirección de alineamiento de los nanomuros.

El análisis de las nanoestructuras de perovskita por microscopía electrónica de transmisión se presenta en la Figura 3. Durante este análisis se observó una alta sensibilidad del material a la exposición al haz de electrones, dando lugar a la degradación de las nanoestructuras. Esto se confirmó posteriormente mediante difracción de electrones en área seleccionada (SAED), observándose un patrón de difracción coincidente con el de la estructura hexagonal del PbI_2 , en lugar del patrón esperado de la perovskita MAPI [7]. El resultado más destacable de este análisis es que se obtuvo el mismo patrón hexagonal como el que muestra en la Figura 3c en todas las nanoestructuras estudiadas, así como a lo largo de todas ellas (longitud $\sim 1,5 \mu\text{m}$), algo que indica un alto orden cristalino en una dirección preferencial.

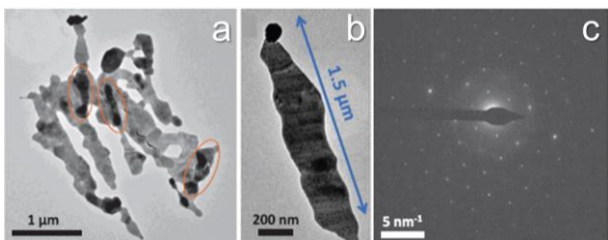


Figura 3. Imágenes TEM de nanomuros de MAPI: (a) Apilamiento de varias nanoestructuras (algunas zonas

de solapamiento entre distintos nanomuros se resaltan redondeadas), (b) Nanomuro individual, (c) Patrón de difracción de electrones en área seleccionada (SAED).

Posteriormente, se estudió la estructura cristalina de las muestras mediante difracción de rayos X. En la Figura 4 se muestran los difractogramas de dos muestras de PbI_2 fabricadas por *spin coating* estándar (referencia, abajo en rojo) y evaporación en ángulo rasante (nanoestructuras, en medio en azul). Se puede observar cómo los nanomuros de PbI_2 presentan una estructura politipo diferente a la de una película delgada estándar de PbI_2 [8], así como una anchura de picos muy superior, consistente con un tamaño de cristal mucho más pequeño.

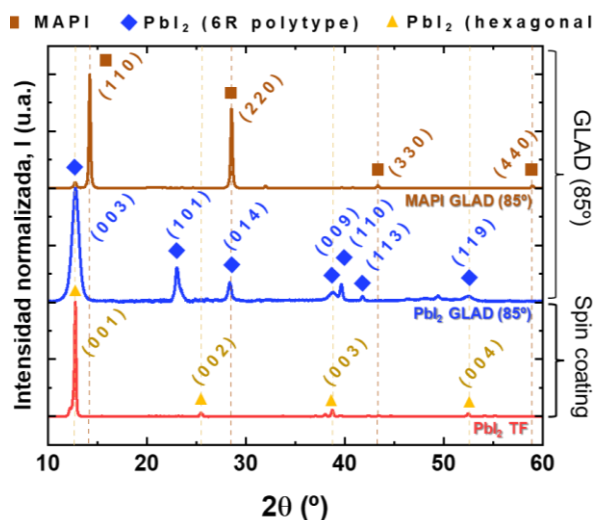


Figura 4. Difractograma de rayos X de capa delgada de PbI_2 depositada por *spin coating* (línea roja), nanomuros de PbI_2 depositados por evaporación a 85° durante primera etapa de fabricación (línea azul) y nanomuros de MAPI depositados por método de vacío multietapa (línea marrón).

El resultado más destacable se presenta en el difractograma de los nanomuros de perovskita (marrón), que confirma la transformación completa a la fase de perovskita MAPI después de la exposición de los nanomuros de PbI_2 (depositados en la etapa 1) al flujo de MAI (etapa 2) (ver Figura 1). En este aparecen los picos característicos correspondientes a la familia de planos cristalinos $\langle 110 \rangle$. [9]

En la Figura 5 se muestra la fotoluminiscencia polarizada de los nanomuros de perovskita. Se puede observar que la intensidad de luz emitida cuando se excita con luz polarizada alineada con la dirección de los nanomuros es superior respecto de la emitida cuando la luz está polarizada en la dirección perpendicular (Figura 5a rojo). En el caso de la iluminación con luz no polarizada, se puede ver cómo la PL de las nanoestructuras está preferentemente polarizada en la dirección de alineación de los nanomuros (Figura 5a negro).

Para estudiar en detalle la PL polarizada se estudió la intensidad de la luz emitida a distintos ángulos de polarización, variando la dirección de los polarizadores cada 10° . De esta caracterización se obtiene la representación polar de la Figura 5b, para ambos modos de trabajo, donde se observa una forma de lóbulo que da cuenta de la alta anisotropía optoelectrónica que presentan las nanoestructuras. La relación de polarización obtenida del estudio lanzó un valor de 0,37 y 0,43 para los modos de excitación y emisión polarizadas, respectivamente.

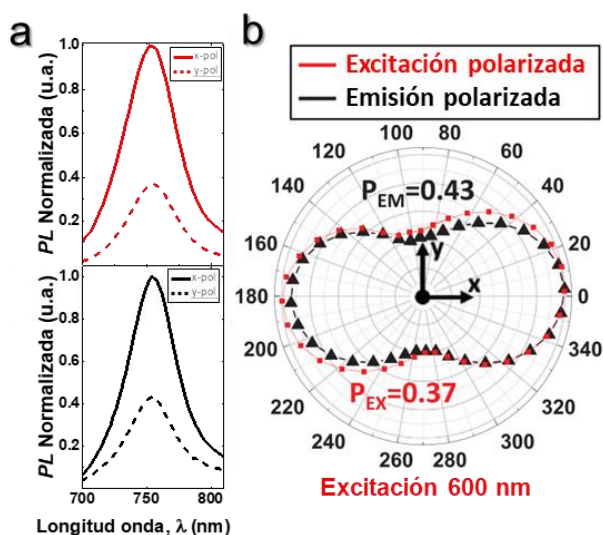


Figura 5. (a) Espectros de fotoluminiscencia en modo excitación polarizada (rojo) y emisión polarizada (negro). (b) Representación polar del máximo de fotoluminiscencia normalizado en función de la dirección de polarización.

Cabe resaltar que dichos valores son comparables a los reportados por otros autores en nanocristales individuales de perovskita [10], teniendo en cuenta que en este caso se están estudiando muestras macroscópicas compuestas de nanoestructuras de perovskita alineadas en una única dirección.

Como prueba de concepto, se implementaron nanomuros de MAPI de 500 nm en una arquitectura de celda solar n-i-p (ver Figura 6a) asegurando una cobertura completa de las nanoestructuras con la capa de Spiro-OMeTAD. La Figura 6b muestra la respuesta de la fotocorriente a la luz polarizada con todo el ancho del espectro solar (abajo, sin filtro), usando un filtro paso de alta en 500 nm (medio) y 700 nm (arriba). En este estudio se varió la dirección de polarización de la luz entre paralela y perpendicular a los nanomuros cada 10 segundos. Como se puede observar, la fotocorriente es mayor cuando la dirección de polarización de la luz incidente es paralela a la dirección de alineamiento de los nanomuros de perovskita (dirección x). Esta respuesta aumenta cuando se bloquea la parte del espectro solar por debajo de 500 nm, y aún más por debajo de 700 nm, obteniendo valores máximos de aproximadamente 2% de variación en este último caso. Este resultado se encuentra en concordancia con lo estudiado mediante las medidas de fotoluminiscencia polarizada en los que se observa una mayor anisotropía

para radiación de excitación más cercana al *bandgap* del material (~ 750 nm) [10]. Finalmente, aunque de forma incipiente, estos resultados indicarían que la implementación del sistema anisotrópico dentro de la celda de perovskita permite su aplicación como sensor de polarización autoalimentado.

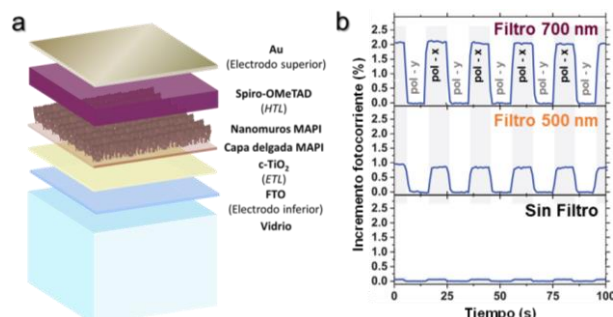


Figura 6. a) Esquema del dispositivo n-i-p mostrando el apilamiento de capas. b) Respuesta de la fotocorriente al variar entre polarización paralela, pol-x, y perpendicular, pol-y, a los nanomuros cada 10 s. Iluminación con espectro solar completo (abajo), usando filtro de paso alto de 500 nm (bloqueo de longitudes de onda < 500 nm, medio) y 700 nm (arriba).

4. CONCLUSIONES.

Se ha desarrollado un método de vacío multietapa que permite la fabricación de nanoestructuras de perovskita de haluros organometálicos. Mediante este proceso innovador, se han sintetizado nanoestructuras cuasi-2D verticales denominadas como nanomuros, altamente anisotrópicas desde el punto de vista microestructural, que crecen directamente soportadas sobre una gran variedad de sustratos, compatibilizando este proceso de fabricación con numerosas aplicaciones. Además, estos nanomuros presentan un alto orden cristalino, así como un alto grado de alineación.

Se han estudiado las propiedades optoelectrónicas de los nanomuros de perovskita, destacando su alta anisotropía en fotoemisión de luz polarizada. Se ha obtenido un valor de ratio de polarización máximo de 0,43, usando como fuente de excitación luz con longitud de onda de 600 nm. El comportamiento en fotoemisión de las nanoestructuras al medir la respuesta irradiando con luz de diferente longitud de onda se ajusta a la hipótesis reportada por otros autores, [10] que establecen una relación estrecha entre cristalinidad y propiedades optoelectrónicas.

Como prueba de concepto, se implementaron los nanomuros de perovskita en una celda solar n-i-p, que se usó como fotodetector de luz polarizada autoalimentado. La excitación con luz polarizada produce una fotocorriente diferente, siendo mayor a lo largo de la dirección de los nanomuros, obteniendo un incremento en la fotocorriente superior al 2%.

La síntesis de nanomuros de perovskita reportada aquí presenta diferentes ventajas operativas, como son: i) síntesis bajo diseño de nanomuros con tamaños

controlados; ii) integración directa y alineamiento de los nanomuros en prácticamente cualquier sustrato y arquitectura optoelectrónica; iii) metodología amigable con el medio ambiente ya que es un proceso sin disolventes a baja temperatura; y iv) compatibilidad con procesos industrialmente escalables. Hay que mencionar, que la metodología es compatible con la síntesis de otras perovskitas, por ejemplo, con PL y respuestas de fotocorriente en el visible, que solo requiere inclinar los sustratos durante la deposición.

5. REFERENCIAS.

- [1] Y. Ge, L. Meng, Z. Bai, H. Zhong, «Linearly polarized photoluminescence from anisotropic perovskite nanostructures: emerging materials for display technology», *J. Inf. Disp.* 2019, 20, 181
- [2] C. FangChen Fang, *et al.*, «Large Optical Anisotropy in Two-Dimensional Perovskite $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2][\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{PbI}_4$ with Corrugated Inorganic Layers», *Nano Lett.* 2020, 20, 4, 2339–2347
- [3] A. R. bin Mohd. Yusoff y M. Khaja Nazeeruddin, «Low-Dimensional Perovskites: From Synthesis to Stability in Perovskite Solar Cells», *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1702073
- [4] J. Castillo-Seoane, *et al.*, «Highly Anisotropic Organometal Halide Perovskite Nanowalls Grown by Glancing-Angle Deposition», *Adv. Mat.* 2022, 34, 2107739
- [5] A. Barranco, A. Borras, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, «Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices», *Prog. Mater. Sci.* 2016, 76, 59
- [6] M. Saliba, *et al.*, «How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures», *Chem. Mater.* 2018, 30, 13, 4193–4201;
- [7] Q. Fan, *et al.*, «Liquid Exfoliation of Two-Dimensional PbI_2 Nanosheets for Ultrafast Photonics», *ACS Photonics.* 2019, 6, 4, 1051–1057
- [8] P. A. Beckmann, «A review of polytypism in lead iodide», *Cryst. Res. Technol.* 2010, 45, 455
- [9] A. Ummadisingu, M. Grätzel, «Revealing the detailed path of sequential deposition for metal halide perovskite formation», *Sci. Adv.* 2018, 4, e1701402
- [10] D. Täuber, A. Dobrovolsky, R. Camacho, I. G. Scheblykin, « Exploring the Electronic Band Structure of Organometal Halide Perovskite via Photoluminescence Anisotropy of Individual Nanocrystals» *Nano Lett.* 2016, 16, 5087