

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES DE
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ OBTENIDAS POR EL TRATAMIENTO ANTISOLVENTE**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO FÍSICO

**Elaborado por:
Camilo Jorge Vinatea Chávez**

**Asesora:
Dra. Mónica Marcela Gómez León**

**Lima – Perú
2018**

Dedicatoria

Este trabajo va dedicado en primer lugar a mi madre y a mi padre que en todo momento nunca dejaron de apoyarme en cada decisión que tomé para lograr este objetivo. Quisiera también dedicar este trabajo a mi hermana que siempre fue un ejemplo a seguir y nunca se cansó de aconsejarme y alentarme a continuar hacia adelante.

A mi familia en general por siempre estar presentes en cualquier tipo de situación a lo largo de toda la vida.

A todos los amigos que conocí durante mi etapa universitaria, sea mediante la faceta académica o la deportiva, debido a todas las experiencias que hemos compartido, serán siempre una parte fundamental y especialmente recordada de mi formación académica.

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar a la Dra. Mónica Marcela Gómez León, que en su rol de asesora siempre supo marcar el camino además de demostrar paciencia, entrega y compromiso con el fin de que el proyecto culmine de la mejor manera.

A profesores varios de la Facultad de Ciencias de la UNI, en especial a: Dr. José Solís, Dr. Manfred Horn, Mg. Clemente Luyo y a la Mg. Ily Maza Mejía quienes aportaron sugerencias y amablemente accedieron a poner a disposición los diversos equipos necesarios para realizar las caracterizaciones.

Al PhD. Gerrit Boschloo que aceptó recibirme en su grupo de investigación en el área de Físico-Química del Departamento de Química en el *Ångström Laboratory* de la Universidad de Uppsala, Suecia, en donde se realizó la totalidad de la elaboración de las celdas solares y por lo tanto gran parte del trabajo experimental. También quisiera agradecer de manera muy especial a la PhD. Nan Kyi Kyi Thein por instruirme en mis primeros pasos y brindarme los conocimientos técnicos y experimentales necesarios para desempeñarme independientemente en las instalaciones de la universidad durante mi estadía en Suecia.

El desarrollo de esta tesis fue posible debido al financiamiento recibido por el Fondo Nacional de Desarrollo Científico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por medio del convenio de financiación N° 024-2016, y al financiamiento del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería que en cooperación con el Ministerio de Educación (MINEDU) hicieron posible el total financiamiento de mi estadía en Suecia.

Finalmente, agradezco a la Universidad Nacional de Ingeniería, mi alma mater, por brindarme las herramientas para ser un profesional y mejor persona.

Prefacio

En el ámbito local, la Facultad de Ciencias posee una amplia experiencia trabajando con celdas sensibilizadas, se cuenta ya con varias tesis de pregrado y postgrado, en las cuales se trataron diversos temas como la fabricación de dióxido de titanio por métodos distintos, la utilización de óxido de zinc en la capa activa, también se investigó el óxido de titanio dopado con nanopartículas de óxido de níquel, los efectos producidos al usar aluminio y óxido de magnesio como material dopante en el dióxido de titanio.

Sin embargo, en el área de perovskita debido a que es un tema relativamente nuevo y los problemas de estabilidad de la misma exigen un entorno infraestructural un poco más complejo y controlado, no se tiene la experiencia que se tiene con las sensibilizadas. A la fecha se cuenta con una reciente tesis de pregrado en la cual justamente se investigaron parámetros ambientales que afectan la estabilidad de la perovskita al momento de su síntesis. El objetivo es continuar esta línea de investigación e incentivar el tema para en un futuro la Facultad pueda contar con una base sólida en esta área tan prometedora.

Este trabajo se ha desarrollado en dos instituciones, siendo estas:

- Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, en la cual se llevaron a cabo los análisis de DRX, SEM, EDS y UV/Vis así como la síntesis de películas y polvo de perovskita.
- *Ångström Laboratory*, Universidad de Upsala, Upsala, Suecia, en donde se practicó la elaboración de las celdas y se llevaron a cabo las pruebas de caracterización de la curva IV.

Esta tesis es el resultado del trabajo de investigación realizado por del Círculo de Investigación “Desarrollo de materiales y dispositivos para la aplicación de estrategias renovables y medioambientales que permitan el suministro de energía y agua para una vivienda rural sostenible” financiado, mediante el Convenio 024-2016-FONDECYT, por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica- CONCYTEC. Así también ha contado con el apoyo del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería para financiar la pasantía en el Laboratorio Ångström.

Tabla de Contenido

1	Capítulo I. Introducción	1
1.1	Motivación y problemática energética.....	1
1.2	Estado del arte de las celdas solares de perovskita	4
1.3	Objetivos del trabajo	10
2	Capítulo II. Celdas solares: conceptos generales	11
2.1	Desarrollo de las celdas solares	11
2.2	Conceptos generales.....	13
2.3	Celdas solares de perovskita: introducción.....	19
3	Capítulo III. Celdas solares de perovskita	23
3.1	Perovskita.....	23
3.1.1	Estructura cristalina	24
3.2	Celdas solares de perovskita: componentes	28
3.2.1	Capa compacta	29
3.2.2	Capa transportadora de electrones	29
3.2.3	Perovskita.....	30
3.2.4	Material transportador de huecos.....	33
3.2.5	Contraelectrodo.....	35
3.3	Principio de funcionamiento de las celdas de perovskita y procesos secundarios	35
3.3.1	Principio de funcionamiento de las celdas solares de perovskita	35
3.3.2	Transporte de portadores de cargas y iones	37
3.3.3	Recombinaciones	40
3.3.4	El rol del antisolvente	42
3.3.5	Histéresis.....	43
4	Capítulo IV. Técnicas experimentales y fabricación de dispositivos	44
4.1	Técnicas de preparación de películas delgadas.....	44
4.1.1	Técnica de <i>spin coating</i>	44
4.1.2	Técnica de rociado pirolítico	45
4.1.3	Evaporación metálica.....	45
4.2	Fabricación de la celda solar.....	46
4.2.1	Preparación del sustrato	46
4.2.2	Capa compacta.....	47
4.2.3	Capa mesoporosa de TiO ₂	48
4.2.4	Depósito de la perovskita.....	49
4.2.5	Depósito del material conductor de huecos	50
4.2.6	Depósito del contraelectrodo	51
4.3	Técnicas de caracterización	51
4.3.1	Difracción de rayos X.....	52
4.3.2	Espectroscopia UV-visible.....	54
4.3.3	Microscopía electrónica de barrido y EDS	56
4.3.4	Medición de eficiencia de la celda solar	57
5	Capítulo V. Resultados experimentales y discusiones.....	59
5.1	Resultados de caracterización de cristales de perovskita.....	59
5.2	Análisis DRX de películas de perovskita.....	63

	VI
5.3	Resultados de medición de las curvas IV 65
5.3.1	Curvas IV de celdas solares 65
5.3.2	Seguimiento al punto de máxima potencia 70
5.4	Caracterización morfológica (SEM y EDS) 74
5.5	Caracterización UV-visible..... 80
6	Capítulo VI. Conclusiones 82
7	Lista de referencias 83

Lista de Tablas

<i>Tabla 3.1 Fases y parámetros estructurales de MAPbI₃ [46].</i>	27
<i>Tabla 3.2. Anchos de banda de distintos tipos de perovskitas [53].</i>	33
<i>Tabla 3.3. Valores medidos de μ, LD, y τ para MAPbI₃ mediante distintas técnicas. b: electrón, c:hueco [34].</i>	39
<i>Tabla 3.4. Energías de activación para la migración iónica dentro de MAPbI₃ [68].</i>	40
<i>Tabla 5.1. Parámetros fotovoltaicos de las celdas tomadas a una velocidad de 20 ms entre punto y punto.</i>	66
<i>Tabla 5.2. Valores promedio de los parámetros de la celda.</i>	73
<i>Tabla A.1. Comparación de picos de perovskita a 110°C vs perovskita de la base de datos COD (entrada 9009114)</i>	89
<i>Tabla A.2. Lista de picos incógnita correspondientes a la Figura 5.7.</i>	90

Lista de Figuras

Figura 1.1. Porcentajes de energía global consumida [1].	2
Figura 1.2. A) Porcentaje de consumo de las energías renovables en comparación al consumo global de energía en el año 2016. B) Contribución de las energías renovables a la producción global de electricidad, finales del 2017 [2].	2
Figura 1.3. Evolución de publicaciones científicas en Scopus sobre celdas de perovskitas (PSC) al año 2017.	3
Figura 1.4. Cuadro de eficiencias de celdas solares a 2017 reportado por la NREL [5].	4
Figura 1.5. Evolución de las celdas de perovskita, en el eje izquierdo se muestra la eficiencia (cuadros azules) y en el derecho la degradación de la eficiencia en porcentaje por hora (cuadros rojos) [6].	5
Figura 1.6. Resultados optoelectrónicos de las celdas de 2009, la curva punteada corresponde a la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ mientras que la línea continua corresponde a $CH_3NH_3PbBr_3$. a) IPCE. b) Curvas IV [4].	6
Figura 1.7. a) TEM donde se aprecian los quantum dots impregnados sobre la red mesoporosa. b) Caracterización optoelectrónica del dispositivo [7].	7
Figura 1.8. a) Test de envejecimiento de las PSC depositadas mediante spin coating. b) Curva IV y Espectro IPCE [8].	8
Figura 1.9. A) Comparación de los espectros de IPCE de PSC preparadas con diferentes óxidos. B) Ilustración del transporte de carga propuesto en una PSC cuando la perovskita se encuentra sobre el TiO_2 o el Al_2O_3 . [9].	8
Figura 1.10. (a) Curva IV de la celda record mediante el método de dos pasos. (b) Micrografía de la sección transversal del dispositivo [10].	9
Figura 1.11. (a) Curva IV de las celdas preparadas por depósito a vapor y por spin coating. (b) Diagrama de capas de una celda tipo plana. (c) Comparación de los parámetros entre las celdas planas (obtenidas por evaporación) y las mesoporosas (obtenidas por spin coating) [11].	9
Figura 1.12. Curva IV de la celda fabricada por el método PTNG (polymer template nucleation and growth), La curva roja corresponde a un barrido inversa (reverse scan) mientras que la negra vendría a ser la curva correspondiente a un barrido directo (forward scan) [12].	10
Figura 2.1. Clasificación de las celdas solares agrupadas según las generaciones y tipo de tecnología.	12
Figura 2.2. X, Y: distancias que atraviesa la luz, θ : ángulo de zenith [19].	14
Figura 2.3. A) Comparación de espectros solares. B) Absorción y dispersión provocadas por la atmósfera [17].	15
Figura 2.4. Curva IV para un diodo y una celda solar ideal (sin resistencias en serie o paralelo) para diferentes intensidades de radiación [21].	16
Figura 2.5. Ilustración del factor de forma y otros puntos importantes de la curva IV: Voc, Jsc y punto de máxima potencia [23].	19
Figura 2.6. a) Diagrama de niveles de energía de una celda sensibilizada: FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /N3/I ⁻ /I ₃ ⁻ /Pt. b) Esquema representativo de una DSSC [25].	21
Figura 2.7. a) Esquema de la fotogeneración y transporte de portadores en una celda orgánica polímero:fúlereno [28]. b) Diagrama de energías y procesos dentro de una OSC: 1 Absorción de fotón y formación del par electrón/hueco, 2 Difusión del excitón*, 3 Separación de portadores, 4 Extracción de portadores [29].	22
Figura 2.8. Estructuras químicas de los principales polímeros y fúlerenos utilizados en OSCs [27].	22
Figura 3.1. Estructura cristalina de una perovskita. Los cationes orgánicos(A) o inorgánicos (B) ocupan las posiciones verdes y plomas, respectivamente, mientras que el anión (X) ocupa las posiciones moradas [30].	23
Figura 3.2. a) Estructura general de una perovskita, A representa el catión orgánico, B el catión inorgánico y X el haluro. b) Estructura del yoduro de plomo de metilamonio [41].	24
Figura 3.3. Celda unidad de perovskita a 100K (fase ortorrómbica), amarillo: Plomo (Pb), morado: Iodo (I), negro: Carbón (C), azul: nitrógeno (N), plomo: hidrógeno (H) [44].	25
Figura 3.4. Orientación de MA^+ en la fase tetragonal de la perovskita, desordenado a lo largo del eje c (vertical en la figura). Amarillo: Pb, morado: I, negro: C, azul: N, gris: H [44].	25
Figura 3.5. Desorden en la orientación del catión MA^+ en la fase cúbica de la perovskita. Ángulos $Pb - I - Pb = 180^\circ$. Amarillo: Pb, morado: I, negro: C, azul: N, gris: H [44].	26
Figura 3.6. Estructuras cristalinas de las fases (a) ortorrómbica, (b) tetragonal y (c) cúbica. La fila superior representa la vista a lo largo del plano $\langle 100 \rangle$ mientras que la inferior es a lo largo del plano $\langle 001 \rangle$ [42].	27
Figura 3.7. Comparación de niveles de energía entre distintos materiales usados en PSC [48].	28

Figura 3.8. Diagrama de bandas de distintos ETLs respecto a la perovskita [51].	30
Figura 3.9. Absorción óptica de distintos materiales absorbentes de luz [52].	31
Figura 3.10. Esquemas de absorción de: (a) la primera generación (silicio), (b) segunda generación (GaAs), (c) perovskitas [54].	32
Figura 3.11. Niveles del HOMO de los HTMs más representativos utilizados en las PSCs [58].	34
Figura 3.12. Estructura química del spiro-MeOTAD [60].	34
Figura 3.13. Diagrama de la estructura de una celda solar típica.	35
Figura 3.14. a) Diagrama de energía de una PSC. b) Curvatura de los niveles de energía producida en el proceso de separación de cargas [47].	36
Figura 3.15. Mecanismos de transporte de iones dentro de la estructura del MAPbI ₃ . a) migración del I ⁻ a lo largo del octaedro, migración de Pb ²⁺ a lo largo de la diagonal 110. b) Migración de CH ₃ NH ₃ ⁺ hacia una vacancia vecina [68].	40
Figura 3.16. Diagrama de recombinación directa [70].	41
Figura 3.17. Diagrama de recombinación indirecta [70].	41
Figura 3.18. Diagrama de recombinación Auger [70].	41
Figura 3.19. Esquema del tratamiento con antisolvente [75, 76].	42
Figura 4.1. Diagrama de técnica de spin coating [35].	44
Figura 4.2. Diagrama de la técnica rociado pirolítico [85].	45
Figura 4.3. Esquemas de funcionamiento de un evaporador metálico. a) Evaporación térmica. b) Evaporación por rayo de electrones [86].	46
Figura 4.4. Representación de un sustrato de vidrio FTO.	47
Figura 4.5. Sustratos de vidrio listo para ser expuesto a la técnica de rociado pirolítico.	48
Figura 4.6. Estructura de un sustrato de celda solar luego de ser sometido a la técnica de rociado pirolítico, vistas frontal y transversal.	48
Figura 4.7. Tratamiento térmico para la formación de la capa mesoporosa de óxido de titanio.	49
Figura 4.8. Esquema de preparación de la película de perovskita mediante el método de spin coating.	50
Figura 4.9. Celdas solares terminadas, listas para ser evaluadas.	51
Figura 4.10. Espectro electromagnético [88].	52
Figura 4.11. Esquema de difracción de una onda plana sobre un plano cristalino [89].	52
Figura 4.12. A) Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X. B) Difractograma de polvo de plomo donde se indican los planos de difracción asignados a cada pico [90].	54
Figura 4.13. Esquema de un espectrómetro UV/visible [88].	55
Figura 4.14. Emisión de los diversos tipos de electrones generados (y regiones donde pueden ser detectados) por la interacción: rayo de electrones incidentes-muestra [91].	56
Figura 4.15. Esquema de un simulador solar "Modelo 94021 A Clase ABB" [93].	58
Figura 5.1. Difractogramas obtenidos del polvo de perovskita para distintas temperaturas de cristalización indicadas en la gráfica.	60
Figura 5.2. Picos indexados de la perovskita obtenida a 110°C.	61
Figura 5.3. Patrón DRX de picos obtenidos para temperaturas de síntesis de la perovskita por debajo de 90°C.	62
Figura 5.4. Comparación de patrones de DRX con los precursores conocidos de la perovskita [96].	63
Figura 5.5. Difractogramas de películas delgadas de perovskita.	64
Figura 5.6. A) Gráfico circular de rangos de eficiencias de las celdas solares. B) Valores de las eficiencias de cada una de las celdas de perovskita.	67
Figura 5.7. Curvas IV de las mejores celdas tomadas con: A) 20 ms de tiempo de espera entre punto y punto. B) 500 ms de tiempo de espera entre punto y punto.	68
Figura 5.8. Histéresis de la celda más eficiente a 500ms entre punto y punto.	69
Figura 5.9. Comportamiento en el tiempo para la condición de la celda evaluada en el punto de máxima potencia correspondiente a los valores de corriente (I_{mp}), voltaje (V_{mp}) y potencia (P_{max}).	71
Figura 5.10. Eficiencias de las cuatro celdas de cada sustrato, un sustrato con las cuatro eficiencias cercanas significa que se logró una buena homogeneidad en todo el sistema.	73
Figura 5.11. Muestras de películas de perovskitas analizadas con SEM y UV/Vis.	74

<i>Figura 5.12. Imágenes SEM de la muestra 1 a distintas magnificaciones</i>	75
<i>Figura 5.13. Mapeo de elementos en la muestra 1. Amarillo: carbono, rojo: yodo, turquesa: oxígeno, azul: plomo, rosa: estaño.</i>	76
<i>Figura 5.14. Imágenes SEM de la muestra 2 a distintas magnificaciones.</i>	77
<i>Figura 5.15. Mapeo de elementos en la muestra 2. Amarillo: carbono, rojo: yodo, turquesa: oxígeno, azul: plomo, rosa: estaño.</i>	78
<i>Figura 5.16. Imágenes SEM de la muestra 3 a distintas magnificaciones.</i>	79
<i>Figura 5.17. Curvas de transmitancia y absorbancia para las películas de perovskita.</i>	80

Lista de acrónimos y símbolos:

CIGS:	Cadmio, indio, galio, selenio. (<i>cadmium, indium, galium, selenide</i>).
COD:	Base de datos cristalográfica abierta. (<i>Crystallographic open database</i>).
DSSC:	Celda solar sensibilizada con colorante (<i>Dye sensitized solar cell</i>).
DRX:	Difracción de rayos X (<i>X-ray diffraction</i>).
EPFL:	Escuela Politécnica Federal de Lausana (<i>École polytechnique fédérale de Lausanne</i>).
EDS:	Espectroscopía de energía dispersiva (<i>Energy dispersive spectroscopy</i>).
EQE:	Eficiencia cuántica externa (<i>External quantum efficiency</i>).
ER:	Energías renovables.
ERC:	Energías renovables convencionales.
ERNC:	Energías renovables no convencionales.
ETM:	Capa transportadora de electrones (<i>Electron transporting layer</i>).
FF:	Factor de forma.
FWHM:	Ancho de pico a la mitad de la máxima intensidad (en radianes).
FTO:	Óxido de estaño dopado con flúor (<i>Fluorine tin oxide</i>).
HOMO:	Orbital molecular ocupado más elevado. (<i>Highest occupied molecular orbital</i>).
HTM:	Material transportador de huecos (<i>Hole transporting material</i>).
IPCE:	Eficiencia fotón incidente - corriente. (<i>Incident photon to current efficiency</i>).
ITO:	Óxido de estaño dopado con indio (<i>indium tin oxide</i>).
IV:	Corriente-voltaje.
KRICT:	Instituto Coreano de investigación de Tecnología Química (<i>Korean Research Institute of Chemical Technology</i>).
LED:	Diodo emisor de luz (<i>Light emitting diode</i>).
LUMO:	Orbital molecular desocupado más bajo. (<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>).
NREL:	Laboratorio Nacional de Energías Renovables de EEUU (<i>National Renewable Energy Laboratory</i>).
PCBM:	[6,6] fenil-C61-ácido butírico metil éster.
PTNG:	Nucleación y crecimiento de la capa de polímero. (<i>Polymer template nucleation and growth</i>).
PEDOT:PSS:	Poli (3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estireno sulfonato).
PSC:	Celda solar de perovskita (<i>Perovskite solar cell</i>).
SEM:	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning electron microscopy</i>).
<i>Spiro MeOTAD</i> :	$N^2, N^2, N^{2'}, N^{2'}, N^7, N^7, N^{7'}, N^{7'}$ – octakis (4 – metoxifenil) – 9,9' – espirobi [9H – fluoreno] – 2,2', 7,7' – tetraamina.
TCO:	Óxido transparente conductor (<i>Transparent conductive oxide</i>).
TEM:	Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission electron microscopy</i>).
UV:	Ultravioleta.
A:	Absorbancia.
d [nm]:	Distancia interplanar.
e [nm]:	Espesor de la película delgada.
D [m ² /s]:	Coefficiente de difusión.
D _{sol-x} [m]:	Distancia de sol hasta el punto donde se desea calcular la intensidad de la radiación.
hys:	Índice de histéresis.

H_0 [W/m^2]:	Intensidad de radiación solar.
H_{sol} [W/m^2]:	Densidad de potencia en la superficie del sol.
I [A]:	Corriente.
I_C [A]:	Corriente capacitiva.
I_{mp} [A]:	Corriente de máxima potencia.
I_{sc} [A]:	Corriente de corto circuito.
I_0 [A]:	Corriente de saturación.
I_L [A]:	Fotocorriente.
I_{luz} [cd]:	Intensidad de la luz luego de atravesar una muestra.
I_{luz0} [cd]:	Intensidad de la luz incidente.
$J_{ph}(\lambda)$ [A/cm^2]:	Densidad de corriente a una determinada longitud de onda.
$J_{RS}(0,8V_{oc})$:	Densidad de corriente al 80% del voltaje de circuito abierto en barrido inverso.
$J_{FS}(0,8V_{oc})$:	Densidad de corriente al 80% del voltaje de circuito abierto en barrido directo.
$k = 1,38 \times 10^{-23}$ [J/K]:	Constante de Boltzman.
$K = 0,9$:	Constante de factor de forma.
L :	Tamaño promedio de los cristalitas.
L_D [nm]:	Longitud de difusión.
m^* [kg]:	Masa efectiva del portador.
n_L :	Factor de linealidad.
n_d :	Orden de difracción.
n :	Población de portadores de carga.
P_{in} [W]:	Potencia incidente.
P_{max} [W]:	Potencia máxima.
$q = -1,6 \times 10^{-19}$ [C]:	Carga del electrón.
R_{sol} [m]:	Radio del sol.
$R(\lambda)$:	Reflectividad espectral.
$SR_{int}(\lambda)$ [$A \times nm \times s^3/kg \times m^3$]:	Respuesta espectral.
T [K]:	Temperatura absoluta.
T_r :	Transmitancia óptica.
V [V]:	Voltaje.
V_{mp} [V]:	Voltaje de máxima potencia.
V_{oc} [V]:	Voltaje de corto circuito.
λ [nm]:	Longitud de onda de rayos X incidentes.
λ_m [nm]:	Longitud de onda correspondiente al fotón con energía igual al ancho de banda.
η [W]:	Potencia incidente.
λ [nm]:	Longitud de onda.
μ [m^2A/J]:	Movilidad de portadores.
τ [ns]:	Tiempo de vida del portador de carga.
$\phi(\lambda)$ [$m^{-2}s^{-1}$]:	Flujo de fotones monocromático.
λ_s [nm]:	Camino libre medio.
θ :	Ángulo de difracción.
τ_s [ns]:	Tiempo de dispersión.
ω [rpm]:	Velocidad angular de la plataforma.

1 Capítulo I. Introducción

En este capítulo se mencionan temas introductorios como lo son los distintos tipos de energías existentes, las energías renovables y sus porcentajes en relación al consumo total global de energía, así como también se presenta un resumen de los récords en eficiencia de las celdas de perovskita como manera de presentar la evolución de este tipo de tecnología hasta el actual estado de arte.

1.1 Motivación y problemática energética

Es bien conocido que la principal fuente de energía explotada a nivel mundial proviene de los combustibles fósiles, en particular el petróleo, sus derivados y el carbón como se aprecia en la Figura 1.1. El petróleo sigue siendo la principal fuente de energía a nivel mundial abarcando casi un tercio de la energía total global al año 2016, de cerca lo sigue el carbón con 28,3%. Es interesante observar que a partir de los años 2004/2006 se comienza a notar una tendencia ascendente en cuanto al consumo de energías renovables* (ER), llegando a un récord de 3,2% de la energía total al año 2016 [1].

Por otro lado, según el REN21, a finales de 2016 el porcentaje de consumo de energías renovables respecto al consumo global de energías resultó de 10,4%. Sin embargo, la mayor parte de este porcentaje proviene de la biomasa y la energía hidráulica. En cuanto a consumo de electricidad para finales del año 2017, reportan que un 26,5% fue proveniente de ER. De este 26,5%; la contribución de la energía solar representa un 1,9% lo que significa que aún no es una fuente de producción de electricidad masiva pues se ve claramente superada por otros tipos de energías como la hidráulica o la eólica (Figuras 1.2 A y 1.2B) [2].

Evidentemente el combustible fósil es finito, por lo que la solución se encuentra en las ER. Este tipo de energías son aquellas que generan electricidad a partir de fuentes naturales, inagotables en una escala humana de tiempo. Entre estas fuentes están el Sol, el viento, el calor de la Tierra, el mar, los ríos y la materia orgánica o biomasa.

En el ámbito nacional, en un libro publicado por Osinergmin en 2016 clasifican las ER de acuerdo a su grado de desarrollo tecnológico y nivel de penetración en los sistemas energéticos como Energías Renovables Convencionales (ERC) y Energías Renovables No Convencionales (ERNC). Dentro de las ERC, la más importante es la fuerza hidráulica a gran escala. En Perú, se tienen como ERNC a las fuentes eólica, solar, geotérmica, mareomotriz, biomasa y pequeñas fuentes hidráulicas, estas últimas teniendo una capacidad instalada de hasta 20 MW. Estas ERNC se pasan a denominar Recursos Energéticos Renovables (RER).

*Se entiende como energía renovable a aquella que proviene de recursos que se regeneran tan pronto se usan o transforman, y no se afectan por la velocidad de consumo.

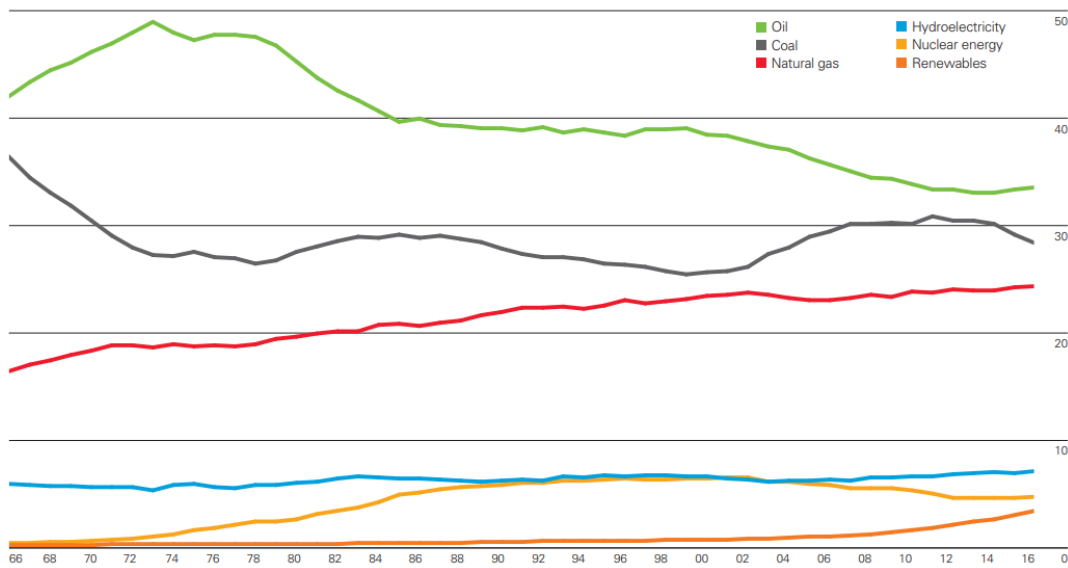


Figura 1.1. Porcentajes de energía global consumida [1].

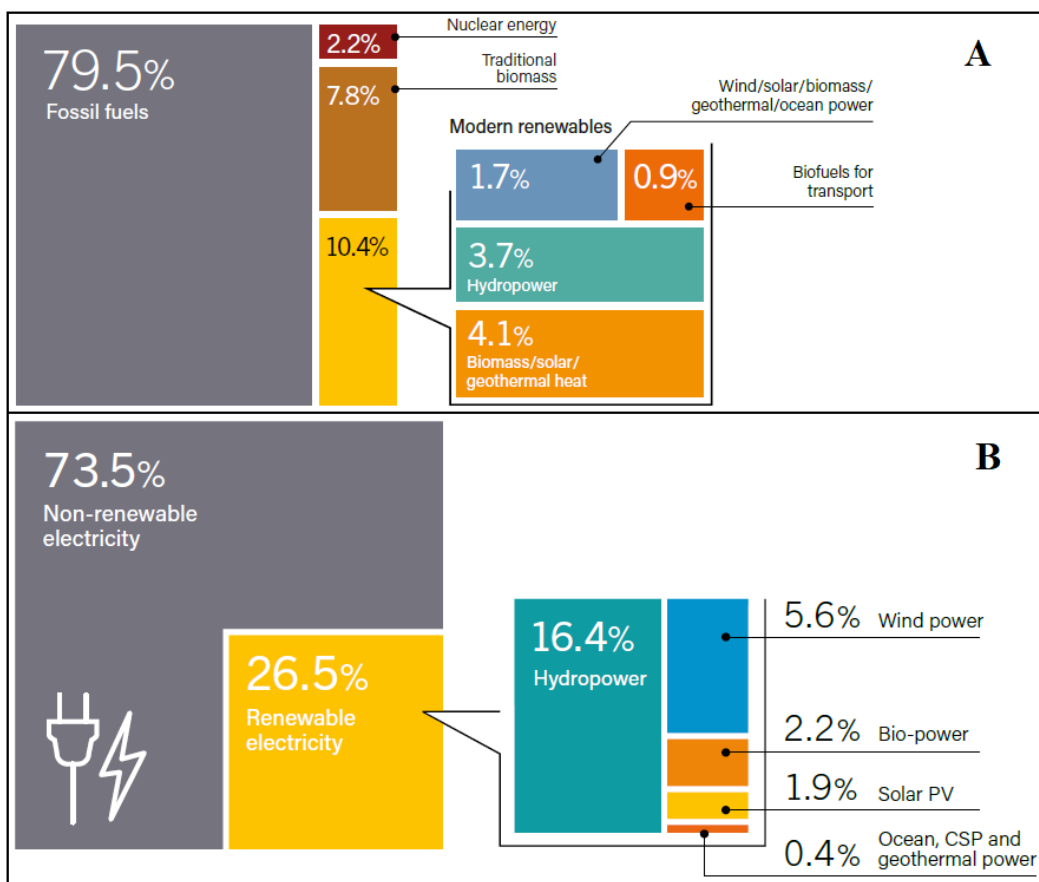


Figura 1.2. A) Porcentaje de consumo de las energías renovables en comparación al consumo global de energía en el año 2016. B) Contribución de las energías renovables a la producción global de electricidad, finales del 2017 [2].

Dependiendo de su forma de aprovechamiento, los RER generan impactos ambientales significativamente inferiores en comparación a las energías fósiles, debido a que

comprenden tecnologías de baja emisión de carbono. Por ello, se les llama también energías limpias. Además de su potencial para mitigar las emisiones de carbono, los RER favorecen el acceso a la energía y contribuyen al logro de los objetivos de seguridad de suministro y sostenibilidad ambiental [3].

En vista de esto, se ha generado una conciencia en realizar investigación sobre este tipo de energías limpias e infinitas. Por poner en contexto, la energía proveniente del Sol es considerada como una energía limpia e inagotable puesto que el tiempo de vida restante del Sol es de alrededor de 5 mil millones de años el cual en comparación a nuestro tiempo de vida (80 años en promedio) es infinito.

La tecnología mediante la cual se aprovecha esta energía infinita proveniente del Sol es principalmente la tecnología fotovoltaica (también existe la tecnología fototérmica) y los dispositivos que realizan esta función son los denominados paneles/celdas solares. Este tipo de tecnología se comenzó a desarrollar hace más de 60 años con las celdas de silicio (denominadas las celdas de primera generación) y a partir de ahí hubo un desarrollo constante por optimizar y mejorar el rendimiento de los dispositivos. El desarrollo de la tecnología fotovoltaica fue tal que ha sido necesario clasificar los distintos tipos de celdas en denominadas generaciones (ver Figura 2.1).

Una tecnología relativamente nueva de celdas solares denominada celdas solares de perovskita (que en adelante se abreviarán como PSC por sus términos en inglés *Perovskite Solar Cell*) ha sido, y sigue siendo hasta la actualidad, tema de gran número de investigaciones debido a sus nobles características y gran potencial que ofrecen. De manera específica, el número de publicaciones reportadas por Scopus en relación a este tipo de celdas ha incrementado exponencialmente desde su aparición en 2009 como se aprecia en la Figura 1.3.

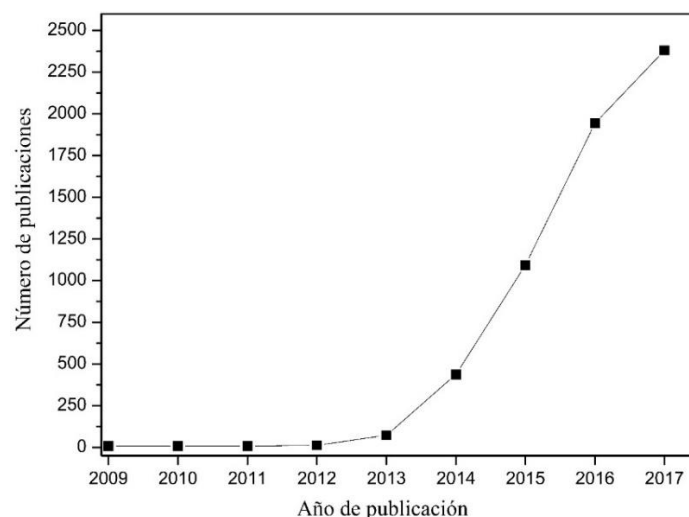


Figura 1.3. Evolución de publicaciones científicas en Scopus sobre celdas de perovskitas (PSC) al año 2017.

Si bien se observa un interés más que evidente por investigar este tipo de celdas (debido a su gran potencial) en el ámbito local prácticamente no se han realizado trabajos en el tema. Se tiene conocimiento de una tesis recientemente sustentada en la Facultad de

Ciencias de la UNI la cual trató el tema de PSC pero no se conocen otros trabajos de investigación a nivel local. Es por ese motivo se realizó este trabajo, con el fin de continuar esa línea de investigación que podría ser tan promisorio para el desarrollo energético sostenible de nuestro país.

1.2 Estado del arte de las celdas solares de perovskita

La manera mediante la cual nosotros podemos aprovechar la energía que proviene del Sol y transformarla en energía eléctrica, es mediante el uso de dispositivos conocidos como paneles solares.

Como se aprecia en la Figura 1.4, donde se muestra el desarrollo de todas las tecnologías de celdas solares reportada por el Laboratorio de Energías Renovables de los Estados Unidos (*National Renewable Energy Laboratory*, NREL), las PSC han atravesado un crecimiento sin precedentes en comparación a otras tecnologías, apareciendo por primera vez en 2009 con un 3,8% de eficiencia [4] hasta el récord actual de 23,3%. Este hecho no hace más que remarcar el enorme potencial que este tipo de celdas tiene para ofrecer.

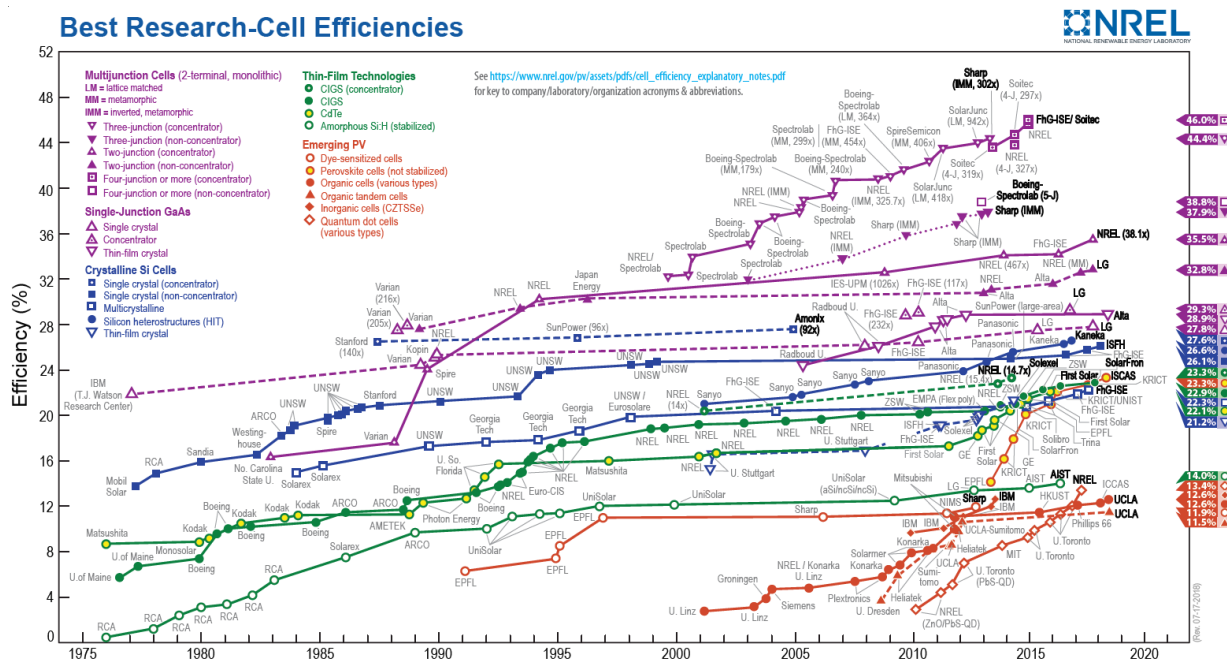


Figura 1.4. Cuadro de eficiencias de celdas solares a 2017 reportado por la NREL [5].

La Figura 1.5 muestra la evolución en eficiencias y el progreso en cuanto a la disminución porcentual del desempeño de la celda de las distintas celdas dueñas de los récords en sus respectivos años. En la celda del año 2011 que aún seguía utilizando un electrolito líquido se observa que con gran diferencia esta se degrada, por hora, cientos de veces más rápido que las futuras celdas con electrolito sólido. Las celdas 5 y 8 evidencian el impacto que las condiciones ambientales producen, la celda en un ambiente más seco (35 a 55% de humedad relativa) se degrada más lentamente que aquella que se desempeña en un ambiente libre. Cabe mencionar que, a pesar de todas

estas mejoras en cuanto a la estabilidad de las PSC, éstas están aún muy distantes de los valores de estabilidad que presentan las celdas comerciales de silicio, cuyas eficiencias disminuyen tan solo en 10% tras 30 años de operación.

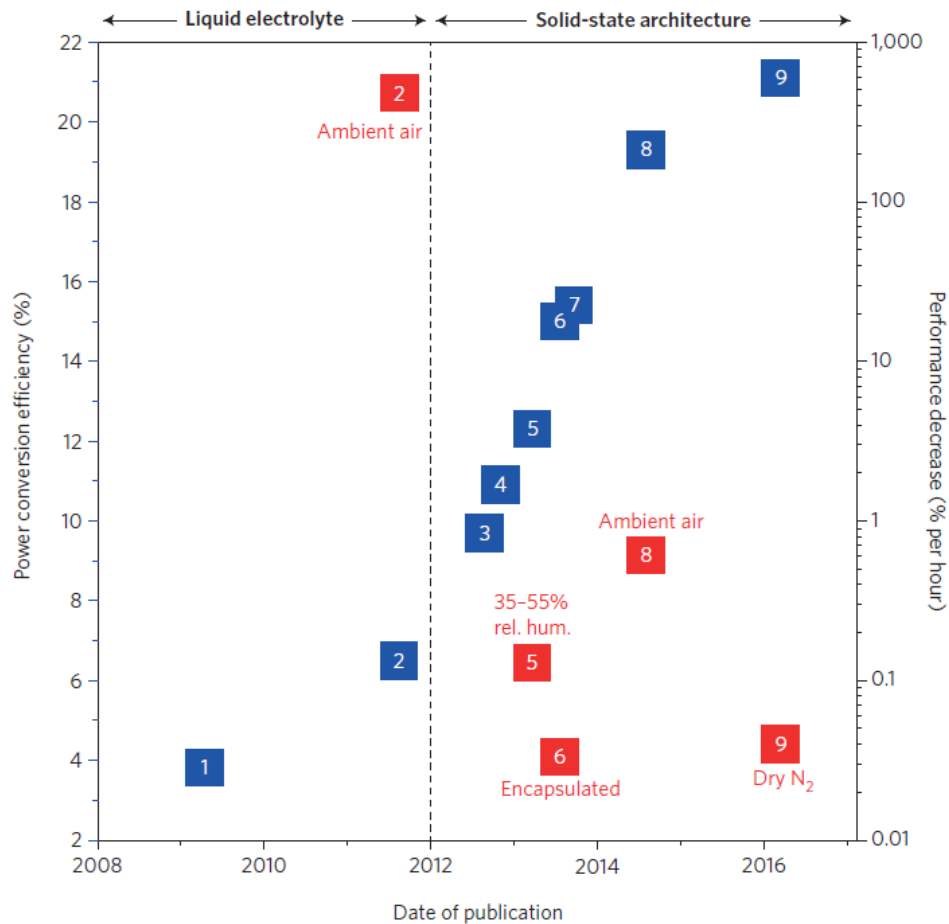


Figura 1.5. Evolución de las celdas de perovskita, en el eje izquierdo se muestra la eficiencia (cuadros azules) y en el derecho la degradación de la eficiencia en porcentaje por hora (cuadros rojos) [6].

En la primera versión de la PSC del 2009, la arquitectura que utilizaron fue de tipo sándwich, donde se tuvo un sustrato de vidrio FTO sobre el cual se depositó una capa compacta de TiO_2 como *blocking layer*, sobre ésta se colocó otra capa de TiO_2 de alrededor de 8 a 12 μm , esta vez mesoporosa*¹, mediante la técnica de *screen printing* y la capa de perovskita se depositó mediante *spin coating*, al hacer girar una solución de proporciones estequiométricas de PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ sobre el sustrato. Esta última técnica será presentada en detalle más adelante. Como contraelectrodo utilizaron otro sustrato de FTO cubierto con una capa de platino. El espacio entre la parte activa y el contraelectrodo lo llenaron con un electrolito líquido compuesto de 0,15M de LiI y 0,075M de I_2 disueltos en metoxiacetonitrilo. El área activa de la celda fue de 0,238 cm^2 y obtuvieron una eficiencia de 3,81%, una densidad de corriente (J_{sc}) de 11 mA/cm^2 , un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0,96 V y un factor de forma (FF) de 0,57 [4].

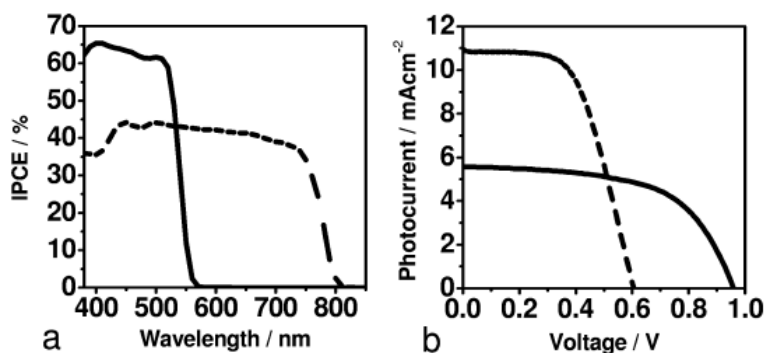


Figura 1.6. Resultados optoelectrónicos de las celdas de 2009, la curva punteada corresponde a la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mientras que la línea continua corresponde a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. a) IPCE. b) Curvas IV [4].

Dos años después, en 2011, Jeong Hyeok, perteneciente al grupo de Nam Gyu Park publicó su record de 6,5% en celdas de perovskita introduciendo la innovación de utilizar cristales de perovskita como puntos cuánticos (*quantum dots**²) de 2 a 3 nm de diámetro impregnados sobre la red nanocristalina de TiO_2 mesoporoso. La solución de *quantum dots* la obtuvieron al disolver una mezcla de PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en γ -butirolactona. Como electrolito seguían utilizando un medio líquido compuesto de yodo/yoduro. En la Figura 1.7 se muestra una micrografía donde se aprecian los puntos cuánticos de la perovskita (puntos oscuros) y las nanopartículas de óxido de titanio (zonas grises de decenas de nm) impregnada en la red mesoporosa y las características optoelectrónicas: la eficiencia cuántica externa (EQE) y la curva IV [7].

* 1. De acuerdo a la IUPAC, los materiales porosos se califican de acuerdo al diámetro de los poros de la siguiente manera: microporoso: < 2 nm, mesoporoso: <2; 50> nm y macroporoso: > 50 nm. 2. *Quantum dots*: partículas semiconductoras de tamaños muy pequeños (tan solo unos pocos nanómetros) que poseen la propiedad de confinamiento cuántico (son tan pequeños que la energía se trata de manera discreta), sus propiedades ópticas pueden modificarse con el cambio de su tamaño.

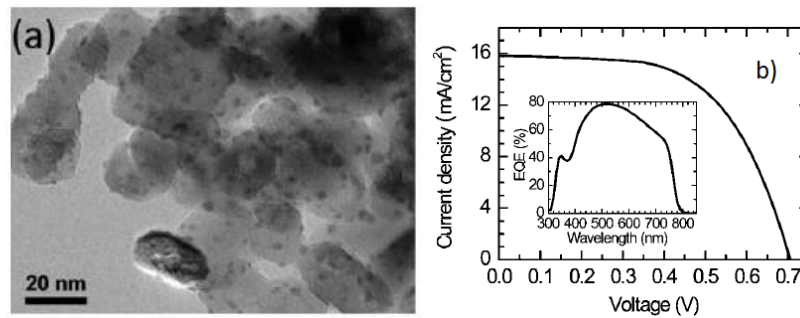


Figura 1.7. a) TEM donde se aprecian los *quantum dots* impregnados sobre la red mesoporosa. b) Caracterización optoelectrónica del dispositivo [7].

En 2012 Hui-Seon Kim, también perteneciente al grupo de Nam Gyu Park, publicó su record de 9,7%. En este caso la mejora se logró al reemplazar el electrolito líquido por uno completamente sólido, de esta manera lograron obtener una celda completamente sólida.

Al utilizar perovskita, que posee mejores propiedades ópticas que uno de los colorantes utilizado comúnmente en las celdas sensibilizadas (N719), fueron capaces de reducir el espesor de la capa mesoporosa del típico valor de 10 a 12 micrones a solamente 0,6 micras, más aun, probaron que el desempeño de la celda disminuía con el aumento del espesor de la capa mesoporosa. Entre sus resultados destacan un transporte de huecos completo por parte de la perovskita hacia el polímero transportador de huecos: $N^2, N^2, N^{2'}, N^{2'}, N^7, N^7, N^{7'}, N^{7'}$ – octakis (4 – metoxifenil) – 9,9' – espirobi [9H – fluoreno] – 2,2', 7,7' – tetramina, comúnmente conocido como Spiro MeOTAD y también reportaron una considerable mejora en la estabilidad del dispositivo incluso sin aplicarle ninguna técnica de encapsulamiento [8]. En las Figuras 1.8 a y b se observan las caracterizaciones optoelectrónicas: curva IV y la eficiencia fotón incidente – corriente (IPCE) por un tiempo total de 500 horas.

El mismo año, Michael M. Lee perteneciente al grupo de Henry Snaith logró un nuevo record para celdas de perovskita al realizar cambios en la capa mesoporosa de la celda reemplazando el TiO_2 por Al_2O_3 (ver Figura 1.9), el cual, a diferencia del dióxido de titanio, es un aislante con un ancho de banda prohibida de 7 a 9 eV. Este cambio de material en el dispositivo se tradujo en un aumento en la eficiencia de 8% a 10,9%. La explicación brindada fue que el óxido de aluminio bloquea el transporte de electrones mediante el óxido semiconductor y fuerza a los electrones a transportarse a través de la perovskita, la cual tiene una velocidad de transporte de electrones superior a la del TiO_2 . Además de hacer este cambio en el semiconductor, también cambiaron la perovskita simple por una perovskita híbrida ($CH_3NH_3PbI_2Cl$) [9].

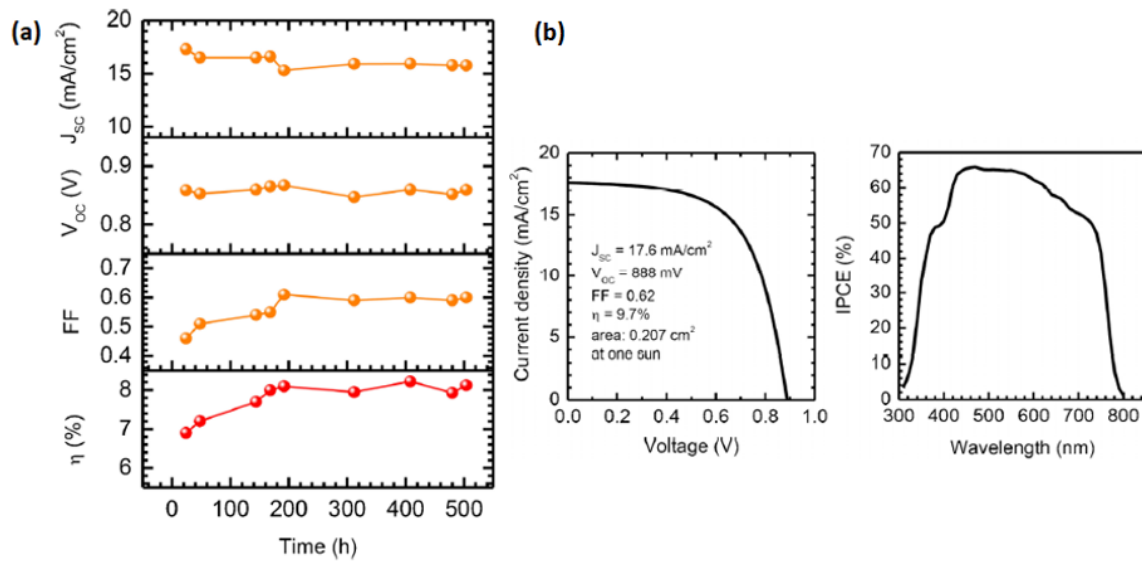


Figura 1.8. a) Test de envejecimiento de las PSC depositadas mediante spin coating. b) Curva IV y Espectro IPCE [8].

En 2013, Julian Burschka trabajando en el grupo del profesor Grätzel reporta un nuevo récord e introduce un método distinto para sintetizar la perovskita. Hasta ese momento la perovskita se preparaba mediante *spin coating* al hacer girar una única solución precursora sobre el sustrato. En este método se sintetiza la perovskita de manera secuencial en dos pasos. En primer lugar, se deposita una película de una solución de PbI_2 sobre el sustrato mediante *spin coating* y luego de eso el sistema es sumergido en una solución conteniendo la sal del catión orgánico (CH_3NH_3I). De esta manera la perovskita se forma dentro de los poros del semiconductor y se aprovecha mejor los reactivos, disminuyendo el exceso de estos, luego de terminada la reacción [10] Las gráficas de eficiencia y una imagen SEM de un corte transversal de la celda se pueden apreciar en la Figura 1.10.

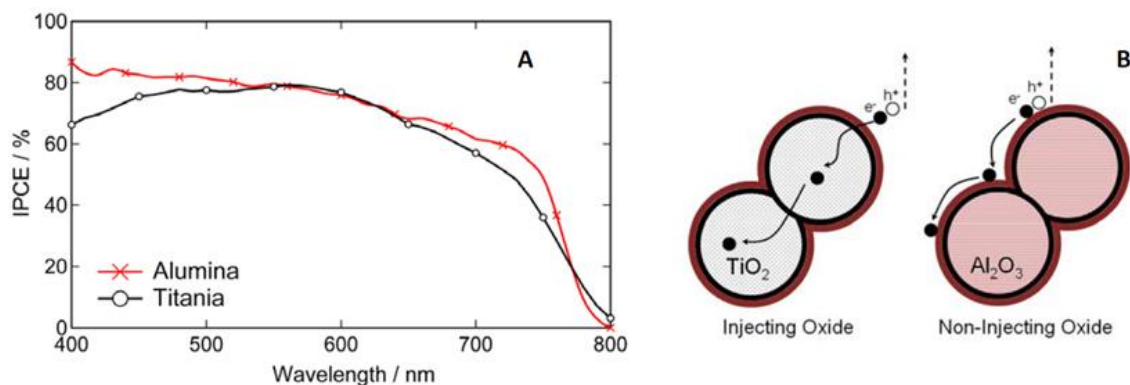


Figura 1.9. A) Comparación de los espectros de IPCE de PSC preparadas con diferentes óxidos. B) Ilustración del transporte de carga propuesto en una PSC cuando la perovskita se encuentra sobre el TiO_2 o el Al_2O_3 . [9].

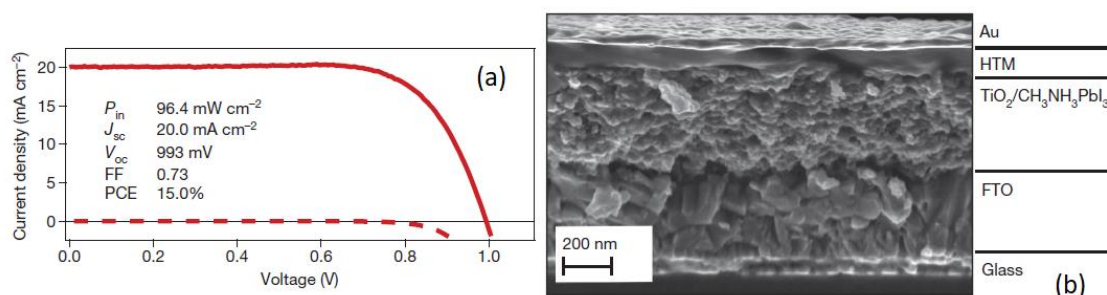


Figura 1.10. (a) Curva IV de la celda record mediante el método de dos pasos. (b) Micrografía de la sección transversal del dispositivo [10].

Ese mismo año, Mingzhen Liu dentro del grupo del profesor Snaith, reportó un récord de eficiencia de 15,4% en celdas de perovskita. Liu trabajó con una arquitectura, denominada estructura plana, que difiere de la estándar. La gran diferencia en este tipo de arquitectura es que no se trabaja con la capa mesoporosa. Además de trabajar con celdas planas, empleó depósito a vapor (evaporación) para colocar la capa de perovskita y comparó los resultados con la técnica común de *spin coating* [11].

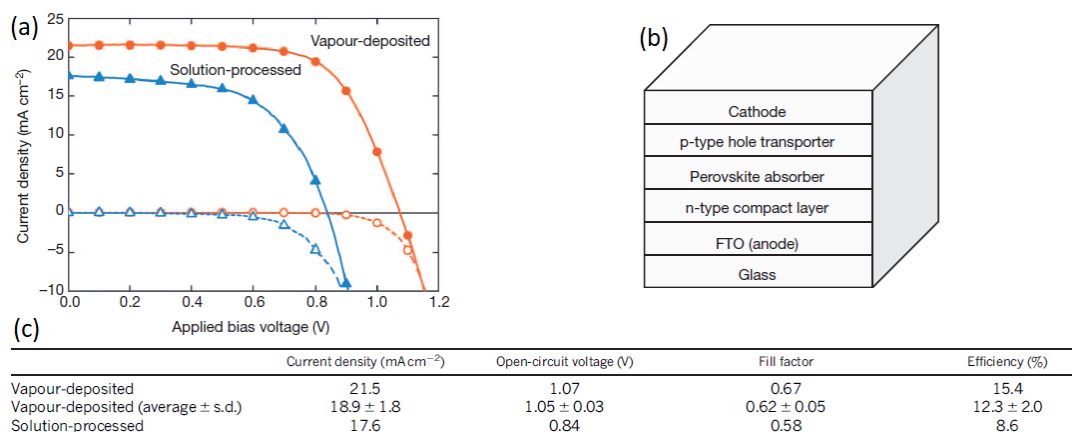


Figura 1.11. (a) Curva IV de las celdas preparadas por depósito a vapor y por spin coating. (b) Diagrama de capas de una celda tipo plana. (c) Comparación de los parámetros entre las celdas planas (obtenidas por evaporación) y las mesoporosas (obtenidas por spin coating) [11].

En 2016 el grupo del profesor Grätzel obtuvo nuevamente un récord al alcanzar el 21,02% de eficiencia, y además se reconoce que la falta de precisión sobre el control de la cristalización de la perovskita genera un gran riesgo al crear defectos no deseados en la red como los denominados *pinholes* que vienen a ser orificios puntuales que penetran la celda desde la superficie. Para tratar de solucionar ese problema, utilizaron el polímero poli(metil metacrilato) (PMMA) como base para controlar la nucleación y el proceso de cristalización. El resultado fueron películas de perovskita brillantes y bastante homogéneas que se tradujeron en celdas con eficiencias tan altas como 21,6% y una eficiencia certificada de 21,02% bajo condiciones AM1,5 y libres de histéresis [12].

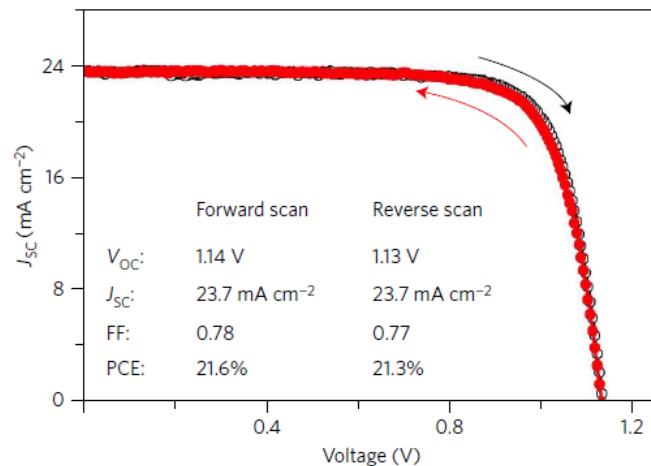


Figura 1.12. Curva IV de la celda fabricada por el método PTNG (*polymer template nucleation and growth*), La curva roja corresponde a un barrido inversa (*reverse scan*) mientras que la negra vendría a ser la curva correspondiente a un barrido directo (*forward scan*) [12].

El año siguiente se publicó un nuevo récord por parte de las instituciones KRICT/UNIST. Lograron demostrar que la introducción de iones de yodo en la solución del catión orgánico disminuye la concentración de defectos en la perovskita. Esta modificación les permitió fabricar dispositivos con una eficiencia de 22,1% en celdas pequeñas y 19,7% en dispositivos de 1 cm² [13]. El récord actual le pertenece al ISCAS que reportan un 23,3% de eficiencia según el cuadro de eficiencias publicado por el NREL(Figura 1.4) [14].

1.3 Objetivos del trabajo

El trabajo se pensó y se desarrolló teniendo presente los siguientes objetivos:

Objetivo principal:

- Fabricar y estudiar y caracterizar celdas solares a base de perovskitas (PSC) obtenidas por el procedimiento del uso de un “antisolvente” durante el crecimiento de la capa de perovskita.

Objetivos específicos:

- Estudiar la dependencia estructural con la temperatura de síntesis de las perovskitas CH₃NH₃PbI₃ mediante el análisis DRX y el uso del software Match.
- Evaluar las propiedades ópticas de películas delgadas de perovskita y observar el efecto que produce el antisolvente.
- Identificar el transporte de portadores en el interior de las celdas de perovskitas como un proceso de medular importancia para el desarrollo de la estabilidad y el aumento de eficiencia para este tipo de celdas.

2 Capítulo II. Celdas solares: conceptos generales

Esta sección abarca temas y conceptos generales de las celdas solares como los parámetros básicos para evaluar su eficiencia, así como una breve introducción a las generaciones de las celdas solares para brindar un enfoque más claro de dónde es que se sitúan las celdas solares a base de perovskita (PSC).

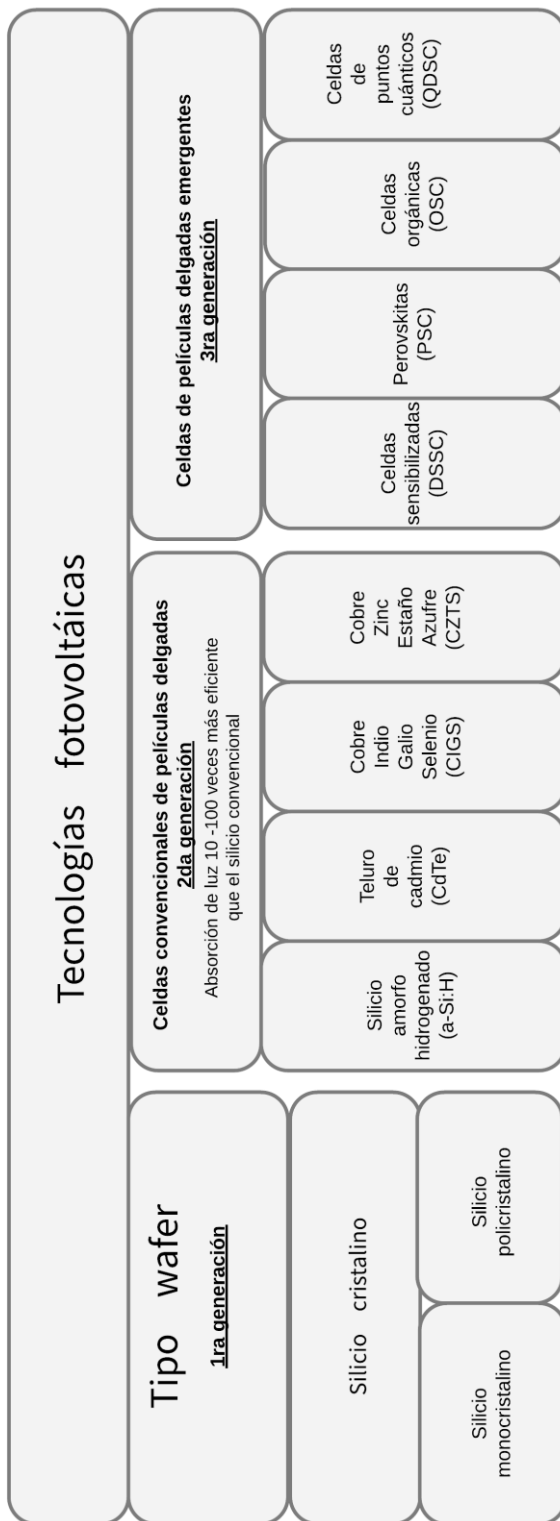
2.1 Desarrollo de las celdas solares

Las celdas solares se agrupan en tres generaciones de acuerdo a los distintos materiales que se utilizan para su elaboración, así como en las técnicas de preparación.

La primera generación abarca básicamente las celdas de silicio cristalino tanto monocristalino como policristalino, y a nivel de laboratorio ya se encuentran cerca de su límite teórico de eficiencia (33%) [15], la eficiencia máxima de este tipo de celdas reportada por el cuadro del NREL es de 27,6% [16]. La segunda generación abarca nuevas tecnologías de recubrimiento de películas delgadas y se comenzaron a fabricar celdas solares basadas en cadmio, indio, galio y selenio, conocidas como CIGS, los récords de este tipo de celdas son: 22,1; 22,6 y 23,3 % para celdas de CdTe, CIGS y concentradores CIGS respectivamente [16].

La tercera generación abarca una amplia gama de nuevas tecnologías entre las cuales destacan las celdas orgánicas, las celdas sensibilizadas, las celdas de puntos cuánticos, entre otras. Esta generación se destaca por poseer principios de funcionamiento que difieren completamente de las comunes celdas de silicio. Las PSC inicialmente aparecen como una variante de las celdas sensibilizadas por lo que el principio de funcionamiento de estos dos tipos de celdas es bastante similar. Todas estas generaciones y la evolución de cada una de ellas se representan en la Figura 1.4, mientras que las distintas generaciones de celdas con sus correspondientes tecnologías se pueden apreciar en la Figura 2.1.

Figura 2.1. Clasificación de las celdas solares agrupadas según las generaciones y tipo de tecnología.



2.2 Conceptos generales

Esta sección repasa los conceptos básicos y más comúnmente usados en el área fotovoltaica, como lo son el espectro de radiación solar, la masa de aire, la curva IV y los diversos parámetros generales de las celdas solares.

- Espectro de radiación solar

El Sol puede considerarse como una gigantesca esfera de gas cuya temperatura interna sobrepasa los 20 millones de Kelvins debido a las fusiones nucleares que se llevan a cabo, se transforma hidrógeno en helio.

La superficie del Sol denominada fotosfera se encuentra a una temperatura aproximada de 6000K y su comportamiento se aproxima al de un cuerpo negro.

Se define como constante solar al valor promedio anual de la radiación que llega a la superficie de la atmósfera. Este valor se calcula a partir de la ecuación 2.1 y para el caso de la Tierra es de aproximadamente de 1366 W/m^2 con ligeras variaciones debido a que la Tierra se encuentra orbitando el Sol de manera elíptica por lo que la distancia Sol-Tierra se encuentra en constante cambio ($\pm 3,4\%$). El valor de la constante solar y su respectiva irradiancia espectral fuera de la atmósfera se consideran como un valor estándar denominado “masa de aire 0” o AM0 por sus siglas en inglés (*air mass*) [17].

$$H_0 = \frac{R_{\text{sol}}^2}{D_{\text{sol-x}}^2} H_{\text{sol}} \quad (2.1)$$

Donde:

H_0 [W/m^2]: Intensidad de radiación solar.

R_{sol} [m]: Radio del Sol.

$D_{\text{sol-x}}$ [m]: Distancia de Sol hasta el punto donde se desea calcular la intensidad de la radiación.

H_{sol} [W/m^2]: Densidad de potencia en la superficie del Sol.

Sin embargo, existen varios factores que hacen que varíe drásticamente la radiación que incide sobre la superficie terrestre (nivel del mar), se mencionan algunos [18]:

- ✓ Efectos atmosféricos como dispersión y absorción.
- ✓ Variaciones locales en la atmósfera: vapor de agua, nubes o contaminación.
- ✓ Coordenadas terrestres: latitud y longitud.
- ✓ La estación del año y la hora local.

A medida que la radiación atraviesa la atmósfera, gases, polvo y aerosoles interactúan con los fotones. Algunos gases, como por ejemplo el ozono, dióxido de carbono y vapor de agua absorben los fotones que poseen energías similares a las energías de enlace de estas moléculas. Estas absorciones luego se traducen en “bandas” en el espectro de

radiación incidente. La Figura 2.3A muestra una comparación entre el espectro solar emitido por el Sol en: la superficie solar (cuerpo negro a 6000K, curva verde), espectro AM0 (curva roja) y espectro AM1,5 (curva azul). En este último se puede apreciar el efecto de los gases atmosféricos en el espectro que llega a la Tierra.

El coeficiente de masa de aire (AM) antes mencionado se define como la razón entre la distancia que debe atravesar la luz (Y) en relación a la distancia que debería atravesar si el Sol se encontrara en la posición del zenith* (X).

$$AM = \frac{Y}{X} = \text{Sec}(\theta) \quad (2.2)$$

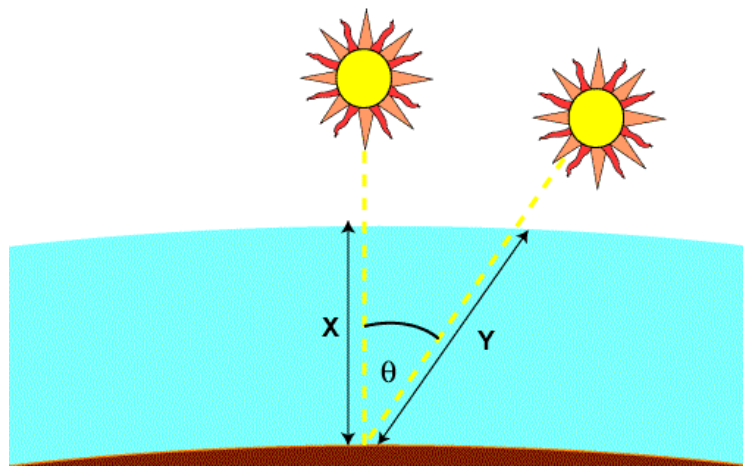


Figura 2.2. X, Y: distancias que atraviesa la luz, θ : ángulo de zenith [19].

Así pues, se tienen los siguientes casos:

AM0: Corresponde al espectro fuera de la atmósfera, la intensidad de radiación es 1366 W/m^2 , la distancia que recorre la luz es de cero atmósferas.

AM1: Corresponde al espectro a nivel del mar cuando el Sol se encuentra en la posición del zenith, la distancia que recorre la luz es de una atmósfera.

AM1,5: Correspondiente a un ángulo zenith de $48,2^\circ$ significa que la luz debe atravesar el equivalente a 1,5 atmósferas antes de llegar a la superficie terrestre. Este espectro es el estándar utilizado en la caracterización de dispositivos solares a nivel global. Los estándares de este espectro se encuentran publicados en la norma ASTM G-173.

*Zenith: Se define la posición del Zenith cuando el Sol se encuentra en la vertical del observador, es decir, cuando el ángulo de Zenith (θ) en la Figura 2.2 es igual a cero.

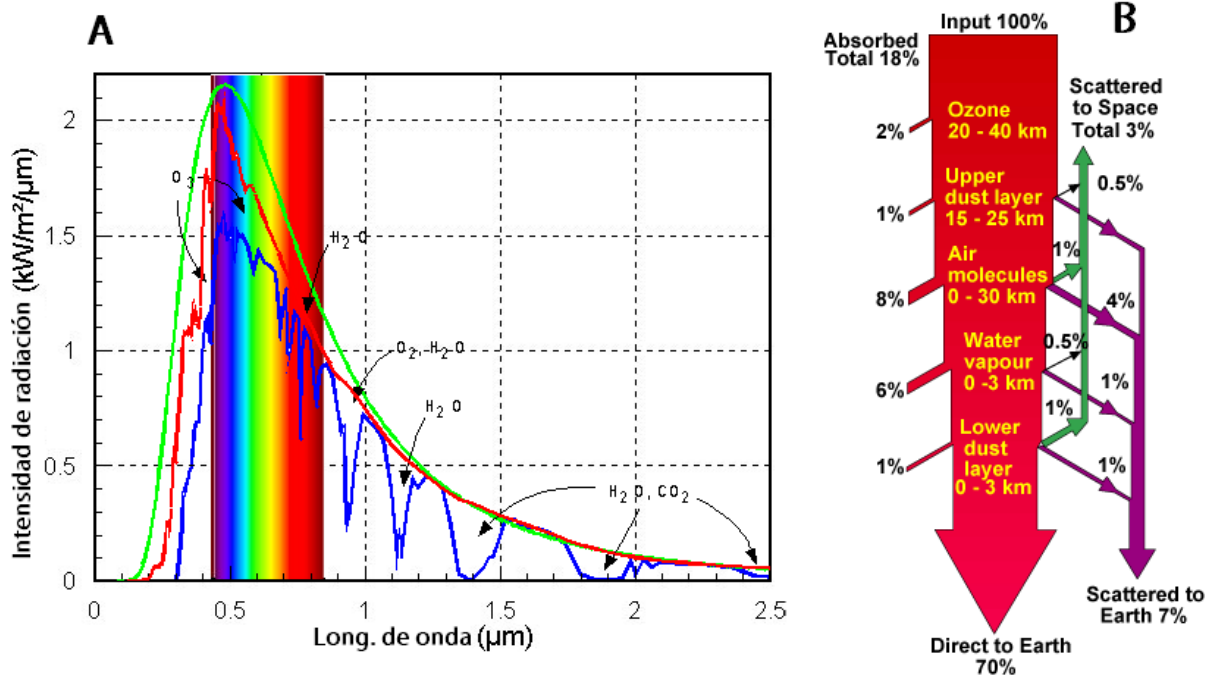


Figura 2.3. A) Comparación de espectros solares. B) Absorción y dispersión provocadas por la atmósfera [17].

Las celdas solares en general se caracterizan por poseer una curva característica denominada curva IV en la cual se grafica la corriente o densidad de corriente versus el voltaje cuando la celda se encuentra sometida a cierto nivel de radiación (por lo general 1000 W/m²) y de la cual se extraen los parámetros más importantes que utilizan para caracterizar la celda. Para entender de manera general estos conceptos se tomará como referencia una celda de juntura* p-n la cual esencialmente se comporta como un diodo.

- Curva Corriente-Voltaje, IV

La curva IV de una celda solar, bajo iluminación, es el resultado del desplazamiento de la curva característica del diodo en la oscuridad desplazada por la fotocorriente de corto circuito, como se demostró en una publicación de 1979 [20].

*Juntura p-n: En el contexto de los semiconductores se manejan conceptos como semiconductores intrínsecos, tipo p y tipo n. El caso típico es el del silicio, se entiende por un semiconductor intrínseco a aquel que no ha sido modificado mediante la adición de dopantes externos e idealmente poseen igual número de portadores de carga positivos y negativos (huecos y electrones). Un semiconductor tipo n se obtiene al dopar el material con átomos con mayor cantidad de electrones en su última capa (fósforo para el caso del silicio) resultando así en un semiconductor con un exceso de portadores de carga negativa (electrones). Para el caso del semiconductor tipo p el dopaje se realiza con átomos que en su última capa poseen menor cantidad de electrones que el material a ser dopado (boro para el caso del silicio); de esta manera se obtiene un exceso de portadores de carga positiva en el material (huecos). Una juntura p-n consiste entonces de la unión de un semiconductor tipo p y n y se caracteriza por presentar tres zonas bien definidas: la zona tipo p, la zona tipo n y una libre de portadores de carga ubicada en la unión de ambos semiconductores; esta zona se conoce como la zona de agotamiento.

La luz tiene el efecto de desplazar la curva IV hacia el cuarto cuadrante como se aprecia en la Figura 2.4.

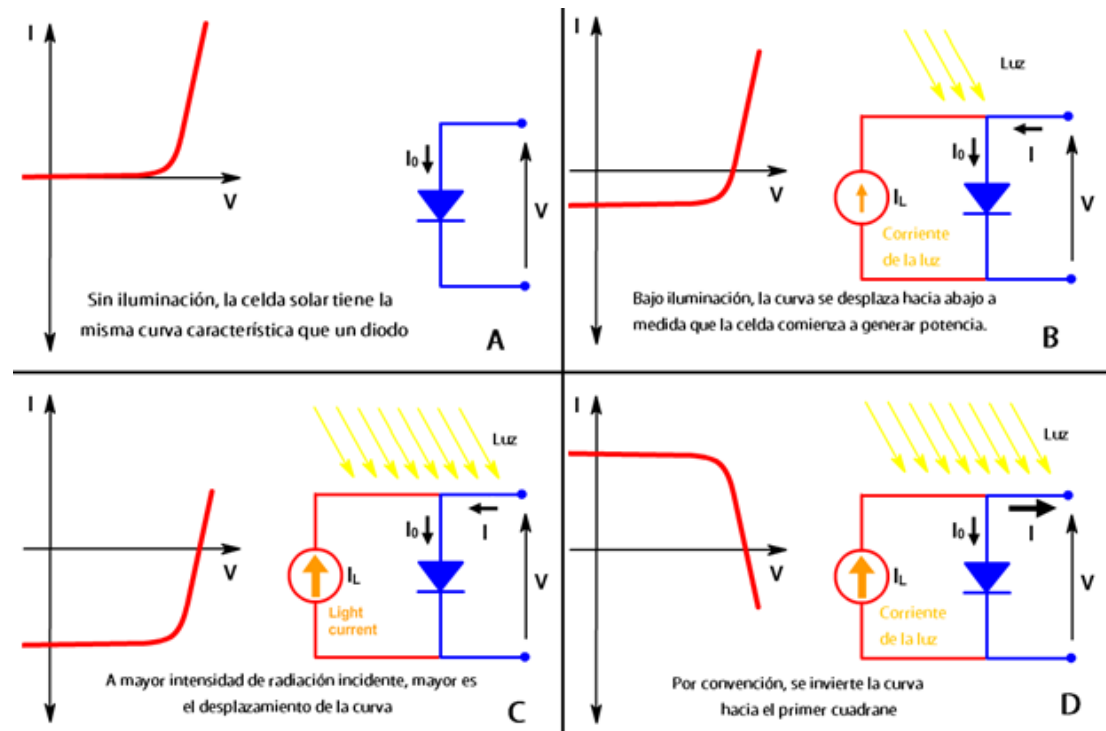


Figura 2.4. Curva IV para un diodo y una celda solar ideal (sin resistencias en serie o paralelo) para diferentes intensidades de radiación [21].

La ecuación de la curva IV entonces se puede expresar como una variación de la ecuación de un diodo agregando el término correspondiente a la corriente fotogenerada como se indica en la ecuación 2.2.

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{n_L kT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (2.3)$$

En esta ecuación:

I [A]: Corriente.

I_0 [A]: Corriente de saturación del diodo.

I_L [A]: Fotocorriente

$q = -1,6 \times 10^{-19}$ [C]: Carga del electrón.

V [V]: Voltaje.

n_L : Factor de linealidad del diodo.

$k = 1,38 \times 10^{-23}$ [J/K]: Constante de Boltzman.

T [K]: Temperatura absoluta.

Como se aprecia en la Figura 2.4 (b y c), la celda genera una corriente negativa lo que se traduce en potencia negativa; esto se debe a que la potencia producida por la celda

es emitida más no absorbida; sin embargo, por convención se suele invertir el sentido de la curva (Figura 2.4d) y la ecuación 2.2 se transforma en:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{n_L kT}\right) - 1 \right] \quad (2.4)$$

- Corriente de corto circuito, I_{sc}

Es la corriente que circula por la celda cuando el voltaje es cero y es la máxima corriente que puede llegar a generar la celda. En el caso de una celda ideal, con mínimas pérdidas resistivas, I_{sc} e I_L son las mismas, resultado que se obtiene al reemplazar $V = 0$ en la ecuación 2.2. I_{sc} depende de una variedad de factores que se mencionan brevemente a continuación:

- ✓ El área de celda solar: Para eliminar la dependencia del área, comúnmente se suele trabajar con la densidad de corriente, J , y la densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , respectivamente.
- ✓ El número de fotones incidentes: La corriente de corto circuito es directamente dependiente de la intensidad de la luz incidente.
- ✓ El espectro de la luz incidente: Para la mayoría de mediciones de celdas solares, el espectro es el estándar AM 1,5: intensidad de radiación: 1000 W/m^2 , temperatura ambiente .
- ✓ Propiedades ópticas: La absorción y reflexión de los materiales también influye en la corriente que se genera.

De manera más general, la corriente de corto circuito es el resultado de las corrientes generadas en las distintas secciones de la celda. El flujo de fotones en la base (región p), emisor (región n) y la zona de agotamiento de la celda generan portadores de carga que son acelerados por el campo eléctrico interno en la juntura p-n.

La respuesta espectral, $SR_{int}(\lambda)$, es un parámetro que determina la razón de portadores recolectados en relación con el flujo de fotones incidentes para una determinada longitud de onda λ , esta cantidad también conocida como eficiencia cuántica viene dada por [22]:

$$SR_{int}(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{q\phi(\lambda)[1 - R(\lambda)]} \quad (2.5)$$

Integrando la ecuación 2.4 se puede calcular la densidad de corriente de corto circuito:

$$J_{sc} = q \int_0^{\lambda_m} \phi(\lambda)[1 - R(\lambda)]SR_{int}(\lambda)d\lambda \quad (2.6)$$

Aquí:

λ [nm]: Longitud de onda.

$SR_{int}(\lambda)$ [$A \times nm \times s^3 / kg \times m^3$]: Respuesta espectral.

$J_{ph}(\lambda)$ [A/cm^2]: Densidad de corriente a una determinada longitud de onda.

$\phi(\lambda)$ [$m^{-2}s^{-1}$]: Flujo de fotones monocromático.

$R(\lambda)$: Reflectividad espectral.

- Voltaje de circuito abierto, V_{oc}

El voltaje de circuito abierto es el máximo voltaje que la celda puede proporcionar y para cuando no fluye corriente alguna en la celda, es decir, $I = 0$. Una expresión para V_{oc} se puede obtener al reemplazar esta condición en la ecuación 2.4:

$$V_{oc} = \frac{n_L k T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (2.7)$$

El V_{oc} corresponde al voltaje de barrido directo para el cual la densidad de corriente oscura compensa la densidad de fotocorriente. La ecuación 2.7 muestra que V_{oc} depende de la corriente de saturación y de la corriente fotogenerada. Debido que I_L varía poco, el factor clave viene a ser la corriente de saturación puesto que esta puede llegar a tener variaciones de órdenes de magnitud. Debido a que la corriente de saturación depende de las recombinaciones en la celda solar, el voltaje de circuito abierto es una medida indirecta de qué tanto están afectando las recombinaciones el desempeño del dispositivo. Por lo general, el V_{oc} en una celda de silicio a nivel de laboratorio es alrededor de 720 mV, mientras que en una celda de perovskita llega a ser más de 1V.

- Factor de forma, FF

La I_{sc} y el V_{oc} son los valores máximos de corriente y voltaje respectivamente que una celda solar puede brindar. Sin embargo, en cualquiera de estos dos puntos de la curva IV, la potencia entregada por la celda es igual a cero. El FF es un parámetro que junto a V_{oc} y I_{sc} determinan la máxima potencia P_{max} que puede entregar la celda. Se define como la razón entre la máxima potencia que puede entregar la celda y el producto $V_{oc} \times I_{sc}$. Gráficamente, el FF es un indicador de que tan rectangular es la curva IV y su valor viene dado por la razón entre las áreas representadas en la Figura 2.5.

El punto (V_{mp}, I_{mp}) se conoce como punto de máxima potencia, P_{max} y es el punto para el cual la potencia alcanza su máximo valor. Por lo dicho en el párrafo anterior, el FF se define como:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{J_{mp} \times V_{mp}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.8)$$

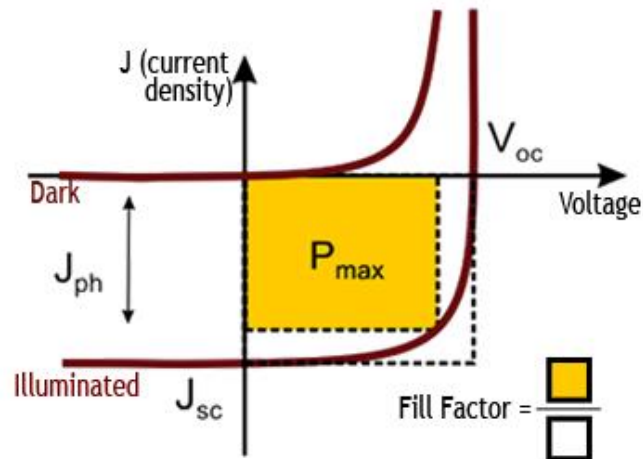


Figura 2.5. Ilustración del factor de forma y otros puntos importantes de la curva IV: V_{oc} , J_{sc} y punto de máxima potencia [23].

- Eficiencia de la celda, η

La eficiencia de una celda solar es el parámetro más comúnmente usado para describir el desempeño del dispositivo. Se define como la razón entre la energía producida por la celda y la energía incidente proveniente del Sol o fuente de radiación. La eficiencia es susceptible a parámetros como el espectro de radiación incidente, la intensidad de la radiación o la temperatura de la celda. Debido a esto es que existen estándares de medición que aseguran que la celda ha sido sometida a ciertas condiciones al momento de la medición proporcionando así una manera confiable de comparar las eficiencias de distintos dispositivos.

La expresión matemática para calcular la eficiencia es función de la corriente de corto circuito I_{sc} , el voltaje de circuito abierto V_{oc} , el factor de forma FF y la potencia incidente P_{in} y viene dada por:

$$\eta = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (2.9)$$

2.3 Celdas solares de perovskita: introducción

En esta sección se mencionarán brevemente a dos tipos de tecnologías de celdas solares: las celdas sensibilizadas y las celdas orgánicas. Si bien es cierto que las celdas de perovskita nacen como una variante de las sensibilizadas, también poseen cosas en común con las celdas orgánicas como por ejemplo los componentes para el material transportador de huecos (HTM por sus siglas en inglés) en las PSC son polímeros orgánicos. Debido a esto se cree conveniente tener un entendimiento básico de estos dos tipos de celdas ya que se podría decir que las PSC son una mixtura entre ambas.

- Celdas solares sensibilizadas por colorante

Conocidas también por sus siglas DSSC (de los términos en inglés *Dye Sensitized Solar Cells*), hicieron su primera aparición en el año 1991, cuando Grätzel y O'Regan publican su famoso artículo en *Nature*, titulado: “*A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*” [24], en donde presentan por primera vez este tipo de celdas, las cuales ofrecían atractivas características como un bajo costo de fabricación en comparación a las convencionales celdas de silicio, eran sencillas de fabricar y poseían una eficiencia de 7,9 %, entre otras.

La estructura general de una DSSC es de tipo sándwich que consta de una capa de material semiconductor, un compuesto sensibilizador y un electrolito, todo esto comprendido entre dos electrodos denominados fotoánodo y contraelectrodo compuestos por un sustrato de vidrio conductor transparente y en el caso del contraelectrodo recubierto con un agente catalizador y conductor. Una estructura así es la que se observa en la Figura 2.6a, donde se representa cada componente además de algunos procesos internos que se llevan a cabo en el ciclo de funcionamiento de la celda.

El proceso se inicia cuando sobre el sensibilizador (o colorante) incide un fotón con energía $h\nu$ suficiente para excitar un electrón (e^-) desde su estado base (S^0) a un estado excitado (S^*) (proceso 0). Una vez en S^* , el electrón es inyectado a la banda de conducción (BC) del semiconductor, TiO_2 en este caso (proceso 2). Es por esta razón que el estado de excitación del sensibilizador debe poseer mayor energía que el primer nivel de la banda de conducción del semiconductor. El electrón luego viaja a través de la BC del TiO_2 hacia el recubrimiento del óxido conductor transparente o TCO (*transparent conducting oxide*) que suele ser óxido de flúor dopado con estaño (FTO, *fluor tin oxide*) o óxido de indio dopado con estaño (ITO, *indium tin oxide*) (proceso 4), atraviesa la carga externa y es devuelto al sistema en el contraelectrodo (proceso 7). El sensibilizador, que había perdido un electrón debido a la excitación provocada por el fotón incidente queda oxidado y para recuperarlo el electrolito tiene que oxidarse y cederle un electrón (proceso 3). El circuito se completa cuando en el contraelectrodo, el electrolito se reduce con el electrón proveniente del fotoelectrodo. Los procesos indicados por las flechas 1, 5 y 6 en la Figura 2.6a se refieren a mecanismos de recombinación de los electrones y colaboran a resultados no deseados en el desempeño de la celda.

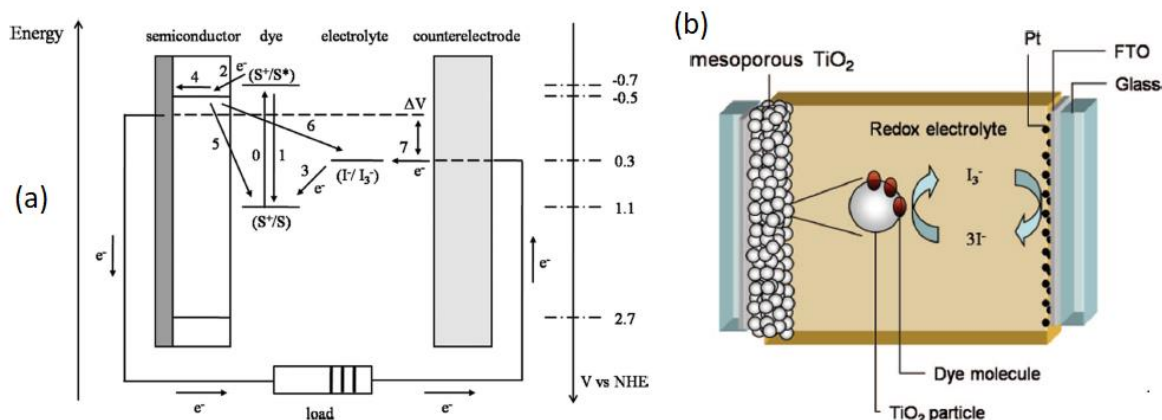


Figura 2.6. a) Diagrama de niveles de energía de una celda sensibilizada: FTO/c-TiO₂/ m-TiO₂/ N3/ I⁻: I₃⁻ /Pt. b) Esquema representativo de una DSSC [25].

- Celdas solares orgánicas

Existe una variedad de celdas orgánicas (OSC) que pueden clasificarse según su técnica de producción, las características de los materiales y la arquitectura del dispositivo. Las dos principales técnicas de producción son las denominadas procesamiento húmedo y evaporación térmica [26]. En cuanto a la arquitectura de las celdas se tiene de una sola capa, heterojunturas de doble capa y heterojuntura maciza. Las celdas de una sola capa cuentan con solo un material activo, mientras que las demás poseen dos: un aceptor de electrones orgánico (Ac) y un donador de electrones orgánico (D).

La diferencia entre estas arquitecturas se da en el proceso de generación de los portadores de carga, los dispositivos de una sola capa requieren por lo general de una barrera de Schottky*¹ en uno de los contactos para generar la separación del par electrón-hueco mientras que las celdas donador/aceptador (DAC) emplean la transferencia electrónica fotoinducida para separar el par electrón/hueco (la transferencia electrónica se da desde el LUMO*² de D hacia el HOMO*³ del Ac) [27].

*1. Barrera de Schottky: se denomina así a una barrera de energía potencial para los electrones que se crea en juntas metal/semiconductor. 2. LUMO: nomenclatura dentro de la teoría de orbitales moleculares para referirse a orbital molecular desocupado de menor energía, análogo al mínimo de la banda de conducción. 3. HOMO: similar al LUMO, dentro de la teoría de orbitales moleculares se emplea para hacer referencia al orbital molecular ocupado de mayor energía, análogo al máximo de la banda de valencia.

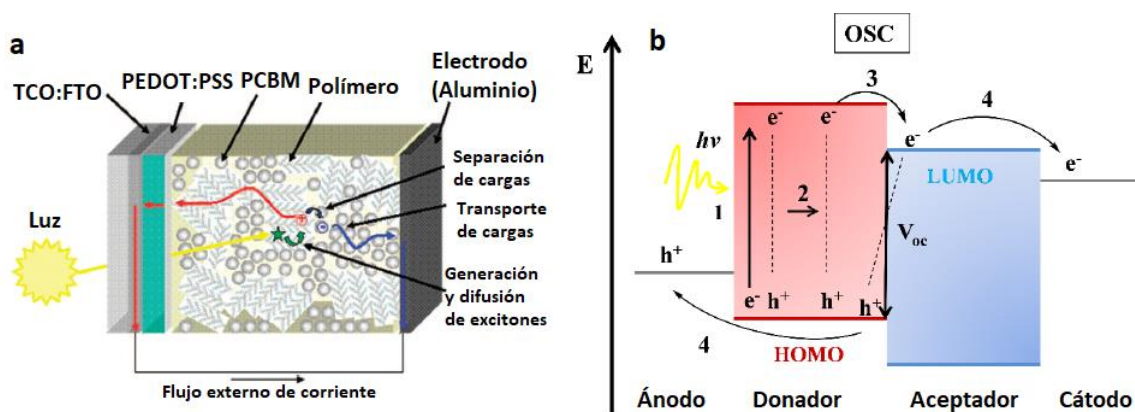


Figura 2.7. a) Esquema de la fotogeneración y transporte de portadores en una celda orgánica polímero:fulereno [28]. b) Diagrama de energías y procesos dentro de una OSC: 1 Absorción de fotón y formación del par electrón/hueco, 2 Difusión del excitón*, 3 Separación de portadores, 4 Extracción de portadores [29].

Existe una gran variedad en cuanto a los materiales orgánicos empleados (polímeros y fulerenos), la Figura 2.8 muestra los principales

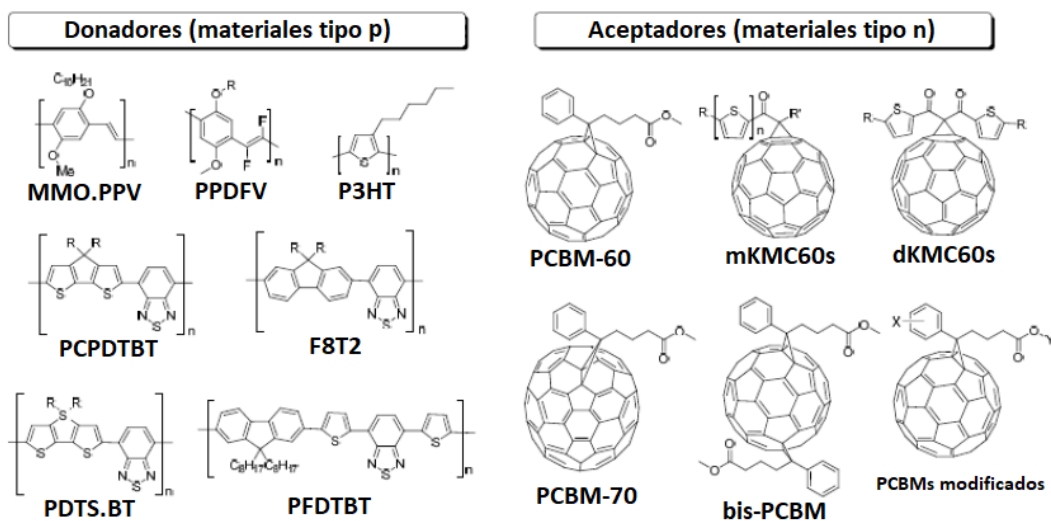


Figura 2.8. Estructuras químicas de los principales polímeros y fulerenos utilizados en OSCs [27].

* Excitón: Se denomina así a un par electrón-hueco que se encuentran ligados energéticamente (atracción electrostática) y es eléctricamente neutro. En el contexto de semiconductores se generan al excitarse un electrón desde la banda de valencia a la de conducción lo que genera un par electrón hueco, el electrón es luego atraído hacia el hueco debido a fuerzas electrostáticas repulsivas provenientes de los electrones vecinos del hueco y el electrón excitado. Esta interacción genera un balance de energía y como consecuencia el excitón posee una energía ligeramente menor a la de un par electrón hueco que se encuentran desligados.

3 Capítulo III. Celdas solares de perovskita

Este capítulo abarca la teoría relacionada a la perovskita como cristal y núcleo de las PSCs. También se tocan temas como el proceso de funcionamiento de las PSCs y algunos fenómenos internos que suceden dentro de ellas como la histéresis, transporte de cargas entre otros.

3.1 Perovskita

En Rusia en el año 1839, Gustav Rose descubrió un mineral (el titanato de calcio, de fórmula CaTiO_3) que pasó a ser llamado perovskita en honor al mineralogista Lev Perovski. La estructura cristalina de la perovskita es de la forma ABX_3 donde A y B son dos cationes y X un anión, la distribución espacial de este tipo de estructura se observa en la Figura 3.1.

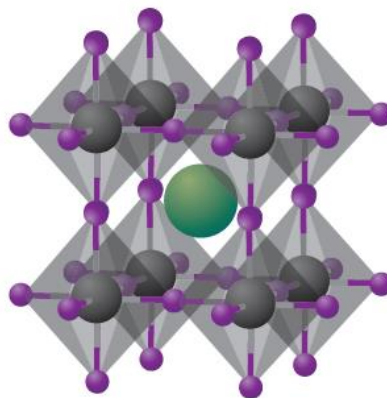


Figura 3.1. Estructura cristalina de una perovskita. Los cationes orgánicos(A) o inorgánicos (B) ocupan las posiciones verdes y plomas, respectivamente, mientras que el anión (X) ocupa las posiciones moradas [30].

En 1957, el científico danés Christian Møller realizó estudios para comprobar que los haluros de plomo de cesio (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl, I o Br}$) poseían la estructura cristalina de tipo perovskita. También observó que eran materiales fotoconductores. Años después, en 1978, Dieter Weber reemplazó el cesio (Cs) por cationes de metilamonio (CH_3NH_3^+) y generó así la primera perovskita híbrida (con cationes metálicos y orgánicos) [30-33].

Existe una gran variedad de perovskitas aplicadas a PSC ya que se puede obtener una al cambiar los elementos que la constituyen, se puede cambiar el plomo por otros elementos o modificar los haluros (I, Cl, Br), los cationes orgánicos (CH_3NH_3^+ , CH_5N_2^+ , etc) y hasta incluso se pueden crear perovskitas mixtas al combinar distintos precursores.

En particular en este trabajo, a partir de ahora cada vez que se haga referencia a la palabra perovskita se estará haciendo mención al yoduro de plomo de metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ también conocido como MAPbI_3 (que será el nombre que se empleará en el presente trabajo) el cual tiene interesantes propiedades tanto eléctricas como ópticas que han sido estudiadas en extenso por ya bastante tiempo [34-40]. La Figura 3.2

muestra una comparación entre la estructura general de las perovskitas y el caso particular del MAPbI_3 . El catión orgánico se encuentra centrado en un cubo en cuyos vértices se encuentran los átomos de plomo que a su vez son el centro de un octaedro conformado por los átomos de yodo.

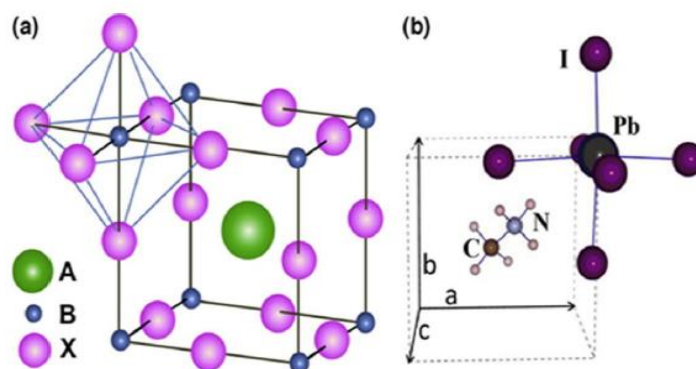


Figura 3.2. a) Estructura general de una perovskita, A representa el catión orgánico, B el catión inorgánico y X el haluro. b) Estructura del yoduro de plomo de metilamonio [41].

3.1.1 Estructura cristalina

La perovskita posee tres fases distintas: fase ortorrómbica, fase tetragonal y fase cúbica dependiendo de la temperatura a la que se encuentre. Cada fase posee distintas estructuras cristalinas.

- Fase ortorrómbica

La fase ortorrómbica corresponde al estado base a baja temperatura de MAPbI_3 y se mantiene estable hasta alrededor de los 165K, estudios han calculado que la diferencia de entalpías entre la fases ortorrómbica son de 2 MeV y 90 MeV por celda unidad en comparación con las fases tetragonal y cúbica, respectivamente [42].

Análisis recientes de difracción de neutrones colocan a la perovskita ortorrómbica en el grupo espacial $Pnma$ con una expansión $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ de la red simple de la perovskita. Los octaedros PbI_6 se encuentran inclinados y distorsionados respecto según $a^+b^-b^-$ según la notación de Glazer, los ángulos $\text{Pb} - \text{I} - \text{Pb}$ son: $\text{Pb} - \text{I1} - \text{Pb} = 161,94^\circ$ en el eje b y $\text{Pb} - \text{I2} - \text{Pb} = 150,72$ en el eje a y c. El centro del catión orgánico de metilamonio se encuentra cerca del centro de la celda de perovskita de modo que distancias $\text{NH} \cdots \text{I}$ entre el catión orgánico y los yodos son de 2,613 Å y 2,808 Å por lo que las atracciones debido a puentes hidrógeno son considerablemente fuertes [43, 44].

En esta fase de baja temperatura, la subred de cationes de metilamonio CH_3NH_3^+ (MA^+) se encuentra bien definida y ordenada, con los grupos NH_3^+ alienados hacia las caras de los cuadrados distorsionados de la celda de perovskita envolvente. [42, 44].

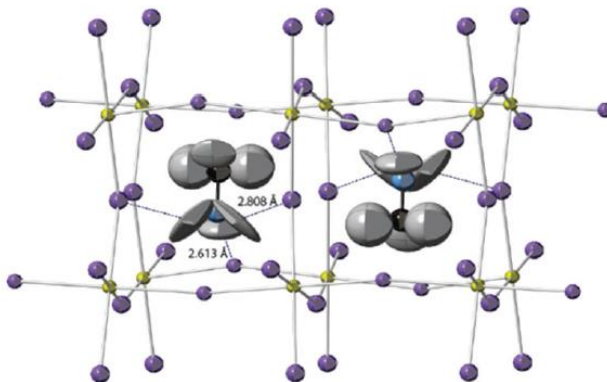


Figura 3.3. Celda unidad de perovskita a 100K (fase ortorrómbica), amarillo: Plomo (Pb), morado: Iodo (I), negro: Carbono (C), azul: nitrógeno (N), plomo: hidrógeno (H) [44].

- Fase tetragonal

A 165K la perovskita atraviesa un cambio de fase de ortorrómbica a tetragonal, más precisamente al grupo espacial $I4/mcm$. De manera similar a la ortorrómbica, se puede considerar como una expansión $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ de la red cúbica de la perovskita. Los octaedros PbI_6 siguen distorsionados y desviados aunque con menos notoriedad que en la fase ortorrómbica, esta vez correspondiente con la notación $a^0a^0c^-$ de Glazer [43, 45].

El MA^+ puede adoptar cuatro posibles orientaciones a lo largo de $\langle 100 \rangle$ y direcciones equivalentes. Los ángulos $Pb - I2 - Pb = 157,92^\circ$ y $Pb - I3 - Pb = 180^\circ$ (siendo en promedio el ángulo $Pb - I2 - Pb = 165,31^\circ$), esta expansión de la distorsión del octaedro hace que las interacciones de puente de hidrógeno entre el grupo $-NH_3$ y los yodos sean mucho menores, de hecho las distancias son ahora 3,18 Å y 3,15 Å [44].

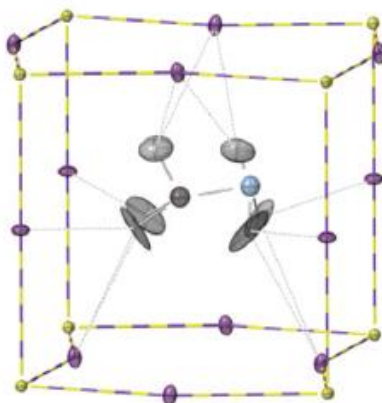


Figura 3.4. Orientación de MA^+ en la fase tetragonal de la perovskita, desordenado a lo largo del eje c (vertical en la figura). Amarillo: Pb, morado: I, negro: C, azul: N, gris: H [44].

- Fase cúbica

A medida que se incrementa la temperatura, los parámetros de red se vuelven más isotrópicos y el desorden molecular incrementa hasta el punto en que a 327 K la perovskita atraviesa otro cambio de fase, pasa de la tetragonal a la cúbica. El grupo espacial asociado a esta última fase es el $Pm\bar{3}m$ (simetría O_h) [42].

En esta fase todos los ángulos $Pb - I - Pb$ se vuelven 180° y catión MA^+ , en el centro de la celda, se vuelve aleatoriamente desordenado preferentemente a lo largo de las tres direcciones de la celda unitaria. Esta fase posee interacciones $NH \cdots I$ aún más débiles que la fase tetragonal puesto que las distancias H-I son 3,12 Å y 3,52 Å [44].

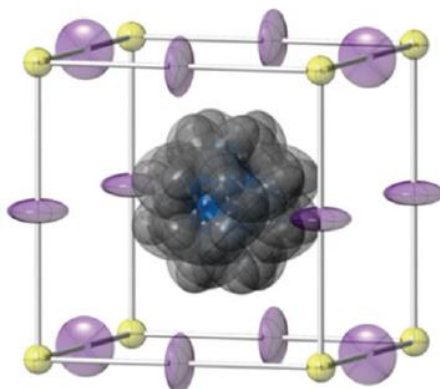


Figura 3.5. Desorden en la orientación del catión MA^+ en la fase cúbica de la perovskita. Ángulos $Pb - I - Pb = 180^\circ$. Amarillo: Pb, morado: I, negro: C, azul: N, gris: H [44].

Tabla 3.1 Fases y parámetros estructurales de $MAPbI_3$ [46].

Fase	Ancho de banda prohibida (eV)	Átomo	X	Y	Z	Temp. Transición (K)	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)
Cúbica	1,3	Pb	0	0	0	327	$Pm\bar{3}m$	a = 6,391
		I	0	0,0435	0,5			
		N	0,413	0,413	0,5			
		C	0,578	0,578	0,5			
Tetragonal	1,43	Pb	0	0	0	165	$I4/mcm$	a = 8,800 c = 12,685
		I1	0,2039	0,2961	0			
		I2	0	0	0,25			
		N	0,459	0,041	0,202			
		C	0,555	-0,055	0,264			
Ortorrónica	1,61	Pb	0,5	0	0	< 165	$Pnma$	a = 8,8362 b = 12,5804 c = 8,5551
		I1	0,48572	0,25	-0,0529			
		I2	0,19020	0,01719	0,1861			
		N	0,932	0,75	0,029			
		C	0,913	0,25	0,061			

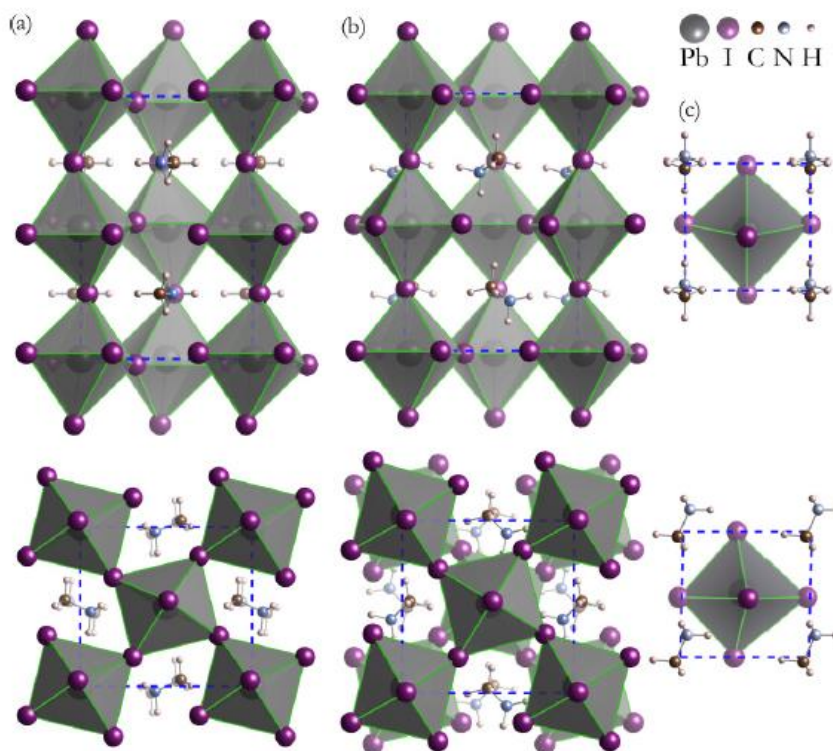


Figura 3.6. Estructuras cristalinas de las fases (a) ortorrónica, (b) tetragonal y (c) cúbica. La fila superior representa la vista a lo largo del plano $\langle 100 \rangle$ mientras que la inferior es a lo largo del plano $\langle 001 \rangle$ [42].

3.2 Celdas solares de perovskita: componentes

La estructura de una PSC es laminar, comúnmente compuesta por cinco capas principales: un sustrato de vidrio cubierto con un TCO, una capa semiconductor compacta denominada *blocking layer*, una capa mesoporosa de un material semiconductor, la capa de perovskita que actúa como material fotosensible, una capa transportadora de huecos (HTM) y por último un contraelectrodo que comúnmente suele ser oro. Este tipo de estructura se conoce como arquitectura mesoporosa debido a la presencia del semiconductor, un diagrama de este tipo de celdas se puede apreciar en la Figura 3.13. En este tipo de arquitecturas la *blocking layer* suele ser de TiO_2 , un semiconductor tipo n que forma una unión n-i que facilita el flujo de los electrones. La capa mesoporosa cumple la función de inyectar los fotoelectrones hacia la *blocking layer* aunque su presencia no es esencial puesto que existen otros tipos de arquitecturas que no la consideran. La perovskita es el compuesto responsable de absorber la luz, generar los pares-electrón hueco y transportar los electrones hacia la unión negativo/intrínseco (n-i) y los huecos hacia la unión intrínseco/ positivo (i-p). El HTM es el material que se emplea para generar la unión i-p adecuada para el transporte de los huecos [47].

El siguiente diagrama muestra una serie de materiales comúnmente usados en celdas de perovskitas y sus respectivos niveles de energías.

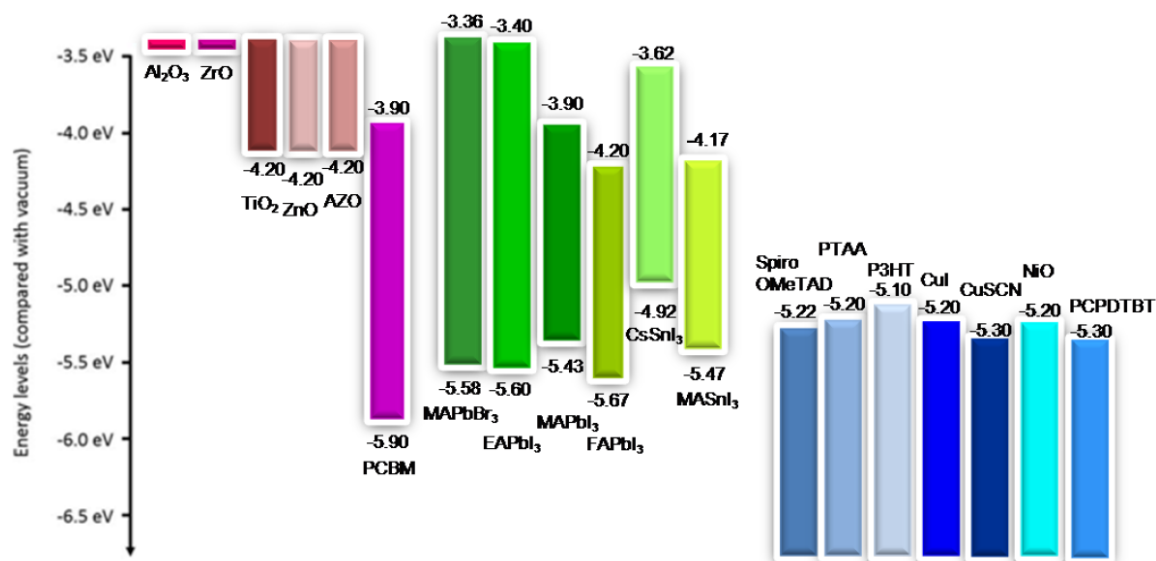


Figura 3.7. Comparación de niveles de energía entre distintos materiales usados en PSC [48].

3.2.1 Capa compacta

La capa compacta también conocida como *blocking layer* (BL) desempeña un rol importante dentro de la celda debido a que permite la separación de cargas electrónicas y evita su recombinación, al bloquear la transferencia de huecos hacia el ánodo. Si se desea obtener una buena eficiencia, se deben minimizar las recombinaciones en toda la celda y en la interfaz TCO/ETL la manera más común es la de implementar una capa intermediara denominada *blocking layer*. Las características principales que debe tener la BL se listan a continuación [49]:

- Debe ser una película delgada no más de 30 ó 50 nm de espesor.
- No debe poseer *pinholes* los cuales actúan como coladores de huecos favoreciendo las recombinaciones.
- No debe poseer rajaduras ni grietas.
- Debe ser eléctricamente conductora.
- Debe ser transparente en el rango visible del espectro.

El material más usado para la BL es el TiO_2 , aunque existen reportes de BLs fabricadas de óxido de zinc ZnO o carbonato de cesio Cs_2CO_3 [50].

3.2.2 Capa transportadora de electrones

La capa transportadora de electrones abreviada ETL (por sus siglas en inglés *electron transporting layer*) vendría a ser la capa encargada de recolectar y transportar los electrones provenientes del material absorbente (la perovskita) y transportarlos hacia el material conductor de electrones.

La característica más importante del ETL es que debe poseer los niveles de energía adecuados para encajar de manera precisa con los otros materiales de la celda en particular la perovskita, es decir, debe de tener un LUMO y HOMO superiores a los de la perovskita. También debe de tener alta transmitancia en la región UV-visible del espectro de modo que el fotón incidente pueda fácilmente atravesar esta capa y ser absorbido por la perovskita. Existe una gran variedad de materiales utilizados como ETLs que en su mayoría son óxidos metálicos y materiales orgánicos [51].

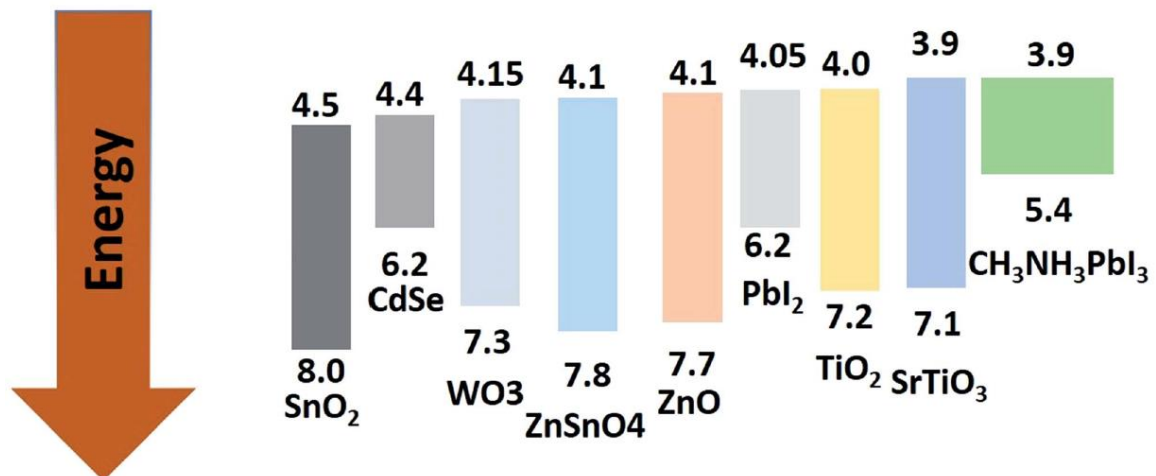


Figura 3.8. Diagrama de bandas de distintos ETLs respecto a la perovskita [51].

3.2.3 Perovskita

Es el componente responsable de la absorción de los fotones, creación y separación de los portadores de carga. El MAPbI₃ es la perovskita más común y ya fue descrita en la sección anterior, sin embargo, existen muchos otros tipos de perovskita que se pueden emplear para producir PSCs. Hasta el 2017 se han reportado más de 2500 tipos de perovskitas diferentes y los cálculos indican que existen al menos otros 600 tipos de perovskitas que están aún por descubrir [35].

Junto con MAPbI₃, el segundo tipo de perovskita más usado es el yoduro de plomo de formamidinium, (CH(NH₂)₂)PbI₃, o de manera abreviada FAPbI₃. A esto hay que adicionar la variedad de perovskitas que se obtienen al realizar distintas combinaciones de los aniones y cationes de estas perovskitas.

Las perovskitas destacan en varias propiedades que son atractivas para la tecnología fotovoltaica, a continuación presentamos algunas de estas características:

- Alta absorción óptica

Al ser el corazón de la celda, la perovskita debe poseer una alta absorción de luz, en especial a lo largo del espectro visible, como se aprecia en la Figura 3.9.

La perovskita, al ser un semiconductor directo [46], no necesita más que unos pocos cientos de nanómetros de espesor para absorber radiación de manera eficiente a diferencia de otros semiconductores indirectos como el silicio.

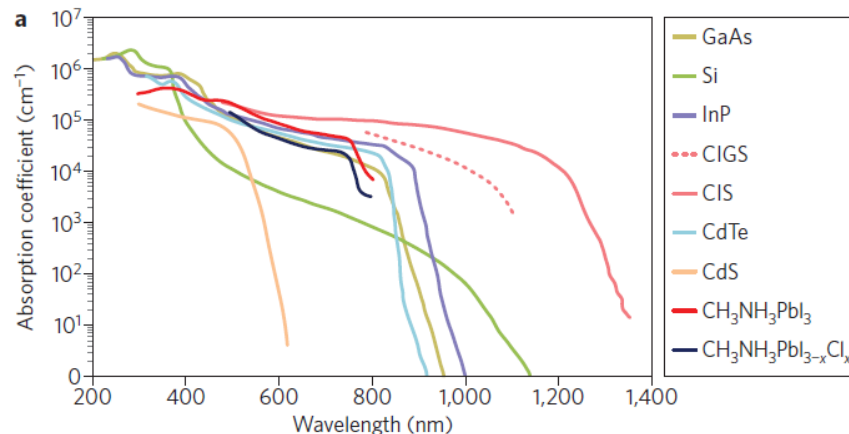


Figura 3.9. Absorción óptica de distintos materiales absorbentes de luz [52].

La Figura 3.10 muestra los mecanismos de absorción de la primera generación, segunda generación y la perovskita. El material absorbente de la primera generación (silicio) es un semiconductor indirecto, es decir, el momento del electrón en el máximo de la banda de valencia no es el mismo que el momento del electrón en el mínimo de la banda de conducción por lo que una transición directa entre estos niveles es poco probable y es de alrededor de dos órdenes de magnitud por debajo de los semiconductores directos, debido a esto para un número igual de fotones a ser absorbidos por unidad de área, el espesor del material requerido para un semiconductor indirecto necesita ser de al menos dos órdenes de magnitud superior al de uno directo.

La segunda generación posee semiconductores directos como el GaAs como lo es también el MAPbI₃.

La diferencia en la absorción entre estos dos tipos de semiconductores se encuentra en su estructura electrónica. La parte inferior de la banda de conducción del GaAs se deriva de orbitales *s* deslocalizados mientras que en el caso de la perovskita, esta se compone de bandas degeneradas *p* provenientes del Pb. Los orbitales atómicos *p* se encuentran menos dispersos que los *s* lo que resulta en intensidades de transiciones moderadas en el caso del GaAs. En el caso de las perovskitas, la banda de valencia está constituida mayormente por orbitales *s* por parte del Pb y orbitales *p* por parte del I y la transición se realiza hacia la banda de conducción compuesta por orbitales *p* del Pb. La probabilidad de la transición Pb(*s*) hacia Pb(*p*) es mayor, lo que hace que las transiciones de la banda de valencia hacia la banda de conducción sean mayores en la perovskita que en el GaAs, lo que resulta en una absorción óptica mayor por parte de las perovskitas [53].

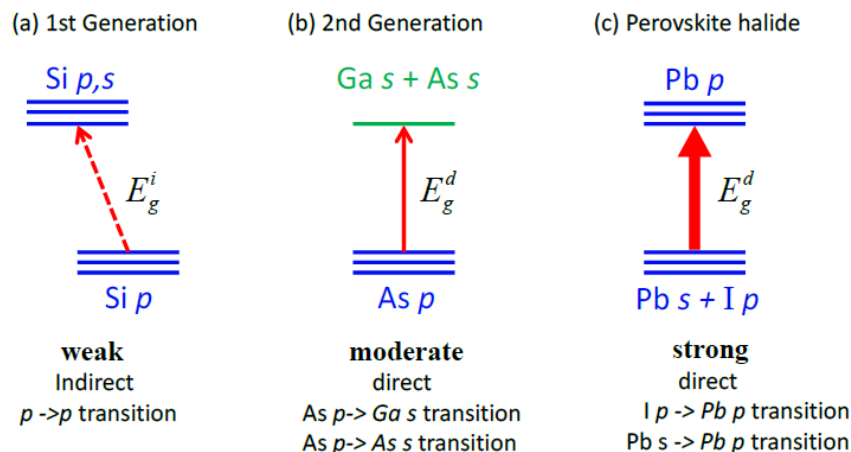


Figura 3.10. Esquemas de absorción de: (a) la primera generación (silicio), (b) segunda generación (*GaAs*), (c) perovskitas [54].

- Ancho de banda prohibida modificable

Modificar el ancho de banda prohibida de la perovskita sirve de ayuda al momento de diseñar una celda solar para maximizar la absorción de luz. Debido a esto, las perovskitas destacan puesto que en semiconductores con la estructura ABX_3 , el ancho de banda prohibida se puede alterar al modificar cualquiera de sus elementos: A, B o X.

Influencia del catión orgánico, A: aunque el ancho de banda del $MAPbI_3$ se encuentra en el rango adecuado para su uso en celdas solares (1,51 eV), se puede disminuir su valor al reemplazar el catión MA^+ por el catión formamidinio FA^+ , $(NH_2 - CH = NH_2)^+$, para formar la perovskita $FAPbI_3$ con un ancho de banda menor de 1,4 eV.

La tendencia al realizar este tipo de sustituciones es que el ancho de banda prohibido disminuye conforme incrementa el tamaño del catión A [53].

Influencia del catión metálico; B: existe un particular interés en este tipo de modificaciones ya que el plomo es un elemento tóxico y de preferencia se desea disminuir su uso. Una alternativa es el estaño (Sn) que pertenece al mismo grupo que el plomo. Se han producido perovskitas de la forma $CH_3NH_3Sn_{1-x}Pb_xI_3$ resultando un ancho de banda que varía entre 1,17 y 1,55 eV por lo que la adición de estaño puede extender la absorción de la perovskita hasta una longitud de onda de hasta 1060 nm. Un problema, sin embargo, es que este tipo de modificaciones genera un desplazamiento hacia debajo de la banda de conducción del semiconductor resultando en un voltaje de circuito abierto menor comparado al de las perovskitas basadas únicamente en plomo [53].

Influencia del anión haluro, X: los elementos del grupo VII (Cl, Br & I) son los principales candidatos al realizar este tipo de sustituciones. La sustitución de estos elementos altera drásticamente el valor del ancho de banda: 3,11; 2,22 y 1,51 eV para el Cl, Br y I respectivamente [53].

La Tabla 3.2 presenta los efectos de las distintas sustituciones.

Tabla 3.2. Anchos de banda de distintos tipos de perovskitas [53].

A Substitution		B Substitution		X Substitution	
Material	Bandgap eV	Material	Bandgap eV	Material	Bandgap eV
		MAPbI ₃	1.5	MAPbI ₃	1.5
MAPbI ₃	1.5	MASn _{0.3} Pb _{0.7} I ₃	1.31	MAPbI ₂ Br	1.8
FAPbI ₃	1.4	MASn _{0.5} Pb _{0.5} I ₃	1.28	MAPbBr ₃	2.20
CsPbI ₃	1.67	MASn _{0.9} Pb _{0.1} I ₃	1.18	MAPbCl ₃	3.11
		MASnI ₃	1.10		

Entre otras características de las perovskitas también destacan su alto voltaje de circuito abierto relacionado a las bajas tasas de recombinación no radiativa [55-57].

3.2.4 Material transportador de huecos

De manera ideal, un HTM (*hole transporting material*) debe cumplir ciertos requerimientos para desempeñar su función de manera adecuada.

- De igual manera que la ETL, el HOMO del HTM debe ser compatible con la banda de valencia de la perovskita.
- Una gran movilidad de huecos.
- Buena estabilidad térmica y fotoquímica.

Se han desarrollado y probado una gran variedad de HTMs para su aplicación en PSCs, sin embargo los más usados son los HTM orgánicos que se pueden clasificar como: moléculas pequeñas conductoras de huecos, polímeros conductores de huecos y complejos organometálicos [58].

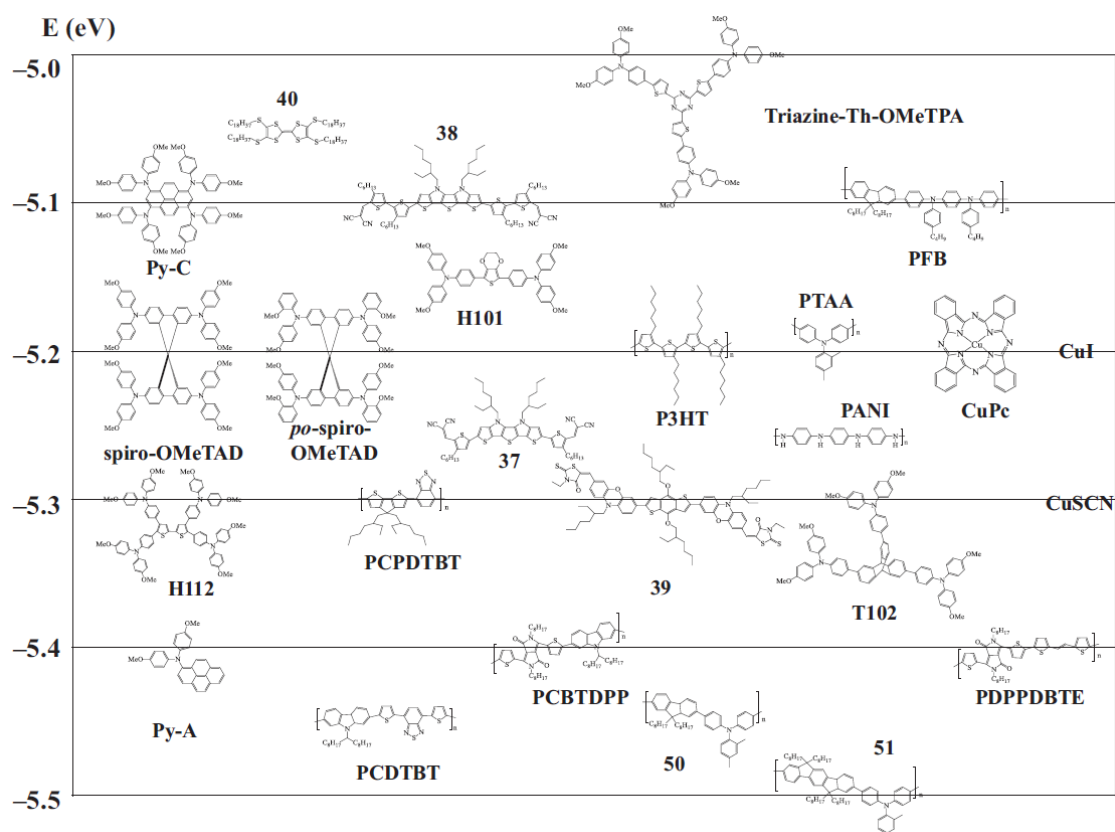


Figura 3.11. Niveles del HOMO de los HTMs más representativos utilizados en las PSCs [58].

El HTM más común en las PSC es el spiro-MeOTAD (Figura 3.12). La primera PSC de estado sólido se fabricó reemplazando el electrolito líquido por este polímero y obtuvo una eficiencia de alrededor del 10% [8]. Es más, la gran mayoría de récords de eficiencia de PSCs presentados reportan haber utilizado spiro-MeOTAD como HTM [4, 7-9, 12, 13, 59].

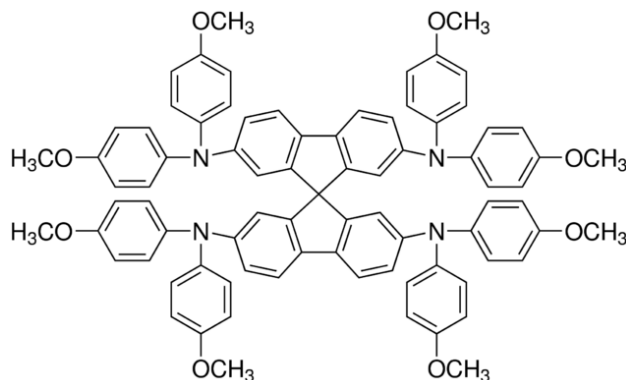


Figura 3.12. Estructura química del spiro-MeOTAD [60].

3.2.5 Contraelectrodo

Los contraelectrodos más comúnmente usados son metales como Au, Ag o Al debido a sus buenas propiedades de conducción eléctrica. Sin embargo; existen estudios que revelan que este tipo de materiales llegan a reaccionar con la perovskita acelerando la degradación de la celda [61].

En adición a estos contraelectrodos metálicos también se utilizan electrodos de carbón, éstos tienen la ventaja de ser estables y de bajo costo y sencillamente procesados por métodos sencillos, sin embargo, las celdas reportadas con este tipo de electrodos raramente exceden el 10% de eficiencia [35].

3.3 Principio de funcionamiento de las celdas de perovskita y procesos secundarios

En esta sección se explicará el ciclo de trabajo de una PSC, así como también algunos procesos secundarios presentes de manera inevitable dentro del ciclo de funcionamiento como lo son los procesos de recombinación, la presencia de la histéresis, el transporte de cargas dentro, y los defectos dentro de la misma celda.

3.3.1 Principio de funcionamiento de las celdas solares de perovskita

Las celdas solares de perovskita presentan una estructura bastante similar a las DSSCs y la configuración más común consta de cinco capas depositadas sobre un sustrato de vidrio cubierto por un óxido transparente conductor (TCO):

- Una capa semiconductor compacta que actúa como *blocking layer*.
- Una capa semiconductor mesoporosa.
- La capa de perovskita como material absorbente.
- La capa de material conductor de huecos (HTM).
- Un contraelectrodo metálico.

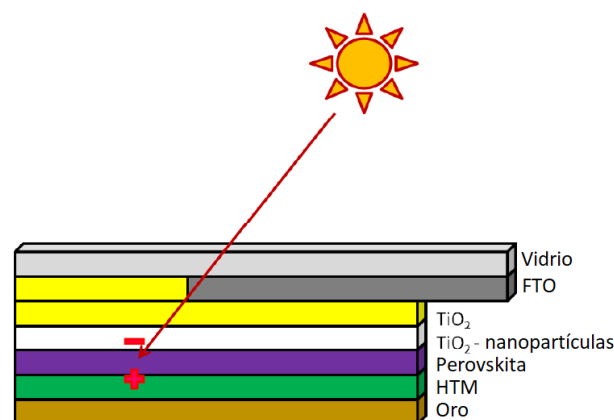


Figura 3.13. Diagrama de la estructura de una celda solar típica.

Este tipo de arquitectura, conocida como celdas mesoporosas, se representa en la Figura 3.13. La *blocking layer* es por lo general una película delgada de TiO_2 que es un material tipo n y forma una unión selectiva n-i que permite el paso de los electrones a través del sustrato de vidrio. La capa mesoporosa que también suele ser de TiO_2 cumple la función de servir como la capa transportadora de los electrones para que sean trasladados hacia la *blocking layer*, sin embargo, existen estudios que esta capa mesoporosa no es esencial ya que la perovskita también puede desempeñar esta función y que el rol principal de la capa mesoporosa es servir como un soporte para el depósito de la perovskita [9]. La capa de perovskita cumple la función de material absorbente de luz que produce el par electrón-hueco y los inyecta hacia las distintas junturas: electrones hacia la juntura n-i en el ánodo y huecos hacia la juntura p-i en el cátodo. El HTM es un material tipo p responsable de crear la juntura p-i en el contraelectrodo que permita el paso únicamente de los huecos hacia el electrodo de colección [47].

Para una extracción de portadores de carga eficiente, el alineamiento de las bandas de conducción de cada una de las capas que constituyen la celda debe ser el adecuado: el límite de la banda de conducción del ETL debe encontrarse por debajo de la banda de conducción de la perovskita, mientras que para el caso del HTM su banda de valencia se debe situar justo por encima de la banda de valencia de la perovskita como se muestra en la Figura 3.14.

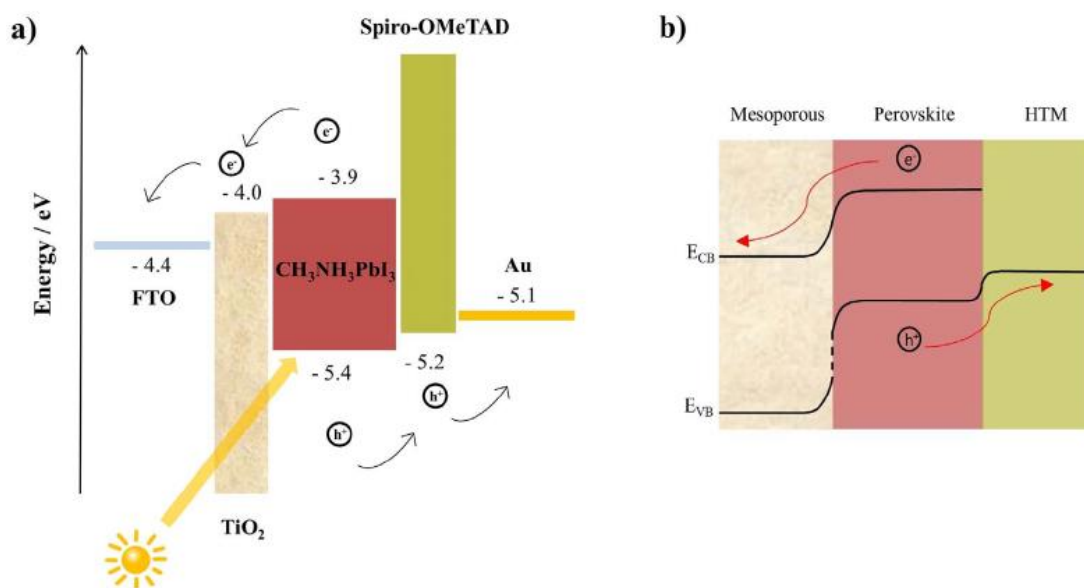


Figura 3.14. a) Diagrama de energía de una PSC. b) Curvatura de los niveles de energía producida en el proceso de separación de cargas [47].

En una configuración típica como la descrita anteriormente, la perovskita absorbe un fotón y se crea un par electrón-hueco (ecuación 3.1), los electrones fotogenerados son inyectados al semiconductor mesoporoso y los huecos son arrastrados hacia el HTM (ecuación 3.2). Los electrones luego recorren el circuito externo hasta llegar eventualmente al contraelectrodo mientras que los huecos se transportan mediante un mecanismo de saltos. En la interfaz HTM/contraelectrodo se produce la recombinación de electrones y huecos, regenerando así el sistema. Las junturas p/n creadas anteriormente son responsables de la aparición de un campo eléctrico interno que

permite la separación de las cargas. Como ambos materiales poseen niveles de Fermi distintos, las cargas permanecerán en movimiento hasta que alcancen el equilibrio, se produce entonces una región de carga espacial en las respectivas interfaces y como consecuencia de esto se observa una curvatura de las bandas (Figura 3.14b) [47, 62].



Sin embargo, existen procesos contraproducentes en el ciclo de trabajo de la PSC como: aniquilación del excitón mediante fotoluminiscencia (ecuación 3.3), recombinación no radiativa (ecuación 3.4) y recombinación de los portadores de carga en las distintas interfaces ($\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$, $\text{HTM}/\text{MAPbI}_3$ y TiO_2/HTM) representadas por las ecuaciones 3.5-3.7, estas últimas liberando calor [47].



3.3.2 Transporte de portadores de cargas y iones

En los semiconductores existe difusión de portadores de carga incluso sin la presencia de un campo eléctrico debido a la propia agitación térmica (temperatura ambiente) de los portadores, $kT \approx 25,2$ meV. La longitud de difusión, L_D , se define como la distancia promedio que una carga es capaz de desplazarse antes de que ocurra un proceso de recombinación [63].

La longitud de difusión puede calcularse a partir del coeficiente de difusión, D , y el tiempo de vida del portador de carga, τ [34].

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (3.8)$$

La denominada relación de Einstein relaciona directamente esta la difusión libre de campo eléctrico antes mencionada con la movilidad de los portadores, μ , (transporte de portadores de carga bajo la influencia de un campo eléctrico) [34].

$$\mu = Dq/kT \quad (3.9)$$

Donde μ representa la movilidad y q la carga electrónica. Esta equivalencia del transporte de portadores con y sin un campo eléctrico se debe al hecho de que, en cada caso, el transporte se encuentra limitado por la dispersión y la masa efectiva de los portadores por lo que L_D puede determinarse conociendo el tiempo de vida promedio de los portadores y la movilidad o el coeficiente de difusión [64].

El Modelo de Drude es una simplificación del transporte de cargas en metales o semiconductores. Este modelo trata a los electrones como partículas moviéndose a través de la red dispersando fuentes como fonones, defectos e impurezas. De acuerdo a este modelo, la movilidad del portador se puede determinar a partir del tiempo de dispersión, τ_s o el camino libre medio, λ_s y la masa efectiva del portador, m^* [34, 64].

$$\mu = \frac{q\tau_s}{m^*} = \frac{q\lambda_s}{\sqrt{3kTm^*}} \quad (3.10)$$

Para el caso de portadores de carga excitados, la distribución temporal de los portadores en un semiconductor puede describirse según la siguiente ecuación diferencial parcial dependiente del tiempo:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n - k_1 n - k_2 n^2 - k_3 n^3 \quad (3.11)$$

Donde, n representa la población de portadores de carga como en función de la posición y el tiempo, D es el coeficiente de difusión, ∇ es el operador Laplaciano y k_1, k_2 y k_3 son coeficientes relacionados con los distintos procesos de recombinación.

Utilizando este modelo, Xing *et al.* y Stranks *et al.* demostraron, mediante experimentos de fotoluminiscencia, la naturaleza ambipolar de la perovskita MAPbI₃ al determinar que la longitud de difusión para tanto los electrones como huecos era alrededor de los 100 nm [65, 66].

La Tabla 3.3 muestra los diversos parámetros obtenidos para el MAPbI₃ mediante distintas técnicas, así como para distintos tipos de muestra.

Tabla 3.3. Valores medidos de μ , L_D , y τ para MAPbI_3 mediante distintas técnicas. b: electrón, c:hueco [34].

compound	sample type	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	L_D (μm)	τ (ns)	technique(s)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	thin film (solution)	1.4^b	0.13^b	4.5	PLQ
		0.9^c	0.09^c		
		0.66^b	0.13^b	9.6	PLQ
		0.43^c	0.11^c		
		$8.2^{b,c}$	1.2	67	TRTS
		12.5^b	–	–	TRTS
		7.5^c			
		2^b	2.3^b	1000^a	TRMC
		1^c	1.6^c		
		$11^{b,c}$	$\sim 1^{b,c}$	~ 40	TRTS
	$3.1^{b,c}$	$1.27^{b,c}$	50	TAM	
	$35^{b,c}$	$2.5^{b,c}$	~ 70	TRTS	
	PV device	–	$\sim 1^{b,c}$	–	EBIC
		–	$\sim 1^{b,c}$	–	IS
	pellet	66^b	–	–	resistivity, Hall
	single crystal	$2.5^{b,c}$	$2-8^{b,c}$	1032	PL, SCLC
		$67^{b,c}$	9.7	570	SCLC, TA
25^b		175	90,000	SCLC, TOF, Hall, TPV, IS	
		160^c			

En 2014, Snaith *et al.*, publicó un estudio sobre el origen de la histéresis en las curvas IV de celdas solares a base de perovskita en el cual propuso tres posibles causas: a) trampas interfaciales que pueden estar llenas o vacías dependiendo de la polarización, b) polarización ferroeléctrica y c) apantallamiento del campo eléctrico interno debido a iones móviles en la película perovskita [67].

Eames *et al.*, realizó un estudio sobre la migración de los iones dentro de la estructura del MAPbI_3 donde menciona que el proceso más común de migración iónica es el de vacancias libres con una concentración intrínseca de vacancias de I^- , Pb^{2+} y CH_3NH_3^+ que exceden el 0,4% a temperatura ambiente [68, 69]. Consideraron tres tipos de mecanismo de transporte relacionados con saltos de los iones entre vacancias de posiciones vecinas. Estos tres mecanismos son:

- Migración de I^- a lo largo de los bordes del octaedro.
- Migración de Pb^{2+} a lo largo de la diagonal de la celda cúbica (dirección $\langle 110 \rangle$).
- Migración de CH_3NH_3^+ hacia una vacante disponible en una posición A en la estructura de la perovskita.

La Figura 3.15 muestra un esquema de estos tres mecanismos de transporte de iones dentro de la estructura cristalina de la perovskita.

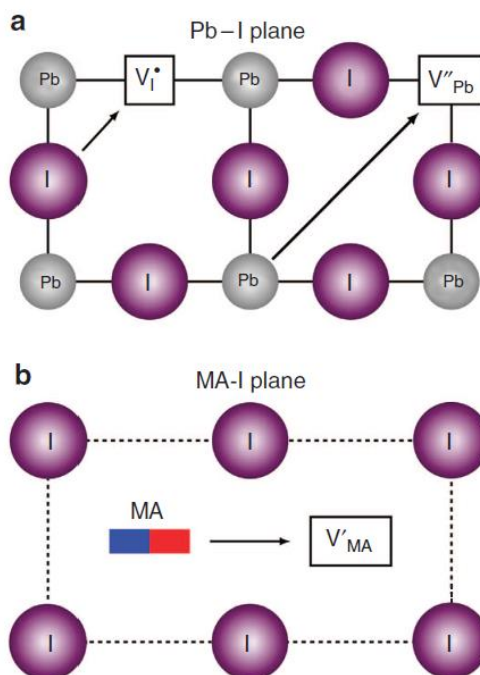


Figura 3.15. Mecanismos de transporte de iones dentro de la estructura del $MAPbI_3$.
 a) migración del I^- a lo largo del octaedro, migración de Pb^{2+} a lo largo de la diagonal 110. b) Migración de $CH_3NH_3^+$ hacia una vacancia vecina [68].

La energía de activación para migración iónica de cada una de las especies también fue reportada y se presentan en la Tabla 3.4. La menor energía de activación de 0,58eV corresponde a los iones I^- mientras que los iones MA^+ poseen una energía un poco mayor de 0,84 eV, por otro lado, la tabla muestra que la energía correspondiente al Pb^{2+} es varias veces mayor que las dos otras sugiriendo que estos iones permanecen estáticos, es decir, la subred de átomos de Pb es inmóvil [68].

Tabla 3.4. Energías de activación para la migración iónica dentro de $MAPbI_3$ [68].

Especie migratoria	Energía de activación (eV)
I^-	0,58
$CH_3NH_3^+$	2,31
Pb^{2+}	0,84

3.3.3 Recombinaciones

Se entiende como recombinación al proceso mediante el cual los portadores de carga fotogenerados regresan a su estado base, contribuyendo así a la disminución de portadores de carga y por lo tanto a un empeoramiento de la performance de la celda.

Existen tres mecanismos principales de recombinación en los semiconductores:

- Recombinación directa banda a banda o radiativa.
- Recombinación indirecta o fonón asistida.
- Recombinación Auger.

En la recombinación directa banda a banda, o radiativa, un electrón en la banda de conducción cae directamente hacia la banda de valencia emitiendo un fotón con energía igual al ancho de banda del semiconductor. El proceso se muestra en la Figura 3.16.

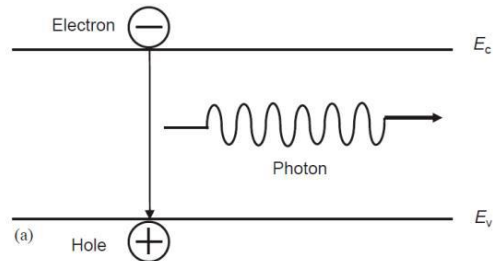


Figura 3.16. Diagrama de recombinación directa [70].

En la recombinación indirecta o fonón asistida un electrón en la banda de conducción cae a un nivel intermedio en la banda prohibida, luego un hueco asciende de la banda de conducción a dicho nivel produciéndose así la recombinación. También puede considerarse como una caída de dos pasos del electrón, primero de la banda de conducción al estado intermedio y luego hacia la banda de valencia. Estos estados intermedios son llamados centros de recombinación y aparecen debido a imperfecciones en el cristal o impurezas en la red. En este tipo de recombinaciones se producen fonones (vibraciones en la red), los cuales disipan la energía elevando la temperatura del cristal.

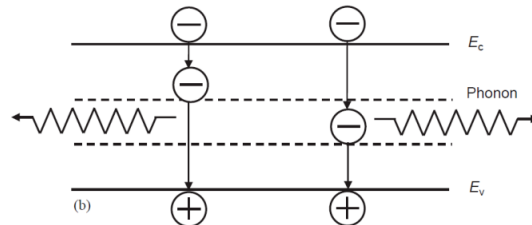


Figura 3.17. Diagrama de recombinación indirecta [70].

El último mecanismo es la recombinación Auger, en la cual no participan sólo dos portadores de carga como en los casos anteriores, sino que participan tres que pueden ser dos electrones y un hueco o un electrón y dos huecos. En este caso, tanto la energía como el momento de los dos portadores que se recombinan son transmitidos al tercer portador.

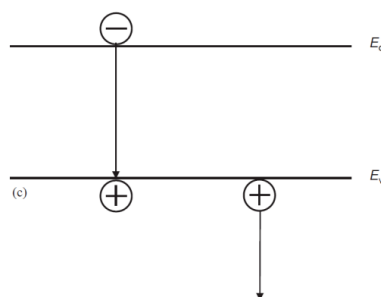


Figura 3.18. Diagrama de recombinación Auger [70].

En el caso de la perovskita MAPbI_3 , el mecanismo de recombinación principal es el de tipo indirecto o también conocido como recombinación trampa asistida [71].

Contreras et al., realizó un estudio en cual probó que los procesos de recombinación se dan preferencialmente en la zona central de la perovskita y son responsables de un impacto directo en la disminución del voltaje de circuito abierto de la celda [72].

3.3.4 El rol del antisolvente

El uso de antisolventes como técnica de cristalización reduce la solubilidad del soluto en la solución e induce una cristalización más rápida. Además, las propiedades físicas y químicas del antisolvente pueden alterar la tasa de nucleación y por lo tanto el crecimiento de los cristales por lo que la elección de un antisolvente apropiado debe efectuarse teniendo estas consideraciones presentes. Esta técnica consta en tres etapas: la disolución del soluto en el solvente seguida de la precipitación del antisolvente y finalmente un tratamiento térmico [73].

En el ámbito de las celdas de perovskita, existen varios compuestos que han sido ensayados como antisolventes, entre los más utilizados se encuentran el clorobenceno (Cb), trifluorotolueno (TFT), dietil eter, diclorometano (DCM), p-xileno y tolueno (Tol). De esta lista de compuestos, los más comunes son: el Tol, Cb y el dietil eter [74].

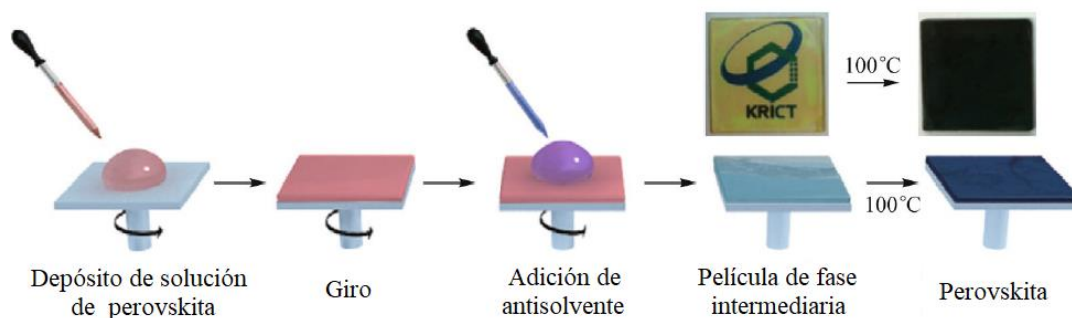


Figura 3.19. Esquema del tratamiento con antisolvente [75, 76].

El primer estudio donde se reportó este tipo de tratamiento se realizó en el KRICT en 2014, Seok *et al.* utilizaron Tol como antisolvente. La perovskita que utilizaron fue $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ disuelta en una mezcla de DMSO/GBL (gamma-butirolactona). El tratamiento con antisolvente disminuyó considerablemente residuos de DMSO y permitió la formación de una película de fase intermedia $\text{MAI} - \text{PbI}_2 - \text{DMSO}$ la cual al ser sometida a tratamiento térmico resultó en una perovskita densa, uniforme y con 100% de cubrimiento de la superficie del sustrato (Figura 3.19) [75].

En un estudio posterior, se compararon tres tipos de antisolventes apolares: Tol, Cb y DCM siendo el tolueno el más apolar, seguido del Cb y el DCM. Las películas tratadas con tolueno mostraban una perovskita homogénea, densa y de superficie lisa en concordancia con lo realizado por Seok en 2014. Por otro lado, aquellas tratadas con Cb y DCM mostraban una perovskita menos densa pero libre de *pinholes*, mientras que las sometidas a ningún antisolvente exhibían pobre recubrimiento del sustrato y eran no

uniformes. En este estudio, se logró una mejora de eficiencia de 3,15% para la celda sin tratamiento a 7,75% para la tratada con tolueno. Un crecimiento de más del 100% [76].

3.3.5 Histéresis

En 2014, Snaith *et al.*, publicó un artículo el cual evidencia la existencia de una marcada histéresis en la curva IV al momento de someter la celda a distintos tipos de direcciones de barrido: directo e inverso [67]. En su trabajo Snaith atribuye la presencia de histéresis a tres posibles causas:

- Las propiedades ferroeléctricas que poseen las perovskitas organometálicas/trihaluro.
- La migración de iones en exceso a través de defectos intersticiales en la perovskita.
- La perovskita puede poseer una alta densidad de defectos cerca o en la superficie del material. Estos defectos pueden actuar como trampas para los electrones o huecos y pueden ser ocupados al aplicarse un barrido directo, creando así contactos tipo p y tipo n en las interfaces de la perovskita.

De estas tres posibles causas, las que reciben mayor consideración son la ferroelectricidad [77] y la presencia de especies iónicas móviles [78-81].

Para cuantificar la histéresis y puesto que el efecto de la ésta se aprecia más claramente cerca de la condición de circuito abierto, se ha definido un índice de histéresis (*hys*) de la siguiente manera [82]:

$$hys = \frac{J_{RS}(0,8V_{oc}) - J_{FS}(0,8V_{oc})}{J_{RS}(0,8V_{oc})} \quad (3.12)$$

Donde $J_{RS}(0,8V_{oc})$ y $J_{FS}(0,8V_{oc})$ representan la densidad de corriente al 80% del voltaje de circuito abierto en barrido inverso (*reverse scan*, RS) y en barrido directo (*forward scan*, FS) respectivamente.

Al parecer, el principal responsable de la presencia de la histéresis vendría a ser la presencia de iones ya que bajo el efecto de un campo eléctrico, especies iónicas negativas viajarán hacia un electrodo mientras que la especies iónicas positivas lo harán hacia el electrodo opuesto lo que terminaría en un espacio electrónico de carga positiva en un electrodo y un espacio electrónico de carga negativo en el electrodo opuesto, lo que sería equivalente a un dopaje tipo p y tipo n de la perovskita en las regiones cercanas a las zonas de colección de carga. De este modo, cuando se tiene un barrido inverso esto resulta en un contacto electrónico favorable para la extracción de cargas, pero de manera opuesta, al realizarse un barrido directo este “dopaje” de la perovskita resulta contraproducente para la extracción de cargas [38].

4 Capítulo IV. Técnicas experimentales y fabricación de dispositivos

En esta sección se describirán las técnicas de caracterización utilizadas para el desarrollo del trabajo así como también las técnicas experimentales de fabricación de películas delgadas necesarias para la preparación de este tipo de celdas solares.

Para los análisis de los datos de difracción de rayos X se hace uso de un *software* llamado *Match3*, desarrollado por la empresa *Crystal Impact*, el cual permite comparar los difractogramas experimentales obtenidos con bases de datos existentes en la *web*. En el caso de este trabajo se utilizó la base de datos *Crystallography Open Database* que cuenta con más de 390000 difractogramas de distintos compuestos.

4.1 Técnicas de preparación de películas delgadas

Esta sección describe brevemente los principios de funcionamiento de las técnicas de preparación de película delgadas que se emplearon para la preparación de las celdas solares. Estas técnicas son *spin coating*, rociado pirolítico y evaporación metálica.

4.1.1 Técnica de *spin coating*

Es la técnica más comúnmente usada en la fabricación de celdas de perovskita. Se emplea para fabricar la gran mayoría de capas del dispositivo y es muy sencilla y práctica [83].

El proceso consiste en depositar un volumen de solución o sol* sobre un sustrato, que a la vez se encuentra colocado sobre una plataforma giratoria. Al hacer girar la plataforma a altas velocidades (3000, 4000, 5000 rpm), la fuerza centrífuga se encarga de expandir de manera homogénea la solución a lo largo de toda la superficie del sustrato obteniendo como resultado un recubrimiento delgado. Las propiedades físicas y ópticas de la película van a depender de las propiedades de la solución (viscosidad, tensión superficial y densidad), de la velocidad de giro de la plataforma y del tiempo de giro de la misma. El equipo utilizado en Upsala, Suecia fue el Laurel WS 650 mientras que con el que se trabajó en Perú fue el *Personal Spin Coater* de la marca Ossila.

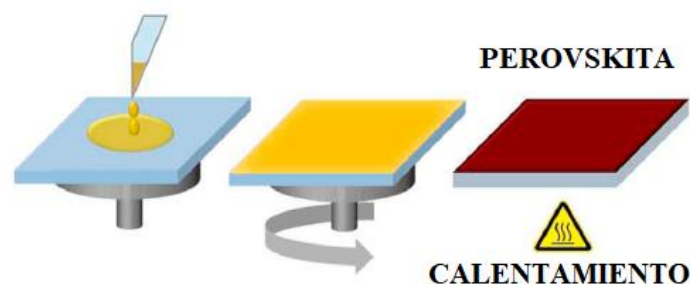


Figura 4.1. Diagrama de técnica de spin coating [35].

4.1.2 Técnica de rociado pirolítico

Esta es otra técnica bastante usada para depositar películas delgadas. Consiste en rociar una solución sobre un sustrato caliente. Los reactivos empleados en este tipo de procesos

una solución sobre un sustrato caliente. Los reactivos empleados en este tipo de procesos

se eligen de modo que cualquier reactivo que no forme parte del compuesto final deseado se volatilice debido a la alta temperatura del sustrato. Es un método bastante utilizado para depositar películas delgadas de óxidos y debido a la facilidad para automatizar el proceso (control de temperatura, rocío, presión y distancia de rociado) tiene muchas aplicaciones a nivel industrial [84]. El equipo que se utilizó fue el de la Universidad de Uppsala y fue montado de manera local.

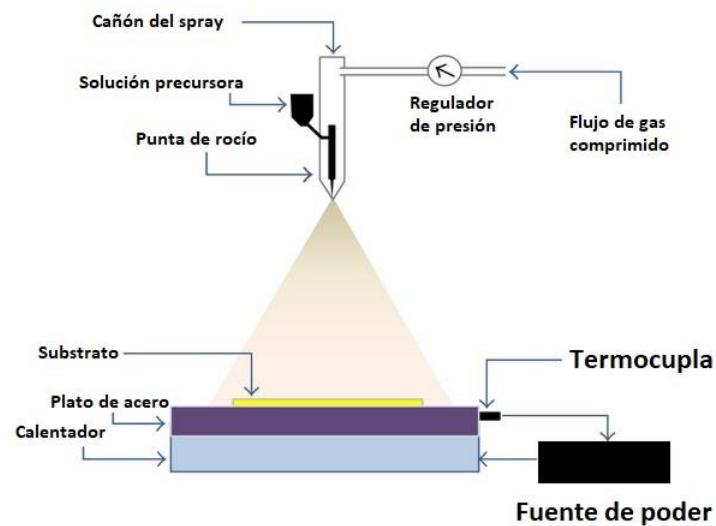


Figura 4.2. Diagrama de la técnica rociado pirolítico [85].

4.1.3 Evaporación metálica

Esta técnica es empleada para la fabricación del contraelectrodo, que comúnmente suele ser de oro o plata. El proceso se lleva a cabo dentro de un evaporador metálico, el cual tiene una cámara donde se colocan los sustratos y el metal a ser evaporado. Primero que nada, se aplica vacío entre 6 a 7 mPa, este vacío es esencial puesto que, gracias a él las partículas de gas del metal son capaces de viajar directamente hacia el sustrato sin ningún tipo de barrera, obstáculo o impedimento [86].

El objetivo es calentar el metal dentro de una cámara de vacío hasta llevarlo a una temperatura la cual produzca presión de vapor. Dentro del vacío, incluso una pequeña presión de vapor es suficiente para elevar una nube de vapor dentro de la cámara. El material evaporado es ahora un flujo de vapor que viaja a lo largo de la cámara de vacío hasta llegar al sustrato, formando así una película delgada [86].

* sol: es una solución coloidal en la cual el medio disperso se encuentra en estado sólido y el medio dispersante es un líquido.

Existen dos métodos para producir el calentamiento del material. El primero y más común es conocido como evaporación de filamento, el cual es simplemente un elemento eléctrico resistivo por el cual circula una elevada corriente, produciendo así el aumento de la temperatura [86].

El segundo método es conocido como rayo de electrones y requiere voltajes bastante elevados (usualmente 10 kV). En este método, la fuente es un cañón de electrones, en el cual un filamento pequeño pero muy caliente expulsa electrones los cuales posteriormente son acelerados por la elevada diferencia de potencial. El haz es luego magnéticamente dirigido hacia el sustrato, con tal voltaje incluso un haz de electrones con una corriente pequeña de 0,1 A posee una potencia de 1 kW, la cual es directamente responsable de calentar el material a ser evaporado [86]. El equipo utilizado fue el modelo EM MED020 de la marca Leica, propiedad de *Ångström Laboratory*.

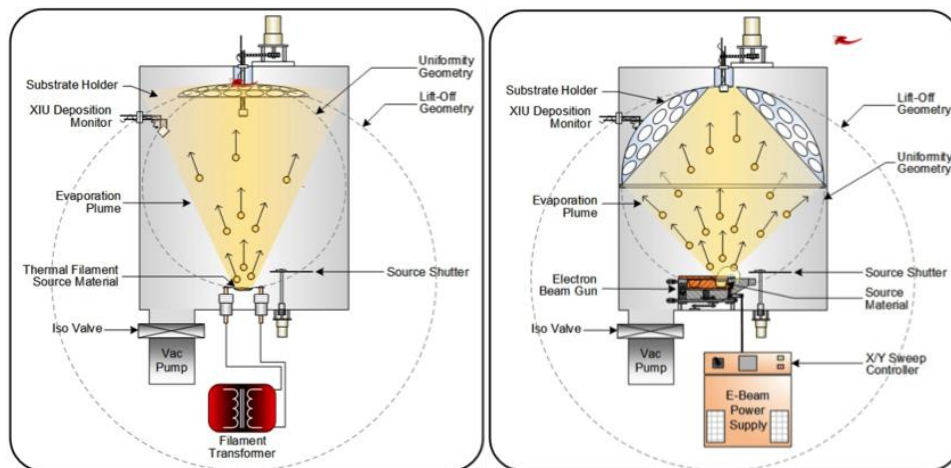


Figura 4.3. Esquemas de funcionamiento de un evaporador metálico. a) Evaporación térmica. b) Evaporación por rayo de electrones [86].

4.2 Fabricación de la celda solar

La arquitectura de las celdas con las que se trabajó es de tipo mesoporosa, es decir, posee una capa de semiconductor mesoporoso (dióxido de titanio). El esquema de las celdas con este tipo de arquitectura se muestra a continuación.

4.2.1 Preparación del sustrato

Primero se cortó un sustrato de FTO rectangular de dimensiones 2,4 cm x 12,0 cm. Este sustrato se pre-corta en 10 sustratos más pequeños (futuras celdas) de dimensiones 1,2 cm x 2,4 cm. Luego se cubrió el sustrato con cinta adhesiva 3M *magic tape*, dejando descubierta solo una franja central de aproximadamente 6 mm de espesor, como se muestra en la Figura 4.4.

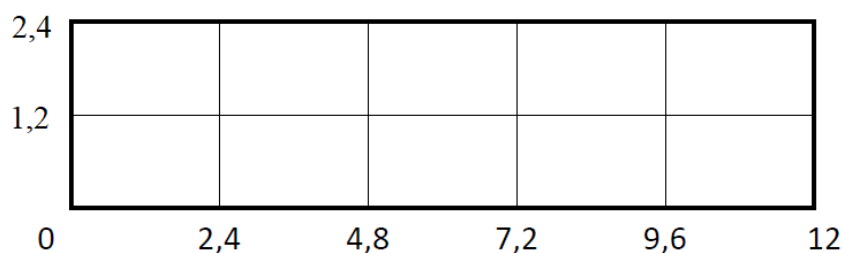


Figura 4.4. Representación de un sustrato de vidrio FTO.

Se colocó polvo de Zn a lo largo de la franja y se procedió a atacarla con HCl 2M por alrededor de 30 segundos (con el objetivo de remover la capa conductora). Una vez se detenía el burbujeo se procedía a remover el excedente de zinc y la cinta adhesiva para luego dar comienzo al proceso de limpieza del sustrato que se llevaba a cabo de la siguiente manera dentro de un sonicador:

- Baño de los sustratos en agua destilada con detergente durante 45 minutos.
- Baño de los sustratos en agua destilada pura durante 15 minutos.
- Baño de los sustratos en agua destilada con acetona durante 15 minutos.
- Baño de los sustratos en agua destilada con etanol durante 15 minutos.

Una vez que los sustratos terminaban el proceso de limpieza ya se encontraban listos para el depósito de las distintas capas.

4.2.2 Capa compacta

Esta capa se depositó mediante la técnica de rociado pirolítico. Primero, se colocaron 6 sustratos en el plato caliente asegurándose de cubrir, con ayuda de trozos de metal u otros vidrios (Figura 4.5), cerca de 3 mm de los extremos de cada sustrato. El siguiente paso fue elevar la temperatura del plato a 500°C y dejar los sustratos por media hora hasta que alcancen la misma temperatura.

La solución a depositar era tetraisopropóxitanio(IV) (2M + 0,2M acetyl acetona disuelto en isopropanol). El método consistía en rociar la solución de manera homogénea a lo largo del sustrato para formar una capa. Este proceso se debía hacer para cada uno de los 6 sustratos en el plato. Una vez terminado el primer barrido se esperó unos 20 segundos y se repitió el proceso un total de 6 veces. Finalmente, se dejó enfriar los sustratos hasta temperatura ambiente.

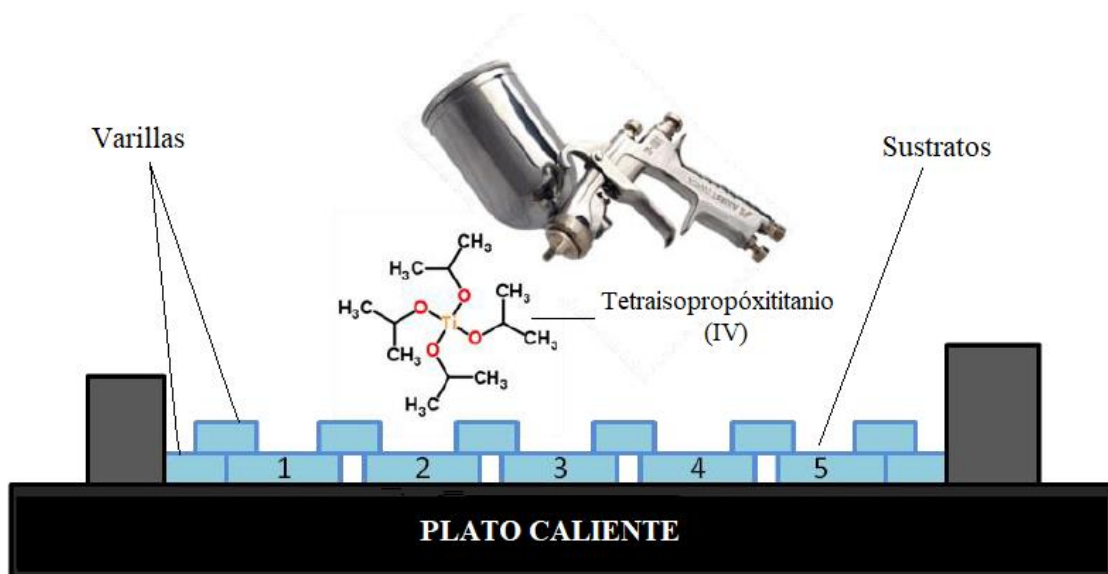


Figura 4.5. Sustratos de vidrio listo para ser expuesto a la técnica de rociado pirolítico.

Una vez que los sustratos se enfriaron, se procedió a cortarlos para obtener los 10 sustratos más pequeños que se aprecian en la Figura 4.6. En ese punto, cada uno de esos diez sustratos poseía tres franjas distintas: FTO, FTO + TiO_2 , vidrio + TiO_2 como se aprecia a continuación.

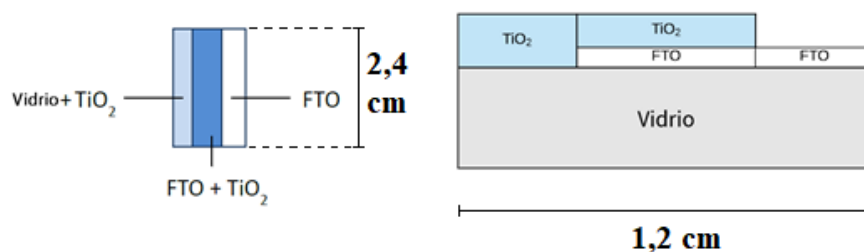


Figura 4.6. Estructura de un sustrato de celda solar luego de ser sometido a la técnica de rociado pirolítico, vistas frontal y transversal.

4.2.3 Capa mesoporosa de TiO_2

La capa mesoporosa se depositó a través de la técnica de *spin coating* [83]. El sol que se utilizó fue pasta mesoporosa comercial de 40 nm de TiO_2 disuelta en etanol en una concentración de 150 mg por mL de etanol. El sol se dejó agitando toda una noche antes de usarla.

Antes de realizar el depósito, se cubrió la franja de FTO expuesta del sustrato, de modo que solo se depositara capa mesoporosa sobre la porción de sustrato cubierto con la capa compacta. Los parámetros utilizados para depositar esta capa fueron:

- 75 μL de solución de TiO_2 mesoporoso por sustrato.
- Velocidad de giro: 4000 rpm.
- Tiempo: 30 segundos.

Terminados los 30 segundos, se retira la cinta adhesiva del sustrato y seguidamente se coloca en un plato caliente a 125°C entre 15 a 20 minutos con el fin de evaporar el etanol remanente.

Finalmente, los sustratos son sometidos al tratamiento térmico que se muestra en la Figura 4.7 para obtener la fase correcta de TiO_2 (anatasa). Terminado este proceso, se los dejó enfriar hasta que llegasen a temperatura ambiente lo cual tomó aproximadamente unas 10 horas. El equipo fue el *spin coater* Laurell modelo WS-650-23 perteneciente a *Ångström Laboratory*.

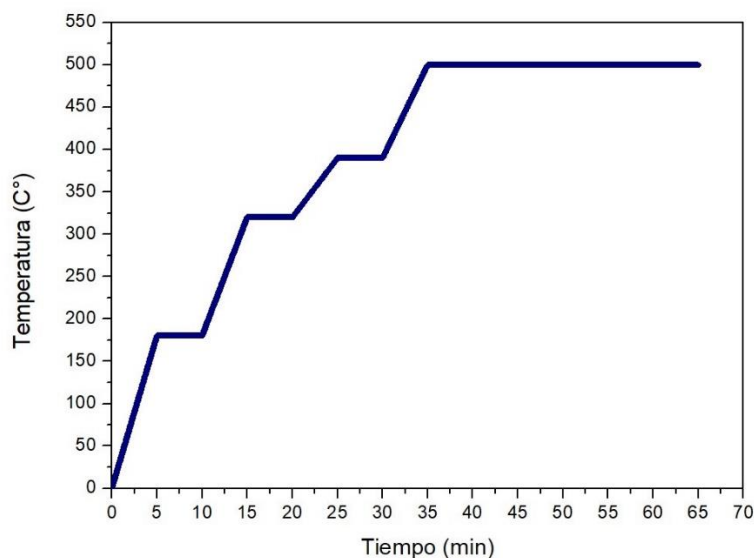


Figura 4.7. Tratamiento térmico para la formación de la capa mesoporosa de óxido de titanio.

4.2.4 Depósito de la perovskita

Para la perovskita, debido a que es un compuesto altamente susceptible a factores ambientales como la humedad y además involucra trabajar con elementos tóxicos como el plomo, se trabajó dentro de una *dry box* la cual proporcionaba una atmósfera controlada.

Para la síntesis de la solución de perovskita se trabajó con dos precursores: el yoduro de plomo (PbI_2) y el yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). Por lo general se tenía una solución de yoduro de plomo como *stock* de modo que sólo se retiraba la cantidad con la que se deseaba trabajar.

El solvente era una mezcla de dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF) en la proporción 1:4 respectivamente. Para el yoduro de plomo se trabajó con una concentración de 1,2M y dependiendo de la relación de las concentraciones de PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ que se deseaba obtener en la solución final se agregaba el yoduro de

metilamonio al yoduro de plomo. En nuestro caso se trabajó con una solución de perovskita con concentración equimolar (1,2 M) entre el yoduro de plomo y de metilamonio.

El método por el cual se deposita la película de perovskita es también *spin coating* y sus parámetros son los siguientes:

- 75 μ L de solución por sustrato.
- Velocidad de giro: 6000 rpm.
- Tiempo: 30 segundos.

A los 15 segundos de haber iniciado el proceso se añadió 150 μ L de Cb, el cual cumple la función de anti solvente, es decir, ayuda a la eliminación del solvente (DMF/DMSO) dejando así una película solo de perovskita. Finalizado este proceso, el sustrato es llevado a un plato caliente donde se deja a 90°C durante 45 minutos. Este último paso es de gran importancia ya que es a estas condiciones cuando se activa el proceso de crecimiento de los cristales de perovskita y se aprecia la formación de la película a lo largo de todo el sustrato, se observa como la película se torna de color negro, característico de la perovskita.

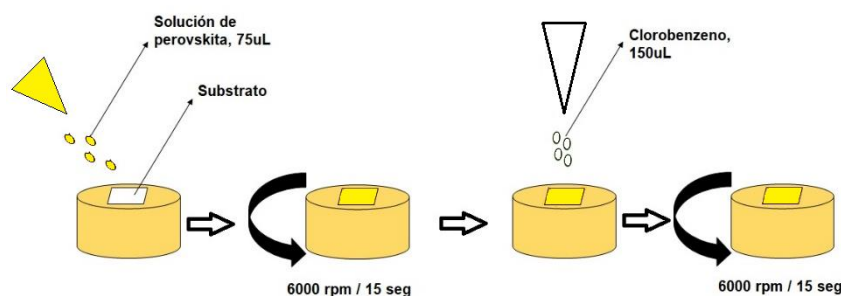


Figura 4.8. Esquema de preparación de la película de perovskita mediante el método de spin coating.

4.2.5 Depósito del material conductor de huecos

Para esta capa ya no hay necesidad de seguir trabajando dentro de una *dry box*. La película de HTM se deposita nuevamente mediante *spin coating* con las siguientes condiciones:

- 40 a 50 μ L de solución por sustrato.
- Velocidad de giro: 4000 rpm.
- Tiempo: 30 segundos.

El HTM utilizado fue un polímero conocido como: spiro MeOTAD (presentado en la sección...). Se preparó una solución con 72,3 mg del polímero en 1 mL de clorobenceno que contenía 28,8 μ L de TBP y 17,5 μ L de una solución de Li-TFSI (520 mg de Li-TFSI en 1 mL de acetonitrilo).

Una vez terminado el proceso de *spin coating*, la franja correspondiente al lado del FTO se limpia con acetonitrilo hasta que quede solo FTO como preparación para el depósito del contraelectrodo.

4.2.6 Depósito del contraelectrodo

Este proceso se realiza utilizando un evaporador metálico.

La cantidad de celdas con las que trabajaba el evaporador era de 10 y para eso se necesitaba entre 120 a 140 miligramos de oro.

Antes de iniciar el proceso, se debe verificar que la presión sea menor o igual a $6,2 \times 10^{-3}$ Pa.

Con el fin de obtener un contraelectrodo más homogéneo, se sigue la siguiente secuencia de velocidades:

- Los primeros 10 nm a 0,02 nm/s
- De 10 a 20 nm a 0,05 nm/s
- De 20 a 80 nm a 0,1 nm/s

Una vez terminado el proceso, se espera unos minutos y se retiran las celdas.

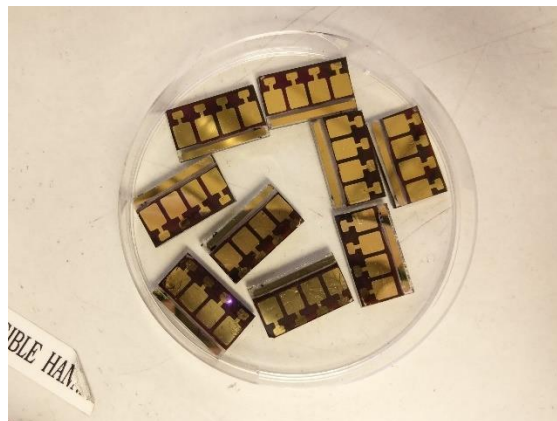


Figura 4.9. Celdas solares terminadas, listas para ser evaluadas.

4.3 Técnicas de caracterización

En la presente sección se darán a conocer los principios de funcionamiento básicos y la física detrás de las distintas técnicas de caracterización experimentales que han sido utilizadas en el presente trabajo, estas son:

- Difracción de rayos X
- Espectroscopia UV/Vis
- Microscopía electrónica de barrido y EDS.

4.3.1 Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Roentgen [87]. En ese entonces se desconocía la naturaleza de este tipo de radiación, sin embargo, ya encontraban aplicaciones de distintos tipos como la radiografía, en la que se utilizaban rayos X sin tener un conocimiento completo de los mismos. No fue hasta 1912 cuando se estableció la verdadera naturaleza de este tipo de radiación mediante el descubrimiento del fenómeno de la difracción de rayos X por cristales, el cual probaba la naturaleza ondulatoria de los rayos X. Al día de hoy se sabe que los rayos X con aplicaciones de difracción abarcan la sección del espectro electromagnético con una longitud de onda comprendida entre $0,5 \text{ \AA}$ y $2,5 \text{ \AA}$ (Figura 4.10) [87].

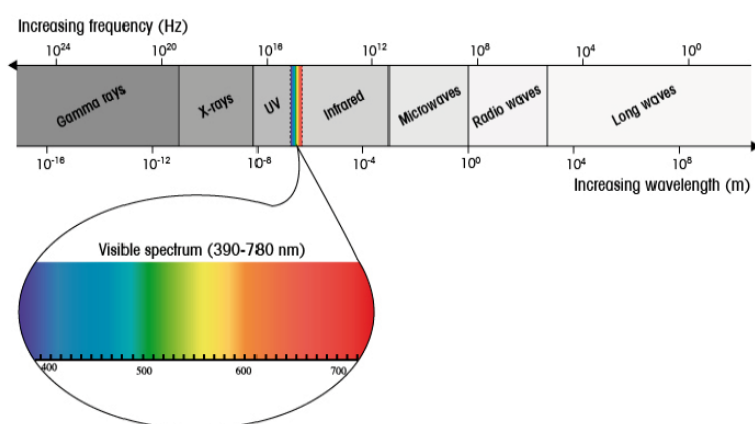


Figura 4.10. Espectro electromagnético [88].

La descripción más simple de la descripción de la difracción de radiación por un cristal viene dada por la Ley de Bragg, la cual se obtiene al considerar un plano cristalino como la entidad dispersiva [87].

$$n_d \lambda = 2d \text{Sen} \theta \quad (4.1)$$

Donde n es un entero que representa el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar del plano reflectante y θ es el ángulo de incidencia y de difracción de la radiación con respecto al plano incidente.

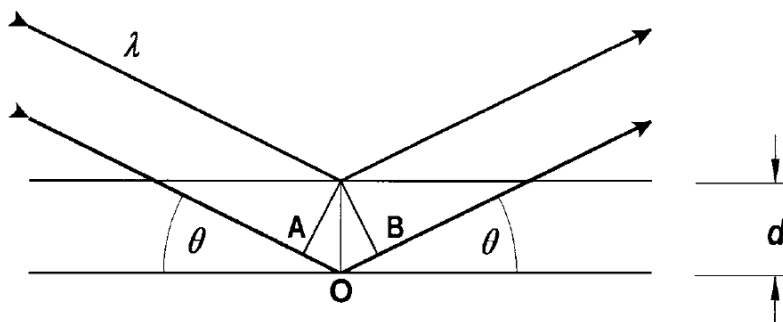


Figura 4.11. Esquema de difracción de una onda plana sobre un plano cristalino [89].

Una técnica de DRX bastante común es la difracción de polvo que consiste de muchas partículas orientadas aleatoriamente y que son expuestas a los rayos X. Cada grano del polvo es un cristal y al tener una gran cantidad de cristales orientados aleatoriamente se asegura que algunos cristales se encuentren adecuadamente orientados de modo que todos los planos cristalográficos estén disponibles para la difracción.

El instrumento utilizado para realizar esta técnica es conocido como difractómetro y su función es determinar el ángulo para los cuáles ocurre la difracción. El esquema de un difractómetro se puede apreciar en la Figura 4.12, la muestra S (polvo contenido en un soporte plano) es capaz de girar alrededor del eje O (perpendicular a la hoja). Los rayos X monocromáticos son generados por T y las intensidades de los rayos difractados son detectadas mediante el contador C que se encuentra en un carril móvil capaz de girar también alrededor del eje O y cuya posición angular se representa mediante 2θ (Figura 4.12) [90].

Con fin de producir un haz monocromático se incorpora un arreglo de colimadores y filtros a la salida de la fuente de rayos X. A medida que el contador se mueve a velocidad angular constante, se grafica de manera automática la intensidad de los rayos difractados en función del ángulo 2θ . A continuación, se presenta un ejemplo de un difractograma de polvo de plomo [90]. Los picos (indexados con sus correspondientes planos de difracción) de mayor intensidad aparecen cuando se satisfacen las condiciones de la Ley de Bragg por parte de algún arreglo de planos cristalográficos.

Dentro de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X se pueden mencionar:

- Determinación de estructura cristalina.
- Determinación del tamaño y geometría de la celda unitaria.
- Posicionamiento de los átomos dentro de la celda unitaria.
- Determinación del tamaño del cristalito.
- Identificación del material a partir de su difractograma.

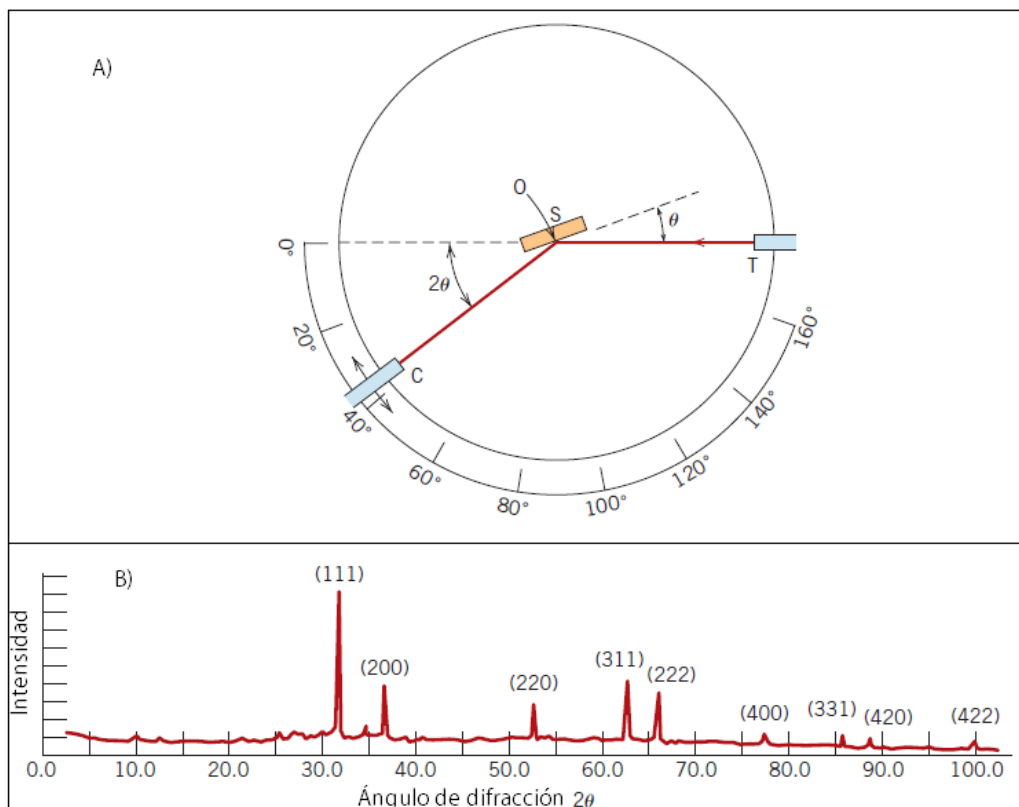


Figura 4.12. A) Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X.
 B) Difractograma de polvo de plomo donde se indican los planos de difracción asignados a cada pico [90].

4.3.2 Espectroscopia UV-visible

Este tipo de espectroscopia trabaja en la región ultravioleta A y la región visible del espectro (390 a 780 nm). Esta técnica se basa en la absorción de este tipo de radiación por parte de la muestra, parte de la radiación es absorbida, otra reflejada y lo restante (radiación transmitida) es registrado en función de la longitud de onda. De esta manera, como cada sustancia absorbe la luz de manera única, existe una correspondencia entre muestra y espectro UV/Vis que es característica de cada material.

El principio de funcionamiento consta de una comparación entre dos espectros, uno denominado blanco cuyo propósito es proporcionar un espectro de referencia y el espectro propio de la muestra, a continuación se describe el procedimiento.

Obtención del espectro de fondo:

- Se coloca el sustrato limpio (sin muestra) en el espectrómetro.
- Se hace incidir luz procedente de la fuente.
- Se registra el espectro de intensidad de la radiación transmitida en función de la longitud de onda y así se obtiene el espectro de fondo.

Obtención del espectro de la muestra:

- Se coloca la muestra (película + sustrato previamente medido).
- Se hace incidir luz proveniente de la fuente.
- La película absorbe parte de la luz incidente y otra fracción es transmitida.
- La radiación transmitida es luego registrada por el detector.
- Finalmente, el cambio de intensidad de la luz para distintos valores de longitud de onda se calcula dividiendo la intensidad de la radiación transmitida por la muestra por la intensidad de la radiación transmitida por el solvente.

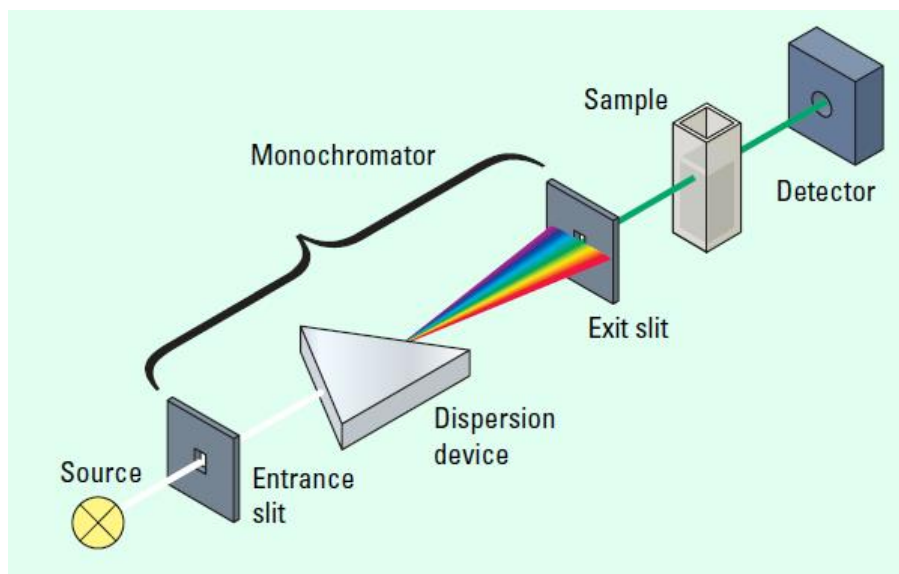


Figura 4.13. Esquema de un espectrómetro UV/visible [88].

La ley de la transmitancia enuncia que si $I_{\text{luz}0}$ es la intensidad de la luz incidente sobre la muestra e I_{luz} es la intensidad de la luz luego de atravesar la muestra, entonces la transmitancia T_r es una cantidad porcentual y se define como [88]:

$$T_r = \frac{I_{\text{luz}}}{I_{\text{luz}0}} \quad (4.2)$$

La transmitancia es lo que usualmente se reporta en los gráficos de espectroscopía UV/Vis, sin embargo, otro parámetro comúnmente reportado con este tipo de técnica es la absorbancia (A) que se define a partir de la transmitancia de la siguiente manera (Ley de Beer-Lambert) [88]:

$$A = -\log T_r \quad (4.3)$$

En el caso fotovoltaico se suele realizar mediciones de absorción para verificar que el material con el que se esté trabajando efectivamente absorbe la luz en el rango de interés, es decir, el espectro visible que abarca de 400 a 800 nm. En este trabajo, las pruebas de UV/Vis se realizaron en un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV-1800.

4.3.3 Microscopía electrónica de barrido y EDS

Este tipo de microscopía electrónica es usada para obtener altas magnificaciones (existen equipos que van desde 300000X a 1000000X de magnificación). Las imágenes obtenidas se generan a partir de las interacciones entre el haz de luz incidente y la muestra. Cuando un electrón se dispersa al incidir sobre una muestra, lo puede hacer de dos maneras: elástica o inelásticamente [91]. La dispersión elástica se caracteriza por una pérdida despreciable de energía durante la colisión y por un ángulo de dispersión bastante elevado. A los electrones incidentes que son dispersados inelásticamente con un ángulo de dispersión mayor a 90° se los conoce como electrones retro-dispersados y son importantes para la formación de la imagen.

Por otro lado, se tienen las colisiones inelásticas que se dan entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra y se caracterizan por una elevada tasa de transferencia de energía al momento de la colisión. Como resultado de este tipo de colisiones se generan los denominados electrones secundarios que constituyen la fuente principal para la formación de la imagen.

Además de estos dos tipos de señales, también se producen otros tipos de señales como por ejemplo: la emisión de rayos X característicos por parte de la muestra, electrones Auger y el fenómeno de la catodoluminiscencia [91].

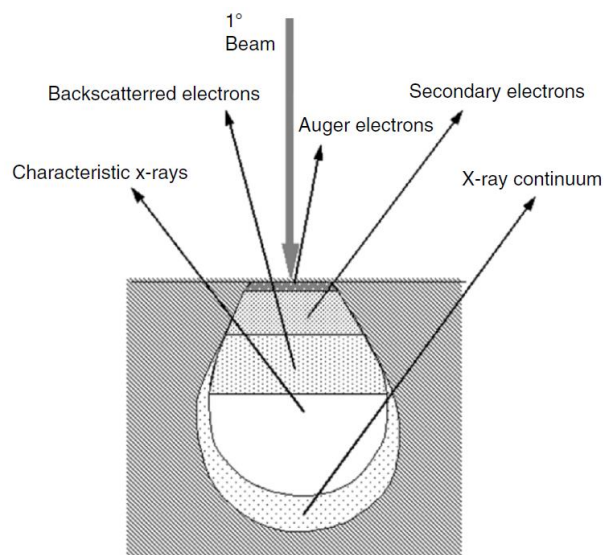


Figura 4.14. Emisión de los diversos tipos de electrones generados (y regiones donde pueden ser detectados) por la interacción: rayo de electrones incidentes-muestra [91].

De todas las señales producidas por la interacción del haz de electrones incidente y la muestra, la más utilizada son los electrones secundarios. Esta señal se produce debido

al impacto del rayo incidente con la superficie de la muestra y causa la ionización de algunos átomos. Como resultado se emiten electrones débilmente ligados a los átomos los cuales se denominan como electrones secundarios. Poseen una energía en promedio baja, entre 3 a 5 eV y sólo pueden escapar unos pocos nanómetros fuera de la superficie de la muestra por lo que proporcionan información topográfica de alta precisión, contribuyendo así a la creación de la imagen [91].

La espectroscopía de energía dispersiva o EDS por sus siglas en inglés (*energy dispersive spectroscopy*) es una técnica que permite determinar la presencia y la abundancia relativa de los elementos que constituyen la superficie de la muestra a analizar. Se analizan los fotones provenientes de los rayos X producidos por la superficie muestra debido a su interacción con los electrones incidentes. La energía con la que cada fotón es emitido depende de qué átomo fue emitido, permitiendo así la identificación de los elementos. Además de identificar los elementos presentes en la muestra, la EDS también permite conocer la composición de la muestra de manera semicuantitativa con porcentajes de errores relativamente bajos dependiendo de la preparación de la muestra [92].

El equipo utilizado fue el SEM HITACHI modelo SU 8230 perteneciente a la Facultad de Ciencias de la UNI.

4.3.4 Medición de eficiencia de la celda solar

Este tipo de mediciones son las más importantes al momento de caracterizar una celda solar ya que nos brinda información de los principales parámetros fotovoltaicos (voltaje de circuito abierto, corriente de corto circuito, factor de forma, eficiencia y punto de máxima potencia). La manera de realizar esta prueba es a través de un simulador solar que ofrece una irradiancia similar a la que se recibe por parte del sol y que además proporciona las condiciones estándar para su evaluación (AM 1,5), es decir, una irradiancia de 1000 W/m^2 a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y una masa de aire de 1,5.

El simulador solar consta de una fuente de luz de Xenón y una serie de arreglos ópticos con el fin de concentrar y filtrar la luz para que se adapte al espectro solar real (ver esquema en la Figura 4.15).

Estas medidas se realizaron en un simulador solar Newport clase ABB modelo 94021 A de 150 W y la adquisición de los datos se llevó a cabo mediante un medidor de fuentes digitales Keithley modelo 2401, ambos equipos pertenecientes al Laboratorio Ångström de la Universidad de Uppsala (Suecia).

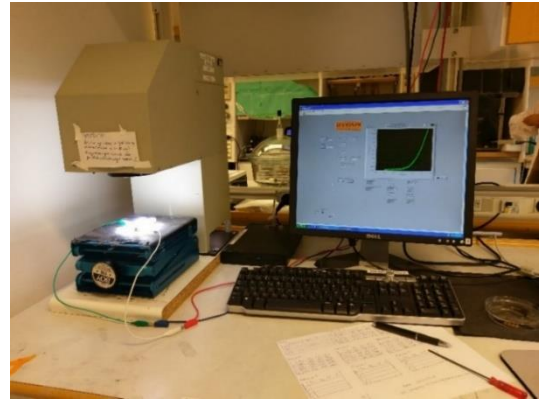
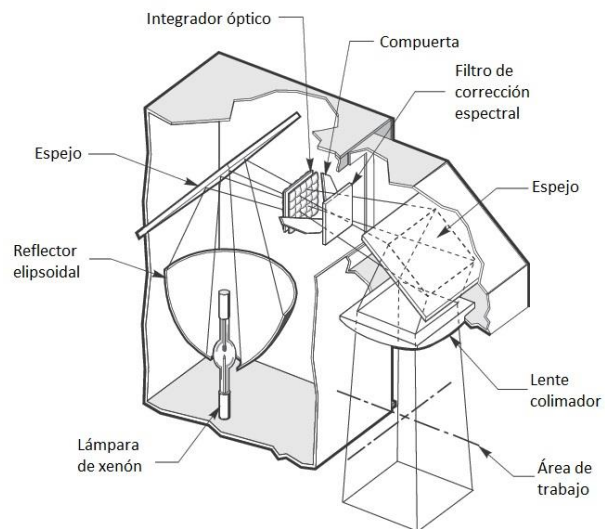


Figura 4.15. Esquema de un simulador solar “Modelo 94021 A Clase ABB” [93].

5 Capítulo V. Resultados experimentales y discusiones

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y las discusiones de los mismos. Se abordará primero lo relacionado al estudio estructural de la perovskita y luego de las celdas solares.

5.1 Resultados de caracterización de cristales de perovskita

En esta sección se hizo uso de la técnica de DRX con el objetivo de comparar e identificar los picos característicos de la perovskita y así poder verificar la fase cristalina con la cual se está trabajando. Para esto se sintetizó perovskita en polvo a partir de una solución preparada de la misma manera a las soluciones descritas en la sección 4.2.4 con la única diferencia que, en este caso, el solvente fue DMF puro y no una mezcla DMF/DMSO.

Se colocó 150 μl de solución en un portaobjeto y se esparció de manera manual y homogénea a lo largo de toda la superficie del sustrato. Cabe mencionar que todo este proceso se llevó a cabo bajo condiciones atmosféricas locales sin la presencia de algún tipo de atmósfera controlada. Acto seguido se sometió la muestra durante 40 minutos a una temperatura de cristalización variable entre 80 y 120 $^{\circ}\text{C}$ con el fin de observar el efecto de la temperatura en la estructura de la perovskita. Los difractogramas se observan en la Figura 5.1.

Para una temperatura de cristalización de 80 $^{\circ}\text{C}$ se observa la presencia de material amorfo evidenciado por un pequeño pico muy ancho ubicado para los ángulos de difracción entre 10 $^{\circ}$ a 23 $^{\circ}$. Se comprueba, también, la presencia de la fase tetragonal de la perovskita, así como la señal de un conjunto de picos ubicados en las posiciones $2\theta = 6,6^{\circ}; 8,1^{\circ}; 9,6^{\circ}; 22,7^{\circ}; 24,2^{\circ}; 26,4^{\circ}; 27,9^{\circ}; 28,8^{\circ}; 30,2^{\circ}$ y $32,9^{\circ}$, sobre los cuales se discutirá más adelante. La siguiente temperatura de cristalización, 90 $^{\circ}\text{C}$, presenta un difractograma cuya principal característica respecto al de 80 $^{\circ}\text{C}$, es la desaparición del material amorfo lo cual evidencia el efecto crítico que posee la temperatura al momento de la cristalización de la perovskita; sin embargo, aún existen una gran cantidad de picos adicionales y si bien, ligeramente menos intensos, aún se observa una presencia bien definida de los tres picos ubicados a menos de 10 $^{\circ}$ para el ángulo de difracción. Para la siguiente temperatura de cristalización, 100 $^{\circ}\text{C}$, se observa ya una disminución muy notoria en la intensidad de los picos que no corresponden a la perovskita, se aprecia como casi desaparecen los picos a menos de $2\theta = 10^{\circ}$, así como una notable disminución de intensidad de otros picos adicionales como por ejemplo los ubicados en $2\theta \approx 22,5^{\circ}$ y 26° . En el difractograma correspondiente a 110 $^{\circ}\text{C}$, esta disminución en la intensidad de los picos se hace mucho más perceptible al punto en que los picos ubicados a menos de $2\theta = 10^{\circ}$ desaparecen completamente; sin embargo; a lo largo de este constante aumento de la temperatura de cristalización también se ha observado un aumento en la intensidad del pico de PbI_2 ubicado a $2\theta = 12,7^{\circ}$. Se cree que el aumento en la intensidad de este pico está relacionado a la disminución de los anteriormente mencionados picos adicionales puesto que se tiene conocimiento que éstos están ligados a la presencia de fases intermediarias en las que participa el solvente y los precursores PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$, entonces al aumentar la temperatura, una mayor cantidad de solvente es evaporado y por lo tanto aumenta la cantidad de PbI_2 en exceso

presente en la muestra lo que lleva a una mayor intensidad del pico ubicado a $2\theta = 12,7^\circ$. Por último, la perovskita preparada a 120°C exhibe un difractograma muy similar sino idéntico al correspondiente a 110°C por lo que no se vio la necesidad de seguir aumentando la temperatura.

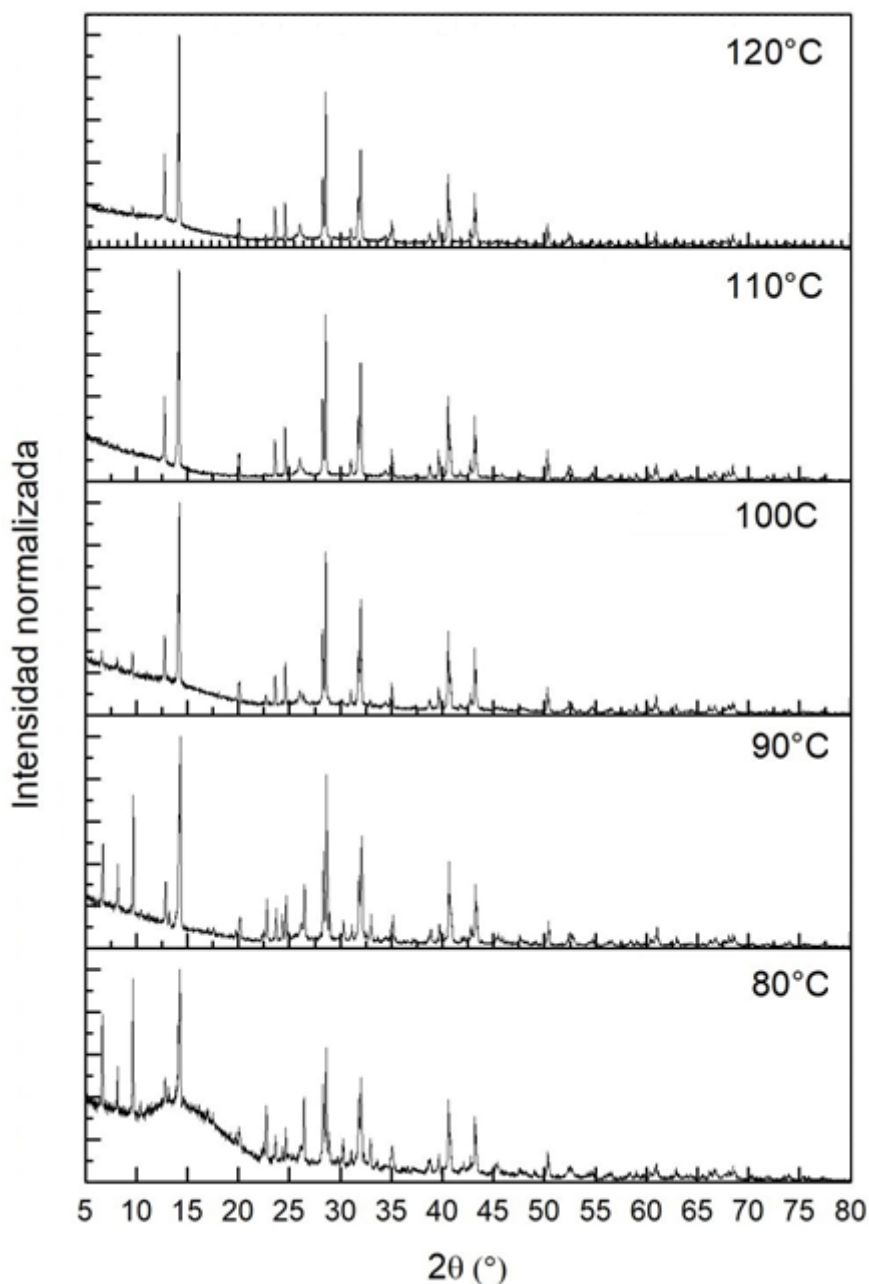


Figura 5.1. Difractogramas obtenidos del polvo de perovskita para distintas temperaturas de cristalización indicadas en la gráfica.

El pico ubicado a $2\theta = 12,76^\circ$ cercano al pico típico de la perovskita corresponde al plano cristalográfico del PbI_2 con índices de Miller 001, dato tomado de la base de datos abierta de cristalografía (COD), entrada 9009114 [94].

La indexación de los picos principales de la perovskita a 110°C se realizó también mediante el software Match y se muestra en la Figura 5.2.

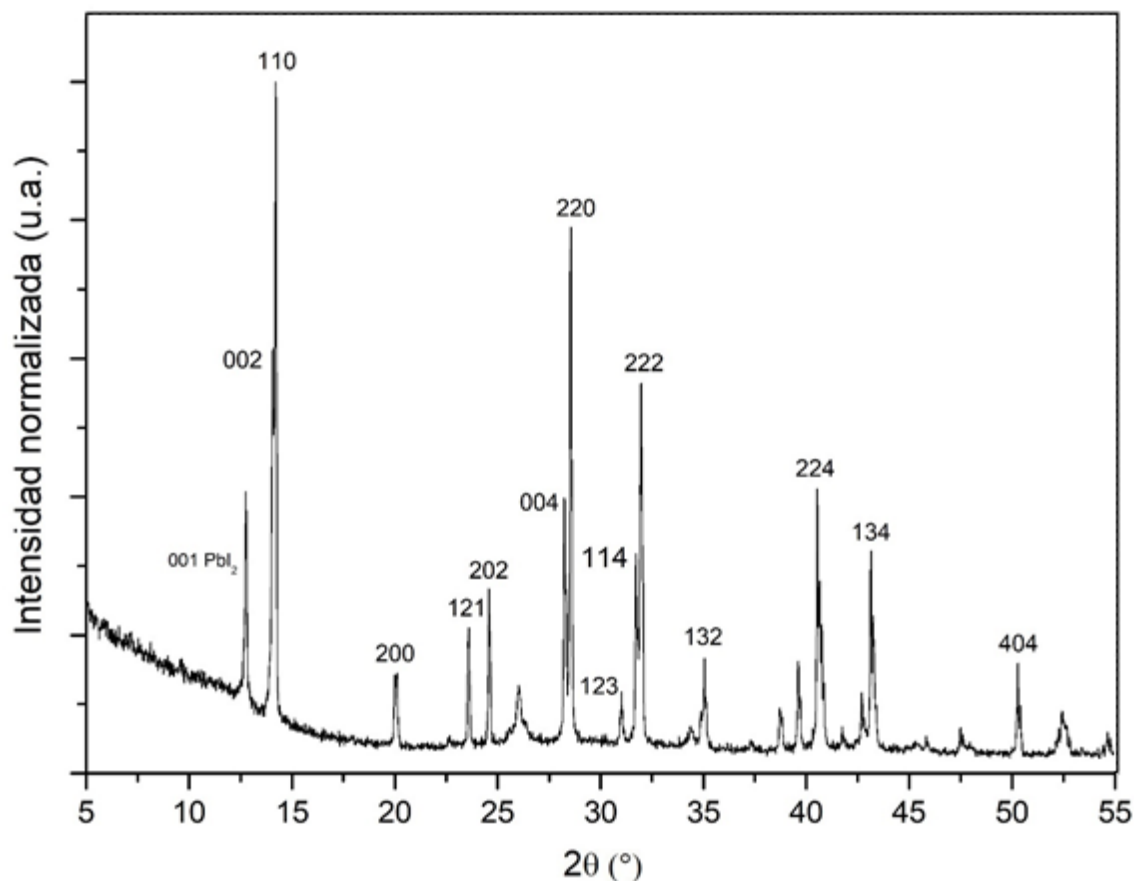


Figura 5.2. Picos indexados de la perovskita obtenida a 110°C.

Se puede verificar que los planos cristalográficos principales de reflexión obtenidos en el laboratorio corresponden a los índices de Miller 110 y 220 (14,159° y 28,539°) [94]. La Tabla A.1 presenta una lista de comparación de picos de la perovskita obtenida con la perovskita de la base de datos COD.

Debido a esta buena correlación entre lo obtenido experimentalmente y lo reportado en la base de datos, podemos afirmar con certeza que se ha elaborado una perovskita de buena calidad. Sin embargo, existen algunos picos que no corresponden a la perovskita ubicados en las posiciones $2\theta = 12,70^\circ$; $25,96^\circ$; $34,31^\circ$; $38,68^\circ$ y $39,57^\circ$ que corresponden a exceso de PbI₂ en su fase trigonal. Un análisis de cantidades porcentuales realizado mediante el software Match indica que existe perovskita en fase tetragonal en un 78% de la muestra mientras que el 22% restante resulta ser exceso de PbI₂ que no llegó a reaccionar.

Por otro lado, una estudio realizado en 2017 por Jianbing Huang investigó el rol que el agua desempeña en la perovskita [95]. En ese artículo, relacionan el pico situado alrededor de 26° (Figura 5.3) con el CH₃NH₂I y mencionan que ese pico no desaparece hasta pasados los 60 minutos de estar sometida a la temperatura de cristalización, lo

cual está conforme con lo obtenido ya que el tiempo de cristalización para todos los casos en este trabajo fue de 40 minutos.

A continuación, se presenta un grupo de picos que se encuentran en los difractogramas correspondientes a las perovskitas sintetizadas por debajo de 90°C , tal como se puede apreciar en la Figura 5.1, y cuyas posiciones angulares se reportan en la Tabla A.2.

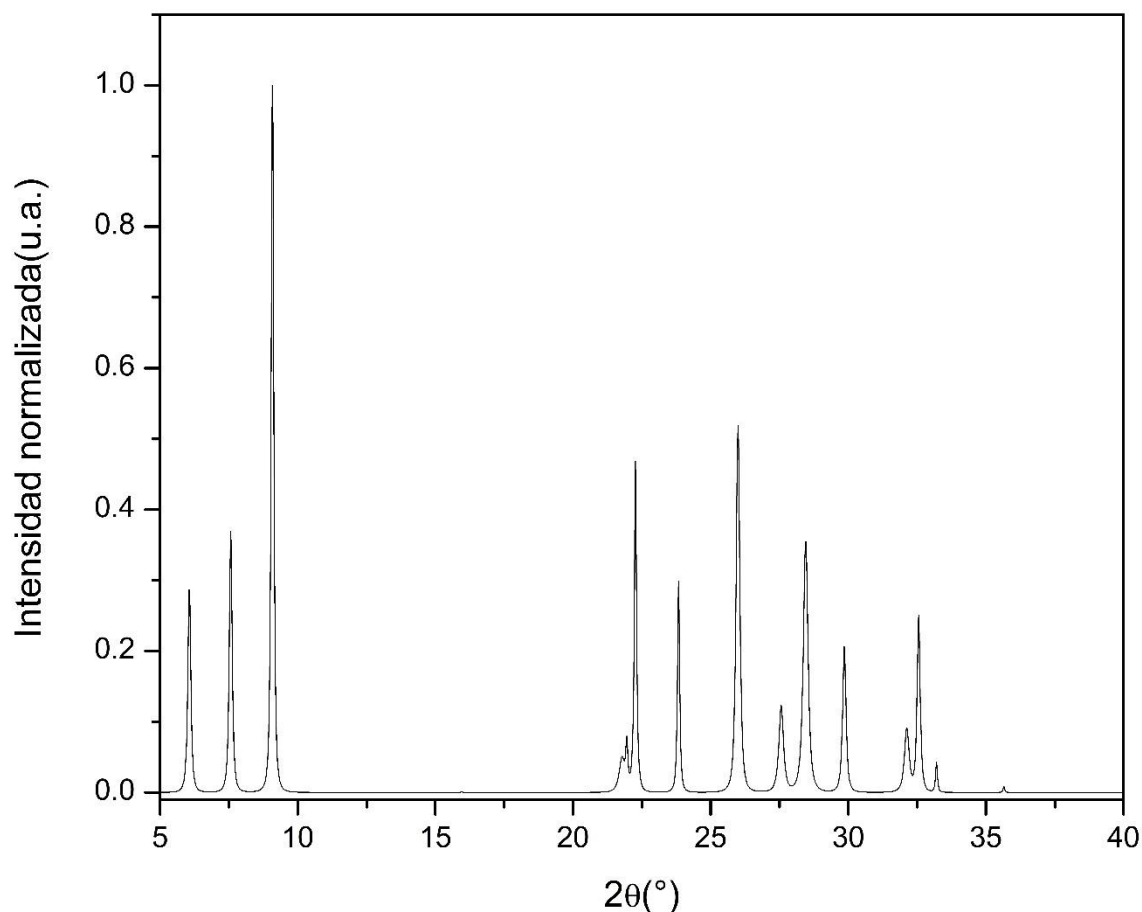


Figura 5.3. Patrón DRX de picos obtenidos para temperaturas de síntesis de la perovskita por debajo de 90°C .

Se tiene referencias que indican que la perovskita preparada a partir de PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$ no posee ningún precursor cristalino [96, 97], sin embargo en un estudio realizado en el año 2016 en el cual se investigaba la evolución temporal de la estructura cristalina de la perovskita se encontró una fase de intermediarios la cual no coincidía con ninguna fase anteriormente reportada [96]. Según el artículo esta fase desconocida consta de al menos dos fases, una correspondiente al $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y otra que no guarda relación con ningún otro intermediario conocido (MAI , PbI_2 , $\text{DMF} \cdot \text{PbI}_2$, $\text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) tal y como se muestra en la Figura 5.4.

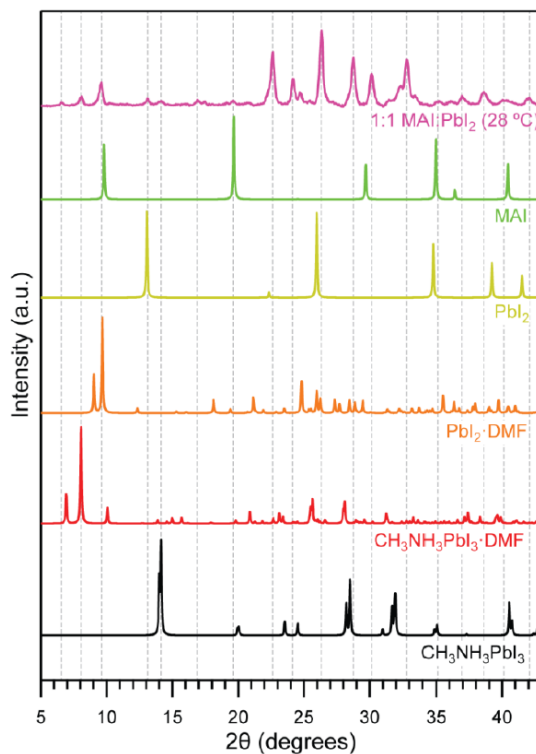


Figura 5.4. Comparación de patrones de DRX con los precursores conocidos de la perovskita [96].

El difractograma de la Figura 5.3 coincide de manera bastante precisa con el de la Figura 5.4 (color rosa) indicando que se obtuvo también esa fase cristalina que aún no se tiene identificada.

5.2 Análisis DRX de películas de perovskita

El objetivo de esta prueba fue el de averiguar el efecto del antisolvente en la estructura de la perovskita. Para esto se realizó nuevamente pruebas de DRX en películas delgadas de perovskita obtenidas mediante *spin coating*.

Se trabajaron dos películas: una fabricada sin antisolvente (muestra 1) y otra fabricada con antisolvente (muestra 2). Los difractogramas de ambas películas se muestran en la Figura 5.5.

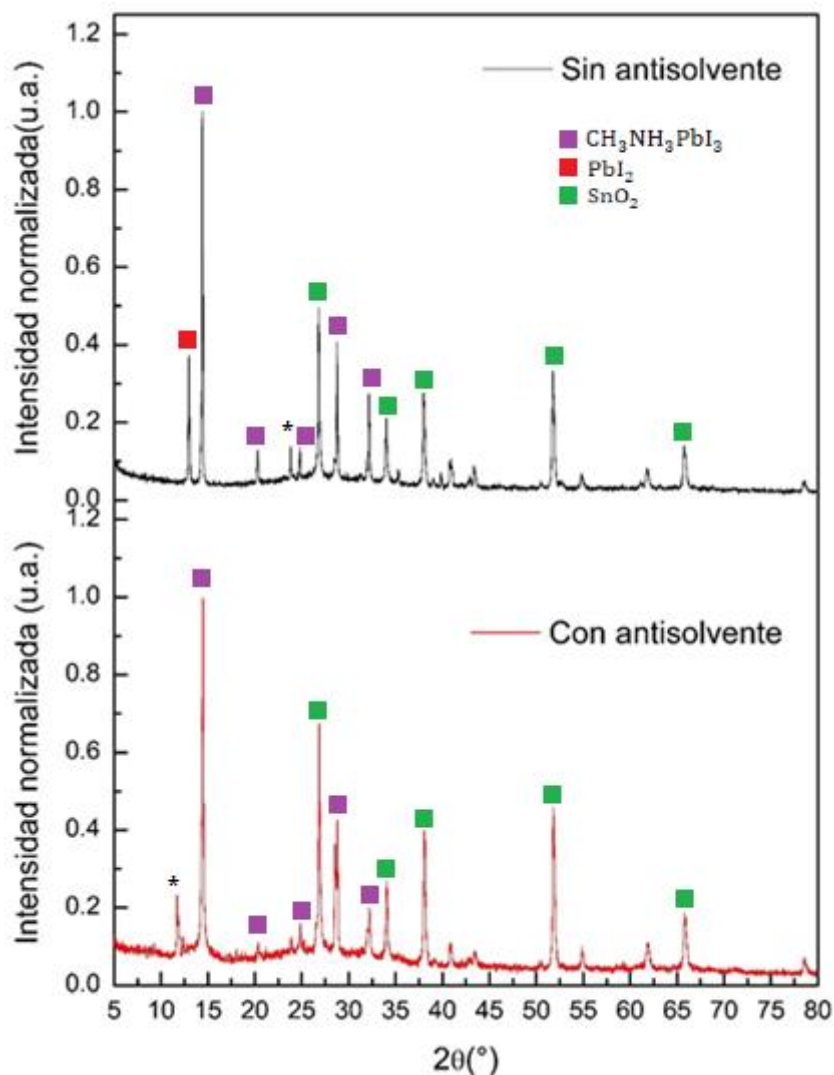


Figura 5.5. Difractogramas de películas delgadas de perovskita.

Ambas películas poseen los picos característicos de la perovskita pero la película que no fue tratada presenta menor intensidad en varios de ellos, esto indica que el antisolvente influye en la orientación del crecimiento de los cristales al momento de formarse la película. De acuerdo a la publicación de Paek [74], et al., independientemente de la fase y de los planos asociados a ellas, los picos representativos de la perovskita correspondientes a los ángulos $2\theta \approx 14^\circ$, 20° y $24,5^\circ$ están relacionados a orientaciones dentro del octaedro a lo largo de sus esquinas, bordes y caras respectivamente.

El Cb tiene el efecto de disminuir rápidamente la solubilidad del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en DMF, favoreciendo así su rápida cristalización [98]. Como se verá más adelante, la morfología de la película preparada con Cb es mucho más homogénea y mejor distribuida que la película que no fue tratada.

A diferencia de la película que no se preparó con Cb, en la que fue tratada se observó un rápido cambio de color de amarillo a marrón oscuro, casi instantáneo, evidenciando así la rápida cristalización de la perovskita.

En la Figura 5.5 se aprecia la disminución del pico a $2\theta = 20^\circ$ correspondiente al plano $\langle 200 \rangle$ así como también la aparición de un nuevo pico incógnito (denotado por $*$) que no corresponde al típico PbI_2 y sobre el cual aún no se ha podido encontrar suficiente información.

5.3 Resultados de medición de las curvas IV

La caracterización fotovoltaica constó de tres mediciones: caracterización de las celdas mediante sus curvas IV, seguimiento al punto de máxima potencia y la identificación de la histéresis de las celdas al realizar medidas de la curva IV con distintas polarizaciones (directa e inversa).

5.3.1 Curvas IV de celdas solares

Se realizaron mediciones de curva IV a las 40 celdas solares fabricadas utilizando un simulador solar (Figura 4.15) y un software para trazado de curvas IV. La diferencia de potencial entre punto y punto de la curva IV es de 5 mV para todos los casos. Por otro lado, se utilizó dos velocidades de barrido para trazar las curvas: un barrido rápido que toma 20 ms entre punto y punto y un barrido mucho más lento con un tiempo de 500 ms entre punto y punto.

Los resultados se muestran en la Tabla 5.1, en la cual se aprecia que las celdas: 7c, 8c y 8d no presentaron respuesta alguna, esto es atribuido a problemas de corto circuito en toda la celda generados por defectos al momento de la elaboración y depósito de las capas, por lo que no se las tomó en cuenta al momento de analizar los datos. Con el fin de tener una idea más clara de la eficiencia y de los rangos que se lograron obtener se realizaron algunos gráficos estadísticos respecto a las eficiencias de las celdas, que se presentan en la Figura 5.6.

Tabla 5.1. Parámetros fotovoltaicos de las celdas tomadas a una velocidad de 20 ms entre punto y punto.

Sustrato	Celda	$J_{sc}(\text{mAcm}^{-2})$	$V_{oc}(\text{mV})$	FF (%)	η (%)
1	a	-18,3	945	63,7	11,0
	b	-18,4	915	57,1	9,6
	c	-18,0	935	62,2	10,4
	d	-17,4	910	58,8	9,3
2	a	-13,3	885	63,8	7,5
	b	-16,1	930	63,8	9,5
	c	-11,3	875	57,3	5,7
	d	-17,6	925	64,0	10,4
3	a	-17,3	910	62,5	9,9
	b	-18,4	920	62,4	10,5
	c	-17,9	935	62,7	10,5
	d	-16,1	905	63,5	9,2
4	a	-18,5	945	60,7	10,6
	b	-18,9	955	62,4	11,3
	c	-19,5	930	60,5	10,9
	d	-18,2	910	58,5	9,7
5	a	-17,8	940	58,6	9,8
	b	-18,1	945	59,9	10,2
	c	-18,9	880	46,3	7,7
	d	-13,1	780	44,7	4,6
6	a	-18,7	1005	60,7	11,4
	b	-18,5	985	60,5	11,1
	c	-18,5	955	59,0	10,4
	d	-17,1	980	64,6	10,8
7	a	-17,6	925	59,3	9,6
	b	-18,1	900	56,2	9,1
	c	0	0	0	0
	d	-17,8	900	62,7	10,1
8	a	-17,2	1025	64,5	11,4
	b	-17,0	1040	66,0	11,6
	c	0	0	0,0	0
	d	0	0	0,0	0
9	a	-15,4	915	61,4	8,7
	b	-16,5	910	62,1	9,4
	c	-17,4	885	58,6	9,0
	d	-15,6	820	49,8	6,4
10	a	-17,7	1010	62,3	11,1
	b	-18,5	1020	62,4	11,8
	c	-17,0	1020	64,1	11,1
	d	-17,5	965	63,5	10,7

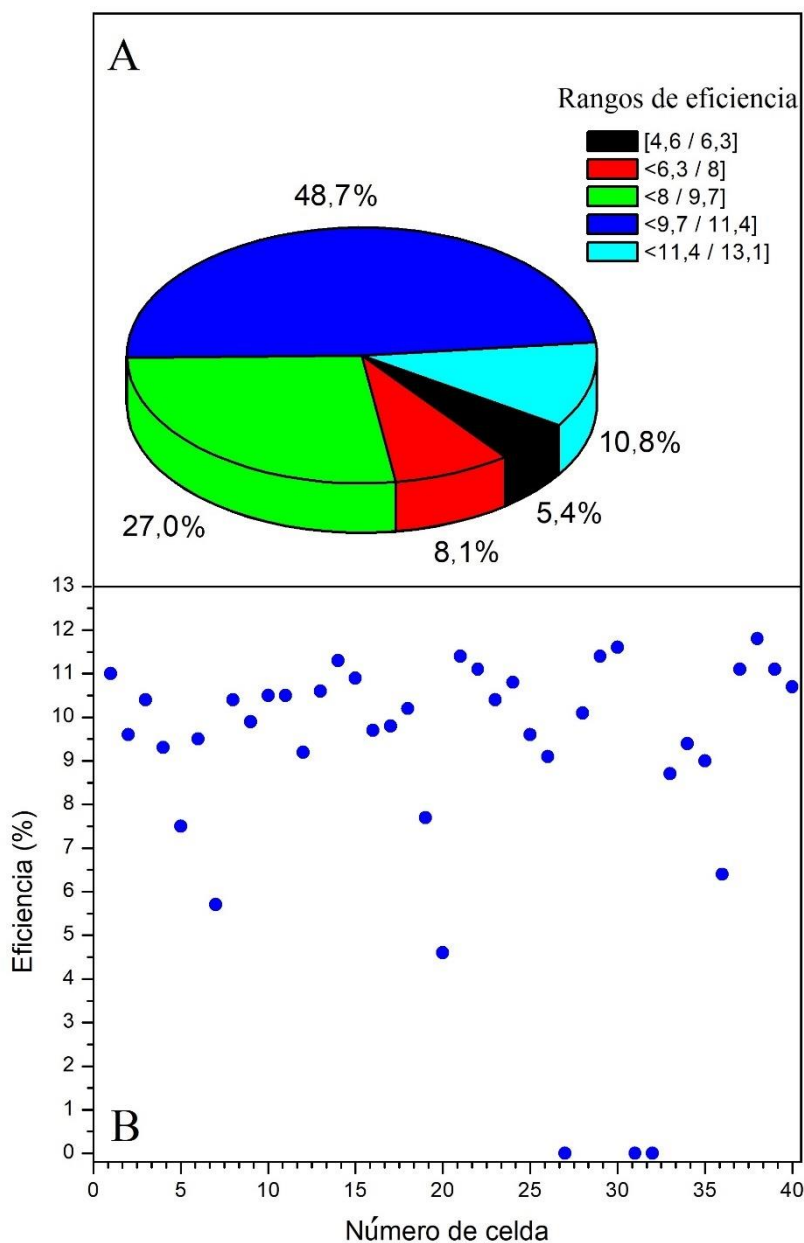


Figura 5.6. A) Gráfico circular de rangos de eficiencias de las celdas solares. B) Valores de las eficiencias de cada una de las celdas de perovskita.

Como se observa en las Figuras 5.6 A y B, se logró obtener una buena reproducibilidad respecto a la eficiencia. Más del 81% de las celdas exhibían eficiencias por sobre el 8% de las cuales la mayoría (48,6%) reportaron eficiencias en el rango de 9,7 a 11,4% obteniendo el mejor dispositivo a una eficiencia de 11,7%.

La celda que obtuvo mejor rendimiento (la celda 10b, según la Tabla 5.1) se seleccionó y se le realizaron nuevamente las mediciones IV (en adición a las ya realizadas) modificando los tiempos de trazado para obtener una gráfica más precisa, sometiéndola a polarizaciones directa e inversa para apreciar el efecto de histéresis en el dispositivo. Por último se le realizó un seguimiento al punto de máxima potencia por un tiempo de

cinco minutos. Los resultados de estas mediciones se pueden apreciar en las siguientes gráficas.

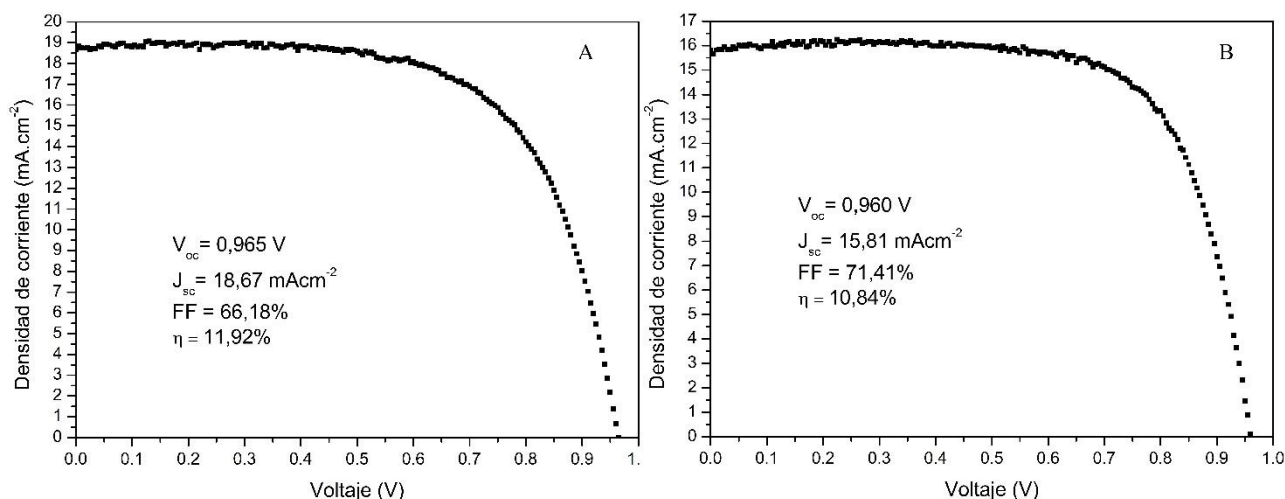


Figura 5.7. Curvas IV de las mejores celdas tomadas con: A) 20 ms de tiempo de espera entre punto y punto. B) 500 ms de tiempo de espera entre punto y punto.

Para estas mediciones, primero se volvió a realizar un trazado rápido de la curva (20 ms entre punto y punto) y se obtuvo una eficiencia ligeramente mayor (11,9%) como se aprecia en la Figura 5.7A. Luego de eso, se trazó una curva un poco más refinada, a una velocidad más lenta (500 ms entre punto y punto) para así obtener una gráfica con mayor detalle. El resultado de esto se aprecia en la Figura 5.7B, donde se ve una clara disminución de la eficiencia de la celda a 10,84%. Existe una marcada dependencia del valor de la eficiencia con la velocidad y el sentido de barrido de voltaje que se explicará más adelante en función a una corriente propia de este tipo de celdas, denominada corriente capacitiva.

Al realizar barridos de potencial en direcciones opuestas (directo e inverso), el resultado más llamativo fue la notoria disminución de la performance de la celda al realizar un barrido directo, obteniendo tan solo un 7,8% de eficiencia en comparación al 10,84% de la obtenida bajo el barrido inverso, representando una disminución de casi 30% en la eficiencia. Este efecto, conocido como histéresis, es típico en las celdas de perovskita.

Se puede apreciar claramente en la Figura 5.8 donde se observan ambas direcciones de barridos: directo e inverso.

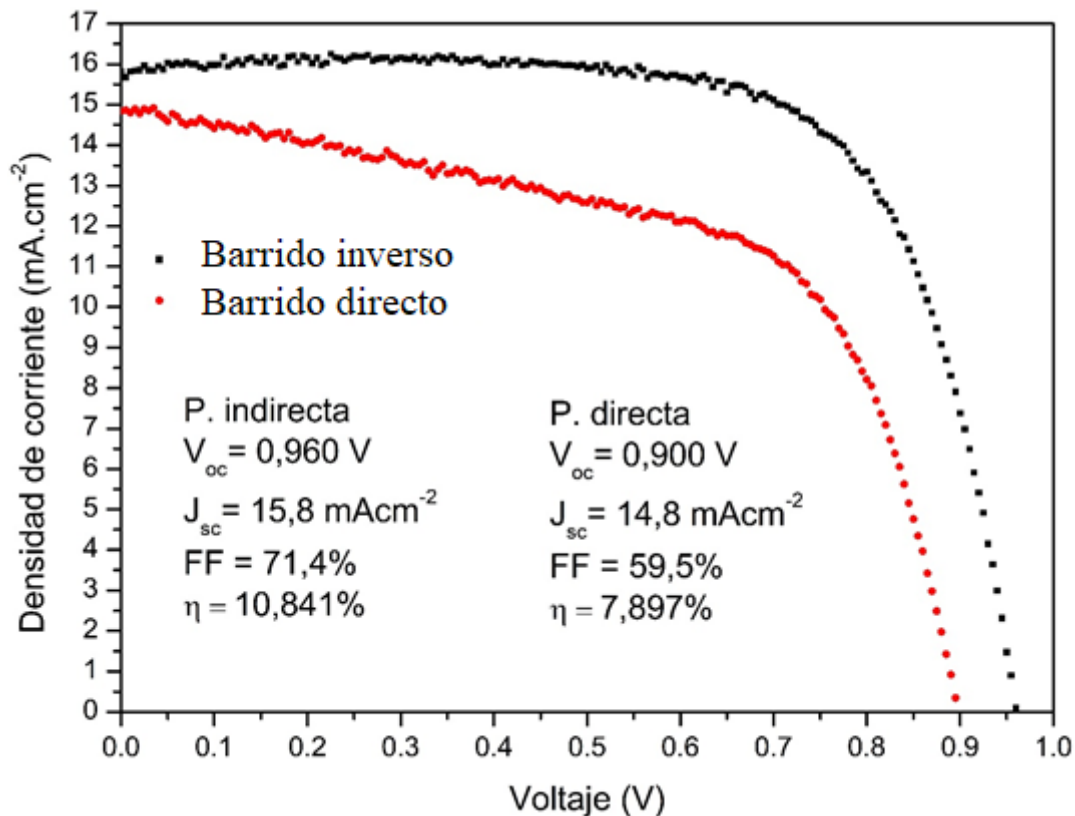


Figura 5.8. Histéresis de la celda más eficiente a 500ms entre punto y punto.

El índice de histéresis (hys) correspondiente a esta celda puede calcularse empleando la expresión presentada en la ecuación 3.12, donde $J_{RS}(0,8V_{oc})$ y $J_{FS}(0,8V_{oc})$ representan la densidad de corriente al 80% del voltaje de circuito abierto en el barrido inverso y directo respectivamente.

$$hys = \frac{J_{RS}(0,8V_{oc}) - J_{FS}(0,8V_{oc})}{J_{RS}(0,8V_{oc})}$$

$$hys = \frac{-1,41 - (-1,10)}{-1,41}$$

$$hys = 0,21$$

Este valor de histéresis es considerado elevado [82]. Este tipo de comportamiento es un problema ya que conlleva a una situación ambigua al momento de reportar un resultado puesto que se tienen valores distintos para direcciones distintas a la hora de efectuar el trazado de la curva IV. Como ya fue mencionado anteriormente este tema es centro de estudio de múltiples investigaciones [80, 82, 99].

A diferencia de las celdas de silicio, las PSC exhiben una fotocorriente dependiente del tiempo, es decir, la fotocorriente aumenta exponencialmente en el tiempo hasta alcanzar un valor constante en el caso de un barrido inverso mientras que ésta decae exponencialmente en caso se utilice la dirección opuesta. A una velocidad de barrido

de 500ms, esta fuerte dependencia de la fotocorriente con el tiempo es la responsable de la histéresis en la curva IV [82]. Según el profesor Nam Gyu Park, esta dependencia de la fotocorriente en el tiempo es atribuida a la corriente capacitiva I_C , definida como:

$$I_C = C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{dt} \quad (5.1)$$

Esta corriente es usada para la explicación del efecto creado por la capacitancia en el contexto del circuito equivalente de una celda solar. “El efecto de capacitancia puede ser parcialmente explicado mediante la inclusión de una capacitancia difusiva como una capacitancia variable dentro del circuito equivalente de una celda solar”, citando a G. Friesen y H.A. Ossenbrink en su publicación de 1997 titulada *Capacitance effects in high efficiency cells* [100].

Durante el barrido de voltaje, $\frac{dV}{dt}$ es determinado por la dirección del barrido (directo o inverso) y como consecuencia I_C tendrá un valor positivo o negativo dependiendo de la dirección de barrido de voltaje. La corriente capacitiva debe ser añadida o sustraída de la fotocorriente en estado no estacionario para compensar la carga capacitiva [100], así se tendría entonces una I_C de signo positivo en el caso de un barrido directo y la corriente fotogenerada se acumulará como I_C en lugar de generar corriente al circuito externo mostrando así una subestimada densidad de fotocorriente; para evitar este almacenamiento de carga como I_C y obtener un valor representativo de la fotocorriente generada se debe proporcionar un tiempo adecuado de seteo de voltaje de estado estacionario ($\frac{dV}{dt} = 0$) [82, 100]. Debido a esto, en el caso de una barrido directo la fotocorriente generada es preferentemente almacenada como carga capacitiva por lo que no puede ser extraída hacia el circuito externo, imposibilitando así su medición.

En el caso del barrido inverso, la carga capacitiva previamente almacenada es descargada y colectada junto a la fotocorriente generada. En conclusión, la curva IV es fuertemente dependiente de la dirección de barrido y el tiempo de seteo del voltaje debido a que la dirección del barrido determina si la carga capacitiva es acumulada o liberada y el tiempo de seteo determina la cantidad de carga capacitiva a ser acumulada o liberada [82].

De esta manera, la histéresis evidenciada en la Figura 5.8 queda explicada mediante la presencia de la corriente capacitiva en concordancia con lo señalado en la literatura.

5.3.2 Seguimiento al punto de máxima potencia

Esta prueba se realizó en el mismo simulador solar utilizado para obtener las curvas IV. El tiempo de exposición de la celda a la radiación fue de 5 minutos y los resultados se muestran en la Figura 5.9.

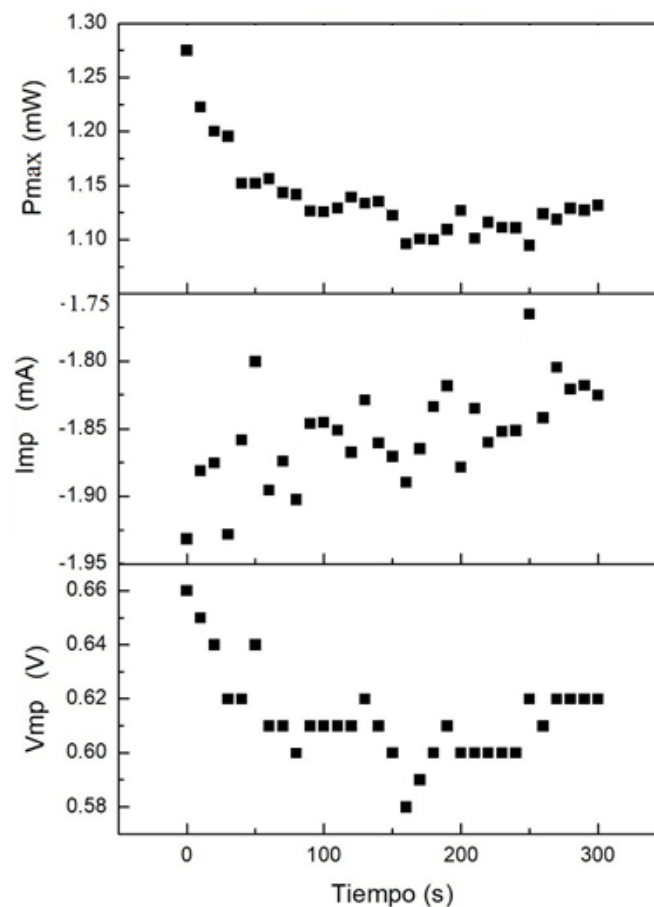


Figura 5.9. Comportamiento en el tiempo para la condición de la celda evaluada en el punto de máxima potencia correspondiente a los valores de corriente (I_{mp}), voltaje (V_{mp}) y potencia (P_{max}).

El tema de estabilidad de las celdas de perovskita está relacionado a una amplia gama de factores tanto internos o propios de la PSC como externos a ella. Así, dentro de los factores externos, una de las principales causas de la degradación de la celda ha sido atribuida a las altas temperaturas de prueba del dispositivo (superiores a 60°C). Hasta hace poco se pensaba que el catión MA era térmicamente inestable y la degradación de la perovskita se atribuía a ese hecho, sin embargo, varios estudios han probado que el Spiro MeOTAD cristaliza bajo estrés térmico, lo que crea caminos que permiten la interacción entre el electrodo metálico y la perovskita (difusión del oro hacia la perovskita a través de los espacios que genera el Spiro MeOTAD cristalizado). Debido a esto se han probado electrodos de carbono que se conoce es térmicamente estable y no parecen interactuar con la perovskita [101, 102]. También existen reportes de migración de sales de litio por parte del HTM hacia la perovskita, afectando la eficiencia del dispositivo [103]. La luz ultravioleta presente en el espectro solar ha sido reportada como perjudicial para las PSC pues es absorbida por el TiO_2 provocando una degradación química [104]. Otro factor influyente en la degradación de las PSC es la humedad, la cual degrada la perovskita a sus componentes iniciales y es fácilmente apreciable puesto que la película se torna color amarillo debido a la presencia de PbI_2 [105].

Además de los parámetros externos ya mencionados, también existen contribuciones propias de la celda que favorecen su degradación. Ha sido probado que el movimiento iónico en las perovskitas conlleva a la degradación rápida (segundos a minutos) y lenta (minutos a horas), es decir, histéresis y pérdidas reversibles respectivamente [106]. Las pérdidas reversibles son atribuidas a la deformación de la red debido a la migración de los iones haluros dentro de la perovskita como resultado del calentamiento de la celda por parte de la componente infrarroja del espectro solar, sin embargo, también se han reportado migraciones por parte de los cationes orgánicos aunque a una tasa mucho menor que los haluros [107, 108].

Las celdas preparadas en este trabajo no contaban con ningún tipo de encapsulación para protegerlas de las condiciones externas y se atribuye la rápida degradación observada en la Figura 5.9 a los efectos internos propios de la perovskita más que a los externos puesto que las mediciones se llevaron a cabo transcurrido un breve tiempo luego de haber sido finalizadas.

En cuanto a las pérdidas de potencia mostradas en la Figura 5.9, se aprecia una pérdida de 0,17 mW de potencia. Esta pérdida corresponde a un 10,23% lo cual es un valor alto si se piensa en lograr una estabilidad más prolongada del dispositivo. Para el caso de la corriente de máxima potencia se aprecia una tendencia a incrementar a medida que la celda sigue expuesta a la radiación. En el caso del voltaje de corto circuito, a diferencia de la corriente, se aprecia una tendencia a disminuir en el tiempo. Estos resultados uno de los principales problemas de las PSCs, la inestabilidad, que se encuentra ampliamente reportada en la bibliografía [95, 106, 109-113].

Con el fin de tener una idea más clara de la homogeneidad de las celdas fabricadas se preparó el gráfico de la Figura 5.10. En él se ven representadas las eficiencias de las cuatro celdas correspondientes a cada sustrato, idealmente se quisiera tener un sustrato en el que todas sus celdas posean la misma eficiencia o en su defecto valores muy próximos los unos a los otros.

De acuerdo a esto, un buen sustrato dentro de la Figura 5.10 podría identificarse si es que sus cuatro eficiencias se encuentran próximas las unas a las otras. Este es el caso para la mayoría de sustratos, a excepción de los sustratos 2, 5 y, en menor medida, el sustrato 9. El resto posee un conjunto de eficiencias bastante cercanas, lo que nos indica que el método y la manera de fabricar los dispositivos son efectivos para una buena reproducibilidad. Destacan los sustratos 6 y 10 con eficiencias muy próximas.

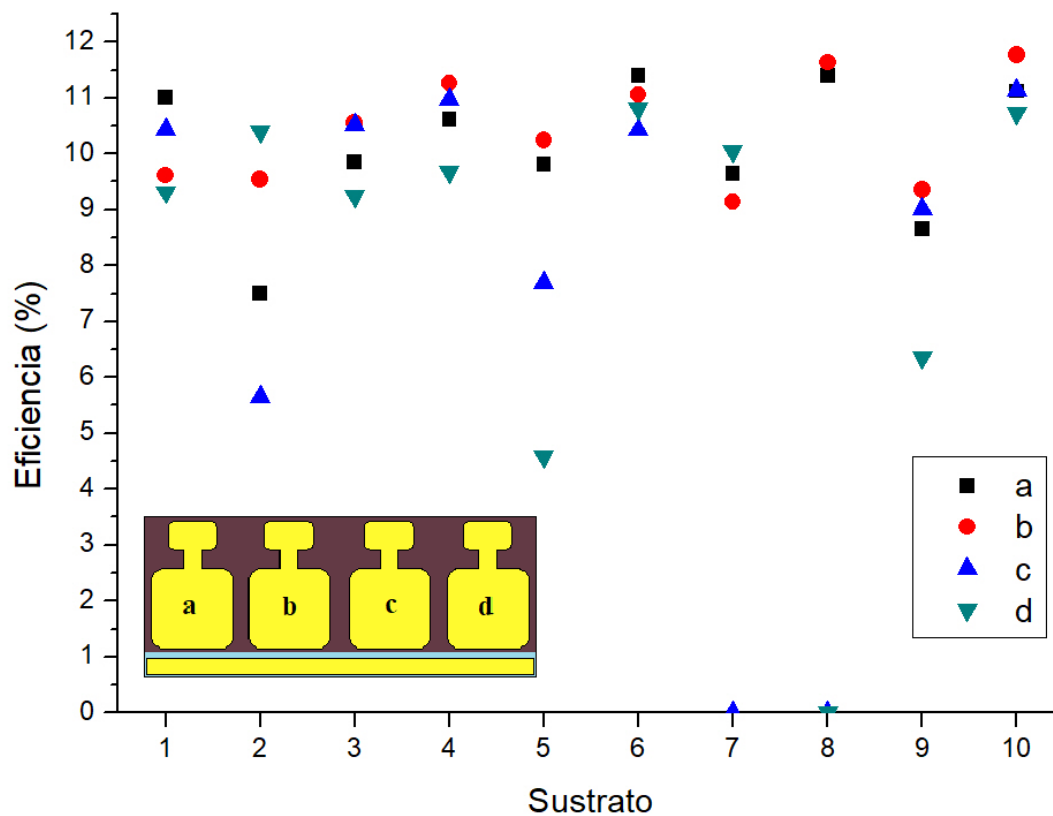


Figura 5.10. Eficiencias de las cuatro celdas de cada sustrato, un sustrato con las cuatro eficiencias cercanas significa que se logró una buena homogeneidad en todo el sistema.

Finalmente se presenta un cuadro con los parámetros promedio de las celdas.

Tabla 5.2. Valores promedio de los parámetros de la celda.

Celda	$J_{sc}(\text{mAcm}^{-2})$	$V_{oc}(\text{mV})$	FF (%)	η (%)
a	$-17,1 \pm 1,9$	944 ± 44	$61,7 \pm 1,7$	$9,9 \pm 1,3$
b	$-17,9 \pm 1,0$	948 ± 38	$61,3 \pm 2,1$	$10,4 \pm 0,8$
c	$-17,3 \pm 2,6$	927 ± 48	$58,8 \pm 5,6$	$9,4 \pm 1,9$
d	$-16,6 \pm 1,6$	899 ± 68	$58,4 \pm 7,4$	$8,8 \pm 2,2$

5.4 Caracterización morfológica (SEM y EDS)

El objetivo de realizar esta clase de caracterización fue el de identificar y ratificar el rol que desempeña el antisolvente en cuanto a la obtención de una película homogénea y que cubra la mayor área posible del sustrato.

En el caso del SEM, se tomaron imágenes a tres muestras:

- Muestra 1: película de perovskita sin antisolvente (6000 rpm).
- Muestra 2: película de perovskita con antisolvente (6000 rpm).
- Muestra 3: película de perovskita con antisolvente (4000 rpm).

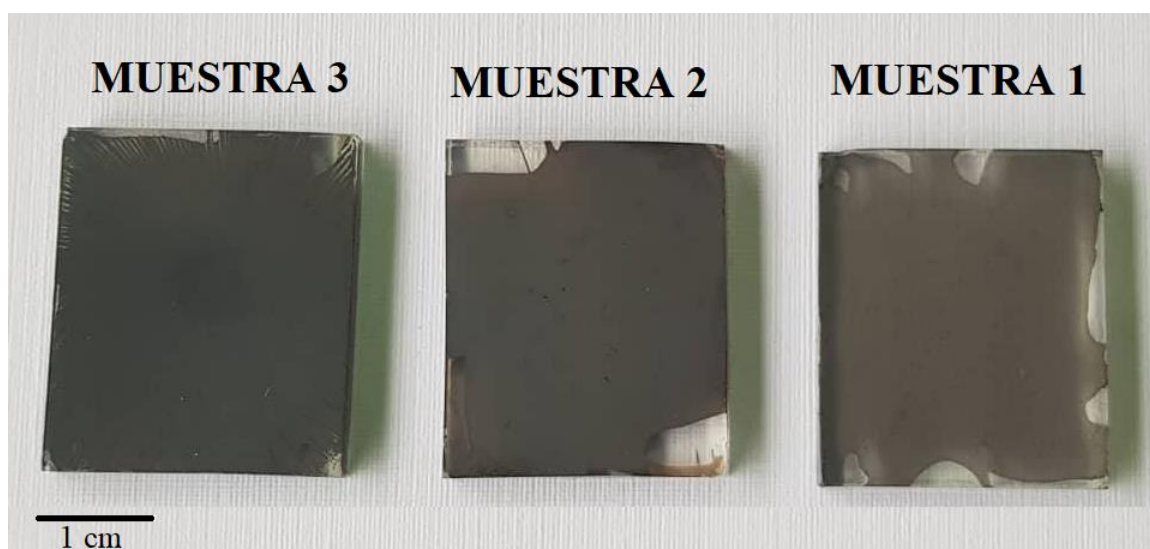


Figura 5.11. Muestras de películas de perovskitas analizadas con SEM y UV/Vis.

La discusión de las imágenes obtenidas para cada muestra se presenta a continuación.

- Muestra 1

Las siguientes imágenes, correspondientes a la película que no fue tratada con Cb, muestran claramente lo poco uniforme que es la capa de perovskita que se obtiene. En vez de obtener una capa homogénea sobre la superficie del sustrato, la perovskita se encuentra formando una suerte de brazos entrelazados dejando la gran mayoría del sustrato descubierto. Esto resulta en un recubrimiento poco denso lo cual era evidente a simple vista puesto que la película resultó ser medianamente transparente. Las imágenes obtenidas mediante EDS (Figura 5.13) muestran que las zonas cubiertas por plomo, carbono y yodo coinciden con los brazos de la perovskita de la Figura 5.12. Por otro lado, las zonas que no están cubiertas por estos brazos resultaron tener una alta concentración de estaño y oxígeno (propio del recubrimiento de óxido de estaño del sustrato) lo cual confirma que la perovskita no logró cubrir el sustrato de manera adecuada.

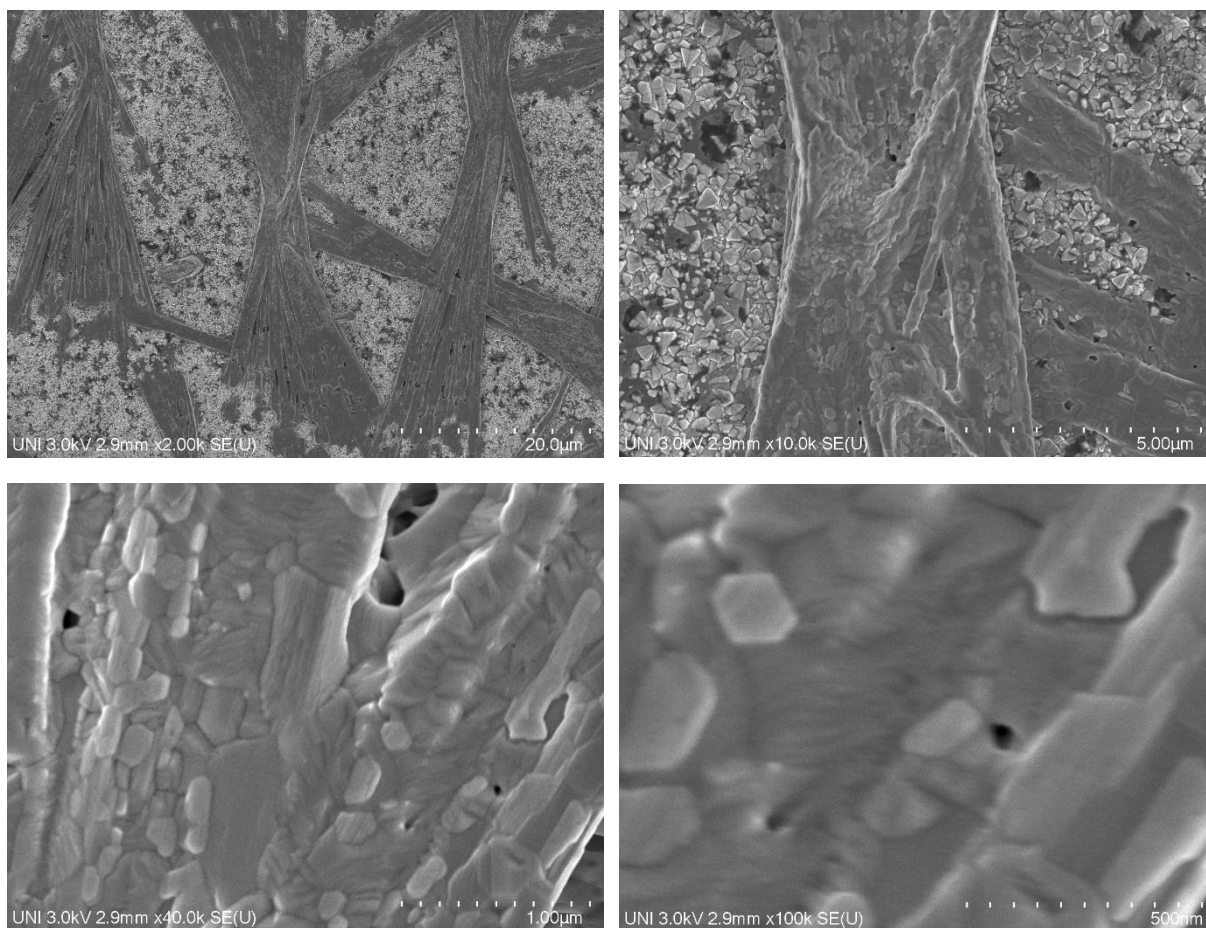


Figura 5.12. Imágenes SEM de la muestra 1 a distintas magnificaciones

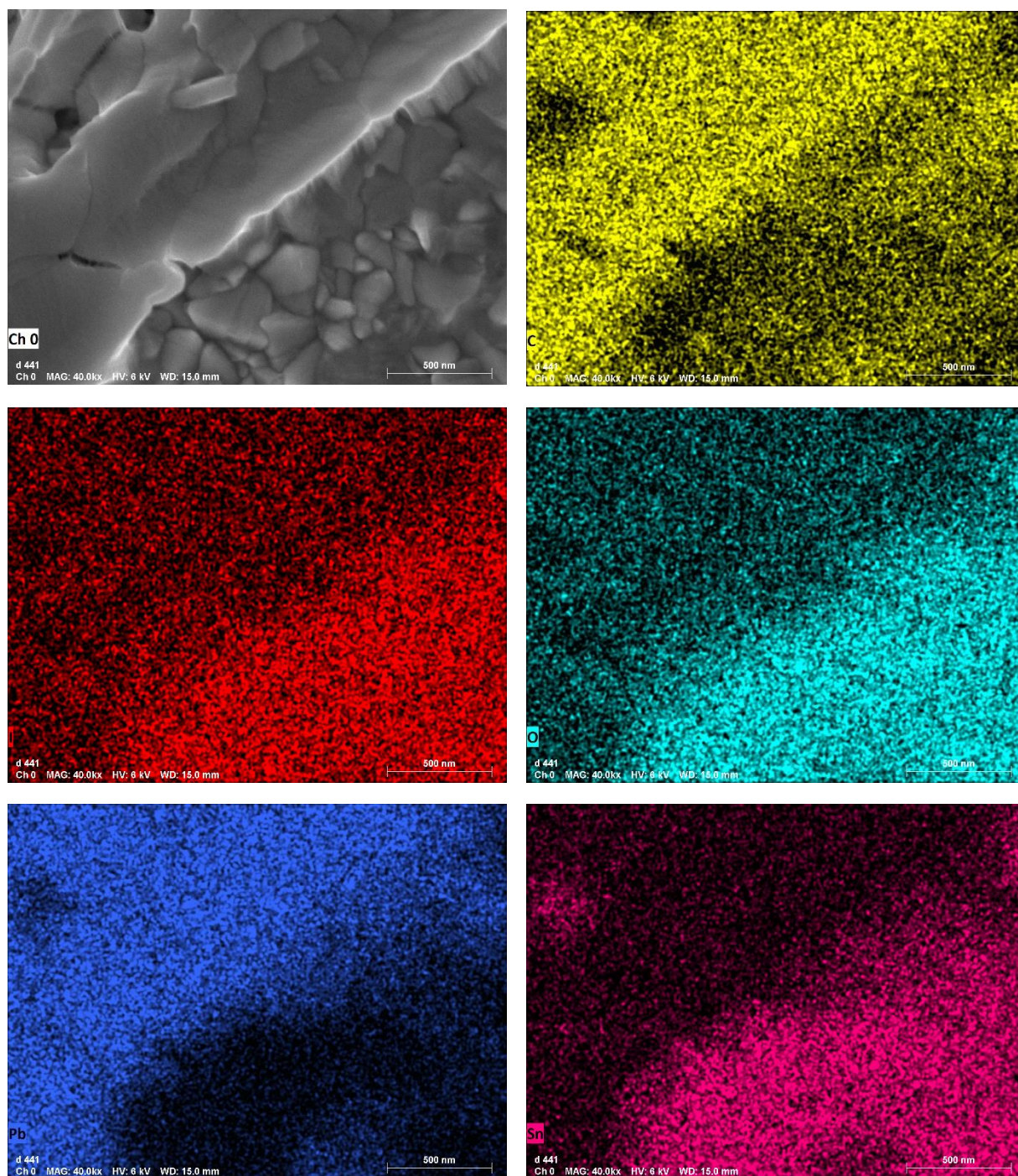


Figura 5.13. Mapeo de elementos en la muestra 1. Amarillo: carbono, rojo: yodo, turquesa: oxígeno, azul: plomo, rosa: estaño.

- Muestra 2

A diferencia de la muestra 1, la muestra 2 fue tratada con antisolvente (Cb) al momento de su elaboración. Como se observa en la Figura 5.14, a diferencia de la muestra 1, ya no aparecen los brazos entrelazados de perovskita, sino que se aprecia un recubrimiento más homogéneo del sustrato. Además del gran aumento en cuanto al área cubierta, la superficie de la perovskita posee una textura mucho más suave que la presente en la perovskita de la muestra 1. Estas dos características (mayor recubrimiento y superficie suave) contribuyen a una mejor calidad de la película para aplicaciones en celdas solares.

No obstante, en ambas muestras siguen existiendo los denominados *pin holes* (zonas negras) que son zonas en donde no existe perovskita y son contraproducentes en el desempeño de una celda solar. De manera similar a la muestra 1, las imágenes EDS muestran el mismo patrón de elementos en cuanto a la superficie cubierta por la perovskita dejando en evidencia que las zonas oscuras (no cubiertas) corresponden al FTO.

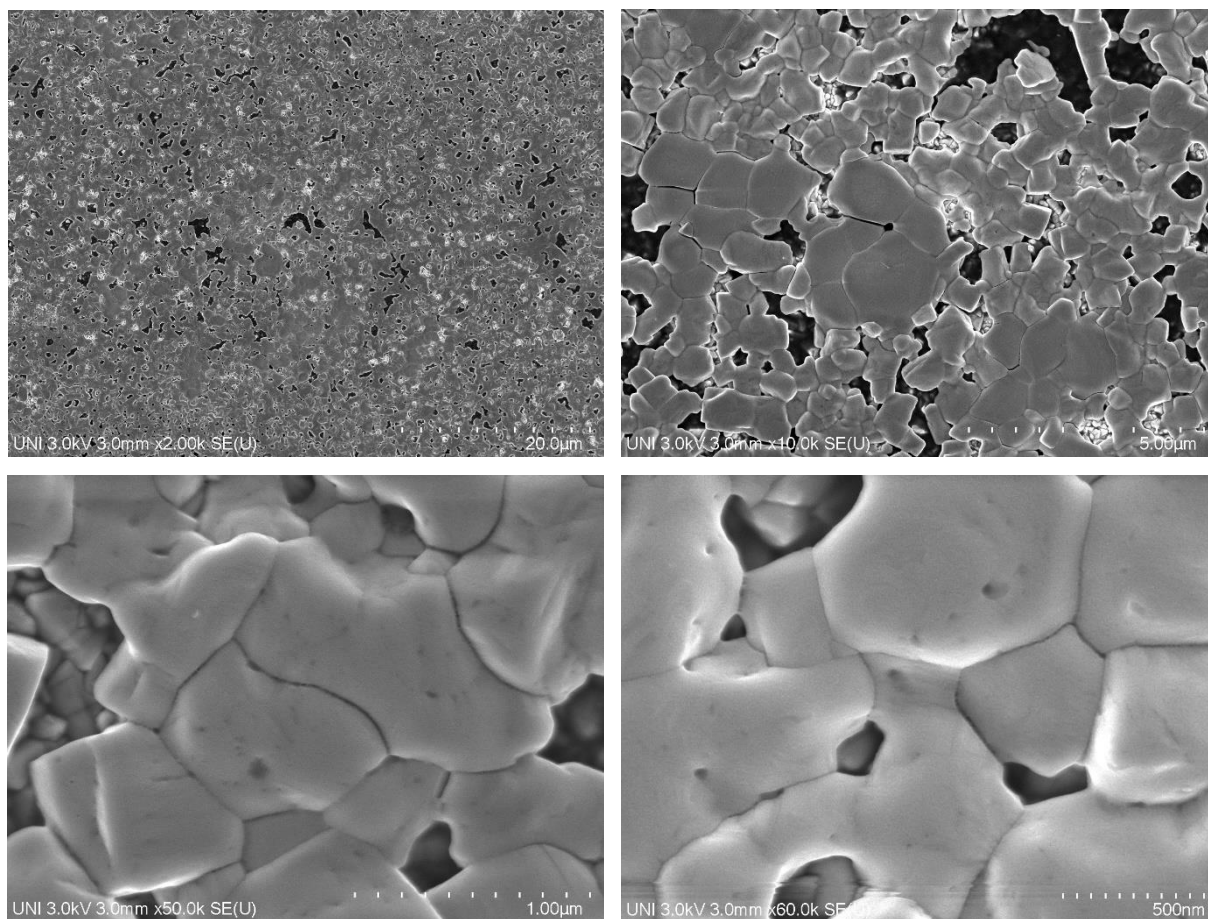


Figura 5.14. Imágenes SEM de la muestra 2 a distintas magnificaciones.

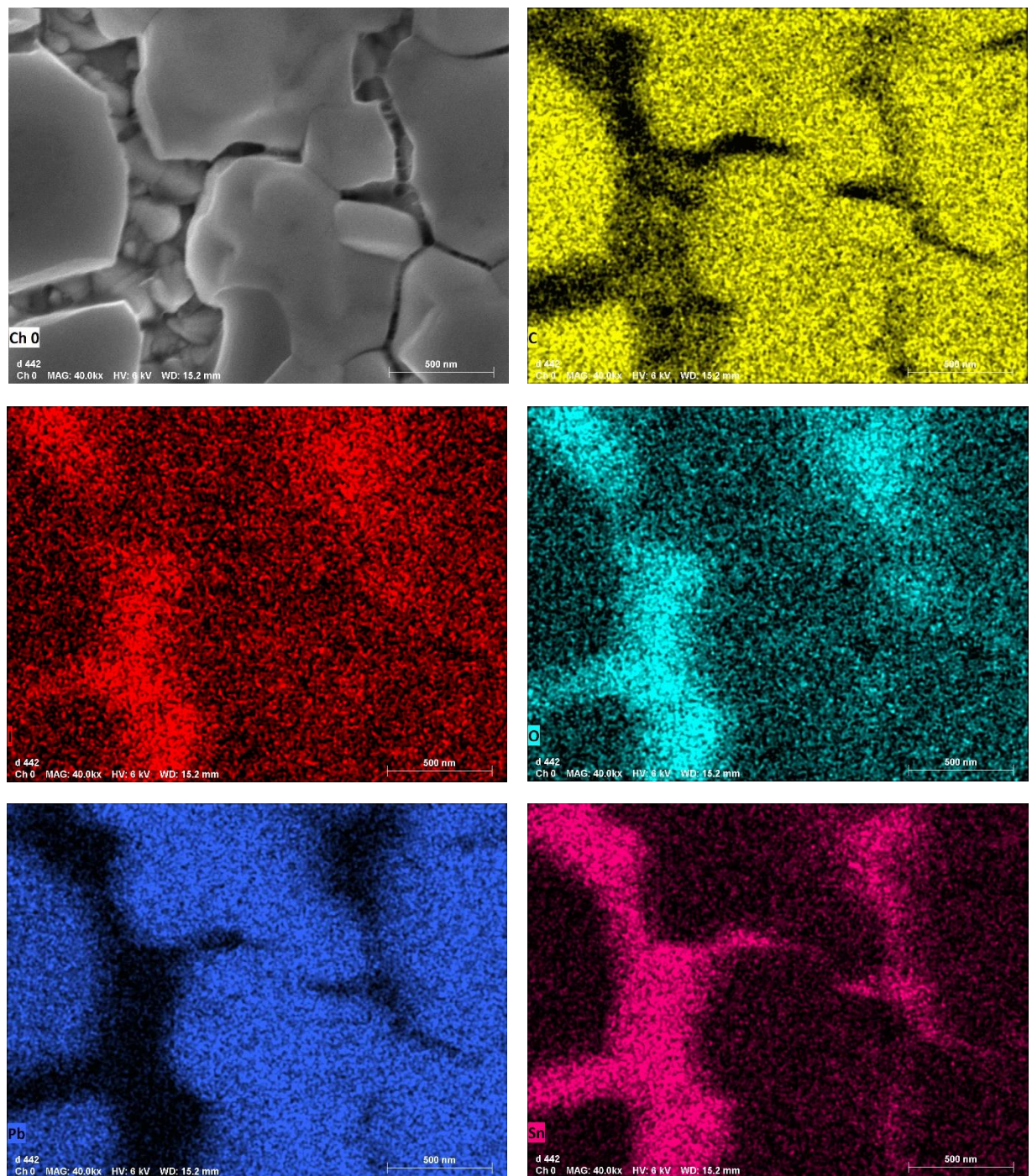


Figura 5.15. Mapeo de elementos en la muestra 2. Amarillo: carbono, rojo: yodo, turquesa: oxígeno, azul: plomo, rosa: estaño.

Muestra 3

Finalmente se tomaron imágenes a la perovskita preparada con antisolvente pero a 4000 rpm. Como se verá más adelante en las curvas de absorbancia y transmitancia, el hecho de haber sido sometida a 2000 rpm menos que la muestra 2 hace que la película sea mucho más gruesa, además no se puede apreciar esa superficie suave que si se observa en la muestra 2. En este caso se tiene una superficie rugosa y si bien no se tienen los brazos como en la muestra 1 se observa una especie de red rugosa con agujeros.

Las siguientes imágenes muestran el mapeo de átomos obtenido mediante EDS para las muestras 1 y 2, también se reporta los porcentajes de masa y los porcentajes de los átomos para cada caso.

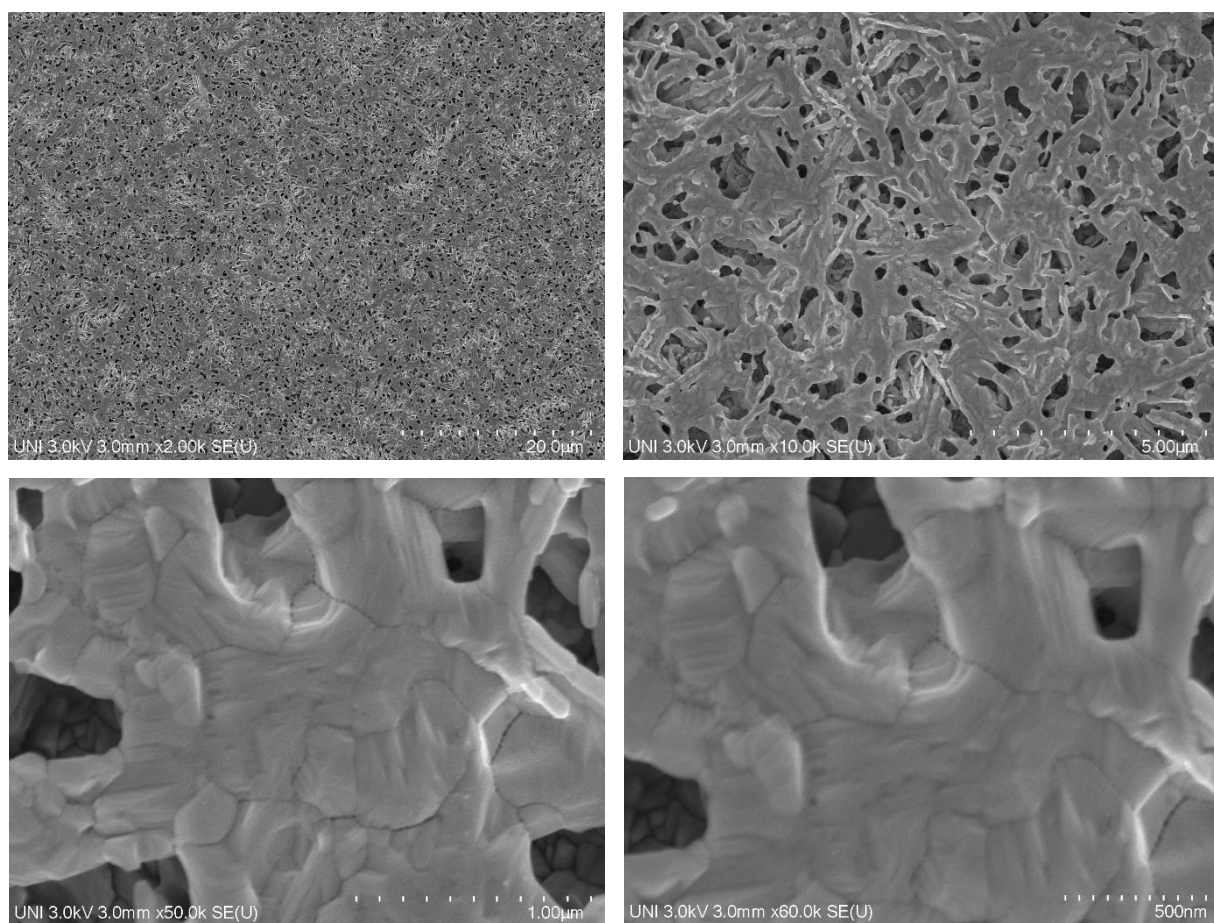


Figura 5.16. Imágenes SEM de la muestra 3 a distintas magnificaciones.

Las imágenes obtenidas mediante EDS muestran el mapeo de los elementos correspondientes a la perovskita y comprueban que las áreas no cubiertas son efectivamente el FTO debido a la gran presencia de oxígeno y estaño.

Cabe mencionar que el área analizada es una porción muy pequeña del total de la película por lo que estos resultados no pueden considerarse como cantidades representativas totales en especial en el caso de la muestra 1 en donde se tiene tanta

disparidad en la película. En el caso de la muestra 2, al ser esta más homogénea, las imágenes podrían tomarse como referencia para hacerse una idea general del recubrimiento.

5.5 Caracterización UV-visible

Con esta técnica se llevaron a cabo medidas de las propiedades ópticas (absorbancia y transmitancia) de las películas para las muestras 1, 2 y 3.

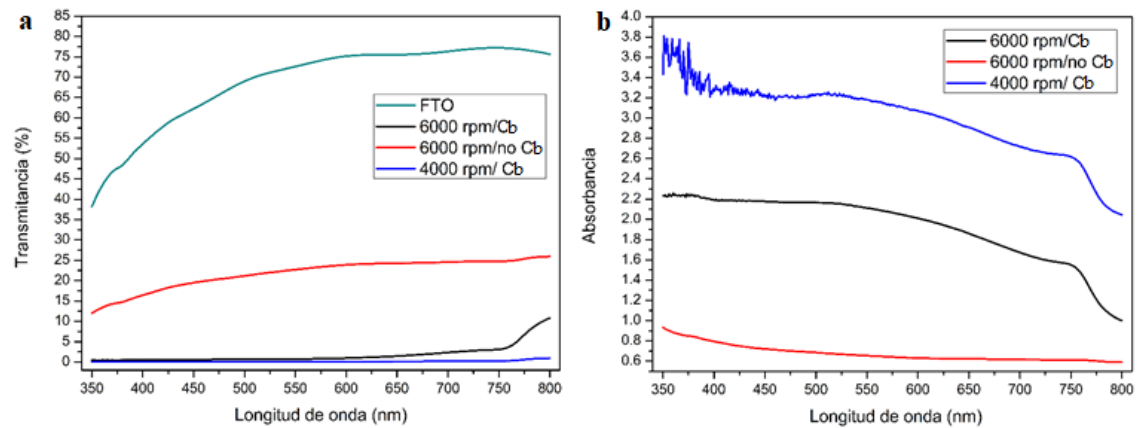


Figura 5.17. Curvas de transmitancia y absorbancia para las películas de perovskita.

En la técnica de *spin coating*, el espesor de la película ($e_{\text{película}}$) a obtener se relaciona de manera inversamente proporcional a la raíz de la velocidad angular (ω) (ecuación 5.1) de la plataforma y depende también de factores propios de la solución como su densidad, viscosidad, entre otros [114].

$$e_{\text{película}} \sim \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (5.2)$$

En el caso del presente trabajo, se prepararon soluciones a dos velocidades: $\omega_1 = 4000 \text{ rpm}$ y $\omega_2 = 6000 \text{ rpm}$. Al ser la misma solución en ambos casos, los factores de densidad y viscosidad se mantienen, entonces:

$$e_1 \sim \frac{1}{\sqrt{\omega_1}} \wedge e_2 \sim \frac{1}{\sqrt{\omega_2}}$$

Por lo que:

$$\frac{e_1}{e_2} \sim \sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_1}}$$

Es decir:

$$\frac{e_1}{e_2} \sim \sqrt{\frac{6000 \text{ rpm}}{4000 \text{ rpm}}}$$

$$e_1 \sim 1,22e_2$$

La película obtenida a 4000 rpm resulta ser un 22% más gruesa que la obtenida a 6000 rpm.

La relación absorbancia/espesor es proporcional pues un mayor espesor significa una mayor cantidad de material vertical que debe ser atravesado por la luz lo que se refleja en una mayor absorbancia y por ende una disminución de la transmitancia tal como lo reflejan los gráficos de la Figura 5.17.

La muestra 1 (curva roja) presenta una transmitancia de alrededor del 20% a lo largo del espectro visible y como consecuencia, una absorbancia casi nula a lo largo de esta región. Por otro lado, la muestra 3 (curva azul) es todo lo contrario, al haber sido preparada a 4000 rpm, el grosor de la película es mayor al de las otras dos muestras y esto tiene como consecuencia el bloqueo de básicamente la totalidad de la luz como se aprecia en la gráfica de transmitancia en donde prácticamente es nula. Esto también se refleja en la curva de absorbancia, donde se aprecia la saturación apenas empezando el espectro visible (800 nm).

Finalmente, la muestra 2 (curva negra) resultó siendo la de mejor calidad. Se aprecia una caída brusca en la transmitancia al empezar el espectro visible (800 nm) con un bien definido punto de inflexión aproximadamente a los 750 nm a partir del cual la película absorbe eficientemente la radiación a lo largo de todo el espectro visible (Figura 5.17b).

Estos resultados obtenidos mediante la espectroscopía UV/Vis nos proporcionan aún más evidencia de la importancia que desempeña el antisolvente en la calidad de la perovskita final. No sólo mejora las propiedades morfológicas de la película, sino que también posee un gran impacto sobre las propiedades ópticas del semiconductor.

6 Capítulo VI. Conclusiones

La estructura de la perovskita en polvo cristalizada a 110°C presenta muy buena correlación con su similar reportada en la base de datos COD de fase tetragonal. Sin embargo; para otras temperaturas (menores) de cristalización se observan un conjunto de picos que no corresponden a la perovskita y que son atribuidos a una fase intermediaria la cual no está completamente identificada hasta el momento.

Con relación al análisis estructural de DRX de las películas de perovskita obtenidas mediante la técnica de *spin coating* con el fin de estudiar el efecto del antisolvente en la estructura cristalina final de la película perovskita, la película tratada con Cb como antisolvente presentó en general picos más intensos en comparación a la película que no fue tratada lo cual es un indicio de mayor cristalinidad de la muestra. Sin embargo, también se apreció la disminución del pico correspondiente al plano <200> lo cual podría indicar una posible orientación preferencial de la red cristalina al usar Cb como antisolvente, si bien se han observado difractogramas presentando esta misma característica en múltiples referencias, ese aspecto aún necesita mayor estudio y podría ser foco de futuras investigaciones.

La caracterización óptica, mediante pruebas de espectroscopía UV/Vis permitió verificar que el efecto del antisolvente no se ve reflejado únicamente en parte estructural de la perovskita sino que también afecta sus propiedades ópticas. La gráfica de absorbancia indica que la perovskita fabricada empieza a absorber luz a partir de una longitud de onda de 750 nm aproximadamente. También se pudo comprobar que una velocidad de giro más lenta al momento de preparar la perovskita resulta en una película considerablemente más gruesa (22%) lo cual también se ve reflejado en la gráfica de absorbancia, llegando a saturarse de manera muy prematura. Además, las películas tratadas con Cb presenten un recubrimiento más homogéneo con relación a las películas que no fueron tratadas, lo que claramente mejora la calidad del recubrimiento y sus propiedades ópticas.

En cuanto a la eficiencia de las celdas solares, más de un 86,5% de los ejemplares exhibieron una eficiencia superior al 8%, mientras que la máxima eficiencia reportada fue de casi 12%, hecho que confirma la reproducibilidad del proceso de fabricación. Sin embargo, estas celdas presentan una histéresis bastante fuerte (índice de histéresis = 0,21).

Finalmente se realizó el seguimiento al punto de máxima potencia por un tiempo de 5 minutos. En este intervalo de tiempo se observó una pérdida de 0,15 mW equivalente al 11,8% de la potencia inicial de la celda. Se atribuyó este comportamiento a diversos factores tanto externos (humedad ambiental, temperatura de la celda, presencia de luz UV en la radiación incidente) como internos (movimiento iónico por parte de la perovskita) Estas pérdidas significativas eran de esperarse puesto que la celda no fue elaborada de manera tal que resista estos efectos de inestabilidad sino más bien con el fin de una rápida caracterización.

7 Lista de referencias

1. BP(2017), *BP Statistical Review of World Energy 2017*. 66 ed. London: BP Statistical Review of World Energy. 2017.
2. REN21, *Renewables 2018 Global Status Report*. Renewables Global Status Report. 2018, Paris: REN21.
3. Velásquez, C.A.M., et al., *La industria de la electricidad en el Perú*, ed. Osinergmin. 2016, Jr. Morococha 152 Surquillo: Gráfica Biblos S.A.
4. Kojima, A., et al., *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(17): p. 6050-6051.
5. *Efficiency chart*. 2018; Available from: <https://www.nrel.gov/pv>.
6. Wilks, R.G. and M. Bär, *Perovskite solar cells: Danger from within*. Nature Energy, 2017. **2**: p. 16204.
7. Im, J.-H., et al., *6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell*. Nanoscale, 2011. **3**(10): p. 4088-4093.
8. Kim, H.S., et al., *Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%*. Sci Rep, 2012. **2**: p. 591.
9. Lee, M.M., et al., *Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites*. Science, 2012. **338**(6107): p. 643-647.
10. Burschka, J., et al., *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*. Nature, 2013. **499**(7458): p. 316-9.
11. Liu, M., M.B. Johnston, and H.J. Snaith, *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*. Nature, 2013. **501**: p. 395.
12. Bi, D., et al., *Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%*. Nature Energy, 2016. **1**(10).
13. Yang, W.S., et al., *Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells*. Science, 2017. **356**(6345): p. 1376.
14. *Best Research Cell-Efficiencias*. 2017, NREL: <https://www.nrel.gov/pv/>.
15. Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(3): p. 510-519.
16. Pazoki, M., et al., *Characterization techniques for dye-sensitized solar cells*. Energy & Environmental Science, 2017. **10**(3): p. 672-709.
17. Hu, C. and R.M. White, *Solar Cells: From Basic to Advanced Systems*. 1983, New York: McGraw-Hill.
18. Iqbal, M., *An Introduction to Solar Radiation*. 1983: Academic Press. iii.
19. *Air mass coefficient*. Available from: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/air-mass>.
20. Lindholm, F.A., J.G. Fossum, and E.L. Burgess, *Application of the superposition principle to solar-cell analysis*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1979. **26**(3): p. 165-171.
21. *IV curve explanation*. Available from: <https://www.pveducation.org/>.
22. Nubile, P. and A.F. Beloto, *Short-circuit current distribution in solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998. **51**(1): p. 105-110.
23. *Fill factor of solar cells*. Available from: <http://met.usc.edu>.

24. Brian O'Regan, M.G., *A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Institute of Physical Chemistry, 1991.
25. Hagfeldt, A., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells*. Chemical Reviews, 2010. **110**(11): p. 6595-6663.
26. Hoppe, H. and N.S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(7): p. 1924-1945.
27. Bagher, A.M., *Introduction to Organic Solar Cells*. Sustainable Energy, 2014. **2**(3): p. 85-90.
28. Clarke, T.M. and J.R. Durrant, *Charge Photogeneration in Organic Solar Cells*. Chemical Reviews, 2010. **110**(11): p. 6736-6767.
29. Marinova, N., S. Valero, and J.L. Delgado, *Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces*. J Colloid Interface Sci, 2017. **488**: p. 373-389.
30. Gratzel, M., *The light and shade of perovskite solar cells*. Nat Mater, 2014. **13**(9): p. 838-42.
31. Møller, C.K., Nature, 1958. **182**.
32. Weber, D.Z., in *Naturforsch.* 1978. p. 4.
33. Weber, D.Z., *Naturforsch.* 1978. **33**(b): p. 3.
34. Manser, J.S., J.A. Christians, and P.V. Kamat, *Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites*. Chemical Reviews, 2016. **116**(21): p. 12956-13008.
35. Djurišić, A.B., et al., *Perovskite solar cells - An overview of critical issues*. Progress in Quantum Electronics, 2017. **53**: p. 1-37.
36. Ansari, M.I.H., A. Qurashi, and M.K. Nazeeruddin, *Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2018. **35**: p. 1-24.
37. Ball, J.M. and A. Petrozza, *Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells*. Nature Energy, 2016. **1**: p. 16149.
38. Stranks, S.D. and H.J. Snaith, *Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices*. Nature Nanotechnology, 2015. **10**: p. 391.
39. Huang, J., et al., *Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications*. Nature Reviews Materials, 2017. **2**: p. 17042.
40. Brenner, T.M., et al., *Hybrid organic—inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties*. Nature Reviews Materials, 2016. **1**: p. 15007.
41. Assadi, M.K., et al., *Recent progress in perovskite solar cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **81**: p. 2812-2822.
42. Brivio, F., et al., *Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide*. Physical Review B, 2015. **92**(14).
43. Glazer, A., *The classification of tilted octahedra in perovskites*. Acta Crystallographica Section B, 1972. **28**(11): p. 3384-3392.
44. Weller, M.T., et al., *Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K*. Chem Commun (Camb), 2015. **51**(20): p. 4180-4183.

45. Brivio, F., et al., *Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide*. Physical Review B, 2015. **92**(14): p. 144308.
46. Oku, T., *Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells*. 2015.
47. Mesquita, I., L. Andrade, and A. Mendes, *Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **82**(Part 3): p. 2471-2489.
48. Adjokatse, S., *Properties of Methylammonium Lead Triiodide (MAPbI₃) Thin Films*, in *Faculty of Mathematics and Natural Sciences*. 2014, University of Groningen.
49. Wang, P., et al., *Insights into the Hole Blocking Layer Effect on the Perovskite Solar Cell Performance and Impedance Response*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(17): p. 9131-9141.
50. Vivo, P., et al., *Influence of TiO₂ compact layer precursor on the performance of perovskite solar cells*. Vol. 41. 2016. 1-7.
51. Mahmood, K., S. Sarwar, and M.T. Mehran, *Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties*. RSC Advances, 2017. **7**(28): p. 17044-17062.
52. Green, M.A., A. Ho-Baillie, and H.J. Snaith, *The emergence of perovskite solar cells*. Nature Photonics, 2014. **8**: p. 506.
53. Mutalikdesai, A. and S.K. Ramasesha, *Emerging Solar Technologies: Perovskite Solar Cell*. Indian Academy of Sciences, 2017.
54. Yin, W.-J., et al., *Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(17): p. 8926-8942.
55. Correa-Baena, J.-P., et al., *Identifying and suppressing interfacial recombination to achieve high open-circuit voltage in perovskite solar cells*. Energy & Environmental Science, 2017. **10**(5): p. 1207-1212.
56. Tress, W., *Perovskite Solar Cells on the Way to Their Radiative Efficiency Limit – Insights Into a Success Story of High Open-Circuit Voltage and Low Recombination*. Advanced Energy Materials, 2017. **7**(14): p. 1602358.
57. Yang, W., Y. Yao, and C.-Q. Wu, *Origin of the high open circuit voltage in planar heterojunction perovskite solar cells: Role of the reduced bimolecular recombination*. Journal of Applied Physics, 2015. **117**(9): p. 095502.
58. Yu, Z. and L. Sun, *Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells*. Advanced Energy Materials, 2015. **5**(12): p. 1500213.
59. Burschka, J., et al., *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*. Nature, 2013. **499**: p. 316.
60. *Spiro-MeOTAD*. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com>.
61. You, J., et al., *Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers*. Nature Nanotechnology, 2015. **11**: p. 75.
62. Jiang, C.-S., et al., *Carrier separation and transport in perovskite solar cells studied by nanometre-scale profiling of electrical potential*. Nature Communications, 2015. **6**: p. 8397.

63. Bisquert, J. and I. Mora-Seró, *Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the Diffusion Length*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(1): p. 450-456.
64. Sze, S.M. and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. 3 ed. 2007: John Wiley & sons, INC.
65. Stranks, S.D., et al., *Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber*. Science, 2013. **342**(6156): p. 341.
66. Xing, G., et al., *Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃*. Science, 2013. **342**(6156): p. 344.
67. Snaith, H.J., et al., *Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014. **5**(9): p. 1511-1515.
68. Eames, C., et al., *Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells*. Nature Communications, 2015. **6**: p. 7497.
69. Walsh, A., et al., *Self-Regulation Mechanism for Charged Point Defects in Hybrid Halide Perovskites*. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2015. **54**(6): p. 1791-1794.
70. Yu, P.Y. and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*. Fourth ed. 2010: Springer.
71. Sherkar, T.S., et al., *Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions*. ACS Energy Letters, 2017. **2**(5): p. 1214-1222.
72. Contreras-Bernal, L., et al., *Origin and Whereabouts of Recombination in Perovskite Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(18): p. 9705-9713.
73. Lonare, A.A. and S.R. Patel, *Antisolvent Crystallization of Poorly Water Soluble Drugs*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2013. **4**(5): p. 5.
74. Paek, S., et al., *From Nano- to Micrometer Scale: The Role of Antisolvent Treatment on High Performance Perovskite Solar Cells*. Chemistry of Materials, 2017. **29**(8): p. 3490-3498.
75. Jeon, N.J., et al., *Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells*. Nature Materials, 2014. **13**: p. 897.
76. Cohen, B.-E. and L. Etgar, *Parameters that control and influence the organometal halide perovskite crystallization and morphology*. Frontiers of Optoelectronics, 2016. **9**(1): p. 44-52.
77. Chen, B., et al., *Origin of J-V Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016. **7**(5): p. 905-917.
78. Zhang, Y., et al., *Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic-inorganic perovskite solar cells*. Materials Horizons, 2015. **2**(3): p. 315-322.
79. Li, C., et al., *Iodine Migration and its Effect on Hysteresis in Perovskite Solar Cells*. Advanced Materials, 2016. **28**(12): p. 2446-2454.
80. Richardson, G., et al., *Can slow-moving ions explain hysteresis in the current-voltage curves of perovskite solar cells?* Energy & Environmental Science, 2016. **9**(4): p. 1476-1485.
81. Tress, W., et al., *Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a*

- compensated electric field*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(3): p. 995-1004.
82. Kim, H.-S. and N.-G. Park, *Parameters Affecting I–V Hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO₂ Layer*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014. **5**(17): p. 2927-2934.
 83. *Sol-Gel Science*, ed. C.J. Brinker and G.W. Scherer. 1990, San Diego: Academic Press. iii.
 84. Christians, J.A., R.C.M. Fung, and P.V. Kamat, *An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(2): p. 758-764.
 85. Rao, H., et al., *A 19.0% efficiency achieved in CuO_x-based inverted CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x solar cells by an effective Cl doping method*. Nano Energy, 2016. **27**: p. 51-57.
 86. *Metallic evaporator process*. Available from: <http://www.semicore.com>.
 87. Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction*. Second Edition ed. 1977: Addison-Wesley publishing company.
 88. Owen, T., *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*. Agilent Technologies.
 89. D. Keith Bowen, B.K.T., *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*. 1 ed. Vol. 1. 2005, Taylor & Francis e-Library: Taylor & Francis.
 90. William D. Callister, J., *Materials science and engineering: an introduction*. 7 ed. Vol. 1. John Wiley & Sons.
 91. Weilie Zhou, R.P.A., Zhong Lin Wang, and David Joy, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*.
 92. Goldstein, J.I., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Third ed, ed. S.S.B. Media. 2003, Plenum Publishers, New York: Kluwer Academic.
 93. *Solar simulator squeme*. Available from: <https://www.newport.com>.
 94. *CH₃NH₃PbI₃ entry*. Available from: <http://www.crystallography.net>.
 95. Huang, J., et al., *Impact of H₂O on organic–inorganic hybrid perovskite solar cells*. Energy & Environmental Science, 2017. **10**(11): p. 2284-2311.
 96. Nenon, D.P., et al., *Structural and chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution*. Energy & Environmental Science, 2016. **9**(6): p. 2072-2082.
 97. Manser, J.S., B. Reid, and P.V. Kamat, *Evolution of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskite from Solid-State Iodoplumbate Complexes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(30): p. 17065-17073.
 98. Xiao, M., et al., *A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells*. Angewandte Chemie, 2014. **126**(37): p. 10056-10061.
 99. Mohamad, A.A., *Absorbency and conductivity of quasi-solid-state polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells: A characterization review*. Journal of Power Sources, 2016. **329**: p. 57-71.
 100. Friesen, G. and H.A. Ossenbrink, *Capacitance effects in high-efficiency cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997. **48**(1): p. 77-83.

101. Mei, A., et al., *A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability*. Science, 2014. **345**(6194): p. 295.
102. Aitola, K., et al., *High Temperature-Stable Perovskite Solar Cell Based on Low-Cost Carbon Nanotube Hole Contact*. Advanced Materials, 2017. **29**(17): p. 1606398.
103. Li, Z., et al., *Extrinsic ion migration in perovskite solar cells*. Energy & Environmental Science, 2017. **10**(5): p. 1234-1242.
104. Leijtens, T., et al., *Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells*. Nature Communications, 2013. **4**: p. 2885.
105. Contreras-Bernal, L., et al., *Homeopathic Perovskite Solar Cells: Effect of Humidity during Fabrication on the Performance and Stability of the Device*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(10): p. 5341-5348.
106. Correa-Baena, J.-P., et al., *Promises and challenges of perovskite solar cells*. Science, 2017. **358**(6364): p. 739.
107. Domanski, K., et al., *Migration of cations induces reversible performance losses over day/night cycling in perovskite solar cells*. Energy & Environmental Science, 2017. **10**(2): p. 604-613.
108. Bag, M., et al., *Kinetics of Ion Transport in Perovskite Active Layers and Its Implications for Active Layer Stability*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(40): p. 13130-13137.
109. Zhang, H., et al., *Improving the stability and performance of perovskite solar cells via off-the-shelf post-device ligand treatment*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(8): p. 2253-2262.
110. Wang, D., et al., *Stability of perovskite solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **147**: p. 255-275.
111. Müller, C., et al., *Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(22): p. 7835-7841.
112. Brunetti, B., et al., *On the Thermal and Thermodynamic (In)Stability of Methylammonium Lead Halide Perovskites*. Sci Rep, 2016. **6**: p. 31896.
113. Yuan, H., et al., *Degradation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Structures through Light and Electron Beam Driven Ion Migration*. J Phys Chem Lett, 2016. **7**(3): p. 561-6.
114. Kerdcharoen, T. and C. Wongchoosuk, *11 - Carbon nanotube and metal oxide hybrid materials for gas sensing*, in *Semiconductor Gas Sensors*, R. Jaaniso and O.K. Tan, Editors. 2013, Woodhead Publishing. p. 386-407.

ANEXOS

Tabla A.1. Comparación de picos de perovskita a 110°C vs perovskita de la base de datos COD (entrada 9009114)

Lista de picos para muestra Perovs_110		CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (COD)
2θ	Intensidad de pico	Intensidad de pico
12,76	334,8	-
14,05	569,4	521,4
14,2	1000	889,4
20,07	137,5	153,1
22,64	20,5	-
23,59	185,6	131,5
24,59	244,6	116,9
25,57	24,3	-
26,02	103	-
26,36	36,8	-
28,26	388,7	311,3
28,56	758,7	540,2
31,01	78,4	56,9
31,73	293,5	268,9
31,96	598,6	522,4
34,37	40,2	-
34,91	65,2	38,6
35,07	130,6	84,8
37,31	12,3	19,1
38,74	68,8	-
39,63	129,8	-
40,55	381,4	429,6
40,86		47,6
41,76	24,3	-
42,39		12,2
42,7	73,4	93,7
43,14	270,9	350,2
45,81	17,1	43,1
47,48	35	38,9
50,27	122,8	127,5

Tabla A.2. Lista de picos incógnita correspondientes a la Figura 5.7.

Lista de picos incógnitos	
2θ	Intensidad de pico
6,59	299,2
8,08	383
9,59	1000
22,2	51,6
22,36	71
22,68	423,7
24,23	274,1
26,38	567,4
27,93	138,6
28,82	404
30,21	215,7
32,47	107,1
32,89	267
33,53	37,1
35,97	6,5