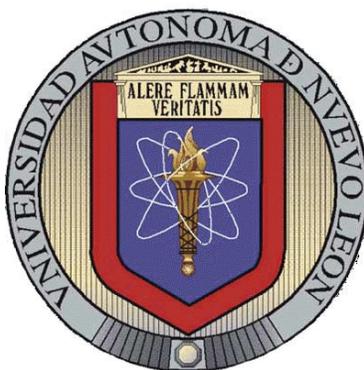


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**“CELDA SOLARES BASADAS EN COMPUESTOS HÍBRIDOS DE
YODUROS DE TETRABUTILFOSFONIO, METILAMONIO Y
PLOMO.”**

Por:

Simón Flores Armendáriz

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRO EN
CIENCIAS con orientación en Química de los Materiales.**

Abril, 2019

**Celdas solares basadas en compuestos híbridos de yoduros
tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo.**

Aprobación de la tesis:

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes
Presidente

Dr. (a) xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
Secretario (a)

Dr. (a) XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Vocal

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Sub-Directora de Posgrado

**Celdas solares basadas en compuestos híbridos de yoduros
tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo.**

Comité de revisión de tesis:

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes

Director

Dr. Luis Carlos Torres González

Revisor

Dr. Domingo Ixcoatl García Gutiérrez

Codirector

Dr. Boris Ildusovich Kharissov

Revisor

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

Revisor

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia y amigos por haberme apoyado a cumplir mis metas en todo momento de mi vida.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca de maestría No. 624706. Así como también, por el proyecto 251400-infra-2015.

RESUMEN

Simón Flores Armendáriz

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Celdas solares basadas en compuestos híbridos de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo.

Número de páginas: 84

**Candidato para obtener el grado de
Maestro en Ciencias con
Orientación en Química de los Materiales**

Área de estudio: Materiales Funcionales

Propósito y Método de Estudio: Se expone un estudio sobre el efecto en la estabilidad de la estructura en la perovskita yoduro de metilamonio y plomo (MAPbI_3) al añadir cationes orgánicos de tetrabutilfosfonio en la estructura del compuesto. Los nuevos compuestos híbridos de fórmula química “ $(\text{TBP})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ ” y MAPbI_3 fueron probados como materiales fotoabsorbentes en celdas solares. La fabricación de las películas delgadas de perovskita fue llevada a cabo siguiendo la metodología de cristalización del aducto/anti-solvente.

Contribuciones y Conclusiones: Se construyeron celdas solares de los compuestos híbridos $(\text{TBP})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ para 3 diferentes composiciones de x , así como también de MAPbI_3 puro. La eficiencia promedio de poder de conversión de las celdas solares basadas en los compuestos híbridos fue de 6.5, 4.5 y 4% para $x = 0.2, 0.1$ y 0.03 respectivamente. Por otra parte, las celdas de MAPbI_3 puro registraron densidades de corriente de corto circuito promedio de 32 mA/cm^{-2} y eficiencias promedio de 18.4%.

ÍNDICE

Lista de figuras.....	i
Lista de tablas	ii
Lista de abreviaturas	ii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Panorama energético mundial.....	1
1.2 Semiconductores	4
1.2.1 Teoría de bandas	4
1.2.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos	8
1.2.3 Band gap directo e indirecto	13
1.3 Desempeño de una celda solar	14
1.4 Historia y tipos de celdas solares.....	17
1.4.1 Celdas solares de primera generación.....	18
1.4.2 Celdas solares de segunda generación	20
1.4.3 Celdas solares de tercera generación	21
1.5 Celdas solares de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas	25
1.5.1 Evolución de la celda solar de perovskita.....	27
1.5.2 Mecanismo de operación	30
1.5.3 Estabilidad.....	32
1.6 Sales de fosfonios.....	36
1.7 Hipótesis.....	37
1.8 Objetivo específico	38
1.9 Objetivos particulares.....	38
CAPÍTULO 2. MÉTODOS	39
2.1 Fabricación de películas delgadas	40
2.1.1 Películas de yoduro de metilamonio y plomo (MALI).....	40
2.1.2 Películas de compuestos híbridos de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo.....	41
2.2 Síntesis del yoduro de tetrabutilfosfonio (TBPI)	41

2.3	Construcción de celdas solares.....	41
2.3.1	Pretratamiento del sustrato	41
2.3.2	Deposición de la capa transportadora de electrones (ETL)	42
2.3.3	Deposición de la película delgada de material fotoabsorbente.....	43
2.3.4	Deposición del material transportador de huecos (HTM).....	43
2.3.5	Depósito del contacto metálico.....	43
2.3.6	Disposición de residuos.....	44
2.4	Caracterizaciones ópticas de las películas delgadas.....	45
2.4.1	Mediciones de absorción UV-Vis	45
2.4.2	Mediciones de fotoluminiscencia	45
2.5	Caracterizaciones del material	45
2.5.1	Difracción de rayos X (DRX).....	45
2.5.2	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	46
2.5.3	Microscopia óptica (MO)	46
2.6	Caracterización de celdas solares.....	46
2.6.1	Obtención de la curva J-V de los dispositivos fotovoltaicos.....	46
2.7	Prueba de estabilidad estructural de películas delgadas y evaluación del tiempo de vida de las celdas solares basadas en los materiales híbridos	47
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		48
3.1	Fabricación y caracterización de películas delgadas de yoduro de metilamonio y plomo.....	48
3.2	Celdas solares de yoduro de metilamonio y plomo.....	52
3.3	Películas de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo [(TBP) _x (MA) _{1-x} PbI ₃].....	55
3.3.1	Síntesis y caracterización del yoduro de tetrabutilfosfonio (TBPI)	55
3.3.2	Películas delgadas de compuestos híbridos con fórmula empírica (TBP) _x (MA) _{1-x} PbI ₃	57
3.4	Celdas solares de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo	66
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES		69
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		71

Lista de figuras

Figura 1. Crecimiento anual en la producción de energía a partir de energía solar y eólica por zonas geográficas.	2
Figura 2. Comparación del potencial de fuentes de energía renovables y no renovables. Las fuentes renovables muestran un potencial anual promedio (Teravatios/año) y los recursos no renovables presentan la cantidad total de energía estimada restante en Teravatios (a partir de 2015).....	3
Figura 3. Formación de bandas de energía en función de la separación entre átomos. Al existir una gran cantidad de átomos, cada nivel se divide en un conjunto igualmente grande de niveles casi continuos.....	5
Figura 4. Representación esquemática de la estructura de bandas dentro de la zona de Brillouin para una dirección de la red.	6
Figura 5. Distinción de materiales de acuerdo a la ubicación del Nivel de Fermi.	7
Figura 6. Distribución electrónica para un semiconductor intrínseco a $T = 0K$ (a) y a $T > 0K$ (b).....	9
Figura 7. Diagrama mostrando los dos tipos de dopado para un material semiconductor y su correspondiente diagrama de bandas. Dopado tipo-n (a) y tipo-p (b).....	11
Figura 8. Diagrama de defectos y estado de trampa en el bandgap de un semiconductor.....	12
Figura 9. Espectro solar de masa de aire 1.5.	15
Figura 10. Curva J-V para una celda solar bajo una iluminación con potencia de 1000 Wm^{-2}	17
Figura 11. Representación esquemática de la unión p-n en una celda solar de silicio en condiciones de circuito abierto.	19
Figura 12. Sección transversal de una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de una celda solar de telurio de cadmio.	21
Figura 13. Comparación de eficiencia y costos de producción por unidad de área de las tres generaciones de dispositivos fotovoltaicos.....	22
Figura 14. Mecanismo de operación de una DSSC. En la parte izquierda se presenta el diagrama de niveles de energía y en la derecha el esquema de operación. Tras la excitación de un excitón en el colorante, electrones son rápidamente transferidos en el TiO_2 y los huecos en el transportador de huecos, luego estos materiales transportan las cargas hacia los electrodos.....	24
Figura 15. Estructura cristalina del yoduro de metilamonio y plomo (MALI)	26
Figura 16. Arquitectura mesoporosa (a) y planar (b) de celdas solares de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas.....	29
Figura 17. Representación esquemática del mecanismo de operación de una celda solar de perovskita. La esfera gris denota al electrón y la esfera blanca al hueco, mientras que la flecha curvada verde denota la absorción de un fotón.....	31
Figura 18. Esquema de reacción de hidratación de MALI con las estructuras cristalinas correspondientes (a). Difractogramas de películas de MALI expuestas a la humedad con flujo de aire frío (b) y expuestas a la humedad con flujo de aire caliente por 20 minutos (c).	33
Figura 19. Estructura cristalina del MALI y FALI y sus transiciones de fase.....	35
Figura 20. Micrografías de las películas de MALI con clorobenceno añadido a: a) 2s, b) 4s, c) 8s, d) 12s y e) 20s después de iniciada la rotación del spinner y f) sin clorobenceno.....	49
Figura 21. Difractograma de película de MALI (inferior), y de los precursores; PbI_2 1.25M (centro) y MAI (superior) también 1.25M sobre sustratos de vidrio/FTO/ TiO_2	50

Figura 22. Espectros normalizados de absorción (azul) y de fotoluminiscencia (rojo) de la película de MALI fabricada.	52
Figura 23. Curva J-V de la celda de perovskita de MALI más eficiente con PCE de 23.1%, FF de 71%, V_{oc} de 0.97 V y J_{sc} de 33.4 mA cm ⁻²	53
Figura 24. Representación esquemática para la síntesis del yoduro de tetrabutilfosfonio, en donde R1 = R2 = R3 = R4 = butil.	56
Figura 25. Espectro infrarrojo del yoduro de tetrabutilfosfonio (TBPI).	57
Figura 26. Micrografía de películas delgadas de a) MALI puro y b), c) y d) de películas delgadas de MALI fabricadas con una fracción peso de 3, 10 y 20% de yoduro de tetrabutilfosfonio y plomo respectivamente.....	59
Figura 27. Difractograma de las películas de (TBP) _x (MA) _{1-x} PbI ₃ con x = 0, 3, 10 y 20% y de la película precursora de TBPI.	60
Figura 28. Espectro de absorción de películas de (TBP) _x (MA) _{1-x} PbI ₃ con x = 0, 3, 10 y 20%.....	62
Figura 29. Espectro de fotoluminiscencia de películas de (TBP) _x (MA) _{1-x} PbI ₃ con x = 0, 3, 10 y 20%.	63
Figura 30. Difractograma de películas de (TBP) _x (MA) _{1-x} PbI ₃ recién elaboradas y a los 30 días después de haber sido expuestas a humedad y temperatura ambiental.	64
Figura 31. Curva J-V para celdas solares de los materiales híbridos a base de fosfonio.....	66

Lista de tablas

Tabla 1. Disposición de residuos.....	44
Tabla 2. Parámetros eléctricos de las 12 celdas solares de MALI.....	54
Tabla 3. Promedio de los parámetros eléctricos de las 12 celdas caracterizadas para las 3 diferentes composiciones de los yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo.....	67

Lista de abreviaturas

BV Banda de valencia

BC Banda de conducción

E_g Band gap o banda prohibida

E Energía

N_F Nivel de Fermi

E_F Energía de Fermi

AM 1.5 Espectro de masa de aire 1.5

T Temperatura

I_{sc} Corriente de corto circuito

V_{oc} Voltaje de circuito abierto

J_{sc} Densidad de corriente de corto circuito

P_{mp} Punto de máxima potencia

J_{mp} Densidad de corriente máxima

V_{mp} Voltaje máximo

FF Factor de llenado

PCE o η Eficiencia de poder de conversión de energía fotovoltaica

P₁ Potencia de luz incidente

SQ Límite de Shockley-Queisser de conversión de energía fotovoltaica

W Watts

DSSC Celda solar sensibilizada por colorantes orgánicos

HOMO Orbital molecular ocupado de mayor energía

HTM Material transportador de huecos

Spiro-OMeTAD 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoxyfenil-amina)9,9'-spirobifluoreno

PSC Celda solar de perovskita

TiO₂ Dióxido de titanio

NREL Laboratorio nacional de energías renovables

MALI o MAPbI₃ Yoduro de metilamonio y plomo

TA Temperatura ambiente

ETM Material transportador de electrones

E_b Energía de enlace de excitón

FALI Yoduro de formamidinio y plomo

MA Metilamonio

FA Formamidinio

TBPI Yoduro de tetrabutilfosfonio

(TBP)_x(MA)_{1-x}PbI₃ Formula empírica de películas delgadas de perovskitas de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo

MAI Yoduro de metilamonio

PbI₂ Yoduro de plomo

DMF N,N-dimetilformamida

DMSO Dimetilsulfóxido

FTO Oxido de estaño dopado con flúor

mg Miligramos

HCl Ácido clorhídrico

Zn Zinc

ETL Capa transportadora de electrones

HTL Capa transportadora de huecos

Litfsi Sal de litio de bis(trifluorometano) sulfonamida

UV-Vis Ultravioleta-visible

DRX Difracción de rayos X

FTIR Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Panorama energético mundial

El consumo global de energía ha incrementado rápidamente durante el último medio siglo y se espera que esta tendencia continúe en los años venideros. El incremento en el consumo energético en los años recientes fue estimulado por el uso de combustibles fósiles “baratos” y por las altas velocidades de industrialización principalmente en América del Norte, Europa y Japón. Asimismo, en años recientes el consumo energético de países como India y China se ha incrementado de manera preocupante debido al creciente aumento de población de estos países. Esto, aunado al previsto agotamiento de los recursos petrolíferos en el futuro cercano y al efecto de las actividades humanas en el cambio climático de la tierra ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de energía a partir de fuentes renovables^{1,2}.

Las energías renovables actualmente capturan dos tercios de la inversión global en plantas de producción de energía, debido a que se están volviendo la opción más económica y sustentable para satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad. Entre las fuentes de energías renovables la energía eólica y la solar son las opciones más alentadoras para abastecer el creciente consumo energético de la tierra en las próximas décadas. Actualmente estas fuentes de energía producen el 7% de la energía eléctrica que consume el planeta. El rápido despliegue en la producción de energía fotovoltaica liderada principalmente por China e India da lugar a que la energía solar pueda convertirse en la principal fuente de energía libre

1. INTRODUCCIÓN

de carbono para el año 2040, en el cual se espera que la proporción de todas las energías renovables en la generación total de energía alcance el 40%. La Figura 1 muestra cómo ha ido creciendo la producción de energía eléctrica a partir de energía eólica y solar en este siglo, siendo Europa, el Pacífico y Asia los continentes con mayor aumento por año en la generación de energía a partir de fuentes renovables^{3,4}.

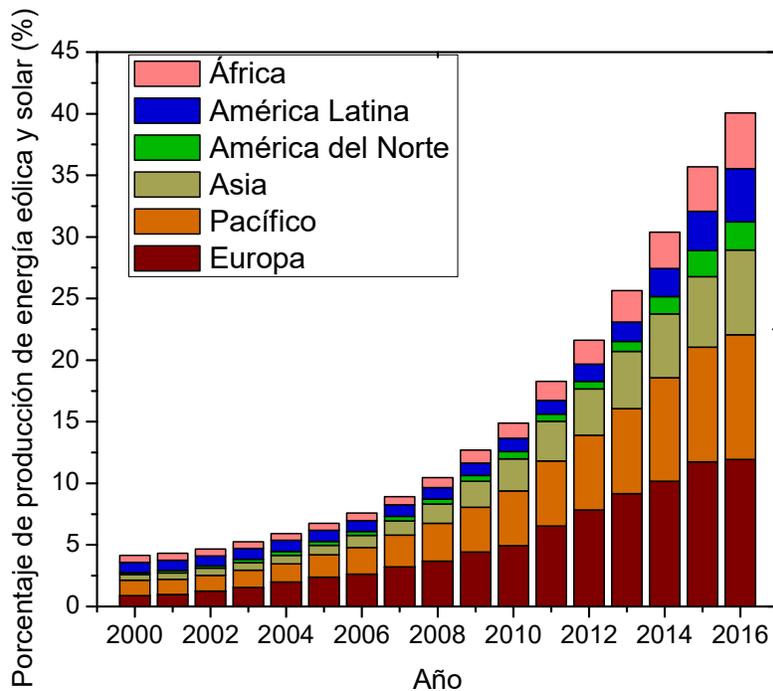


Figura 1. Crecimiento anual en la producción de energía a partir de energía solar y eólica por zonas geográficas.

Asimismo, de todas las fuentes de energía renovables la energía solar se está convirtiendo rápidamente en la alternativa más viable para la producción de energía a menor costo debido principalmente a que la energía solar supera con creces a cualquier otra fuente de energía renovable o no renovable en cuanto a disponibilidad

1. INTRODUCCIÓN

de energía como se aprecia en la Figura 2. Además, se pronostica que para el año 2040 un 32% de la energía total que consume el planeta la aporte solamente la energía fotovoltaica, lo cual reduce aún más el umbral de viabilidad económica de las otras fuentes de energía renovables^{4,5}.

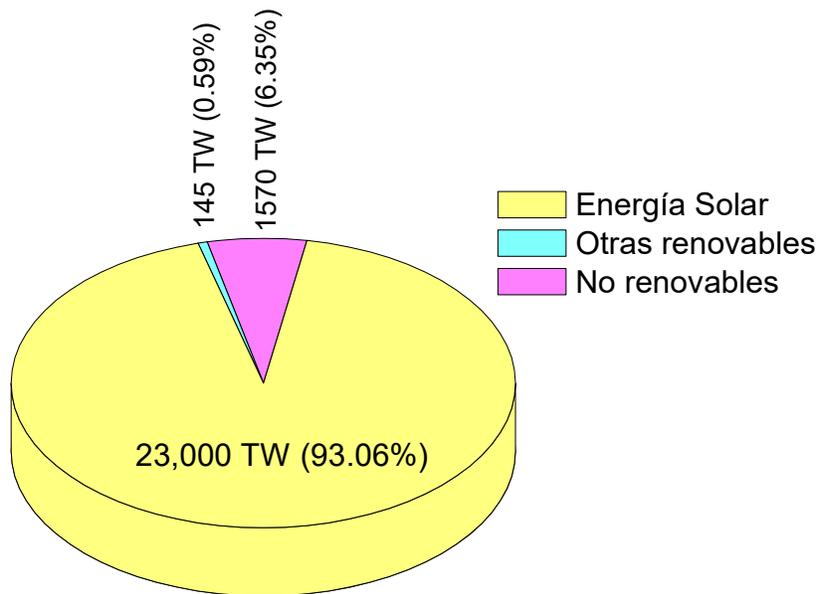


Figura 2. Comparación del potencial de fuentes de energía renovables y no renovables. Las fuentes renovables muestran un potencial anual promedio (Teravatios/año) y los recursos no renovables presentan la cantidad total de energía estimada restante en Teravatios (a partir de 2015).

La energía solar puede ser transformada en energía utilizable empleando dispositivos fotovoltaicos denominados celdas solares, estos dispositivos están fabricados con materiales semiconductores los cuales se encargan de absorber los fotones incidentes del sol y transformarlos directamente en energía eléctrica. En vistas del brillante panorama para la obtención de energía eléctrica a partir de la energía solar en las próximas décadas, las tecnologías fotovoltaicas existentes no solo deben actualizarse continuamente, sino que también se deben investigar nuevos materiales para su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos. En

1. INTRODUCCIÓN

particular, compuestos de fácil ruta de síntesis y que además, empleen precursores baratos y abundantes para su fabricación deberían ser el foco principal de investigación para el desarrollo de nuevas tecnologías solares.^{4,6}

1.2 Semiconductores

1.2.1 Teoría de bandas

Los materiales semiconductores son la parte fundamental para el funcionamiento de numerosos aparatos y dispositivos optoelectrónicos como diodos, transistores y celdas solares, entre otros. Los semiconductores usualmente se definen como aquellos materiales con una conductividad eléctrica que se encuentra en el rango de $10^2 - 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$. Gracias a la mecánica cuántica es posible entender los fenómenos de transporte de cargas en estos materiales. La teoría de bandas describe la formación de “bandas de energía” o simplemente “bandas” conformadas por un gran número de niveles energéticos espaciados casi continuamente entre sí, las cuales surgen a partir del traslapamiento de los niveles de energía de los electrones de átomos individuales dentro de una red cristalina. El traslapamiento de los niveles de energía se debe a las cortas distancias interatómicas que existen dentro de una estructura cristalina. Las bandas de energía o simplemente bandas son estados energéticos disponibles para ser ocupadas por electrones, estas se encuentran distanciadas por regiones de energía no disponibles para los electrones las cuales se conocen como “bandas de energía prohibidas” lo cual se aprecia de manera más clara al observar la Figura 3 en donde se presenta la formación de las bandas en función de la distancia interatómica ^{7,8}.

1. INTRODUCCIÓN

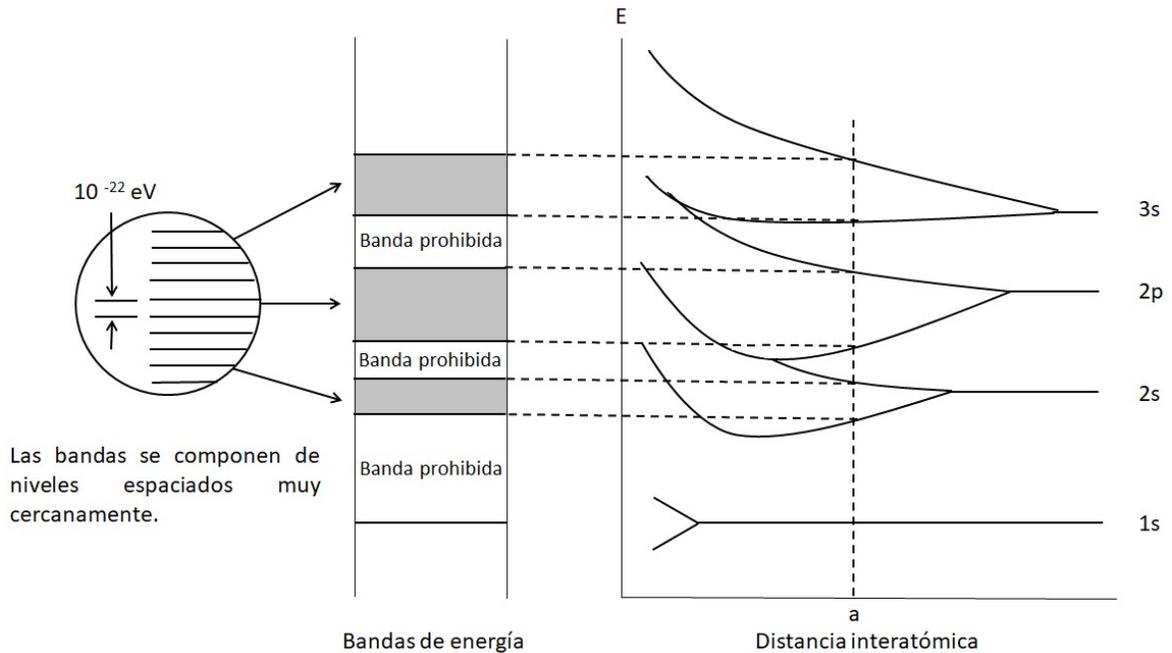


Figura 3. Formación de bandas de energía en función de la separación entre átomos. Al existir una gran cantidad de átomos, cada nivel se divide en un conjunto igualmente grande de niveles casi continuos.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli cada banda podrá acomodar a un máximo de $2 * (2l + 1) * N$ electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $2l + 1$ orientaciones del momento angular orbital para un cristal compuesto de N átomos. Las bandas de energía de los átomos para las capas de electrones más cercanas al núcleo del átomo tienen las cuotas exactas de electrones que les permite el principio de exclusión de Pauli y los orbitales atómicos no sufren traslapamientos considerables. Por otra parte, los electrones de valencia que ocupan los orbitales atómicos más externos son parte de la la banda de energía más interesante para un material sólido en cuanto a sus propiedades eléctricas. La banda más externa completamente llena de electrones se le conoce como banda valencia (BV), mientras que la banda vacía o no ocupada totalmente inmediatamente encima de la banda de valencia recibe el nombre de banda de conducción (BC). La banda prohibida correspondiente a la diferencia de energía

1. INTRODUCCIÓN

entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se le conoce como el “band gap” (E_g) del semiconductor como se observa en la Figura 4, la cual es una representación esquemática de la “estructura de bandas” o “diagrama $E(k)$ ” de un semiconductor. El diagrama $E(k)$ presenta valores de energía periódicos “ E ” para cada banda o estado de energía en función del vector de onda “ k ” los cuales surgen como resultado de resolver la ecuación de Schrödinger para el movimiento de electrones dentro de un cristal utilizando el modelo matemático de Kronig-Penney y el teorema de Bloch para llevar a cabo la resolución de la ecuación. La estructura de bandas es dependiente de las direcciones del cristal, por lo cual esta se gráfica en función de las direcciones cristalográficas más importantes del material. En donde k toma valores desde 0 hasta π/a , mientras que “ a ” es el espaciamiento entre planos atómicos en esa dirección. La distribución de energía se repite para $k > \pi/a$ debido a que para una onda con un periodo a , los valores son los mismos para múltiplos de $2\pi/a$. $E(k)$ es idéntico a $E(-k)$ en la misma dirección reticular debido a la simetría del cristal^{6,8}.

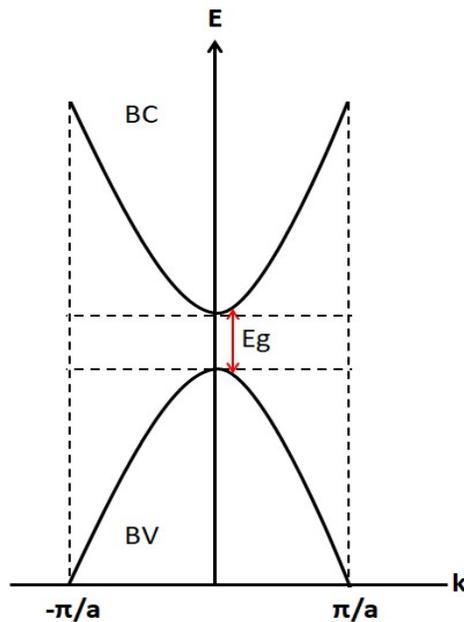


Figura 4. Representación esquemática de la estructura de bandas dentro de la zona de Brillouin para una dirección de la red.

1. INTRODUCCIÓN

El Nivel de Fermi (N_F) de un material se define como el nivel de energía hipotético que a equilibrio térmico tiene una probabilidad de 50% ser ocupado a cualquier momento dado por un electrón. Para que un material pueda ser capaz de conducir electricidad, el Nivel de Fermi debe de encontrarse dentro de una banda que cuente con estados de electrones deslocalizados. Tal es el caso de los materiales conductores como los metales en los cuales el Nivel de Fermi se encuentra exactamente en la banda de conducción. En los aislantes, el N_F se encuentra dentro de una banda prohibida demasiado espaciada, por lo cual estos materiales no cuentan con estados disponibles para la conducción de electricidad. Por otra parte, en los semiconductores el Nivel de Fermi también reside dentro de una banda prohibida, sin embargo, en los semiconductores esta banda (E_g) es más angosta que en los aislantes por lo cual es posible excitar un número significativo de electrones de manera que atraviesen el band gap y conduzcan electricidad. Se clasifican como semiconductores a materiales con un band gap menor a 4 eV, mientras que, se dice que un material es aislante cuando su band gap es mayor a 4 eV como se observa en la Figura 5^{6,7,9}.

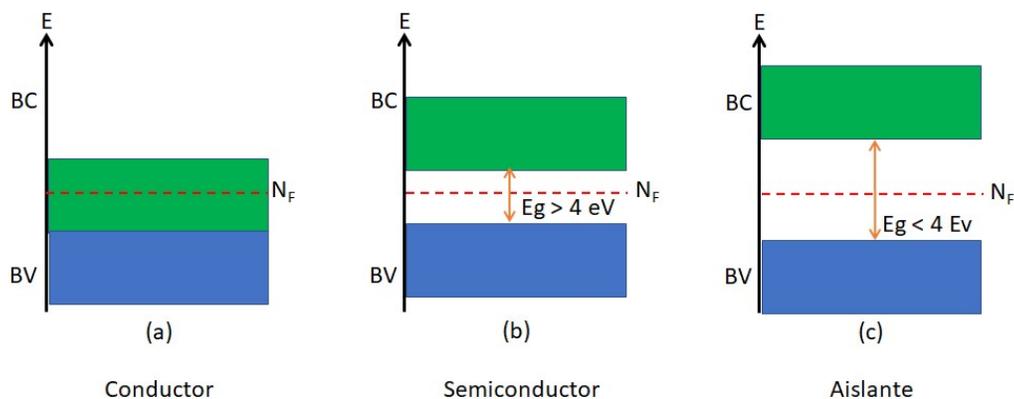


Figura 5. Distinción de materiales de acuerdo a la ubicación del Nivel de Fermi.

1.2.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Los semiconductores pueden ser intrínsecos o extrínsecos, cuando el material está constituido de un solo tipo de átomos se dice que es un semiconductor intrínseco ya que no posee impurezas en su composición química. Los semiconductores intrínsecos más comunes son el silicio y el germanio. Cada átomo en estos materiales cuenta con 4 electrones de valencia los cuales comparten con átomos adyacentes formando redes cristalinas con 4 enlaces covalentes. La energía requerida para mantener unidos a los átomos por estos enlaces es alta, por lo cual los electrones no se desplazan con facilidad. En el cero absoluto los electrones ocupan estados electrónicos de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, hasta un determinado valor de energía que recibe el nombre de Energía de Fermi (E_F) y los estados con mayor energía que ésta quedan desocupados (Figura 6a). No obstante, al aumentar la temperatura los electrones adquieren la suficiente energía para promoverse hacia estados con mayor energía que la de Fermi. Es por esto que a temperatura ambiente algunos electrones en semiconductores intrínsecos adquieren la energía suficiente para liberarse del enlace covalente y moverse a través de la red cristalina, convirtiéndose en electrones libres. Este proceso requiere que los electrones salten de la banda de valencia hacia la banda de conducción en donde por cada electrón que brinca de su posición deja un hueco en la banda de valencia, dando origen a la formación de pares electrón-hueco como se aprecia en la Figura 6b^{8,9}.

1. INTRODUCCIÓN

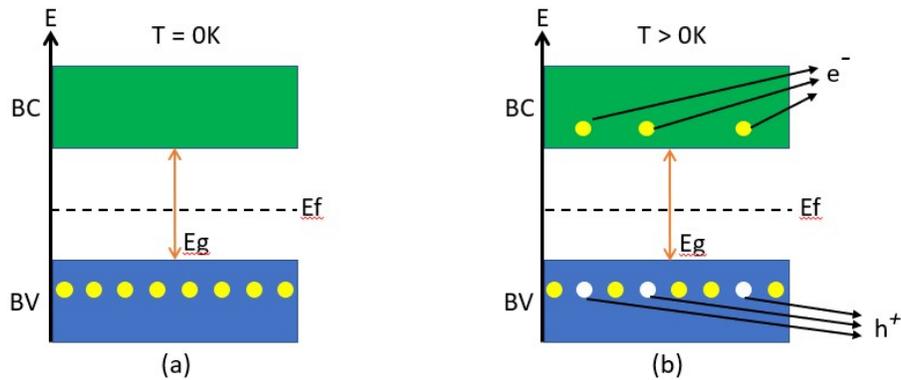


Figura 6. Distribución electrónica para un semiconductor intrínseco a $T = 0K$ (a) y a $T > 0K$ (b).

A los electrones y huecos se les conoce como portadores de carga. La conducción eléctrica en un semiconductor se da como resultado del movimiento de electrones (con carga negativa) y de los huecos (cargas positivas) en direcciones opuestas al aplicarle una fuente de energía externa. Si se somete al cristal a una diferencia de potencial se producen dos corrientes eléctricas: una debida al movimiento de electrones libres a través de la estructura cristalina, y otra debida al desplazamiento de los electrones en la banda de valencia, que tenderán a saltar a los huecos próximos, originando una corriente de huecos. Además de la excitación térmica o por la aplicación de un potencial externo los electrones también se pueden excitar ópticamente al absorber fotones con energía mayor que la del band gap del material. A la conductividad lograda de esta manera se le llama fotoconductividad y es el proceso clave para el funcionamiento de materiales fotovoltaicos⁶.

1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades eléctricas de un material tales como la conductividad eléctrica pueden ser mejoradas al mover de su posición el Nivel de Fermi del semiconductor, lo cual se logra al añadir impurezas en la estructura del material mediante un proceso conocido como “dopaje”. Este consiste en introducir átomos de otros elementos con diferente número de electrones en sus orbitales externos dentro la red cristalina del material semiconductor. Los materiales obtenidos por procesos de dopado se denominan semiconductores extrínsecos. El introducir átomos con distinto número de electrones de valencia incrementa el número de portadores de carga disponibles para la conducción en el material y añade nuevos estados electrónicos adicionales en la banda prohibida que se encuentran cercanos a las bandas de conducción o de valencia según el tipo de dopaje. Si los átomos añadidos a la red para dopar el material cuentan con un mayor número de electrones se dice que son átomos donadores y a este tipo de dopado se le conoce como tipo-n. Los electrones sobrantes de un átomo donador tienen poca energía para ionizarse en la banda de conducción debido a que no son necesarios para la formación de enlaces. Además, estos electrones sobrantes provocan la adición de un estado adicional cerca de la banda de conducción que a su vez modifica la posición del Nivel de Fermi en el material, desplazándose hacia una posición entre el nuevo estado adicional agregado por el átomo donador y la banda de conducción del mismo. El otro tipo de dopaje recibe el nombre de dopado tipo-p, en este caso las impurezas añadidas se denominan aceptores ya que estos átomos poseen una menor cantidad de electrones. Los nuevos átomos en la red cristalina al tener menos electrones de valencia que el átomo al cual sustituyen le quitan electrones a otros enlaces de la red, formándose enlaces con mayor fuerza de lo normal, lo cual a su vez crea un hueco débilmente enlazado. El hueco puede ser transportado fácilmente hacia la banda de valencia (deslocalizándolo por completo) de manera que se crea un nivel aceptor cerca de la banda de valencia. Por lo tanto, el Nivel de Fermi en dopantes aceptores se desplaza de manera que se ubica entre este nuevo nivel y la banda de valencia como se observa en la Figura 7.

1. INTRODUCCIÓN

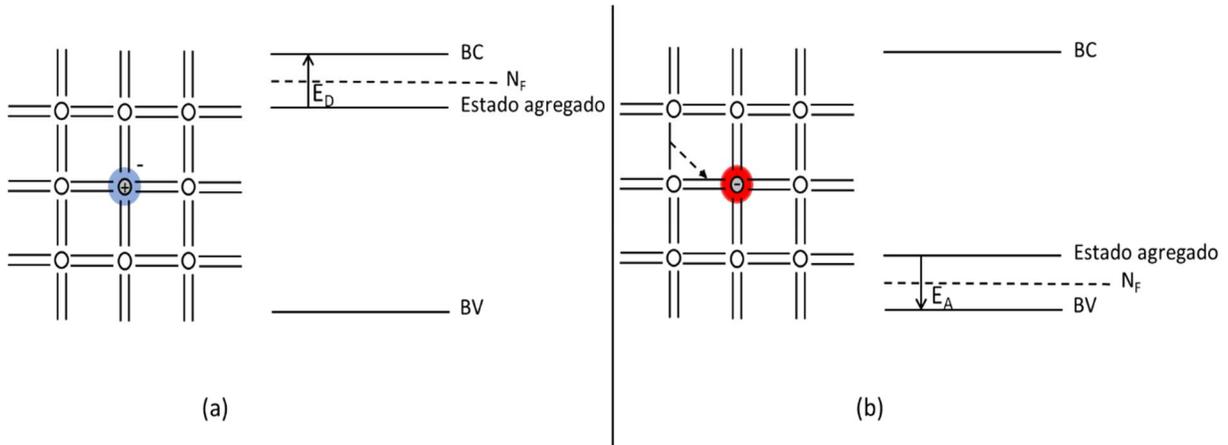


Figura 7. Diagrama mostrando los dos tipos de dopado para un material semiconductor y su correspondiente diagrama de bandas. Dopado tipo-n (a) y tipo-p (b).

Además de la incorporación intencionada de impurezas en la estructura cristalina, los semiconductores pueden tener otros defectos que introducen niveles indeseables en su bandgap. Algunos de los tipos de defectos más comunes que se pueden encontrar aún en los materiales más cristalinos son enlaces rotos y estados de interfaz, además, los límites de grano en semiconductores policristalinos son una fuente particular de sitios defectuosos. Por otra parte, en los materiales procesados en solución es común la aparición de defectos en el bandgap del semiconductor debido a la naturaleza de fabricación de estos, ya que son procesos sobre los cuales no se tiene demasiado control. Las regiones no estequiométricas, las regiones tensas y las impurezas en los materiales de partida son las causas responsables de la aparición de estos defectos. El impacto de tales defectos depende de la naturaleza del estado. Algunos son benignos, pero con frecuencia actúan como centros de recombinación los cuales son estados en el centro del bandgap que aumentan la posibilidad de que se dé un evento de recombinación entre un electrón y hueco lo cual es un fenómeno indeseable en dispositivos fotovoltaicos como se muestra en la Figura 8. Otros defectos actúan como estados de trampa, en donde

1. INTRODUCCIÓN

electrones libres y huecos son capturados impidiendo su movilidad. Estos electrones o huecos atrapados pueden escapar eventualmente o recombinarse. Por lo tanto, el rol de los defectos tiene un papel muy importante en la calidad de los semiconductores y en la operación de una celda solar⁶.

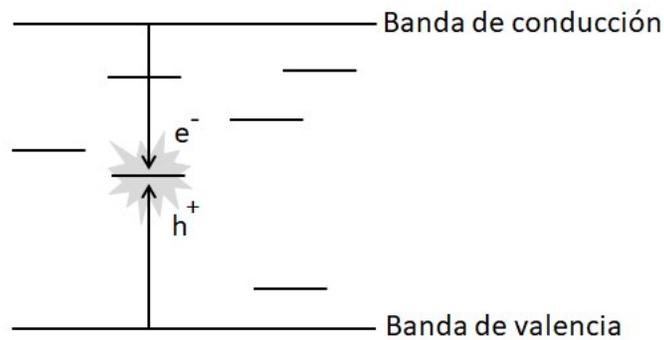


Figura 8. Diagrama de defectos y estado de trampa en el bandgap de un semiconductor.

1.2.3 Band gap directo e indirecto

El bandgap de un semiconductor puede ser descrito como directo o indirecto. Un semiconductor se denomina como directo cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren para el mismo valor del vector de onda k . En el caso contrario se dice que el semiconductor es de bandgap indirecto. Cuando un electrón en un semiconductor absorbe o emite un cuanto de energía realiza la transición entre dos puntos de las curvas del diagrama $E(k)$. En estas transiciones se debe conservar la energía y el momento cristalino. La absorción o emisión directa de un fotón es una transición vertical desde la banda de valencia hacia la banda de conducción para el proceso de absorción, mientras que en el fenómeno de emisión el electrón regresa de la banda de conducción a la banda de valencia emitiendo un fotón en el proceso. Las transiciones indirectas por otra parte consisten en la absorción/emisión simultánea de un fotón y un fonón en donde el salto vertical corresponde al fotón y el cambio de k se debe al fonón. El tipo de band gap tiene severas implicaciones en el diseño de dispositivos optoelectrónicos. Debido a que la absorción y la recombinación radiativa en un material con band gap indirecto requieren transferencia de momento, es menos probable que ocurran estos eventos que en un material con band gap directo. Además, la absorción en semiconductores con banda prohibida indirecta es más débil^{6,10}.

1.3 Desempeño de una celda solar

En la sección 1.2 se dio la explicación física para la generación de portadores de carga en un material semiconductor, lo cual es necesario para comprender el funcionamiento de una celda solar ya que estos dispositivos están contruidos con materiales semiconductores. Una celda solar está conformada por capas de diferentes materiales semiconductores, los cuales se encargan de la generación y transporte de energía eléctrica en el dispositivo. Un material semiconductor con un band gap que le permita absorber dentro de la región de irradiancia del espectro solar se utiliza como material fotoabsorbente. Los portadores de carga fotogenerados por este material son colectados y transportados hacia el cátodo y el ánodo del dispositivo al difundirse a través de otros materiales semiconductores que forman uniones con el material fotoabsorbente, obteniéndose así energía eléctrica.

La determinación de la cantidad de energía eléctrica producida por una celda solar se lleva a cabo mediante la caracterización corriente-voltaje (J-V) de está. La caracterización corriente-voltaje se realiza al irradiar al dispositivo a condiciones de prueba estandarizadas de temperatura (25°C) y potencia (1000 Wm⁻²) con una lámpara que emula lo mejor posible el espectro electromagnético del sol. El espectro de masa de aire 1.5 presentado en la Figura 9 es un espectro de referencia fijo del sol el cual representa al espectro solar al nivel del suelo para regiones de latitudes medias a un ángulo de cenit solar de 48°. De la Figura 9 se aprecia que la región de irradiancia solar de mayor intensidad corresponde a la parte visible del espectro electromagnético, por lo cual materiales semiconductores con band gap entre 1 – 2 eV son deseables para la construcción de dispositivos fotovoltaicos.

1. INTRODUCCIÓN

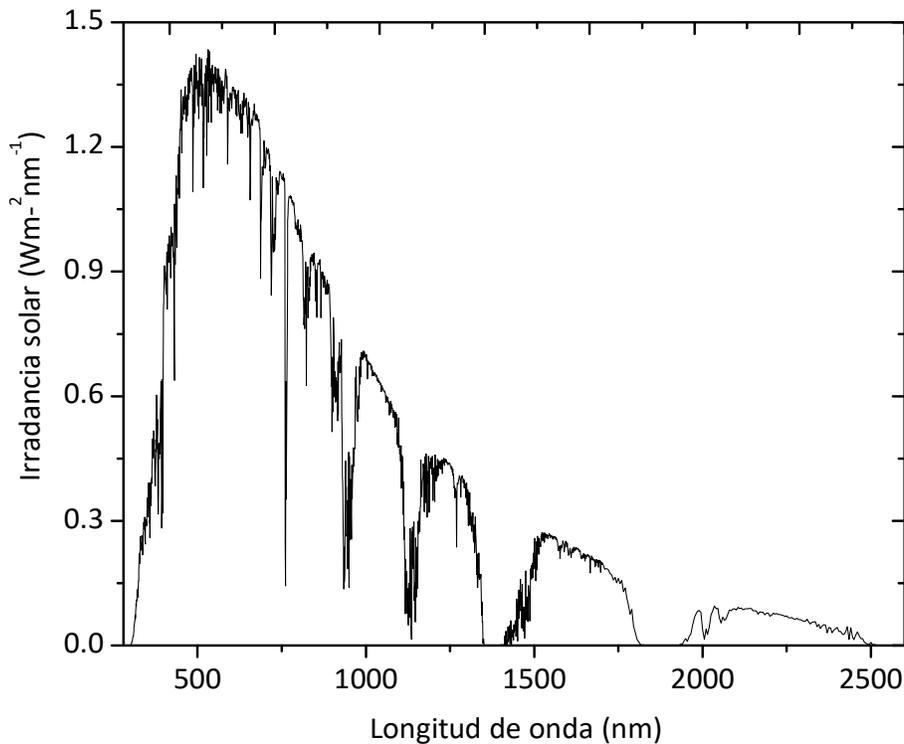


Figura 9. Espectro solar de masa de aire 1.5.

La caracterización J-V de una celda solar es una medición de gran importancia puesto que provee información sobre los parámetros clave del rendimiento de un dispositivo fotovoltaico tales como; la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de poder de conversión (PCE). La corriente (I) producida por el dispositivo se expresa como densidad de corriente (J) debido a que esta es proporcional al área del dispositivo.

La densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de una celda solar es la corriente producida por el dispositivo cuando no existe diferencia de potencial ($V = 0$), mientras que el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) es la diferencia de potencial eléctrico producida por el dispositivo cuando no hay flujo de corriente ($I = 0$). Otro punto

1. INTRODUCCIÓN

característico de la curva J-V es el punto de máxima potencia (P_{mp}) el cual está dado por la expresión $P = JV$, y es el punto en el que este producto es máximo como se puede apreciar en la Figura 10, la cual es una curva J-V obtenida de una celda solar real. Esta potencia se produce a un voltaje y densidad de corriente particulares denominados voltaje de máxima potencia (V_{mp}) y densidad de corriente de máxima potencia (J_{mp}) respectivamente. La relación del P_{mp} con la potencia teóricamente ideal ($J_{sc} \cdot V_{oc}$) se define como el "factor de llenado" (FF, por sus siglas en inglés), el cual describe la "cuadratura" de la curva J-V y representa la severidad de las resistencias y las pérdidas por recombinación en el dispositivo como lo muestra la ecuación 1.

$$FF = \frac{J_{mp} V_{mp}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1)$$

La eficiencia de poder de conversión "PCE" (por sus siglas en inglés) se define como la razón entre el punto de máxima potencia producida por la celda entre la densidad de potencia de la luz incidente (P_1)¹¹:

$$PCE = \frac{J_{mp} V_{mp}}{P_1} \quad (2)$$

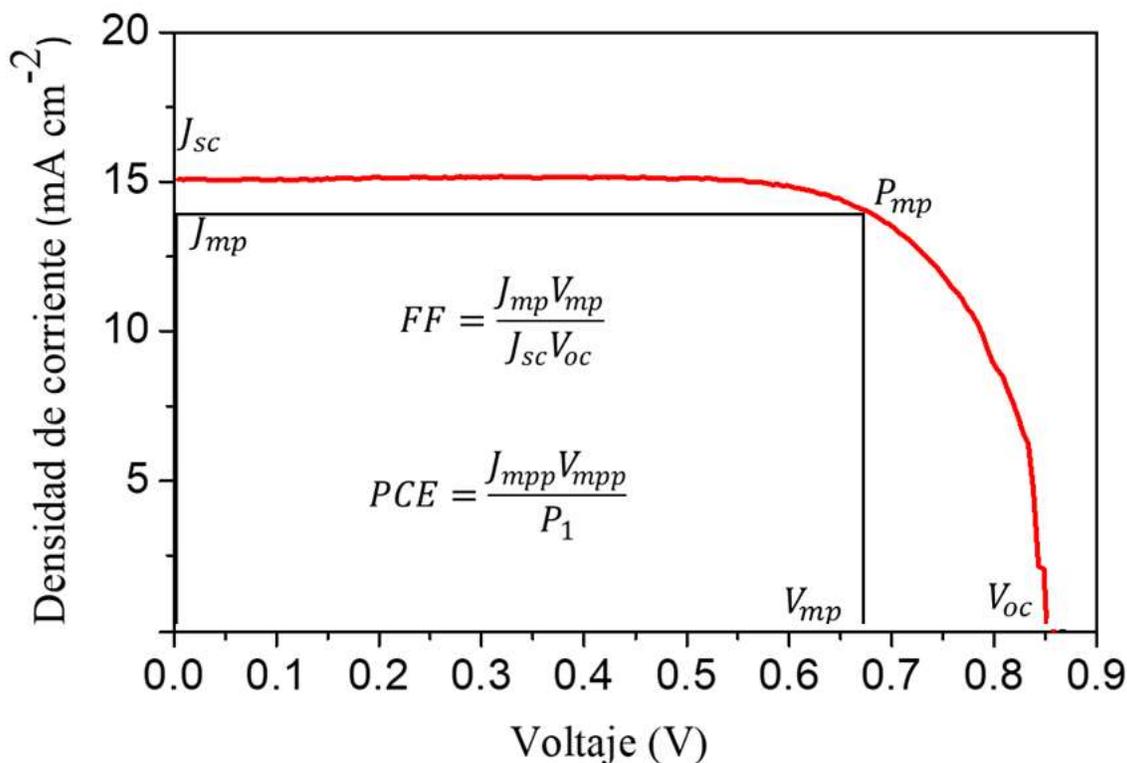


Figura 10. Curva J-V para una celda solar bajo una iluminación con potencia de 1000 Wm^{-2} .

1.4 Historia y tipos de celdas solares

El efecto fotovoltaico fue reportado por primera vez en 1839 por Edmund Bequerel. Bequerel encontró que la acción de la luz en un electrodo de plata dopado con platino sumergido sobre un electrolito líquido producía la generación de corriente. 40 años después William Adams and Richard Day construyen los primeros dispositivos fotovoltaicos de estado sólido los cuales consistían de una muestra de selenio entre dos placas de platino calientes en donde se formaba una unión rectificadora entre el semiconductor y los contactos metálicos. La generación de

1. INTRODUCCIÓN

corriente en estos dispositivos se debe a la propiedad de fotoconductividad de los semiconductores descubierta 3 años antes también por Adams y Day. En los años siguientes se apreció el efecto fotovoltaico en estructuras de películas delgadas de cobre-óxido de cobre en sulfuros de plomo, así como también en sulfuro de talio. Dispositivos fotovoltaicos fabricados con una capa semitransparente de metal depositada sobre la superficie de un semiconductor fueron desarrollados en los años siguientes. Esta configuración proveía al dispositivo de una unión electrónica asimétrica la cual es necesaria para la acción fotovoltaica y permitía el paso de la luz incidente. En 1914 Goldman and Brodsky atribuyeron el efecto fotovoltaico en estos dispositivos a la existencia de barreras hacia el flujo de corriente en una de las interfases metal-semiconductor (acción rectificadora). Posteriormente durante la década de los 30s Walter Schottky, Neville Mott y otros científicos desarrollan la teoría de las capas barrera en uniones metales-semiconductores. Sin embargo, no fueron las propiedades fotovoltaicas de materiales como el selenio o los óxidos de cobre lo que capturo la atención de los investigadores sino la fotoconductividad. El hecho de que la corriente producida era proporcional a la intensidad de la luz incidente y relacionada a la longitud de onda en una forma definida abrió el paso para la construcción de las celdas solares de obleas de silicio cristalino (c-Si) también conocidas como la primera generación de dispositivos fotovoltaicos¹¹.

1.4.1 Celdas solares de primera generación

La primer celda solar de silicio cristalino reportada alcanzó un 6% de eficiencia y fue construida por Chapin, Fuller y Pearson en el año 1954 mediante la ya bastante conocida unión p-n. Estos dispositivos consisten principalmente de materiales de silicio cristalino (c-Si), en donde silicio dopado con una gran cantidad de átomos aceptores, así como también con átomos donadores se conectan de forma que se dé una unión entre silicio semiconductor tipo-p y tipo-n. La interfase de esta unión

1. INTRODUCCIÓN

se conoce como zona de agotamiento y es ilustrada en la Figura 11. Como se observa en el esquema los electrones del silicio tipo-n son atraídos por el silicio tipo-p cargado positivamente, mientras que los huecos del material con dopaje tipo-p son a su vez atraídos por el material con dopado tipo-n de manera que ambos portadores de carga se encuentran en la zona de agotamiento y se recombinan, por lo cual no hay portadores de carga libres en esta región. Este efecto genera a su vez un doblamiento de las bandas de energía de los materiales dando origen a la generación de un campo eléctrico que resulta del gradiente de energía entre los dos semiconductores proveyendo así la asimetría necesaria en estos dispositivos. Cuando este tipo de celdas son iluminadas, los electrones fotoexcitados en la banda de valencia viajan hacia la banda de conducción dejando a su vez huecos en la banda de valencia y ambos portadores de carga son separados y extraídos hacia un circuito externo^{6,11}.

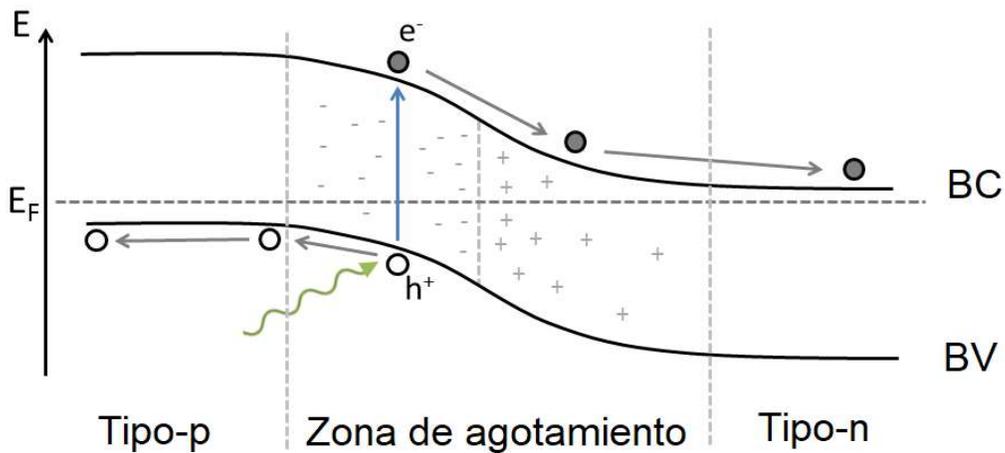


Figura 11. Representación esquemática de la unión p-n en una celda solar de silicio en condiciones de circuito abierto.

1.4.2 Celdas solares de segunda generación

Inicialmente, una de las principales desventajas de las celdas solares de silicio cristalino fueron los altos costos de fabricación los cuales eran de alrededor de 200 dólares por Watt en las décadas de los 50-70s. Esto impulsó al desarrollo de la segunda generación de dispositivos fotovoltaicos o de película delgada en los cuales se redujo la cantidad de material fotoabsorbente y también los costos de producción de las celdas utilizando técnicas de deposición de áreas grandes de bajo costo tales como pulverización catódica, deposición de vapor físico y química. Dentro de los materiales fotoabsorbentes más comúnmente empleados en las celdas de segunda generación se encuentran el telurio de cadmio (CdTe), seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) y silicio amorfo (a-Si). El funcionamiento de los dispositivos pertenecientes a la segunda generación de la fotovoltaica difiere un poco dependiendo del material fotoabsorbente que se emplee, puesto que existen diferentes arquitecturas de dispositivos. Las celdas solares de telurio de cadmio han alcanzado más de un 20% de eficiencia en la actualidad y su funcionamiento es similar al de la unión p-n en celdas solares de silicio. Los dispositivos de CdTe comúnmente tienen una arquitectura como la presentada en la Figura 12, en donde se observa que constan de un contacto metálico sobre el cual se encuentra depositada una película delgada de telurio de cadmio (CdTe) con dopaje tipo-p que actúa como material fotoabsorbente. Este a su vez se encuentra unido a una película de sulfuro de cadmio (CdS) con dopaje tipo-n de modo que los fenómenos de absorción de fotones y los mecanismos de colección y transporte de portadores de carga se dan de igual manera que en las celdas de c-Si, finalmente sobre la unión de las películas semiconductoras de cadmio se tiene una capa de óxido conductor transparente (principalmente óxido de estaño dopado con indio, ITO u óxido de zinc dopado con estaño, ZTO). La segunda generación de dispositivos

1. INTRODUCCIÓN

fotovoltaicos ofrece una alternativa viable para la producción de energía fotovoltaica en el futuro².

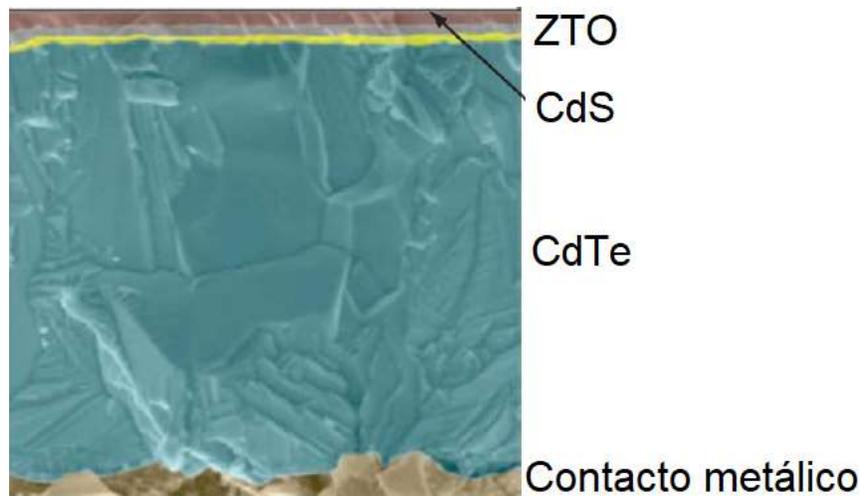


Figura 12. Sección transversal de una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de una celda solar de telururo de cadmio.

1.4.3 Celdas solares de tercera generación

La tercera generación de la fotovoltaica hace referencia a celdas solares procesables en solución basadas en macromoléculas orgánicas semiconductoras, nanopartículas inorgánicas o materiales híbridos en donde las dos principales características que diferencian a los dispositivos pertenecientes a la tercer generación de la fotovoltaica de las otras dos generaciones de celdas solares son; en primer lugar que poseen una eficiencia teórica de conversión de potencia mayor que el límite de Shockley-Queisser (SQ) del 33% y en segundo que el costo por unidad de área es menor a 0.2 dólares/Watt^{12,13,14}.

1. INTRODUCCIÓN

La Figura 13 muestra una comparación de eficiencia y costo de producción por unidad de área entre las tres generaciones de celdas solares, de la cual resulta evidente que la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos es la alternativa más prometedora de las tres generaciones de celdas solares para su comercialización por las altas eficiencias de los dispositivos a menores costos de producción que las otras dos generaciones de la fotovoltaica¹⁵.

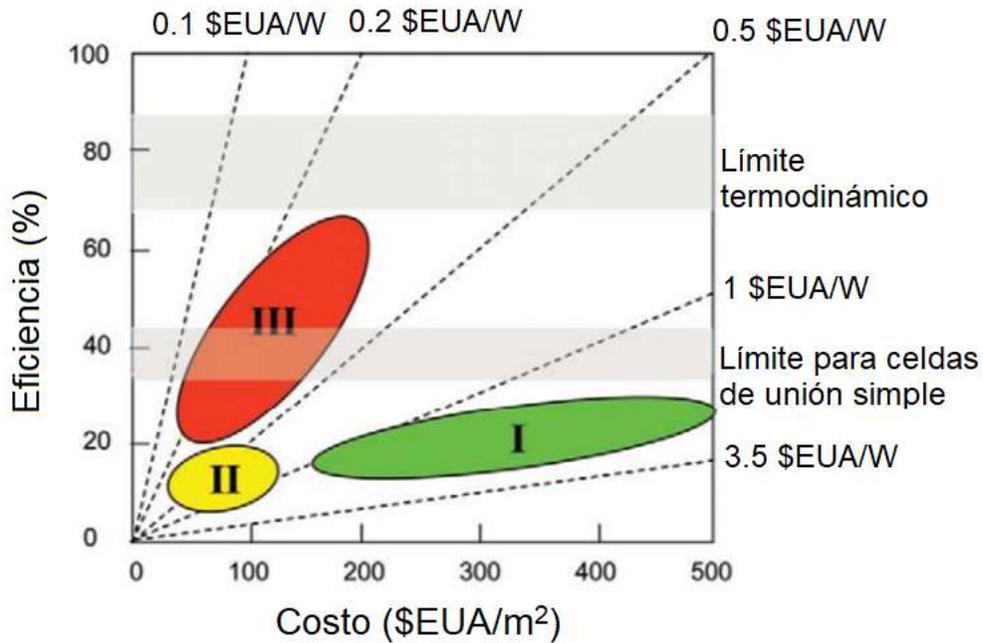


Figura 13. Comparación de eficiencia y costos de producción por unidad de área de las tres generaciones de dispositivos fotovoltaicos.

En la actualidad existen varias celdas solares pertenecientes a esta generación de la fotovoltaica como lo son: las celdas solares de puntos cuánticos, de polímeros, de perovskitas, sensibilizadas por colorantes orgánicos y de arquitecturas multiunión entre otras. Uno de los primeros dispositivos fotovoltaicos perteneciente a la tercera generación de celdas solares fue la celda solar sensibilizada por colorantes orgánicos o DSSC por sus siglas en inglés (*dye sensitized solar cell*)

1. INTRODUCCIÓN

inventada y fabricada por Michael Grätzel y Brian O'Regan en el año 1991 inspirándose en el proceso de la fotosíntesis natural para la construcción de su dispositivo¹⁶.

La DSSC también conocida como celda de Grätzel consta de moléculas de colorantes orgánicos adsorbidas sobre semiconductores mesoporosos tipo-n con bandgap altos como por ejemplo el TiO_2 . Este arreglo del colorante adsorbido sobre los mesoporos del semiconductor a su vez se encuentra siempre en contacto con un electrolito líquido redox. El mecanismo de operación de estos dispositivos es ilustrado en la Figura 14. La absorción de fotones por parte del colorante provoca la generación de pares de electrón-hueco conocidos como excitones, estos son separados rápidamente por el semiconductor tipo-n quien transporta al electrón y por la especie redox la cual transporta huecos. Los electrones y huecos son transportados a través del semiconductor mesoporoso y del electrolito líquido respectivamente hacia los electrodos de colección. La diferencia de energías entre la banda de conducción del semiconductor tipo-n y el nivel HOMO del electrolito provee la asimetría en este tipo de celdas. Los electrones no pueden viajar a través del electrolito ni los huecos a través del semiconductor tipo-n,^{6,16}.

1.5 Celdas solares de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas

Desde su introducción en 2009 las celdas solares de perovskita se han convertido en el punto focal de numerosas investigaciones debido principalmente al alto rendimiento fotovoltaico alcanzado por estos dispositivos. Un 22.7% de eficiencia de poder de conversión ha sido certificado por el laboratorio nacional de energía renovables (*NREL*) para celdas solares basadas en perovskitas. Además, las celdas solares de perovskita al pertenecer a la tercera generación de la fotovoltaica ofrecen costos de producción notablemente menores respecto a dispositivos fotovoltaicos de primera y segunda generación. El material perovskita más estudiado en la actualidad para su uso como material fotoabsorbente en celdas solares es el yoduro de metilamonio y plomo denotado en este trabajo como MAlI por sus siglas en inglés (*methylammonium lead iodide*) o simplemente MAPbI₃. El notable interés que ha adquirido este material en los años recientes se debe en parte a su alto desempeño como semiconductor fotoabsorbente en dispositivos fotovoltaicos, y a las interesantes propiedades ópticas que presenta este material tales como: Alto coeficiente de absorción, alto tiempo de vida de portadores de cargas fotogenerados y band gap fácilmente ajustable. Además, la síntesis del MAlI se lleva a cabo en solución y requiere tratamientos térmicos de temperaturas entre temperatura ambiente (TA) Y 100°C para su síntesis ^{19, 20, 21}.

La perovskita de yoduro de metilamonio y plomo es un material con estructura cristalina de perovskita simple, la cual tiene la formula general de perovskita tridimensional simple ABX₃. El arreglo atómico en la celda unidad de este material se presenta en la Figura 15. Este consiste de octaedros de inorgánicos de PbI₆ en dónde los aniones de yodo unen las celdas unitarias de estos materiales mediante la compartición de sus esquinas en el esqueleto, de manera que cada átomo de plomo se encuentre coordinado por 6 aniones de yodo en el centro de cada

1. INTRODUCCIÓN

octaedro. Por otra parte, los cationes orgánicos de metilamonio se localizan entre las vacancias que hay en los espacios entre la unión de los octaedros y cada catión de metilamonio se encuentra coordinado a su vez por 12 aniones yodo²².

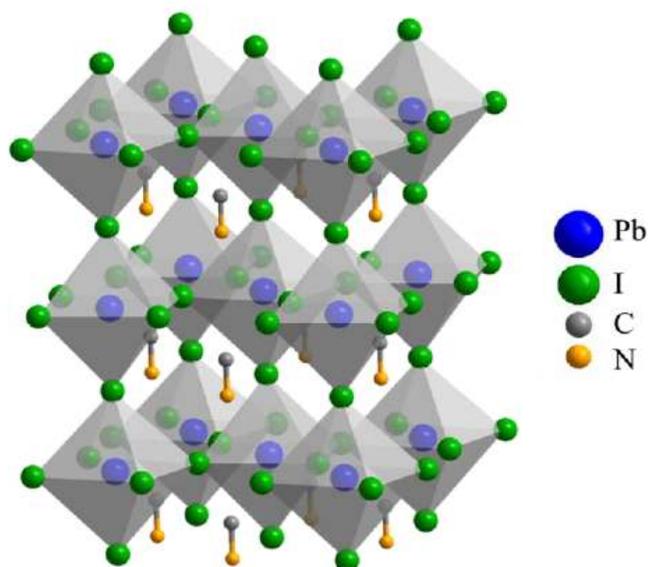


Figura 15. Estructura cristalina del yoduro de metilamonio y plomo (MALI)

El área de investigación de celdas solares de materiales perovskita ha explotado en los últimos 5 años, por lo tanto, el entendimiento del mecanismo de operación de estos dispositivos ha crecido a la par con innovaciones y mejoras en esta área. En este trabajo de investigación se dará una breve descripción de cómo han ido evolucionando las celdas solares de perovskita desde su primera aparición en 2009 hasta la fecha, su mecanismo de operación, así como también de algunos de los inconvenientes que impiden su posible comercialización a gran escala.

1.5.1 Evolución de la celda solar de perovskita

Como se mencionó en la sección 1.4.3 la primer celda solar de perovskita fue la construida por Miyasaka *et al.* en 2009 en la cual reemplazaron a los colorantes orgánicos por películas delgadas de perovskita obteniendo eficiencias de tan solo 3.8%. Este trabajo fue llevado más lejos por Park *et al.* en 2011 quienes sintetizaron nanopartículas de MAlI obteniendo dispositivos con una PCE máxima de 6.5%, no obstante, las nanopartículas sintetizadas por este grupo de trabajo tendían a disolverse en el electrolito líquido en cuestión de minutos, haciendo difícil la reproducción y medición de los dispositivos. Esta problemática fue resuelta por trabajos simultaneos de los grupos de investigaciones de Grätzel y Snaith en 2012 al sustituir los electrolitos líquidos por materiales transportadores de huecos sólidos del compuesto Spiro-OMeTAD, usado previamente en celdas solares de Grätzel de estado sólido. Esta modificación a la celda para hacer un dispositivo totalmente de estado sólido utilizando el Spiro-OMeTAD como HTM registró una PCE de 9.7%. Otro descubrimiento de igual trascendencia fue realizado por Snaith *et al.* quienes reemplazaron el material transportador de electrones o ETM por sus siglas en inglés (*electron transport material*) mesoporoso de TiO_2 por nanopartículas mesoporosas inertes de Al_2O_3 , incapaces de transportar carga, esta arquitectura tuvo una eficiencia aún mayor (10.9%), y fue el primer trabajo en demostrar que los materiales perovskita no solamente son buenos materiales fotoabsorbentes sino también semiconductores de alta calidad, capaces de transportar electrones. Poco después el grupo de trabajo de Etgar *et al.* encontró que los materiales perovskita además de ser capaces de transportar electrones también son capaces de transportar huecos, en donde simplemente removieron el material transportador de huecos Spiro-OMeTAD de la arquitectura del dispositivo obteniendo eficiencias considerables (mayores a 5%). Además de estos trabajos que han contribuido a un mejor entendimiento de los dispositivos, existen numerosas investigaciones las

1. INTRODUCCIÓN

cuales han contribuido al incremento de la eficiencia de los dispositivos en donde a la fecha un 22.7% es el récord de eficiencia certificada por el NREL para celdas solares de perovskita^{23,24,25,26}.

Asimismo, caracterizaciones espectroscópicas de terahercios y mediante otras técnicas por parte de Saeki *et al.* así como también de Ponseca *et al.* han provisto información sobre la movilidad de los portadores de carga en el MALI encontrando valores extremadamente altos mayores a los $20\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$, además de velocidades de recombinación radiativa y no radiativa excepcionalmente bajas, lo cual es altamente deseable para la construcción de dispositivos solares. Por otra parte, trabajos de los grupos de investigación tanto de Snaith *et al.* y de Xing *et al.* demostraron que el MALI tiene longitudes de difusión cercanas a una micra, lo cual da indicios de que este material debería ser más eficiente en celdas solares con arquitecturas planares debido a la facilidad con la que los portadores de carga pueden ser extraídos por su notable longitud de difusión. Además, investigaciones por D'Inocenzo *et al.*, Vardeny *et al.* y Nicholas *et al.* encontraron que la energía de enlace del excitón del MALI es de 26 meV empleando técnicas de espectroscopia óptica para la medición de este a temperatura ambiente, lo que significa que la mayoría de las especies fotoexcitadas presentes en esta perovskita se comportan como portadores de carga libres y no como excitones. Por lo tanto, la energía de enlace del excitón "E_b" no es un factor limitante en el poder de conversión de energía fotovoltaica de celdas solares de yoduro de metilamonio y plomo^{27,28,29,30,31,32}.

Las arquitecturas mesoporosas y planares de celdas solares de perovskitas orgánicas-inorgánicas se presentan en la Figura 16. Por lo discutido anteriormente la perovskita MALI teóricamente debería ser más eficiente en celdas solares con arquitectura planar, no obstante, a la fecha la mayor eficiencia reportada de este material en celdas planares es de 17% reportada por Zou *et al.* quedándose cerca

1. INTRODUCCIÓN

del 20% reportado por diferentes grupos de investigación en celdas mesoporosas. En la actualidad la arquitectura más eficiente para celdas solares de perovskita o PSCs por sus siglas en inglés (*perovskite solar cells*) no ha sido decidida por la comunidad científica, sin embargo, el elegir entre la arquitectura planar o mesoporosa para probar un material perovskita como capa activa en celdas solares depende en gran medida de las propiedades de movilidad de carga, longitud de difusión y energía de enlace del excitón que posea el material en cuestión^{33,34}.

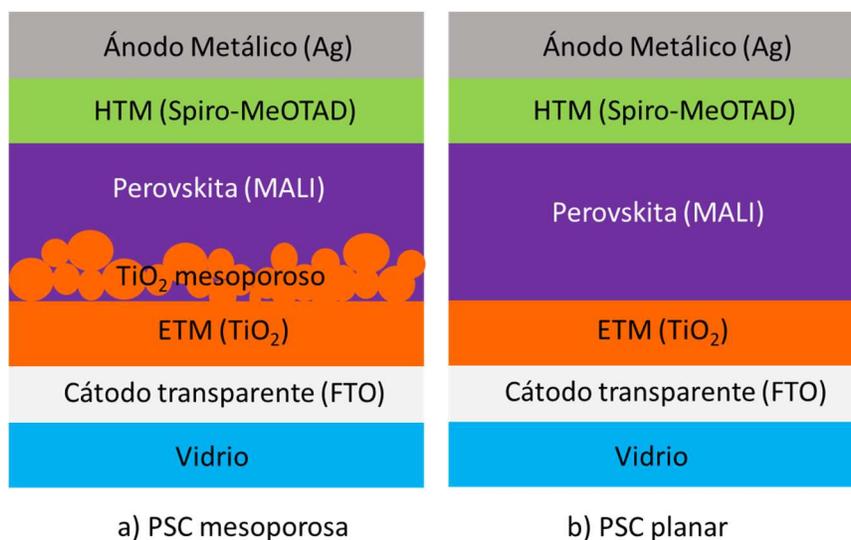


Figura 16. Arquitectura mesoporosa (a) y planar (b) de celdas solares de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas.

1.5.2 Mecanismo de operación

Las celdas solares de perovskita están construidas mediante una unión de semiconductores tipo p-i-n, en donde el material i es la capa activa de perovskita. El mecanismo de operación del dispositivo se presenta en la Figura 17 y este puede dividirse en tres simples pasos:

1. Fotones de luz son absorbidos en todo el volumen del semiconductor perovskita, lo cual propicia la excitación de electrones y huecos.
2. Los portadores de carga se separan inmediatamente, debido a la baja energía de enlace del excitón (como se mencionó anteriormente) y se difunden a través del material.
3. Cuando un portador de carga fotogenerado llega a la unión tipo-n o tipo-p correspondiente, este es extraído por el material transportador selectivo correspondiente y es conducido energéticamente a través de este hacia el electrodo respectivo. Los portadores de carga que llegan hacia el contacto selectivo equivocado son bloqueados de ser extraídos, es decir huecos llegando al material tipo-n o electrones llegando al material tipo-p.

1. INTRODUCCIÓN

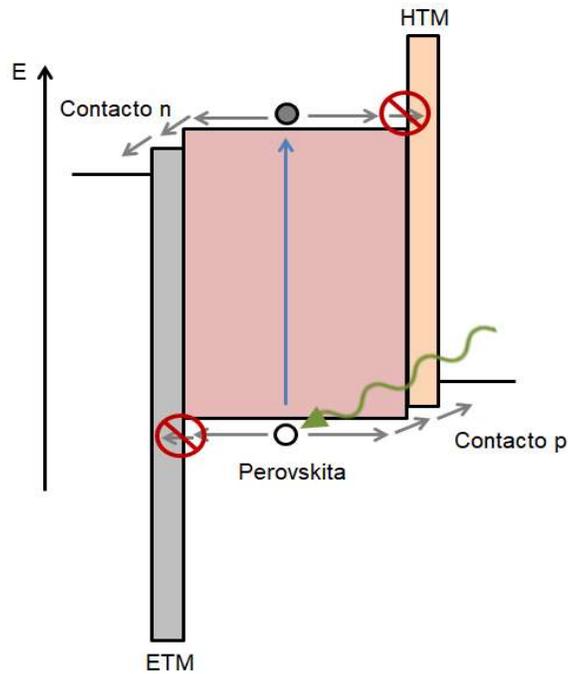


Figura 17. Representación esquemática del mecanismo de operación de una celda solar de perovskita. La esfera gris denota al electrón y la esfera blanca al hueco, mientras que la flecha curva verde denota la absorción de un fotón.

Basándonos en el mecanismo de operación de estos dispositivos es posible definir algunos criterios para la construcción de celdas solares de perovskita híbridas orgánicas-inorgánicas tales como:

- El band gap del material perovskita fotoabsorbente ideal en dispositivos fotovoltaicos esta entre 1 – 2 eV.
- El material perovskita debe tener largas distancias de difusión de portadores de carga, alta movilidad y tiempo de vida de portadores de carga fotoexcitados y bajas velocidades de recombinación.

1. INTRODUCCIÓN

- Las películas de perovskita deben ser altamente cristalinas, es decir pocos defectos o estados de trampa en el material y sin pinholes o con la menor cantidad posible de estos.
- Eficiente extracción de portadores de carga en los contactos exteriores del dispositivo.
- Poca recombinación no radiativa y alta recombinación radiativa⁶.

1.5.3 Estabilidad

La mayor problemática para la posible comercialización de las celdas solares de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas es que el material de perovskita tiende a degradarse cuando la celda solar es expuesta a humedad y a estrés térmico principalmente.

La presencia de agua causa la descomposición del MALI en ácido yodhídrico (HI), yoduro de plomo sólido (PbI_2) y cationes de metilamonio (MA) liberados ya sea como gas (amina) o disueltos en agua. El proceso irreversible hasta la final conversión del MALI en PbI_2 ocurre de manera directa cuando las películas son expuestas a aire caliente húmedo con contenidos de vapor de agua mayores al 50% a temperatura ambiente y conduce a una pérdida de eficiencia permanente en los dispositivos. Sin embargo, cuando las películas son expuestas a aire frío húmedo sin condensación de agua en la superficie, el agua es lentamente incorporada en la estructura cristalina del material acompañado por la separación de los octaedros

1. INTRODUCCIÓN

inorgánicos de PbI_6 . En la Figura 18 se muestra la lenta reacción de hidratación del material perovskita, así como también los patrones de difracción de rayos X de los procesos reversibles e irreversibles de hidratación de las películas de MALI.

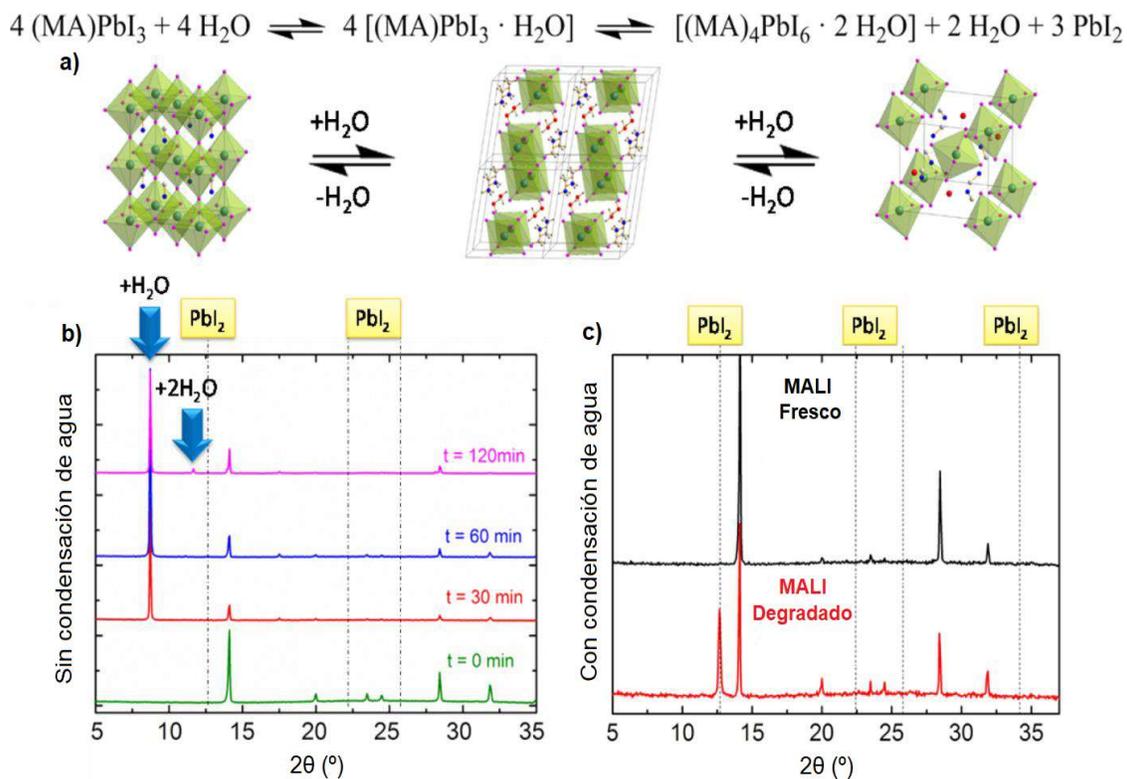


Figura 18. Esquema de reacción de hidratación de MALI con las estructuras cristalinas correspondientes (a). Difractogramas de películas de MALI expuestas a la humedad con flujo de aire frío (b) y expuestas a la humedad con flujo de aire caliente por 20 minutos (c).

El lento proceso de hidratación del MALI ocurre en un proceso de dos pasos, en donde el arreglo 3D de los octaedros de PbI_6 es saturado primeramente con una molécula de agua por fórmula unitaria. Enseguida otra nueva estructura se forma por la inclusión de otra molécula de agua a largos tiempos de exposición a la humedad. El cambio en la configuración del PbI_6 puede ser entendido como una

1. INTRODUCCIÓN

transición de la red 3D de MALI en dobles cadenas de MALI monohidratado unidimensionales, que finalmente son degradadas por completo en redes de dimensión cero de octaedros dihidratados aislados. De modo que la reacción de monohidratación del material perovskita es un producto intermediario reversible pero limitado por la separación de productos en la segunda reacción, el cual puede ser fácilmente devuelto a MALI, mientras que la total degradación de este material ocurre cuando la reacción final ilustrada en la ecuación química del proceso (Figura 18a) se lleva hasta el segundo paso, el cual es un proceso irreversible debido a la formación de octaedros inorgánicos dihidratados aislados en la estructura del material, en donde como subproductos de reacción se obtienen dos moléculas de H₂O liberadas y PbI₂ sólido como resultado de la degradación del material perovskita^{2,35}.

Además de la degradación a la humedad prolongada por las películas de perovskita en los dispositivos el MALI también puede sufrir de cambios estructurales debido a transiciones de fase del material a determinadas temperaturas, afectando las propiedades electrónicas y ópticas del material y por lo tanto el desempeño fotovoltaico de los dispositivos. Por ejemplo, la estructura cristalina del MALI sufre un cambio de fase de tetragonal a cúbica a 54°C que resulta ser la temperatura de operación de la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos en el verano. Por lo cual una celda solar comercial de MALI estaría alternando entre dos fases diferentes durante el día y la noche fatigando al material y acortando el tiempo de vida de la celda solar. Por otro lado, el material perovskita con mejor desempeño fotovoltaico en la actualidad que no presenta transición de fase a temperaturas de operación es el yoduro de formamidinio y plomo o FALI por sus siglas en inglés (*formamidinium lead iodide*). Este material tiene un bandgap de 1.53 eV para la fase- α trigonal, el cual está en el rango óptimo para ser usado como material fotoabsorbente en PSCs, no obstante, presenta una transición de fase a los 125°C la cual es

1. INTRODUCCIÓN

termodinámicamente más estable. En la Figura 19 se presenta la estructura cristalina y las transiciones de fase del MALI y el FALI^{36,37,38,39,40}.

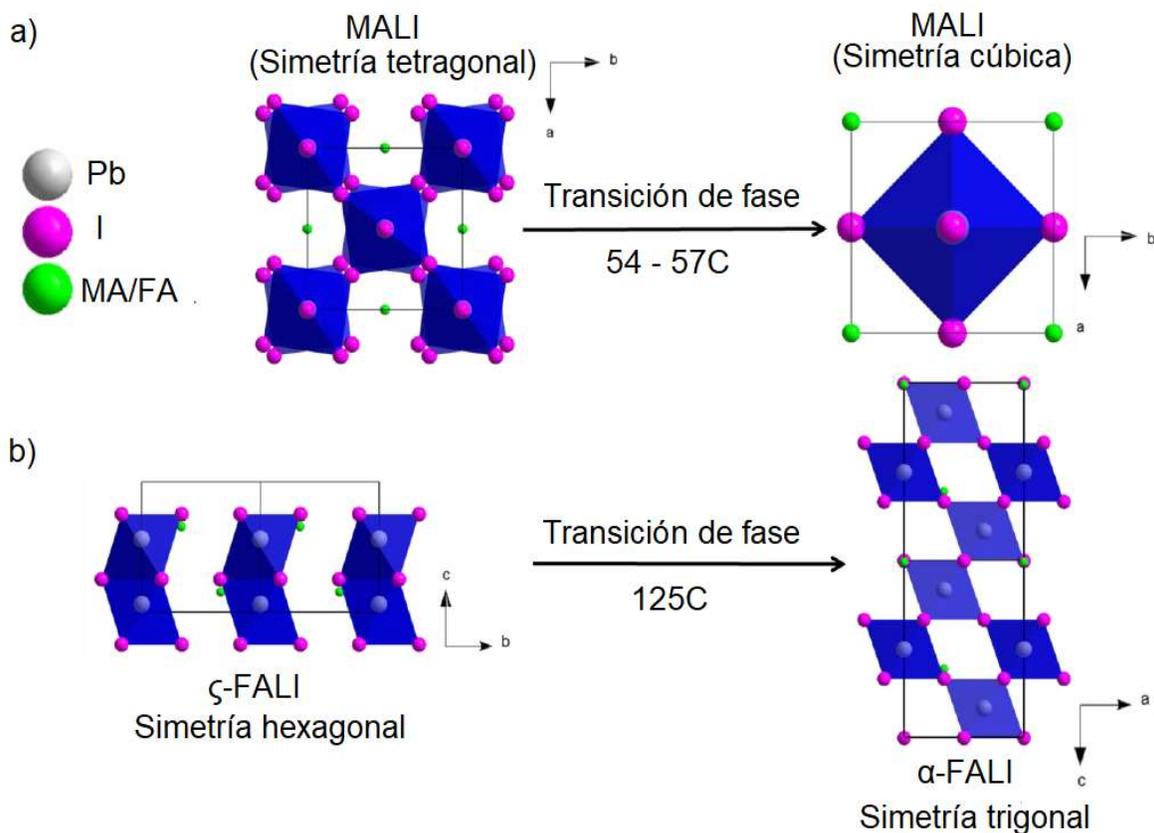


Figura 19. Estructura cristalina del MALI y FALI y sus transiciones de fase.

La fase más estable termodinámicamente o fase- ζ del FALI adopta una simetría hexagonal, en donde los octaedros inorgánicos están conectados por planos compartidos formando una red bidimensional, provocando un incremento en el E_g de este compuesto a 2.2eV bajando su desempeño fotovoltaico. No obstante, el FALI puede ser cristalizado en su fase- α directamente. Una manera de sintetizarlo directamente en esta fase es reemplazando aproximadamente el 15% de los cationes de formamidinio (FA) por cationes de metilamonio (MA). Llevando a cabo

1. INTRODUCCIÓN

la síntesis de este modo se suprime la transición de fase de trigonal a hexagonal en un rango de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta los 220°C, obteniéndose además un material con prácticamente las mismas propiedades ópticas y estructurales que FALI puro. PSCs fabricadas con FALI cristalizado por esta metodología han logrado alcanzar un 20% de PCE en años recientes, sin embargo, en la actualidad no existen celdas solares de FALI estables por más de un año debido a que estas también son inestables a la humedad ambiental ^{41,42,43}.

Una alternativa alentadora para la construcción de celdas solares de perovskita altamente eficientes y estables es la utilizada por Grätzel *et al*⁴⁴. Este grupo de investigación contruyó un dispositivo fotovoltaico mediante la unión de una perovskita tridimensional de MALI con una perovskita bidimensional de yoduro de ácido aminovalerico (AVAI) como material fotoabsorbente, el cual registró una PCE constante por más de 12,000 horas de 11.9%. Por lo cual buscar materiales tipo perovskita que puedan formar una unión con la perovskita tridimensional (3D) de MALI de manera similar al material de perovskita bidimensional (2D) de AVAI empleado por Grätzel *et al*. para mejorar la estabilidad de los dispositivos es un tópico de interés actualmente en laboratorios de construcción de celdas solares.

1.6 Sales de fosfonios

Las sales de R₄-fosfonio son compuestos que pertenecen a un grupo de materiales conocidos como líquidos iónicos, estos a su vez se definen como solventes que consisten únicamente de iones y por lo general tienen puntos de fusión menores a 200°C. Las sales de fosfonios en general exhiben propiedades de

1. INTRODUCCIÓN

alta hidrofobicidad, buena conductividad, alta estabilidad termica presión de vapor despreciable y además, poseen la capacidad de modificar sus propiedades fisicoquímicas mediante modificaciones menores en las cadenas orgánicas o simplemente por el emparejamiento de diferentes aniones y cationes⁴⁵. Por estas razones este tipo de materiales han despertado interés para diversas aplicaciones recientemente. Dentro de las aplicaciones fotovoltaicas que se les han llevado a cabo a estos materiales destaca el estudio de Li *et al*⁴⁶. quienes en 2015 probaron el tetrafluoroborano de tetrabutilfosfonio como capa interfacial en el cátodo de celdas de polímeros, obteniendo eficiencias de 7.16% al añadir el líquido ionico a la arquitectura de la celda y un 2.76% sin este. En 2018 otra aplicación en celdas solares de polímeros fue analizada por Huang *et al*⁴⁷. quienes desarrollaron materiales poli electrolíticos catiónicos conjugados basados en fosfonios (CPCP_s) como cátodos en la celdas, lo cual llevó a cabo a una mejora de 6.3% a 9% de PCE cuando probaron la película delgada del material CPCP en la arquitectura convencional de una celda solar de polímeros. Por otra parte, una opción no estudiada dentro de las aplicaciones fotovoltaicas de cationes orgánicos a base de fosfonio, es la de que estos cristalicen en un material tipo perovskita al reaccionar con Pbl₂ de manera que puedan constituir la película delgada de material fotoabsorbente en celdas solares de perovskita, con el propósito de obtener materiales con mejor estabilidad contra la humedad.

1.7 Hipótesis

Cationes orgánicos de tetrabutilfosfonio mejoran la estabilidad estructural contra la humedad de materiales perovskita a base de MAPbl₃ y al utilizar películas delgadas de estos materiales como capa fotoabsorbente en una celda solar se aumenta la vida útil de los dispositivos.

1.8 Objetivo específico

Fabricar películas delgadas de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo y probar estos nuevos compuestos como materiales fotoabsorbentes en celdas solares.

1.9 Objetivos particulares

- Fabricación y caracterización óptica y estructural de películas delgadas de MALI
- Construcción de celdas solares de yoduro de metilamonio y plomo con PCE $\geq 10\%$.
- Síntesis y caracterización estructural del yoduro de tetrabutilfosfonio (TBPI).
- Fabricación y caracterización óptica y estructural de películas delgadas de los compuestos híbridos de yoduros tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo con fórmula empírica $(TBP)_x(MA)_{1-x}PbI_3$ para las composiciones con $x = 0.03, 0.1$ y 0.2 .
- Construcción de celdas solares con películas delgadas de los nuevos compuestos híbridos y evaluación de sus propiedades fotovoltaicas.
- Evaluación del tiempo de vida de las celdas solares a base de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo.

CAPÍTULO 2. MÉTODOS

Aquí se describen los métodos y procedimientos de fabricación generalmente más empleados en esta tesis. Los procedimientos más especializados se describen en el capítulo de resultados.

2.1 Fabricación de películas delgadas

La fabricación de todas las películas delgadas presentadas en esta investigación fue llevada a cabo dentro de una caja de atmósfera de nitrógeno sobre sustratos de vidrio/FTO/TiO₂ empleando un Spinner Ossila para la deposición de estas y a menos que se indique lo contrario, todos los productos químicos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y utilizados tal como se recibieron. Además, todos los solventes usados eran anhidros.

2.1.1 Películas de yoduro de metilamonio y plomo (MALI)

Para la preparación de las películas de MALI primero se llevó a cabo la preparación de una solución precursora de perovskita 1.25 M al disolver 578 mg de PbI₂ y 200 mg de MAI en 1 ml de una mezcla de solventes de DMF/DMSO con una relación 4:1 v/v. El uso de la mezcla de solventes DMF/DMSO se debe a que ha sido reportado que el DMSO forma el intermediario o aducto ácido-base de Lewis MAI-PbI₂-DMSO en el proceso de cristalización del material que ha llevado a la obtención de celdas solares con eficiencias mayores al 19%⁴⁸. La solución precursora se dejó en agitación constante por un lapso de 2 horas a 80°C. Después, 185 µl de esta solución se depositaron sobre sustratos de vidrio/FTO/TiO₂ mediante spin-coating a una velocidad de rotación de 5000 rpm durante 30s. Además, 650 µl de clorobenceno fueron añadidos a los 4 segundos después de iniciada la rotación de la película de acuerdo, a la metodología de cristalización rápida reportada por Xiao et al⁴⁹. Luego de haberse llevado a cabo el depósito de la película delgada, esta se sinterizó a 100°C por un lapso de 10 minutos en una parrilla eléctrica y finalmente, las películas se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.

2. MÉTODOS

2.1.2 Películas de compuestos híbridos de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo

Películas delgadas de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo de fórmula empírica $(\text{TBP})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ para 3 diferentes composiciones en donde x es la fracción en peso de TBPI agregados a la solución precursora, con valores de $x = 0.03, 0.1$ y 0.2 fueron preparadas bajo las mismas condiciones que las películas de MALI.

2.2 Síntesis del yoduro de tetrabutilfosfonio (TBPI)

El yoduro de tetrabutilfosfonio fue sintetizado haciendo reaccionar cantidades estequiométricas de yoduro de tributilfosfina con yoduro de butilo en un frasco ámbar bajo sonicación durante un tiempo de 24 horas. El polvo blanco obtenido fue lavado posteriormente con éter de petróleo y secado al vacío durante 6 horas. Finalmente, el TBPI fue almacenado en un frasco ámbar dentro de una caja seca con atmósfera de nitrógeno para su posterior uso.

2.3 Construcción de celdas solares

2.3.1 Pretratamiento del sustrato

Sustratos de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) fueron el material de partida para la construcción de los dispositivos. El primer paso para la construcción de las celdas es la remoción de una pequeña área de FTO del

2. MÉTODOS

sustrato, lo cual se lleva a cabo al hacer reaccionar HCl y Zn sobre la superficie de este sobre la zona en donde se desea remover el FTO. Luego los sustratos se lavan al sonicarlos por 10 minutos primero en una solución de hellmanex 2%, otros 10 minutos en alcohol isopropílico y finalmente 10 minutos en agua desionizada. Luego se removieron los solventes secando los sustratos con una pistola de aire seco. Por último, los sustratos se dejan 10 minutos en un limpiador UVO Jelight Company, Inc Modelo 18 el cual sirve para la remoción de materia orgánica.

2.3.2 Deposición de la capa transportadora de electrones (ETL)

Los dispositivos construidos son de arquitectura mesoporosa por lo cual capa transportadora de electrones consta de 2 capas diferentes de TiO_2 una compacta y la mesoporosa. El depósito de la primera capa se llevó cabo depositando 185 μL de una solución 6.25% v/v de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato) 75% en isopropanol sobre los sustratos de vidrio/FTO por spin-coating a una velocidad de 4000 rpm durante 60s empleando un Spinner Laurel Tech WS-650-23. Las películas obtenidas se sinterizaron a 450°C en una plancha de alta temperatura y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Luego se llevó a cabo el depósito de la capa mesoporosa de TiO_2 al depositar 185 μL de una solución de pasta de TiO_2 Dyesol(R)18NR-T (14.3% w/w) en etanol, a una velocidad de 4000 rpm por un lapso de 1 minuto sobre los sustratos de vidrio/FTO/ TiO_2 -c. Finalmente, estas películas con la capa mesoporosa depositada recibieron el mismo tratamiento térmico que la capa compacta.

2.3.3 Deposición de la película delgada de material fotoabsorbente

El procedimiento para el depósito de las películas delgadas de MALI puro, así como también de los nuevos compuestos híbridos es el mismo que el descrito en la sección 2.1 para la obtención de películas delgadas.

2.3.4 Deposición del material transportador de huecos (HTM)

El procedimiento para el depósito de la capa transportadora de huecos al igual que el de las películas de material fotoabsorbente fue llevado a cabo dentro de la caja seca. Primero se preparó una solución de LiTFSi 1.74 M mezclando y agitando 500 mg de bis(trifluorometano)sulfonamida de litio en 1 ml de acetronilo a temperatura ambiente durante 2 horas. Luego se preparó una solución 0.065M de Spiro-OMeTAD al disolver y mezclar 105.6 mg de Spiro-OMeTAD, 640 μ L de clorobenceno, 28.8 μ L de 4-tertbutilpiridina y 20 μ L de la solución de LiTFSi previamente preparada por un periodo de 15 minutos. Finalmente, 70 μ L de esta solución se depositaron sobre los sustratos mediante spin-coating a 3000 rpm por 30 segundos.

2.3.5 Depósito del contacto metálico

Por último, electrodos de plata con un espesor de 80 nm fueron depositados sobre los sustratos de vidrio/FTO/TiO₂-c/TiO₂-m/perovskita/Spiro-OMeTAD almacenados durante 24 horas en la caja seca por evaporación térmica al vacío, utilizando una presión de 10⁻⁶ Torr y una velocidad de ~ 0.1nm/s para obtener así los dispositivos fotovoltaicos.

2. MÉTODOS

2.3.6 Disposición de residuos

La tabla 1 muestra el nombre de los contenedores sobre los cuales se desecharon los residuos generados en esta investigación.

Tabla 1. Disposición de residuos.

Residuo	Tipo	Contenedor
Clorobenceno	Solventes orgánicos halogenados	Contendor A
Alcohol isopropílico y etílico	Solventes orgánicos no halogenados	Contenedor B
DMF, DMSO	Solventes orgánicos no halogenados	Contenedor B
Éter de petróleo	Solventes orgánicos no halogenados	Contenedor B
Zinc	Metal de transición	Contenedor E
Sustratos de vidrio impregnados con películas delgadas de los materiales	Basura industrial	Contenedor I

2.4 Caracterizaciones ópticas de las películas delgadas

2.4.1 Mediciones de absorción UV-Vis

Los espectros de absorción de las películas fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro ultravioleta-visible termo scientific evolution 300, corriendo el espectro desde los 300 hasta los 900 nm.

2.4.2 Mediciones de fotoluminiscencia

Las mediciones de fotoluminiscencia se llevaron a cabo durante una estancia de investigación realizada en la Universidad Autónoma de Chihuahua, utilizando un espectrofluorómetro Horiba Scientific Fluorolog-3, con una fuente de luz de xenón monocromada, a una longitud de onda de excitación de 420 nm.

2.5 Caracterizaciones del material

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron usando un difractómetro de rayos X Bruker AXS D2 Phaser, utilizando una longitud de onda de 0.154 nm de cobre K-alfa. Los difractogramas fueron obtenidos a partir de películas delgadas y en el caso del TBPI este fue obtenido tanto en película como en polvo.

2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Para llevar a cabo la caracterización de espectroscopia de infrarrojo la muestra en polvo es molida junto con un estándar de KBr y con la ayuda de una prensa hidráulica se obtienen pastillas del material. Una vez obtenidas estas pastillas se caracterizaron con un espectrofotómetro FTIR Interspec 200-X para la obtención de los espectros.

2.5.3 Microscopia óptica (MO)

Micrografías de las películas delgadas fueron obtenidas utilizando un microscopio óptico X con un objetivo de 40 aumentos.

2.6 Caracterización de celdas solares

2.6.1 Obtención de la curva J-V de los dispositivos fotovoltaicos

Las curvas densidad de corriente-voltaje (J-V) fueron obtenidas utilizando un potencióstato Gamry PCI4-750^a además, una lámpara de Xenón como fuente de luz y una celda solar de referencia de silicio en Enlitech para calibrar la potencia de salida de la lámpara a una potencia de 1000 W/m². Las mediciones se llevaron en la dirección de voltaje abierto a densidad de corriente de corto circuito, con una velocidad de escaneo de 100 mV s⁻¹. El área activa de los dispositivos fue delimitada enmascarando el área de la celda con una abertura metálica de 6.25 mm² y la medición se llevó a cabo sobre un soporte de muestra hermético a la luz para minimizar cualquier efecto de borde.

2.7 Prueba de estabilidad estructural de películas delgadas y evaluación del tiempo de vida de las celdas solares basadas en los materiales híbridos

Como se mencionó en la sección 1.5.3 la degradación del MALI en PbI_2 es un proceso que ocurre de manera rápida una vez que la perovskita es expuesta a humedad³⁵, por lo cual se decidió llevar cabo un estudio de los cambios estructurales de películas delgadas de los compuestos híbridos y del MALI puro corriéndose un patrón de difracción de rayos X semanal por un lapso de 1 mes de los materiales en película delgada luego de ser almacenados y expuestos a las condiciones de humedad ambiental del laboratorio.

Por otra parte, por cuestiones de tiempo solo se pudo monitorear la vida útil de los dispositivos fotovoltaicos construidos por un lapso de 14 días. La prueba para monitorear el desempeño fotovoltaico de las celdas al paso de tiempo consistió en que, una vez construidos los dispositivos, estos fueron almacenados bajo las mismas condiciones de humedad ambiental que las películas delgadas mencionadas anteriormente, y se volvía a llevar a cabo la obtención de la curva J-V del dispositivo, de manera que se monitoreara el comportamiento de la PCE con el paso del tiempo.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Fabricación y caracterización de películas delgadas de yoduro de metilamonio y plomo

En la actualidad existen diferentes metodologías para la fabricación de la película delgada del material fotoabsorbente de perovskita para una celda solar. La metodología del aducto ácido-base de Lewis reportada primeramente por Seok *et al.* ha demostrado ser una de las mejores para la construcción de dispositivos basados en MAPI altamente eficientes (PCE = 19.7%)⁵⁰. Es por esto que, en este trabajo de investigación, se decidió seguir esta técnica tanto para la fabricación de las películas como para la construcción de los dispositivos fotovoltaicos. Por lo cual la solución de MAPI 1.25M se disolvió en una mezcla de solventes de DMF/DMSO con una relación 4:1 v/v. Sin embargo, a diferencia del etilenglicol utilizado para cristalizar rápidamente al material perovskita aquí se eligió clorobenceno como antisolvente, ya que de acuerdo a Xio *et al.*⁴⁹, el uso de clorobenceno permite la obtención de películas altamente cristalinas del espesor de 1 micra lo que permite un buen transporte de carga y dinámica de recombinación. Por lo tanto, durante el tiempo de rotación de la película 650 μ l de clorobenceno fueron añadidos a diferentes tiempos después de haber iniciado la rotación del spinner para encontrar el mejor tiempo para la adición del antisolvente. La Figura 20 presenta micrográficas obtenidas con un microscopio óptico con un objetivo de 40 aumentos de las películas fabricadas con diferentes tiempos de adición de clorobenceno (CB) mientras se llevaba a cabo la rotación de la película en el spinner.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

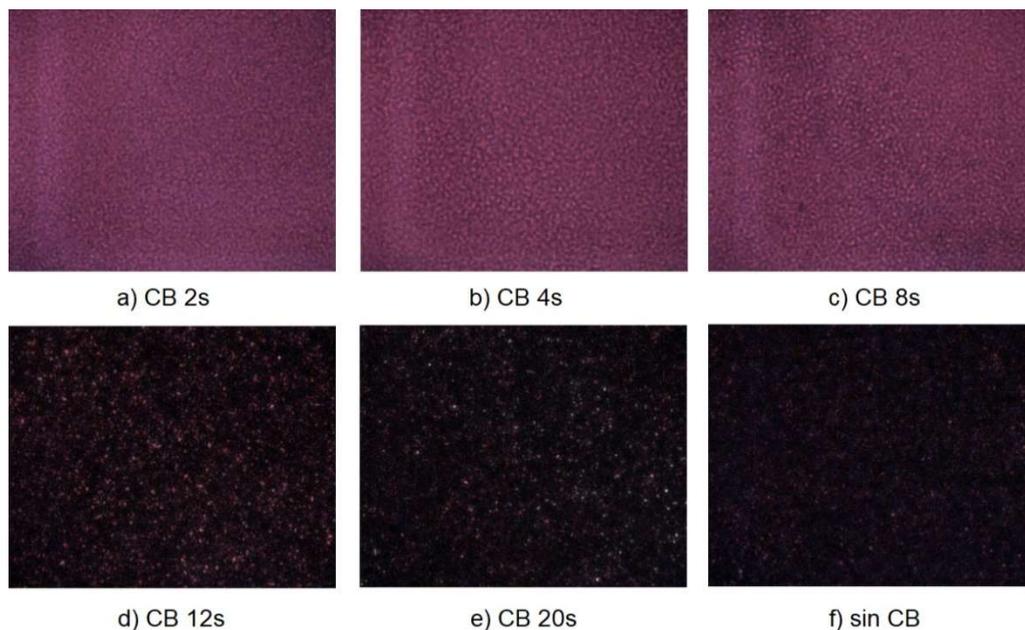


Figura 20. Micrografías de las películas de MALI con clorobenceno añadido a: a) 2s, b) 4s, c) 8s, d) 12s y e) 20s después de iniciada la rotación del spinner y f) sin clorobenceno.

De las micrografías presentadas se puede apreciar que cuando se añade clorobenceno durante la fabricación de las películas a tiempos de 12 y 20s así como también cuando no se añade este, se obtienen películas delgadas poco deseables para su uso en celdas solares debido a que estas películas presentan zonas (puntos blancos) donde no se ha cubierto totalmente la superficie del sustrato con cristales de perovskita, además, estas tres películas presentaron un color negro opaco a diferencia del morado brillante de las otras tres películas. Los granos y coloración de las películas cuando se añadió clorobenceno a los 2, 4 y 8s después de iniciada la rotación son prácticamente idénticos y tanto la morfología de granos como la coloración presentados por estas tres películas son adecuados para el uso de estas como materiales fotoabsorbentes en un dispositivo fotovoltaico. Por esta razón a la hora de la fabricación tanto de películas delgadas de perovskita como de las celdas solares en esta tesis se decidió agregar clorobenceno durante el proceso de rotación de la película en un rango de tiempo entre los 4 y 6 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 21 presenta el difractograma de la película de yoduro de metilamonio y plomo (MALI) fabricada con clorobenceno añadido a los 4s después de haber iniciado la rotación del spinner.

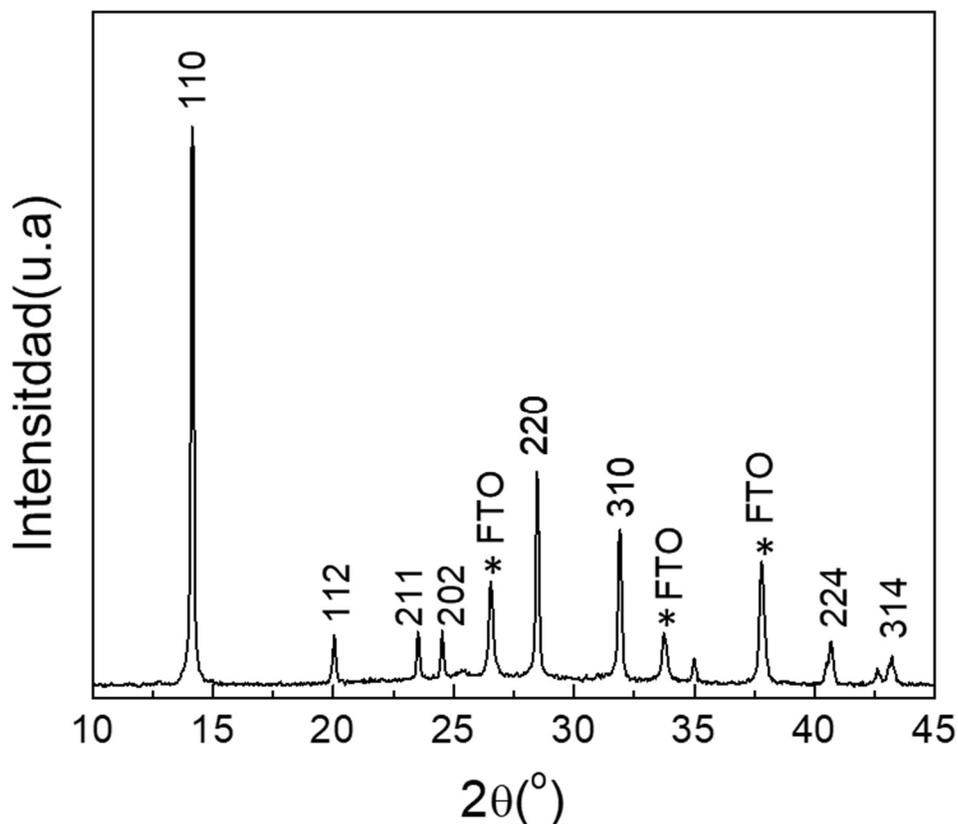


Figura 21. Difractograma de película de MALI sobre un sustrato de vidrio/FTO/TiO₂.

Del difractograma presentado se puede observar que la película de MALI presenta señales de reflexión en 14.3°, 24.8°, 26.4°, 28.1°, 31.9°, 33.2°, 38.1° y 41.1° las cuales corresponden a los índices de Miller (110), (112), (211), (202), (220), (310), (224), y (314) respectivamente para la fase tetragonal del yoduro de metilamonio y plomo con grupo espacial I4/mcm. Mientras que las señales de

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

reflexión que ocurren en 26.5° , 33.6° y 37.8° corresponden a los planos característicos (222), (314) y (200) respectivamente del FTO^{51,52,53}.

Una vez confirmada la obtención del material se llevaron a cabo caracterizaciones ópticas de la película delgada de MAPbI₃. La Figura 22 presenta el espectro normalizado de absorción (color azul) y el de fotoluminiscencia de estado estacionario (color rojo) de la película delgada de MAlI para la región de 1.5 a 3 eV. Como se puede observar en la Figura el espectro de absorción del material cubre una gran parte del espectro electromagnético visible comenzando la absorción a partir de los 1.6 eV, la cual se extiende hasta más allá de los 3 eV, presentándose un máximo de absorción en la región de 2.5 a 3 eV, lo cual esta de acuerdo con lo reportado en otros trabajos de investigación⁵⁴. Por otra parte, en el espectro de fotoluminiscencia de estado estacionario se puede observar que la máxima intensidad de emisión de la fotoluminiscencia se da a los 1.59 eV aproximadamente, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura⁵⁵. La gran cercanía entre la energía a la cual inicia la absorción y la energía a la cual se da la máxima emisión de fotones por parte del material, indica que el material tiene una energía de enlace de excitón baja lo cual es altamente deseable en semiconductores utilizados como materiales fotoabsorbentes en celdas solares.

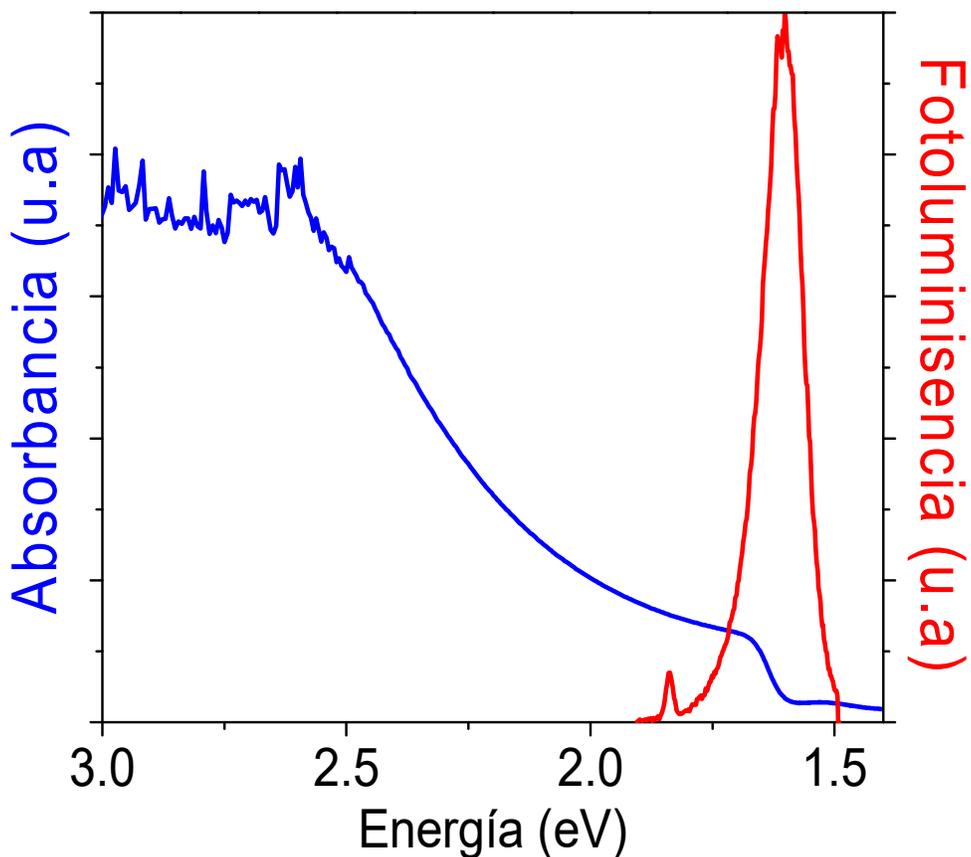


Figura 22. Espectros normalizados de absorción (azul) y de fotoluminiscencia (rojo) de la película de MALI fabricada.

3.2 Celdas solares de yoduro de metilamonio y plomo

La metodología utilizada para la construcción de las celdas solares de perovskita se mencionó en la sección 2.3 y las condiciones para la deposición de la película delgada del material fotoabsorbente de perovskita se discutieron en la sección 3.1. Un lote de 3 dispositivos fotovoltaicos con 4 celdas por dispositivo fue elaborado y la curva J-V de la celda construida con mayor PCE se muestra en la Figura 23.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

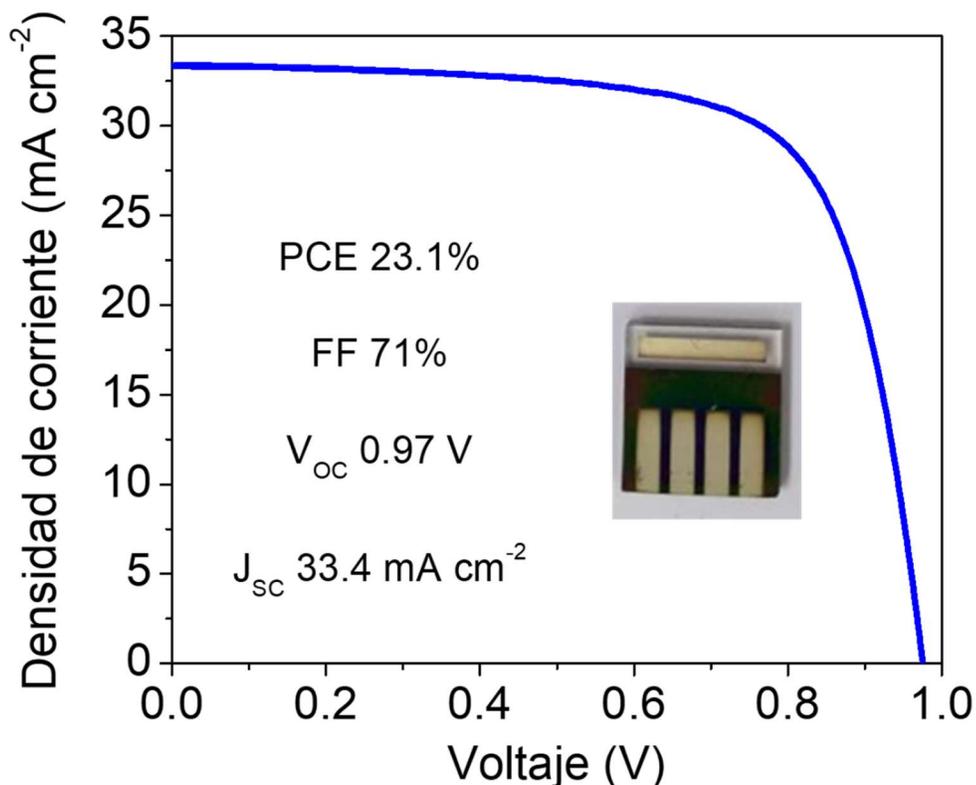


Figura 23. Curva J-V de la celda de perovskita de MALI más eficiente con PCE de 23.1%, FF de 71%, V_{oc} de 0.97 V y J_{sc} de 33.4 mA cm^{-2} .

Como se puede apreciar en la curva J-V la mejor celda solar de MALI construida en esta tesis presentó una eficiencia de poder de conversión de 23.1% lo cual supera por 0.4% al último récord de eficiencia reportado por el NREL para una celda solar de perovskita^{20,56}. Además, la mejor densidad de corriente presentada por esta celda solar es de 33.4 mA cm^{-2} la cual es 6.94 mA cm^{-2} más que el límite teórico predicho por Sha *et al*⁵⁷. para una celda solar de perovskita de superficie texturizada que actúe como espejo perfecto. Del lote de los 3 dispositivos construidos solo una de las doce celdas registró una PCE superior al actual récord de eficiencia para celdas solares de perovskita, sin embargo, la densidad de corriente promedio alcanzada por las 12 celdas caracterizadas fue de 32 mA cm^{-2} , lo cual siguen siendo

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.5 mA cm⁻² más que el límite teórico de densidad de corriente para una celda solar de perovskita reportado por Sha *et al.* En la tabla 2 se muestran los parámetros de V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE de cada celda, así como también el promedio y desviación estándar (σ) de las 12 celdas construidas.

Tabla 2. Parámetros eléctricos de las 12 celdas solares de MALI.

Celda	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
1	0.97	31.7	57.4	17.7
2	0.97	29.6	62.4	18
3	0.97	35.3	58.9	20.2
4	0.94	28.5	69.1	18.6
5	0.96	29.7	73.7	21.1
6	0.97	33.4	71	23.1
7	0.89	32.9	55.3	16.1
8	0.94	30.8	55.2	16.1
9	0.95	35.3	55.5	18.7
10	0.94	29.4	56.5	15.7
11	0.92	32.6	59.8	17.8
12	0.95	34.1	55.4	18
Promedio	0.95	32	60.9	18.4
σ	0.03	2.4	6.7	2.2

3.3 Películas de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo [(TBP)_x(MA)_{1-x}PbI₃]

Una vez alcanzado el objetivo de construir celdas solares de perovskita de MAlI con eficiencias mayores a 10%, se prosiguió con la segunda parte de esta investigación la cual es la adición de cationes orgánicos de tetrabutilfosfonio en la estructura perovskita del MAlI de manera que antes de la fabricación de las películas delgadas de los materiales con formula empírica (TBP)_x(MA)_{1-x}PbI₃ para las composiciones con x = 0.03, 0.1 y 0.2 fue necesario llevar a cabo la síntesis del precursor del catión orgánico de tetrabutilfosfonio. Por lo cual, primero se detallará la síntesis y caracterización del yoduro de tetrabutilfosfonio (TBPI) el cual fue utilizado aquí, como precursor para la fabricación de películas delgadas probadas como capa delgada de material fotoabsorbente en celdas solares. Luego, se discutirá la fabricación de las películas delgadas de los materiales de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo mencionados.

3.3.1 Síntesis y caracterización del yoduro de tetrabutilfosfonio (TBPI)

La representación esquemática para la síntesis del yoduro de tetrabutilfosfonio se presenta en la Figura 24, en donde R denota la cadena alquílica de butilo por lo que R₁=R₂=R₃=R₄=butil. La obtención del TBPI se llevó cabo haciendo reaccionar cantidades equimolares del yoduro de tributilfosfina y del yoduro de butilo, obteniéndose un sólido de color blanco, el cual fue purificado al lavarlo en múltiples ocasiones con éter de petróleo y finalmente el éter residual fue eliminado secando al vacío el sólido obtenido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

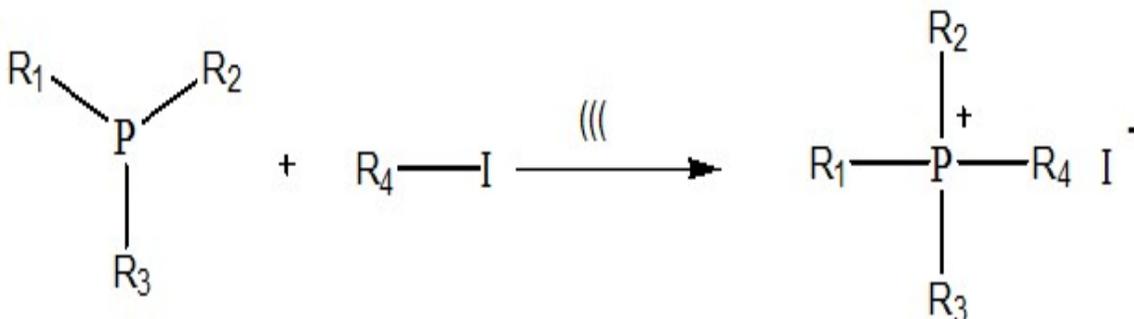


Figura 24. Representación esquemática para la síntesis del yoduro de tetrabutilfosfonio, en donde $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ butil.

El yoduro de tetrabutilfosfonio fue caracterizado estructuralmente por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, así como también por difracción de rayos X. El espectro de infrarrojo del TBPI se presenta en la Figura 25. En el espectro las bandas que aparecen entre 2950 y 2750 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces C-H. En 1450 y 1380 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a la flexión de los enlaces C-H, y el hecho de la banda en 1450 cm^{-1} sea más larga que la de 1380 cm^{-1} se debe a una mayor presencia de CH_2 que CH_3 en el fosfonio. Mientras que en 1094 cm^{-1} se observa una banda correspondiente al estiramiento de los enlaces C-C. Por último, la banda intensa en 910 cm^{-1} corresponde al enlace C-P. De manera que la identificación estructural del TBPI por FTIR confirmó la obtención del material.

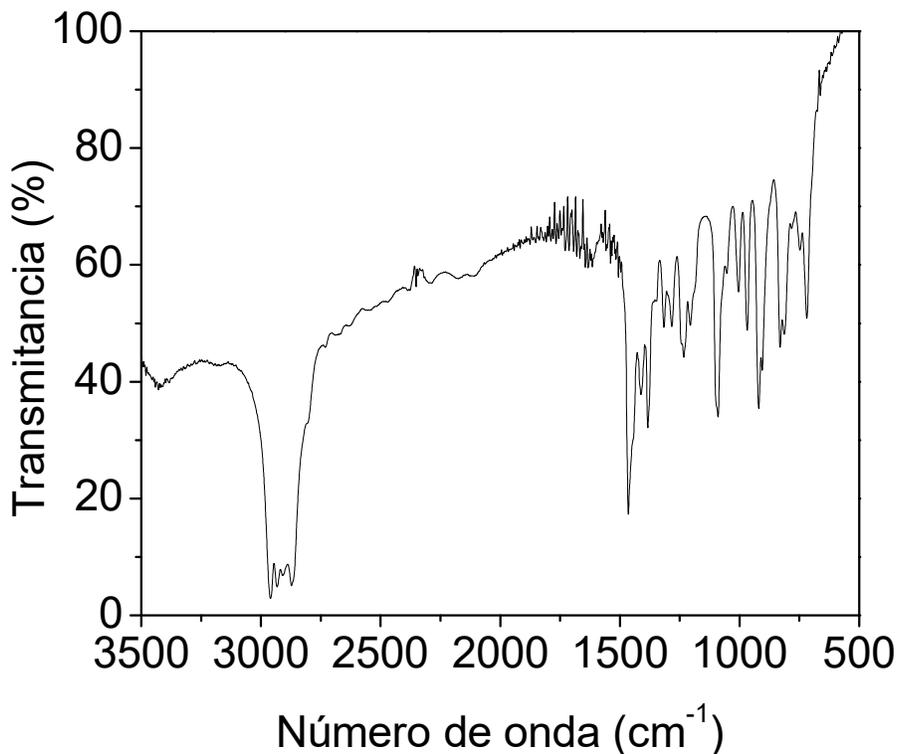


Figura 25. Espectro infrarrojo del yoduro de tetrabutilfosfonio (TBPI).

3.3.2 Películas delgadas de compuestos híbridos con formula empírica $(TBP)_x(MA)_{1-x}PbI_3$

Antes de comenzar con los detalles sobre la fabricación de las películas delgadas de los yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo, cabe destacar que durante el transcurso de esta investigación la exportación en México del reactivo precursor yoduro de metilamonio “MAI” fue prohibida, por lo cual no fue posible adquirir MAI de Sigma Aldrich a partir de este punto, y todos los experimentos realizados a partir de aquí fueron llevados a cabo con MAI adquirido de la Universidad de Puebla. Para la purificación de este nuevo MAI 5 mg de este fueron disueltos en 50 ml de etanol y recristalizados después con 300 ml de éter dietílico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Luego, el polvo blanco se sonicó con éter dietílico en 3 ocasiones por 30 minutos, se decantó y se dejó secando al vacío sobre una parrilla eléctrica a 60°C por 24 horas, para finalmente dejarlo almacenado dentro de la caja seca para su posterior uso.

Películas delgadas de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo con fracciones peso de 3, 10 y 20% de TBPI fueron elaboradas siguiendo la misma metodología que la utilizada en la sección 3.1 para la fabricación de las películas de MALI. Por lo cual las películas delgadas de los materiales $[(\text{TBP})_{0.03}(\text{MA})_{0.97}]\text{PbI}_3$, $[(\text{TBP})_{0.1}(\text{MA})_{0.9}]\text{PbI}_3$ y $[(\text{TBP})_{0.2}(\text{MA})_{0.8}]\text{PbI}_3$ serán mencionadas como 3% TBPI, 10% TBPI Y 20% TBPI respectivamente. Una micrografía tomada con un microscopio a un objetivo de 40 aumentos de las películas elaboradas se presenta en la Figura 26, en la cual además de las 3 películas delgadas de los compuestos híbridos, también se presenta la micrografía de la película de MALI puro o 0% (fabricada con MAI aún de Sigma Aldrich).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

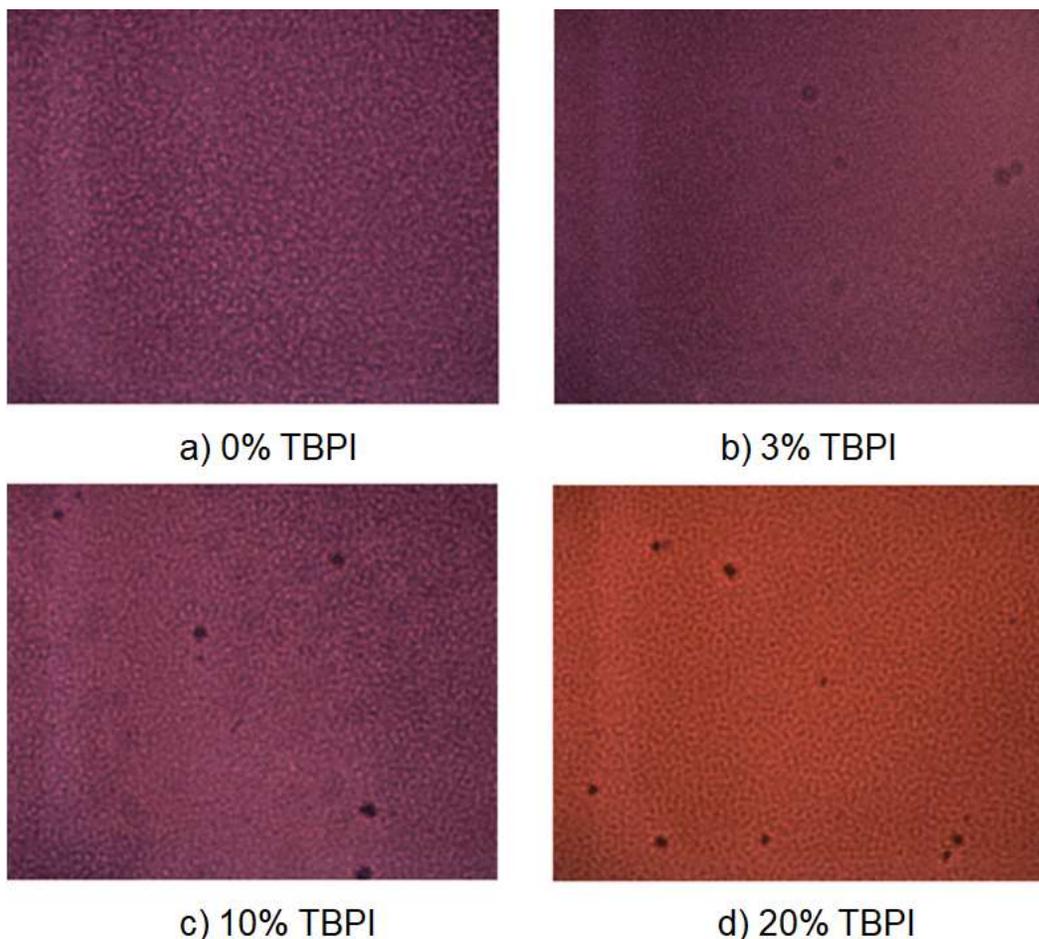


Figura 26. Micrografía de películas delgadas de a) MALI puro y b), c) y d) de películas delgadas de MALI fabricadas con una fracción peso de 3, 10 y 20% de yoduro de tetrabutilfosfonio y plomo respectivamente.

De las micrografías presentadas se puede apreciar que se obtuvo películas delgadas con una morfología de grano similares y uniformes, aunque el tamaño de los granos de MALI puro parece un poco mayor. Además, se observan unas manchas en ciertas regiones de las películas las cuales podrían ser defectos estructurales de los cristales, los cuales son indeseables en la capa delgada del material fotoabsorbente de una celda solar. También se aprecia un cambio en la intensidad y coloración de violeta a naranja de las películas conforme aumenta la concentración del tetrabutilfosfonio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 27 presenta el patrón de difracción de las películas de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo. Así como también el difractograma en película delgada del precursor de TBPI.

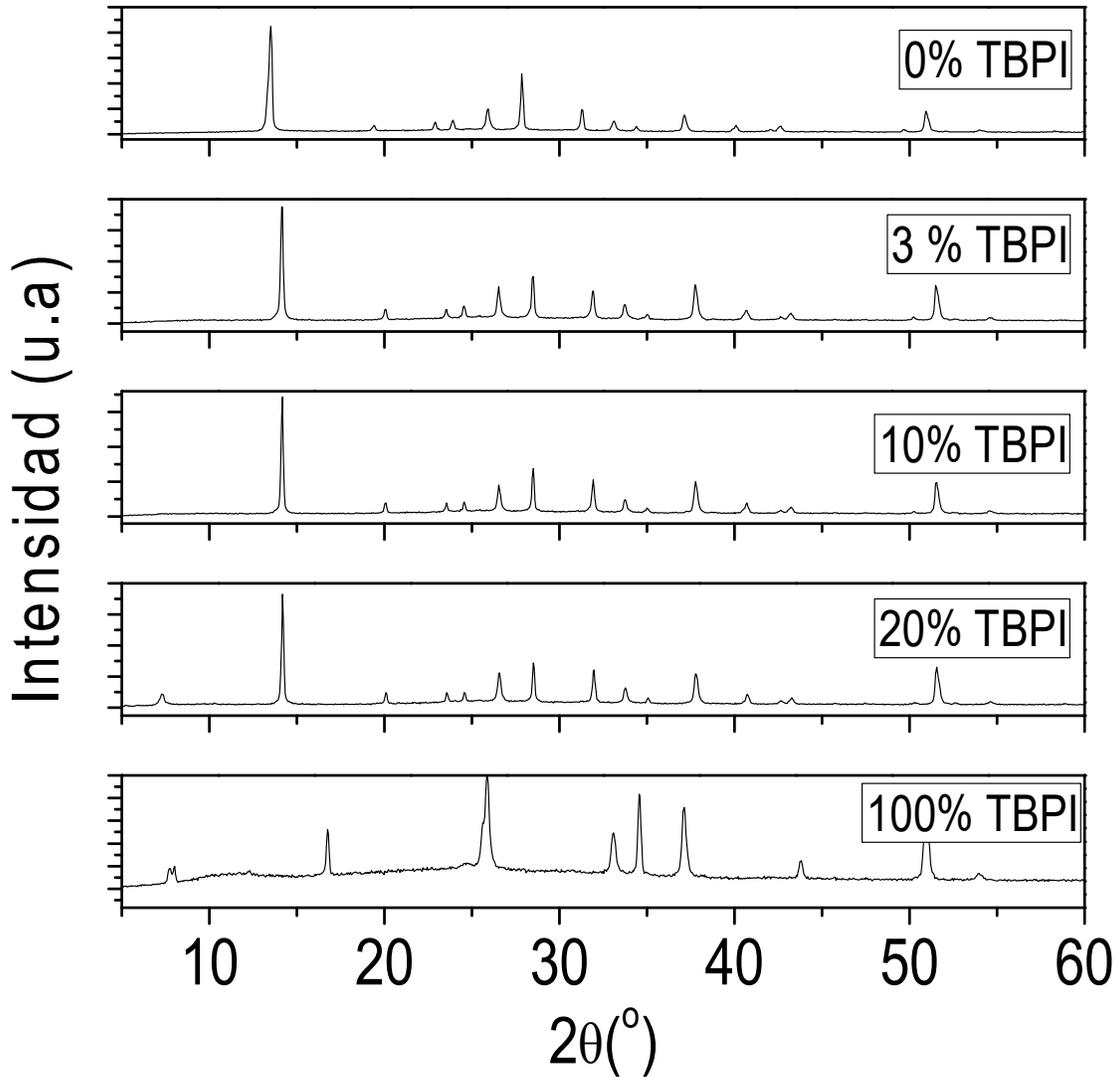


Figura 27. Difractograma de las películas de $(\text{TBP})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ con $x = 0, 3, 10$ y 20% y de la película precursora de TBPI.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Del difractograma presentado se puede observar que las películas delgadas de perovskita con una fracción peso de 3 y 10% presentan las mismas señales de reflexión que la película de MALI puro, las cuales fueron discutidas e identificadas en la sección 3.1. Por otra parte, la película de 20% TBPI presenta también estas mismas señales, sin embargo, en un ángulo de 8.1° se aprecia la aparición de una nueva señal la cual es característica del yoduro de tetrabutilfosfonio, lo que da indicios de que la adición de cantidades TBPI relativamente grandes a la solución de MALI modifican la estructura cristalina de este.

La caracterización estructural de las películas por difracción de rayos X no proveyó gran información acerca de cambios estructurales por parte del material de MALI al añadirle cationes orgánicos de tetrabutilfosfonio a la solución precursora de esta previa a la cristalización, más que la de la aparición de la reflexión en el ángulo de 8.1° , también característica del TBPI precursor para la composición de 20% TBPI. Por otra parte, ha sido ampliamente reportado que el band gap de los materiales perovskita puede ser ajustado dentro de un determinado rango de longitudes de onda o energía al modificar ligeramente la composición química de este material^{58,59,60}. En la Figura 28 se muestra el espectro de absorción de las películas delgadas, en donde se puede apreciar que a la longitud de onda de 775 nm a los cuales comienza la absorción de radiación por parte del MALI, la señal no se desplaza en absoluto al añadir un 3 y 10% de yoduro de tetrabutilfosfonio a este. Sin embargo, para el caso cuando un 20% de tetrabutilfosfonio es añadido, esta señal se desplaza unos 4 nm aproximadamente hacia la izquierda, de manera que el band gap del material fue ligeramente desplazado hacia el ultravioleta.

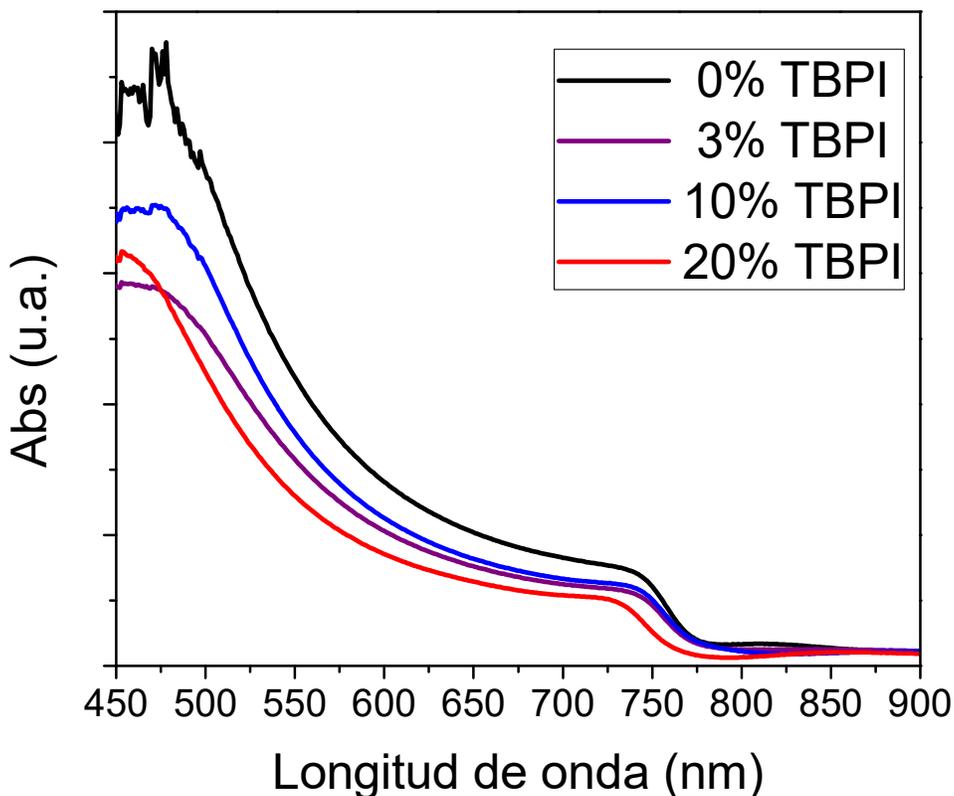


Figura 28. Espectro de absorción de películas de $(\text{TBP})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ con $x = 0, 3, 10$ y 20% .

Otra caracterización óptica llevada a cabo a las películas delgadas de los compuestos híbridos fue la de fotoluminiscencia en estado estacionario, la Figura 29 presenta el espectro de fotoluminiscencia estas. Aquí se puede observar que la película de 0% TBPI es la que presenta una menor intensidad de fotoluminiscencia mientras que a medida que aumenta la concentración de tetrabutilfosfonio en las películas la intensidad de la fotoluminiscencia también lo hace. Además, se observa un ligero desplazamiento en el máximo punto de emisión de las películas, este se desplaza desde los 775 nm para 0% TBPI hacia los 760 nm aproximadamente para la película de 20% TBPI lo cual es de esperarse debido al corrimiento también hacia el ultravioleta en el espectro de absorción de las películas al aumentar la concentración de tetrabutilfosfonio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

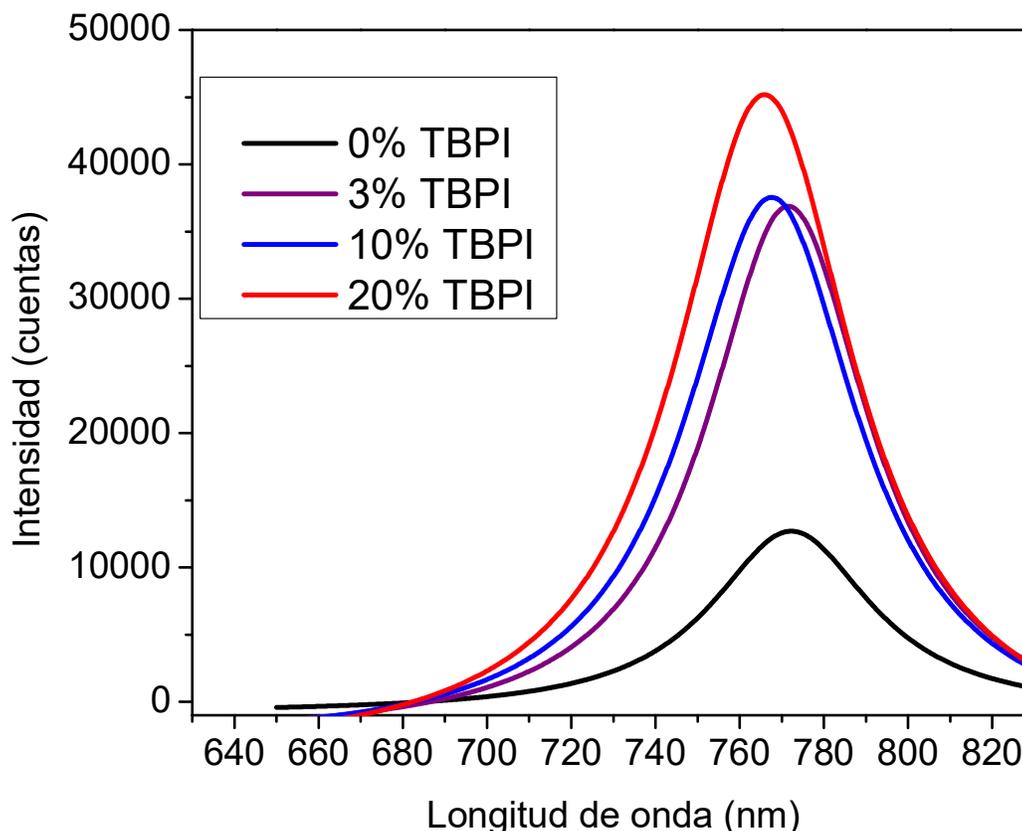


Figura 29. Espectro de fotoluminiscencia de películas de $(\text{TBP})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ con $x = 0, 3, 10$ y 20% .

Luego de llevar a cabo, las caracterizaciones ópticas y estructurales de las películas delgadas de los compuestos híbridos, se llevó a cabo la prueba de estabilidad estructural de las películas mencionada en la sección 2.7. Cabe mencionar que en este punto de la investigación no restaba mucho tiempo para concluir este estudio, por lo cual esta prueba fue llevada a cabo durante un mes solamente. En la Figura 30 se presenta el difractograma de las películas delgadas de los compuestos para las 3 diferentes composiciones al ser recién elaboradas, así como también luego de ser almacenadas a condiciones de humedad ambiental después de un lapso de 30 días.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

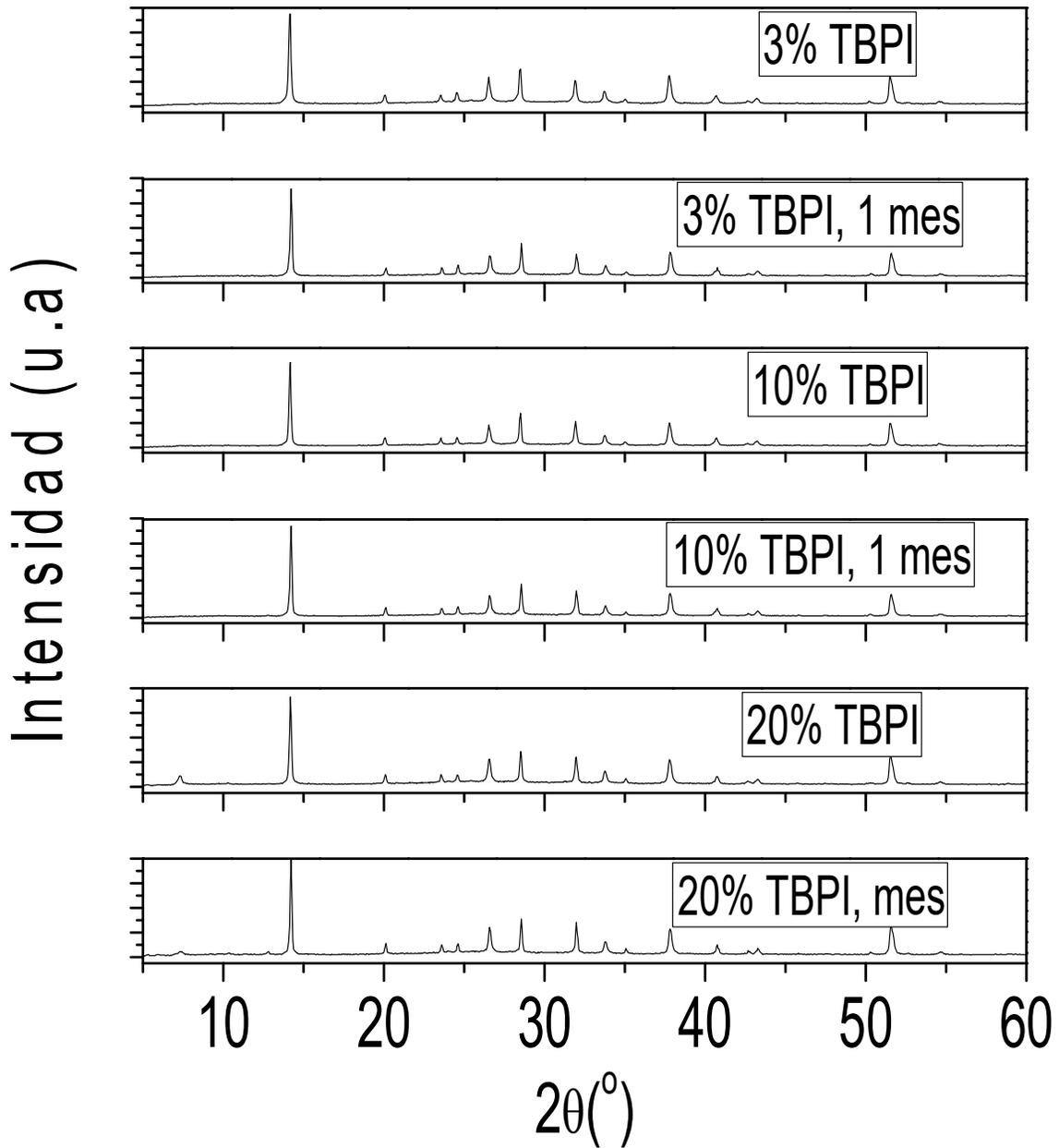


Figura 30. Difractograma de películas de $(\text{TBP})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ recién elaboradas y a los 30 días después de haber sido expuestas a humedad y temperatura ambiental.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en el difractograma de las películas el patrón de difracción de las tres composiciones se mantuvo igual al paso de 1 mes, no apareció ni desapareció ninguna señal de reflexión ni hubo cambio alguno en la intensidad de las señales. Por esta razón se piensa que los materiales perovskita con fórmula empírica $(TBP)_x(MA)_{1-x}PbI_3$ no sufren cambios estructurales al ser expuestos a la humedad ambiental al menos por un lapso de 30 días. No obstante, como se mencionó anteriormente debido a cuestiones de tiempo no fue posible seguir monitoreando por difracción de rayos X posibles cambios estructurales de las películas al ser expuestas a la humedad ambiental por periodos de tiempo mayores al mes. Por otra parte, el hecho de que los compuestos no hayan sufrido aparentemente cambios en su estructura después de un mes de elaborados es notable, sobre todo al compararlo con los tiempos reportados a los cuales comienza la descomposición del MALI en PbI_2 ⁶¹. Sin embargo, lamentablemente no se analizó la película de MALI puro para comprobar si este se seguía degradando de igual manera que lo reportado en la literatura, o si al igual que los nuevos compuestos híbridos de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo este seguía presentando el mismo patrón de difracción luego de ser expuesto a humedad ambiental. Por lo cual no es posible afirmar que los cationes orgánicos de tetrabutilfosfonio hayan sido los responsables de mejorar la estabilidad estructural contra la humedad del MALI o si simplemente todas las películas delgadas fabricadas en esta investigación poseían esta característica encontrada de ser estables ante condiciones de humedad ambiental por el periodo de tiempo estudiado aquí.

3.4 Celdas solares de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo

Una vez estudiadas las películas delgadas de los compuestos híbridos se procedió finalmente a la construcción de los dispositivos fotovoltaicos, por lo que un lote de 9 dispositivos fue construido, fabricándose 3 dispositivos por cada una de las tres diferentes composiciones de las películas delgadas de los compuestos híbridos analizadas en la sección 3.3. La curva J-V de la mejor celda solar para cada composición se puede apreciar en la Figura 31, mientras que el promedio de los parámetros eléctricos de cada lote de 12 celdas solares para cada composición se muestran en la Tabla 3.

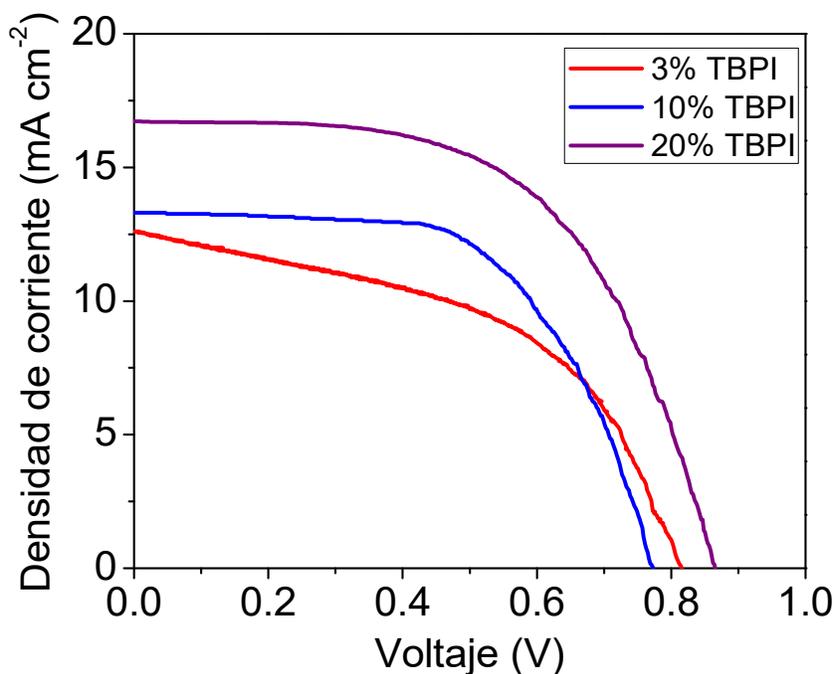


Figura 31. Curva J-V para celdas solares de los materiales híbridos a base de fosfonio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3. Promedio de los parámetros eléctricos de las 12 celdas caracterizadas para las 3 diferentes composiciones de los yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo.

Celda (composición)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
3%	0.77	10.1	42.6	3.9
10%	0.74	10.8	52.2	4.2
20%	0.78	14	50.4	6.1

Como se puede apreciar tanto el Figura 30 como en la tabla 3, la eficiencia de los dispositivos construidos aumento un poco al aumentar la cantidad de butilfosfonio en la composición de la película, yendo desde 3.9% de eficiencia promedio para las celdas solares de 3% de TBPI hasta 6.1% promedio para las celdas con 20% de TBPI. Por lo cual las celdas solares construidas con los compuestos híbridos de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo presentaron una caída de eficiencia mayor al 12% con respecto a las celdas solares de MALI puro. Sin embargo, esta caída en la eficiencia era de esperarse al decidir reemplazar cationes de metilamonio por los cationes de tetrabutilfosfonio, ya que la selección de este catión orgánico no fue con el propósito de aumentar la eficiencia de los dispositivos sino con la finalidad de mejorar la resistencia a la humedad de la película de perovskita ya que los yoduros de tetrabutilfosfonio son compuestos hidrofóbicos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Similar a la prueba de estabilidad de las películas delgadas de $(\text{TBP})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ se estudió el tiempo de vida útil de los dispositivos fabricados, luego de ser almacenados bajo las mismas condiciones de humedad ambiental que las películas delgadas de estos mismos compuestos y se volvió a llevar a cabo la caracterización J-V de las celdas solares cada ciertos días, durante un lapso de 2 semanas para así monitorear el tiempo de vida útil de los dispositivos construidos. Desafortunadamente, las tres diferentes composiciones de los materiales estudiados perdieron más del 90% de su eficiencia inicial al paso de 14 días al ser evaluados como materiales fotoabsorbentes en celdas solares. Sin embargo, de acuerdo a lo observado en la prueba de estabilidad estructural de las películas en la sección 3.3 esta súbita pérdida de eficiencia por parte de las celdas no necesariamente debe ser atribuida a la calidad de los materiales fotoabsorbentes fabricados aquí, ya que como se ve en la Figura 30 los compuestos híbridos de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo muy posiblemente puedan actuar como material fotoabsorbente en dispositivos fotovoltaicos sin sufrir cambios estructurales debido a la humedad por un lapso al menos de 30 días. Mientras que muy probablemente esta caída en la eficiencia de los dispositivos pueda deberse a la degradación de otros materiales de la celda solar como el Spiro-OMeTAD^{62,63}, lo cual inevitablemente produciría una pérdida en la eficiencia de los dispositivos independientemente de la calidad de la película delgada de perovskita.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Celdas solares de perovskita de MAPbI_3 con eficiencias mayores al 10% fueron construidas, obteniendo valores promedio de eficiencia de 18.4%, J_{sc} de 32 mA cm^{-2} , V_{oc} de 0.95 V y FF de 60.9%. Cabe destacar que todas las celdas de perovskita construidas aquí presentaron densidades de corriente de corto circuito mayores a límites teóricos de J_{sc} predichos para estos dispositivos y además, una de las 12 celdas caracterizadas superó el previo récord de eficiencia reportado por el NREL, registrando una PCE de 23.1%.

El yoduro de tetrabutilfosfonio utilizado como precursor para la preparación de películas delgadas de los compuestos híbridos fue sintetizado y caracterizado de manera exitosa.

Películas delgadas de los compuestos híbridos de yoduros de tetrabutilfosfonio, metilamonio y plomo con 3 diferentes composiciones fueron fabricadas siguiendo la metodología de cristalización rápida reportada por Xiao *et al.* Estos materiales híbridos presentaron propiedades ópticas deseables para su uso como material fotoabsorbente en celdas solares, además de acuerdo lo observado en la prueba de estabilidad estructural llevada a cabo en este trabajo de investigación, parece que estos materiales no sufren cambios estructurales luego de 1 mes de ser expuestos a humedad ambiental.

4. CONCLUSIONES

Celdas solares de los materiales híbridos con formula empírica fueron construidas, obteniendo una eficiencia promedio de 3.9, 4.2 y 6.1% para los materiales con 3% de TBPI, 10% de TPBI y 20% de TBPI respectivamente. La eficiencia inicial de estos dispositivos sufrió una caída del más del 90% luego de ser expuestas a las mismas condiciones de humedad ambiental que las películas delgadas fabricadas de estos materiales, sin embargo, aquí se piensa que la explicación de la caída de la PCE de los dispositivos se debe en gran parte a la degradación de otros materiales del dispositivo tales como el Spiro-OMeTAD. No obstante, mejorar la prueba de estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos es necesario para confirmar esta hipótesis.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Goswami, D. (2015). *Principles of Solar Engineering* (3rd ed., pp. 1-17). Hoboken: CRC Press.
- [2] Herbert, A. (2016). *Synthesis and Characterization of Novel Perovskite Materials for Solar Cell Applications* (Ph.D). University of Munich.
- [3] Global Energy Statistical yearbook 2017 (2018). Recuperado de <https://yearbook.enerdata.net/>.
- [4] World Energy Outlook 2017 (2018). Recuperado de <https://www.iea.org/weo2017/>.
- [5] Perez, R. & M. Perez, (2015): A fundamental look at energy reserves for the planet. *The International Energy Agency SHC Programme Solar Update*, 62. 4-5.
- [6] Eperon, G. (2015). *Active Layer Control for High Efficiency Perovskite Solar Cells*(Ph.D). University of Oxford.
- [7] Pinochet, J. *Los Semiconductores y sus Aplicaciones* (2001). Recuperado de <http://www4.ujaen.es/~egimenez/FUNDAMENTOSFISICOS/semiconductores.pdf>.
- [8] La partícula cargada dentro del cristal. (2018). Recuperado de <http://www.angelfire.com/la/SEMICONDUCTORES/laparti.html>.
- [9] Pruneda, B. (2012). *Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi_2YNbO_7* (Undergraduate). Universidad de Santiago de Chile.
- [10] Prat, L., & Calderer, J. (2010). *Dispositivos electrónicos y fotónicos*(1st ed.). Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña.
- [11] Nelson, J. (2003). *The physics of solar cells* (1st ed., pp. 1-39). London: Imperial College Press.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [12] Yan, J., & Saunders, B. (2014). Third-Generation Solar Cells: A Review and Comparison of Polymer:Fullerene, Hybrid Polymer and Perovskite Solar Cells. *Cheminform*, 45(52), 43286-43288. doi: [10.1002/chin.201452275](https://doi.org/10.1002/chin.201452275).
- [13] Beard, M., Luther, J., Semonin, O., & Nozik, A. (2012). Third Generation Photovoltaics based on Multiple Exciton Generation in Quantum Confined Semiconductors. *Accounts Of Chemical Research*, 46(6), 1252-1254. doi: [10.1021/ar3001958](https://doi.org/10.1021/ar3001958)
- [14] Brown, G., & Wu, J. (2009). Third generation photovoltaics. *Laser & Photonics Review*, 3(4), 394-395. doi: [10.1002/lpor.200810039](https://doi.org/10.1002/lpor.200810039).
- [15] Conibeer, G. (2007). Third-generation photovoltaics. *Materials Today*, 10(11), 42-43. doi: [10.1016/s1369-7021\(07\)70278-x](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(07)70278-x).
- [16] O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737-740. doi: [10.1038/353737a0](https://doi.org/10.1038/353737a0).
- [17] Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J., Salbeck, J., Spreitzer, H. & Grätzel, M. (1998). Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395(6702), 583-585. doi: [10.1038/26936](https://doi.org/10.1038/26936).
- [18] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal Of The American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051. doi: [10.1021/ja809598r](https://doi.org/10.1021/ja809598r).
- [19] Jesper Jacobsson, T., Correa-Baena, J., Pazoki, M., Saliba, M., Schenk, K., Grätzel, M., & Hagfeldt, A. (2016). Exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency solar cells. *Energy & Environmental Science*, 9(5), 1706-1724. doi: [10.1039/c6ee00030d](https://doi.org/10.1039/c6ee00030d).
- [20] Green, M., Hishikawa, Y., Ebinger, J., Dunlop, E., Levi, D., & Ho-Baillie, A. (2017). Solar cell efficiency tables (version 51). *Progress In Photovoltaics: Research And Applications*, 26(1), 3-10. doi: [10.1002/pip.2978](https://doi.org/10.1002/pip.2978).

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [21] Noh, J., Im, S., Heo, J., Mandal, T., & Seok, S. (2013). Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters*, 13(4), 1764-1769. doi: [10.1021/nl400349b](https://doi.org/10.1021/nl400349b).
- [22] Saparov, B., & Mitzi, D. (2016). Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chemical Reviews*, 116(7), 4558-4596. doi: [10.1021/acs.chemrev.5b00715](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715).
- [23] Im, J., Lee, C., Lee, J., Park, S., & Park, N. (2011). 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3(10), 4088-4091. doi: [10.1039/c1nr10867k](https://doi.org/10.1039/c1nr10867k).
- [24] Kim, H., Lee, C., Im, J., Lee, K., Moehl, T., & Marchioro, A. et al. (2012). Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2(1), 1-6. doi: [10.1038/srep00591](https://doi.org/10.1038/srep00591).
- [25] Lee, M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T., & Snaith, H. (2012). Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 338(6107), 643-647. doi: [10.1126/science.1228604](https://doi.org/10.1126/science.1228604).
- [26] Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A., & Liu, B. et al. (2012). Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *Journal Of The American Chemical Society*, 134(42), 17396-17399. doi: [10.1021/ja307789s](https://doi.org/10.1021/ja307789s).
- [27] Oga, H., Saeki, A., Ogomi, Y., Hayase, S., & Seki, S. (2014). Improved Understanding of the Electronic and Energetic Landscapes of Perovskite Solar Cells: High Local Charge Carrier Mobility, Reduced Recombination, and Extremely Shallow Traps. *Journal Of The American Chemical Society*, 136(39), 13818-13825. doi: [10.1021/ja506936f](https://doi.org/10.1021/ja506936f).
- [28] Ponceca, C., Savenije, T., Abdellah, M., Zheng, K., Yartsev, A., & Pascher, T. et al. (2014). Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *Journal Of The American Chemical Society*, 136(14), 5189-5192. doi: [10.1021/ja412583t](https://doi.org/10.1021/ja412583t).

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [29] Xing, G., Mathews, N., Sun, S., Lim, S., Lam, Y., & Gratzel, M. et al. (2013). Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*, 342(6156), 344-347. doi: [10.1126/science.1243167](https://doi.org/10.1126/science.1243167).
- [30] D’Innocenzo, V., Grancini, G., Alcocer, M., Kandada, A., Stranks, S., & Lee, M. et al. (2014). Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature Communications*, 5(1), 1-5. doi: [10.1038/ncomms4586](https://doi.org/10.1038/ncomms4586).
- [31] Sheng, C., Zhang, C., Zhai, Y., Mielczarek, K., Wang, W., & Ma, W. et al. (2015). Exciton versus Free Carrier Photogeneration in Organometal Trihalide Perovskites Probed by Broadband Ultrafast Polarization Memory Dynamics. *Physical Review Letters*, 114(11), 1-5. doi: [10.1103/physrevlett.114.116601](https://doi.org/10.1103/physrevlett.114.116601).
- [32] Miyata, A., Mitioglu, A., Plochocka, P., Portugall, O., Wang, J., & Stranks, S. et al. (2015). Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 11(7), 582-587. doi: [10.1038/nphys3357](https://doi.org/10.1038/nphys3357).
- [33] Yang, H., Cong, S., Lou, Y., Han, L., Zhao, J., Sun, Y., & Zou, G. (2017). Organic–Inorganic Hybrid Interfacial Layer for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(37), 31746-31751. doi: [10.1021/acsami.7b06681](https://doi.org/10.1021/acsami.7b06681).
- [34] Elumalai, N., Mahmud, M., Wang, D., & Uddin, A. (2016). Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements. *Energies*, 9(11), 861. doi: [10.3390/en9110861](https://doi.org/10.3390/en9110861).
- [35] Leguy, A., Hu, Y., Campoy-Quiles, M., Alonso, M., Weber, O., & Azarhoosh, P. et al. (2015). Reversible Hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chemistry Of Materials*, 27(9), 3397-3407. doi: [10.1021/acs.chemmater.5b00660](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660).
- [36] Pisoni, A., Jaćimović, J., Barišić, O., Spina, M., Gaál, R., Forró, L., & Horváth, E. (2014). Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CH₃NH₃PbI₃. *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 5(14), 2488-2492. doi: [10.1021/jz5012109](https://doi.org/10.1021/jz5012109).

[37] Amat, A., Mosconi, E., Ronca, E., Quarti, C., Umari, P., & Nazeeruddin, M. et al. (2014). Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin-Orbit Coupling and Octahedra Tilting. *Nano Letters*, 14(6), 3608-3616. doi: [10.1021/nl5012992](https://doi.org/10.1021/nl5012992).

[38] Baikie, T., Fang, Y., Kadro, J., Schreyer, M., Wei, F., & Mhaisalkar, S. et al. (2013). Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal Of Materials Chemistry A*, 1(18), 5628. doi: [10.1039/c3ta10518k](https://doi.org/10.1039/c3ta10518k).

[39] Binek, A., Hanusch, F., Docampo, P., & Bein, T. (2015). Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide. *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 6(7), 1249-1253. doi: [10.1021/acs.jpcllett.5b00380](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00380).

[40] Li, Z., Yang, M., Park, J., Wei, S., Berry, J., & Zhu, K. (2015). Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chemistry Of Materials*, 28(1), 284-292. doi: [10.1021/acs.chemmater.5b04107](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107).

[41] Stoumpos, C., Malliakas, C., & Kanatzidis, M. (2013). Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorganic Chemistry*, 52(15), 9019-9038. doi: [10.1021/ic401215x](https://doi.org/10.1021/ic401215x).

[42] Yang, W., Noh, J., Jeon, N., Kim, Y., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240), 1234-1237. doi: [10.1126/science.aaa9272](https://doi.org/10.1126/science.aaa9272).

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [43] Zhao, Y., Tan, H., Yuan, H., Yang, Z., Fan, J., & Kim, J. et al. (2018). Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells. *Nature Communications*, 9(1), 1-10. doi: [10.1038/s41467-018-04029-7](https://doi.org/10.1038/s41467-018-04029-7).
- [44] Grancini, G., Roldán-Carmona, C., Zimmermann, I., Mosconi, E., Lee, X., & Martineau, D. et al. (2017). One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nature Communications*, 8, 1-7. doi: [10.1038/ncomms15684](https://doi.org/10.1038/ncomms15684).
- [45] Stockmann, T., Guterman, R., Ragogna, P., & Ding, Z. (2016). Trends in Hydrophilicity/Lipophilicity of Phosphonium Ionic Liquids As Determined by Ion-Transfer Electrochemistry. *Langmuir*, 32(49), 12966-12974. doi: [10.1021/acs.langmuir.6b03031](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03031).
- [46] Yu, W., Zhou, L., Yu, S., Fu, P., Guo, X., & Li, C. (2017). Ionic liquids with variable cations as cathode interlayer for conventional polymer solar cells. *Organic Electronics*, 42, 387-392. doi: [10.1016/j.orgel.2016.12.011](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.011).
- [47] Hu, Z., Zheng, N., Dong, S., Liu, X., Chen, Z., & Ying, L. et al. (2018). Phosphonium conjugated polyelectrolytes as interface materials for efficient polymer solar cells. *Organic Electronics*, 57, 151-157. doi: [10.1016/j.orgel.2018.03.006](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.03.006).
- [48] Ahn, N., Son, D., Jang, I., Kang, S., Choi, M., & Park, N. (2015). Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *Journal Of The American Chemical Society*, 137(27), 8696-8699. doi: [10.1021/jacs.5b04930](https://doi.org/10.1021/jacs.5b04930).
- [49] Xiao, M., Huang, F., Huang, W., Dkhissi, Y., Zhu, Y., & Etheridge, J. et al. (2014). A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. *Angewandte Chemie*, 126(37), 10056-10061. doi: [10.1002/ange.201405334](https://doi.org/10.1002/ange.201405334).
- [50] Konstantakou, M., Perganti, D., Falaras, P., & Stergiopoulos, T. (2017). Anti-Solvent Crystallization Strategies for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Crystals*, 7(10), 291. doi: [10.3390/cryst7100291](https://doi.org/10.3390/cryst7100291).

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [51] You, J., Yang, Y., Hong, Z., Song, T., Meng, L., & Liu, Y. et al. (2014). Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. *Applied Physics Letters*, 105(18), 183902. doi: 10.1063/1.4901510.
- [52] Zhou, Y., Yang, M., Vasiliev, A., Garces, H., Zhao, Y., & Wang, D. et al. (2015). Growth control of compact CH₃NH₃PbI₃ thin films via enhanced solid-state precursor reaction for efficient planar perovskite solar cells. *Journal Of Materials Chemistry A*, 3(17), 9249-9256. doi: 10.1039/c4ta07036d.
- [53] Rajendra Kumar, G., Dennyson Savariraj, A., Karthick, S., Selvam, S., Balamuralitharan, B., & Kim, H. et al. (2016). Phase transition kinetics and surface binding states of methylammonium lead iodide perovskite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(10), 7284-7292. doi: 10.1039/c5cp06232b.
- [54] Wei Hui, Tang Yang, Feng Bo, You Hui. Importance of PbI₂ morphology in two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃ for high-performance perovskite solar cells. *Chinese Physics B*, 2017, 26(12): 128801.
- [55] Saba, M., Quochi, F., Mura, A., & Bongiovanni, G. (2015). Excited State Properties of Hybrid Perovskites. *Accounts Of Chemical Research*, 49(1), 166-173. doi: 10.1021/acs.accounts.5b00445
- [56] Torren-Cruz, S., Hagfeldt, A., & Saliba, M. (2018). Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*, 362(6413), 449-453. doi: 10.1126/science.aat3583
- [57] Sha, W., Ren, X., Chen, L., & Choy, W. (2015). The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 106(22), 221104. doi: 10.1063/1.4922150
- [58] Kulkarni, S., Baikie, T., Boix, P., Yantara, N., Mathews, N., & Mhaisalkar, S. (2014). Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process. *J. Mater. Chem. A*, 2(24), 9221-9225. doi: 10.1039/c4ta00435c

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [59] Prasanna, R., Gold-Parker, A., Leijtens, T., Conings, B., Babayigit, A., & Boyen, H. et al. (2017). Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics. *Journal Of The American Chemical Society*, 139(32), 11117-11124. doi: 10.1021/jacs.7b04981
- [60] Qaid, S., Al Sobaie, M., Majeed Khan, M., Bedja, I., Alharbi, F., Nazeeruddin, M., & Aldwayyan, A. (2016). Band-gap tuning of lead halide perovskite using a single step spin-coating deposition process. *Materials Letters*, 164, 498-501. doi: 10.1016/j.matlet.2015.10.135
- [61] Smith, I., Hoke, E., Solis-Ibarra, D., McGehee, M., & Karunadasa, H. (2014). A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angewandte Chemie*, 126(42), 11414-11417. doi: [10.1002/ange.201406466](https://doi.org/10.1002/ange.201406466).
- [62] Yang, J., Siempelkamp, B., Liu, D., & Kelly, T. (2015). Investigation of CH₃NH₃PbI₃ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques. *ACS Nano*, 9(2), 1955-1963. doi: [10.1021/nn506864k](https://doi.org/10.1021/nn506864k).
- [63] Vivo, P., Salunke, J., & Priimagi, A. (2017). Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells. *Materials*, 10(9), 1087. doi: [10.3390/ma10091087](https://doi.org/10.3390/ma10091087).