

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS



ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD EN CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA 2D/3D

Jesus Alberto Sanchez Diaz

Tesis de Maestría

presentada a la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
de acuerdo a los requerimientos de la Universidad para obtener el Grado de

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA ORIENTACIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES Y CIENCIAS AMBIENTALES

Directores de tesis:

Dr. Diego Esparza Salazar y Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez

UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

Zacatecas, Zac., 30 de Agosto de 2019

APROBACIÓN DE TEMA DE TESIS DE MAESTRÍA



C. Jesus Alberto Sanchez Diaz

PRESENTE

De acuerdo a su atento oficio de fecha 4 de Marzo de 2019, por medio del cual solicita se le señale el tema que deberá desarrollar para su trabajo de Tesis del Programa de Maestría en Ingeniería, le manifiesto a usted lo siguiente.

Se aprueba su solicitud, designando como directores de tesis a los profesores Dr. Diego Esparza Salazar y Dr. Jesús Manuel Rivas Martinez, mismos que acordaron en fijar a usted el tema titulado:

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD EN CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA 2D/3D

Le comunico a usted que dispone de un plazo máximo de **seis meses**, para la presentación de su trabajo de Tesis. Asimismo, le indico que, una vez concluido su documento de tesis, deberá remitir dos copias del mismo para su revisión por parte del Jurado que se nombrará en su oportunidad para su aprobación, o en su caso indicarle las correcciones que fueran pertinentes.

Atentamente

Zacatecas, Zac., 11 de Marzo de 2019

Dr Jorge de la Torre y Ramos

Director de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE MAESTRÍA



C. Jesus Alberto Sanchez Diaz

PRESENTE

La Dirección de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica le notifica a usted que la Comisión Revisora de su documento de Tesis de Maestría, integrada por sus Directores de Tesis y los profesores: Dr. Diego Esparza Salazar, Dr. Jesús Manuel Rivas Martinez, Dr. Francisco Bañuelos Ruedas, Dr. Claudia Sifuentes Gallardo y Dr. Alan Bañuelos Frias. Han concluido la revisión del mismo y han dado la aprobación para su respectiva presentación.

Por lo anterior, se le autoriza la impresión definitiva de su documento de Tesis de Maestría a fin de dar trámite a la sustentación de su Examen de Grado, a presentarse el 30 de Agosto de 2019.

Atentamente

Zacatecas, Zac., 22 de Agosto de 2019

Dr Jorge de la Torre y Ramos

Director de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

APROBACIÓN DE EXAMEN DE GRADO



Se aprueba por unanimidad el Examen de Grado de Jesus Alberto Sanchez Diaz
presentado el 30 de Agosto de 2019 para obtener el Grado de

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
ORIENTACIÓN EN ENERGIAS RENOVABLES Y CIENCIAS AMBIENTALES

Jurado:

Presidente: Dr. Diego Esparza Salazar _____

Primer vocal: Dr. Jesús Manuel Rivas Martinez _____

Segundo vocal: Dr. Francisco Bañuelos Ruedas _____

Tercer vocal: Dr. Claudia Sifuentes Gallardo _____

Cuarto vocal: Dr. Alan Bañuelos Frias _____

RESUMEN

El presente trabajo muestra el diseño y construcción de una celda solar de perovskita, con más estabilidad, bajo costo de fabricación y buena eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica. Las celdas solares de perovskita de tres dimensiones (3D) se consideran uno de los ejemplos más recientes de tecnología fotovoltaica para transformar de forma directa la luz solar en electricidad. Aunque las perovskitas son materiales conocidos desde 1839, la implementación de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas como materiales absorbentes de luz en aplicaciones fotovoltaicas es mucho más reciente, teniendo un espectacular desarrollo desde 2012. Durante este breve periodo, la evolución de esta tecnología ha sido rápida y productiva, habiéndose alcanzado eficiencias de un 3% hasta un 23.7% a escala de laboratorio. Desafortunadamente estos dispositivos cuentan con baja estabilidad.

Recientemente, perovskitas de dos dimensiones (2D) han demostrado una muy buena estabilidad a la humedad, con la inclusión de cationes voluminosos hidrofóbicos. Las perovskitas 2D están representados por la fórmula $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, donde R = catión voluminoso, A = catión pequeño (MA), B = catión inorgánico (Pb^{2+}), X = halogenuro (I, Br o Cl) y n = número de capas inorgánicas intercaladas entre bicapas orgánicas. Cuando n = 1-10 el material se considera dentro del límite 2D, en cambio cuando n tiende a infinito (∞), el material se convierte en 3D. A pesar de que los materiales 2D puros muestran una fuerte resistencia a la humedad, las eficiencias obtenidas son muy bajas en comparación con la perovskita 3D. Las heteroestructuras de perovskita 2D/3D, tienen la ventaja de combinar la buena estabilidad a la humedad de perovskita 2D y el rendimiento de perovskita 3D. En este trabajo, se utilizó yoduro de dipropilamonio ($(CH_3CH_2CH_2)_2NH_2I = DiprAI$) como catión voluminoso junto con MAI. El valor n se varió de 50, 70 y 90, mostrando una eficiencia de 17.9% (promedio de $\sim 16\%$) con el mejor dispositivo (n = 90). Para fines de comparación, se utilizó como catión voluminoso, yoduro de butilamonio (BAI) como referencia, mostrando una eficiencia de 15.5% (promedio de $\sim 12.1\%$) para el mejor dispositivo. Las mediciones del rendimiento fotovoltaico muestran que la eficiencia de la fotoconversión aumenta sistemáticamente al pasar de n = 50 a n = 90 y

que el rendimiento del dispositivo con dipropil-amonio muestra un rendimiento significativamente mayor que la perovskita basada en butil-amonio, además una mayor estabilidad que una perovskita 3D.

ABSTRACT

The present thesis shows the design and construction of a perovskite solar cell, with more stability, low cost of fabrication and good energy conversion efficiency. Three-dimensional Perovskite (3D PVK) solar cells are considered one of the most recent examples in photovoltaic technology to transform direct sun light into electricity. Although perovskites are materials known since 1839, their implementation as light absorbent materials in photovoltaic applications is more recent, having a spectacular development since 2012. During this brief period, the evolution of this technology has been productive and fast, reaching efficiency from 3% to 23.7% in a laboratory scale. Unfortunately, these devices exhibit short-term stability.

Recent two-dimensional perovskite (2D PVK) have demonstrated very good humidity stability with to the inclusion of hydrophobic bulky cations. 2D PVK are represented by the formula $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, where R= bulky cation, A= small cation (MA), B= inorganic cation (Pb^{2+}), X= halide (I, Br or Cl) and n=number of inorganic layers sandwiched between organic bilayers. When $n = 1 - 10$ the material is considered within the 2D limit, when n tends to infinity, the material becomes 3D. Despite pure 2D materials exhibiting strong moisture resistance, the obtained photo conversion efficiency (PCE) is very low compared to 3D PVK. 2D/3D PVK heterostructures have the advantage of combining the humidity stability of 2D PVK and the 3D PVK performance. In this work, we used dipropyl-ammonium iodide, $(CH_3CH_2CH_2)_2NH_2I = dipraI$ as bulky cation together with MAI . The n value was changed from 50 to 70 and 90, with the best device (n=90) showing a PCE = 17.9% (average of $\sim 16\%$). For comparison purposes, we used the well-known 2D/3D butyl-ammonium iodide (BAI) perovskite as reference, which showed a PCE=15.5% (average of $\sim 12.1\%$) for the best device. Photovoltaic performance measurements show that photoconversion efficiency increases systematically on going from n=50 to n=90 and that the performance of the device with dipropyl-ammonium exhibits a significantly higher performance than butyl-ammonium based perovskite and higher stability than 3D PVK.

A mi madre, hermanos e hijo: Iker Jesus Sanchez Duarte, que me han apoyado desde el
principio de este largo camino
a través de la ciencia

Por ellos y para ellos es este logro, porque sin su apoyo jamás hubiera alcanzado este objetivo.

Jesus Alberto Sanchez Diaz

Agradecimientos

Agradezco la valiosa colaboración del Dr. Diego Esparza Salazar y del Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez, de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas, en la dirección del presente trabajo y por sus amables recomendaciones. Mi agradecimiento por permitirme utilizar el equipo de los Laboratorios de la Unidad Académica de Ingeniería, especialmente del Laboratorio de Energías Renovables. Al igual agradezco a todos mi profesores de maestría, por haberme otorgado sus conocimientos, a través de sus clases.

De la misma manera agradezco al Dr. Iván Mora Seró, por permitirme realizar una estancia en su grupo de investigación, dentro del instituto de materiales avanzados (INAM) en la Universitat Jaume I, Castelló, España. Mi agradecimiento por permitirme el uso de sus laboratorios, los equipos y por proporcionarme material de trabajo. Estoy muy agradecido con el personal del INAM, en especial con el Dr. Jesús Rodríguez Romero, quien fue mi tutor durante mi estancia, gracias a su apoyo y conocimientos proporcionados, logre obtener resultados contundentes.

También es necesario agradecer a la beca de Fondos Mixtos CONACYT-SENER, SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA 2015-2016, por el patrocinio del presente proyecto.

Asimismo agradezco al Consejo Zacatecano de Ciencia y Tecnología (COZCYT) y vinculación UAZ, por el apoyo económico otorgado para realizar mi estancia en España.

Contenido General

	Pag.
Resumen	v
Abstract	vii
Lista de figuras	xiii
Lista de tablas	xv
Nomenclatura	xvi
1 Introducción	1
1.1 Antecedentes y justificación	1
1.2 Identificación del problema	4
1.3 Hipótesis	5
1.4 Objetivo	5
1.5 Estado del arte en cuestión de la estabilidad de las celdas solares de perovskita	5
2 Marco Teórico	7
2.1 Propiedades de los semiconductores	7
2.1.1 Bandas de energía	8
2.1.2 Tipos de brecha energética	10
2.1.3 Energía de Fermi	13
2.1.4 Densidad de estados	13
2.2 Parámetros en una celda solar	14
2.2.1 Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc})	15
2.2.2 Voltaje de circuito abierto (V_{oc})	16
2.2.3 Factor de forma (FF)	16
2.2.4 Eficiencia de fotoconversión (PCE)	17
2.3 Celdas solares de 3ra generación	17
2.3.1 Celdas Solares de perovskita 3D	19
2.3.2 Celdas solares de perovskita 2D	21

2.3.3	Celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos	22
2.4	Métodos de depósito para películas delgadas	24
2.4.1	Rocío pirolítico	25
2.4.2	Recubrimiento por centrifugación	27
2.5	Caracterización de materiales en la celda solar	28
2.5.1	Caracterización óptica	28
2.5.2	Caracterización morfológica	28
2.5.3	Espectroscopia Raman	28
2.5.4	Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis)	29
2.5.5	Formula y gráfica de Tauc	30
2.5.6	Difracción de rayos X	31
2.5.7	Fluorímetro	31
2.5.8	Microscopio SEM	32
2.5.9	Microscopio TEM	33
3	Sección experimental	34
3.1	Materiales	34
3.2	Cálculo de concentraciones de películas delgadas	35
3.3	Depósito de óxido de estaño	36
3.4	Depósito de óxido de níquel	36
3.5	Depósito de óxido de titanio	38
3.5.1	Película delgada compacta	38
3.5.2	Película delgada mesoporosa	39
3.6	Depósito de Spiro-Ometad	39
3.7	Depósito de contacto metálico	40
3.8	Cálculo de concentraciones en película de perovskita	40
3.9	Depósito de película de perovskita	44
3.10	Preparación de polvos para cationes 2D	45
3.10.1	Síntesis para yoduro de butil-amonio (BAI)	46
3.10.2	Síntesis para yoduro de dipropil-amonio (Dipra)	46
3.11	Cálculo de masa de precursores para perovskita 2D/3D	46
3.12	Preparación de dispositivos 2D/3D para n=90	48
3.13	Caracterización de la película / dispositivo	49
3.14	Fabricación de películas para el análisis termogravimétrico (TGA)	49
3.15	Estudio del comportamiento térmico en película de perovskita	50
4	Resultados	52
4.1	Perovskitas 2D/3D	52

	Pag.
4.1.1 Parámetros eléctricos	52
4.1.2 Parámetros ópticos	60
4.1.3 Parámetros morfológicos	62
4.1.4 Difracción de rayos X (XRD)	64
4.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	66
4.1.6 Análisis de estabilidad	66
4.2 Estudio de estabilidad en capa de perovskita a diferentes temperaturas	68
5 Conclusiones	75

Lista de figuras

Figura	Pag.
1.1 Estructura normal	3
1.2 Estructura invertida	4
2.1 Estructura electrónica de un semiconductor	8
2.2 Bandas de energía	10
2.3 Brecha energética directa	11
2.4 Brecha energética indirecta	12
2.5 Curva I-V	15
2.6 Celdas 3ra generación	18
2.7 Estructura cristalina	20
2.8 Metodos de deposición	25
2.9 Rocío pirolítico	26
2.10 Recubrimiento por centrifugación	27
2.11 Espectroscopia Raman	29
3.1 Sustratos depositados con <i>NiO</i> por medio de la técnica de rocío pirolítico	38
3.2 Imágenes de evaporador de contacto metálico	40
3.3 Deposito de película de perovskita por recubrimiento por centrifugación y método de antisolvente	45
3.4 Modulo de control de temperatura	50

Figura	Pag.
4.1 Curvas J-V al variar la cantidad de antisolvente	53
4.2 Curvas J-V, correspondientes a los dispositivos en la tabla 4.2	55
4.3 Absorción de la perovskita 2D/3D, al variar el número de integración (n) y DipraI como catión voluminoso.	56
4.4 Curvas J-V, correspondientes a la tabla 4.4	58
4.5 Celda solar de perovskita completa	59
4.6 Absorción y gráfica de Tauc para las perovskitas: <i>DipraI</i> 90, <i>BAI</i> 90 y <i>MAPbI</i> ₃	60
4.7 Fotoluminiscencia de perovskita 3D y 2D/3D (n=90)	61
4.8 Imagen SEM de capa de perovskita <i>MAPbI</i> ₃	63
4.9 Imagen SEM de capa de perovskita <i>DipraI</i>	64
4.10 Imagen SEM de capa de perovskita <i>BAI</i>	64
4.11 Patrón de XRD, de las películas de perovskita, <i>MAPbI</i> ₃ , <i>DipraI</i> y <i>BAI</i>	65
4.12 TGA de polvos de perovskitas <i>MAPbI</i> ₃ , <i>DipraI</i> y <i>BAI</i>	67
4.13 Espectro de XRD, en películas de perovskita tratadas a diferentes temperaturas.	69
4.14 Absorción de películas de perovskita, al aplicar diferentes temperaturas.	70
4.15 Imagen SEM de película de perovskita, sin tratamiento térmico	71
4.16 Imagen SEM de película de perovskita, con tratamiento térmico a 40 °C	72
4.17 Imagen SEM de película de perovskita, con tratamiento térmico a 50 °C	72
4.18 Imagen SEM de película de perovskita, con tratamiento térmico a 60 °C	73
4.19 Imagen SEM de película de perovskita, con tratamiento térmico a 70 °C	74

Lista de tablas

Tabla	Pag.
3.1 Transmitancia de las películas delgadas con diferentes concentraciones de acetato de níquel.	37
3.2 Transmitancia de las películas delgadas con diferentes relaciones de los solventes EtOH y H_2O .	37
3.3 Peso molar y densidad (ρ) de precursores y solventes para crear la película de perovskita.	41
3.4 Peso molar de cationes voluminosos 2D.	47
4.1 Rendimiento fotovoltaico de celdas solares de perovskita 2D/3D al variar la cantidad de antisolvente.	54
4.2 Rendimiento fotovoltaico de celdas solares de perovskita 2D/3D con catión DipraI, para n=50, 70 y 90.	55
4.3 Estadística de rendimiento fotovoltaico de celdas solares de perovskita 2D/3D al cambiar el número de "n".	55
4.4 Rendimiento fotovoltaico de los mejores dispositivos para perovskita 2D/3D con n=90, al variar el catión voluminoso (Dipra90 y BAI90) y para perovskita 3D ($MAPbI_3$).	58
4.5 Estadística de rendimiento fotovoltaico de celdas solares de perovskita 3D y 2D/3D al cambiar el catión voluminoso.	59
4.6 Estadística de porcentaje de degradación de dispositivos 3D y 2D/3D al lapso de 800 hrs.	67
4.7 Análisis de tamaño de cristal de la perovskita en el plano cristalográfico [1 1 0], al aplicarle diferentes temperaturas.	70

Nomenclatura

Simbología

Abreviaturas

<i>DiprAI</i>	Yoduro de dipropilamonio
<i>BAI</i>	Yoduro de butilamonio
<i>MAPbI₃</i>	Perovskita a base de yoduro de metilamonio y plomo ($CH_3NC_3PbI_3$)
<i>HTM</i>	Material Transportador de Huecos (Hole transfer material)
<i>ETM</i>	Material Transportador de Electrones (Electron transfer material)
<i>PSC</i>	Celdas solares de perovskita (Perovskite solar cells)
<i>PCE</i>	Eficiencia de fotoconversión (Photoconversion efficiency)
<i>V_{oc}</i>	Voltaje de circuito abierto
<i>J_{sc}</i>	Densidad de corriente de circuito abierto
<i>FF</i>	Factor de forma o llenado
<i>3D</i>	Tres dimensiones
<i>2D</i>	Dos dimensiones
<i>XRD</i>	Difracción de rayos X

<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico
<i>SEM</i>	Microscopia electrónica de barrido
<i>PL</i>	Fotoluminiscencia
<i>FTO</i>	Óxido de estaño dopado con flúor
<i>TiO₂</i>	Óxido de titanio
<i>NiO</i>	Óxido de níquel
<i>SnO₂</i>	Óxido de estaño
<i>EDS</i>	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
<i>TEM</i>	Microscopio electrónico de transmisión
<i>DMSO</i>	Dimetilsulfóxido
<i>DMF</i>	Dimetilformadina
<i>rpm</i>	Revoluciones por minuto
<i>EtHOAc</i>	Acetato de etilo
<i>FWHM</i>	Anchura media máxima del pico
<i>DE</i>	Desviación estándar
<i>LED</i>	Diodo emisor de luz
<i>a.u.</i>	Unidades arbitrarias

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se describirán los antecedentes correspondientes a la evolución de las celdas solares de 3ra generación, debido a la alta elevación de gases de efecto invernadero. Al igual serán descritos los problemas en estas celdas solares que es la baja estabilidad. Por lo que se plantearon los objetivos generales y específicos, junto con las hipótesis para ejecutar estos objetivos. Finalmente, será descrito el estado del arte actual para atacar el problema de la estabilidad de las celdas solares de perovskita, tales como cambiar el catión orgánico por inorgánico o la inclusión de cationes hidrofóbicos y en algunos casos el material transportador de huecos y de electrones.

1.1 Antecedentes y justificación

El incremento de la población mundial y de la contaminación, debido a fuentes de energía provenientes de combustibles fósiles, ha dado pauta a buscar fuentes de energía eficientes y limpias [1]. A nivel mundial, el sector eléctrico tiene un compromiso claro: la reducción de los gases de efecto invernadero. Ante esto, las políticas de todos los países deben impulsar una transición energética hacia un sector sustentable, eficiente y menos dependiente de los combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica [2]. Una de las opciones que ha tenido mayor auge es la energía solar fotovoltaica. En México la generación por este medio es poca, según el Sistema de Información Energética (SIE) la energía fotovoltaica representa el 0.7% de la generación total del país [3]. El único inconveniente es el costo de fabricación de los paneles solares, por este motivo se han buscado diferentes tipos de materiales más baratos para

la fabricación de estos. Un material que ha tenido gran avance tecnológico es la perovskita, en los últimos años se ha logrado mejorar la eficiencia de las celdas solares a base de este material hasta un 22.1% a inicios del 2017 [4]. En comparación a las celdas solares que se encuentran en el mercado actual que son a base de silicio policristalino, que cuentan con una eficiencia del 25% [5].

Desde la década pasada, el estudio de celdas solares de tercera generación ha llamado mucho la atención debido a sus peculiares propiedades ópticas y a sus potenciales aplicaciones en la industria y la tecnología. Las celdas solares de tercera generación se basan principalmente en materiales nanoestructurados, fundamentalmente en óxidos metálicos, películas delgadas, puntos cuánticos basados en calcogenuros y más recientemente en celdas solares a base de perovskita. Este material se basa principalmente en la fórmula ABX_3 , donde A es un material orgánico, comúnmente metilamonio de yodo (CH_3NH_3I), B es un material inorgánico comúnmente plomo (Pb) o estaño (Sn) y X es un halógeno que puede ser yodo (I), bromo (Br) o cloro (Cl). La perovskita es el material más investigado actualmente en conversión fotovoltaica por su alta eficiencia, y por su constante aumento. Como se mencionó anteriormente la máxima eficiencia de conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés) ha ido en aumento, que hasta el momento es de un 23.7% [6].

Existen varias estructuras de celdas solares de perovskita, estas dependen de la configuración y los materiales empleados para fabricarlas. En esta investigación se va a estudiar sólo el tipo de estructura normal, pero de la misma manera será descrita la estructura invertida. La estructura normal se nombra así porque el flujo de electrones es igual a las celdas solares tradicionales, fluyendo del contacto metálico a el FTO (fluorine-doped tin oxide, por sus siglas en inglés). Sus capas están depositadas de la siguiente manera; la primer capa es un sustrato de vidrio cubierto con el FTO, sobre de esto se encuentra un material portador de electrones (tipo n) normalmente óxido de titanio (TiO_2), después viene la capa del material absorbente de luz que en este caso sería la perovskita ($MAPbI_3$), sobre esta viene el material portador de huecos (tipo p) normalmente spiroMeOTAD y finalmente la última capa que sería el contacto metálico, normalmente oro (Au), plata (Ag), aluminio (Al) o cobre (Cu). La figura 1.1 muestra

la configuración de la estructura normal de una celda solar de perovskita.

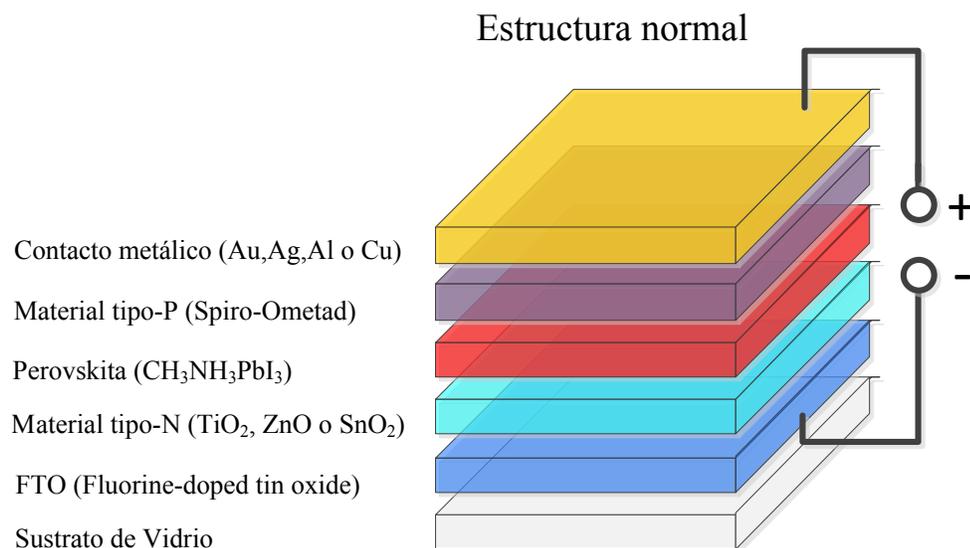


Figura 1.1 Estructura normal, celda solar de perovskita.

La estructura invertida se nombra así porque el flujo de electrones es opuesto a las celdas solares tradicionales, fluyendo así del FTO a el contacto metálico, en otras palabras la polaridad esta invertida. Sus capas están depositadas de la siguiente manera; la primer capa es un sustrato de vidrio cubierto con FTO, sobre esto se encuentra un material portador de huecos (tipo p) normalmente PEDOT:PSS (*poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonicacid)*), después viene la capa del material absorbente de luz que en este caso sería la perovskita (MAPbI_3), sobre esta viene el material portador de electrones (tipo n) normalmente PCBM (*phenyl - C61 - butyricacidmethylester*) y finalmente la última capa que sería el contacto metálico, normalmente oro (Au), plata (Ag), aluminio (Al) o cobre (Cu). La figura 1.2 muestra la configuración de la estructura invertida de una celda solar de perovskita.

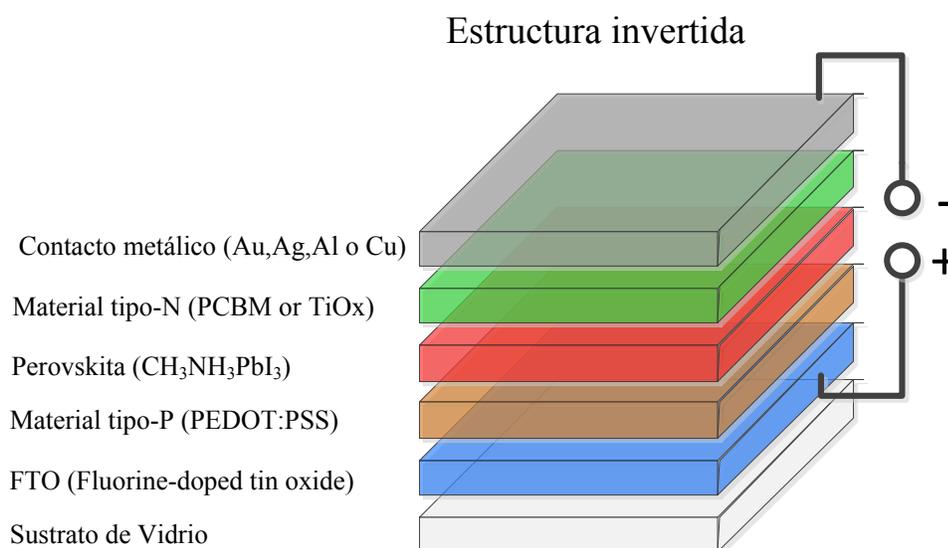


Figura 1.2 Estructura invertida de una celda solar de perovskita

1.2 Identificación del problema

En el desarrollo de la perovskita quedan muchos aspectos por mejorar e innovar. La búsqueda por un compuesto que tenga alta eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica es constante, la mayoría de los centros de investigación se han enfocado en aumentar esta eficiencia, tanto así que en los últimos años, desde el 2013 se ha logrado obtener un gran avance de un 3.9% [7] a 23.7% [6]. El problema con estas celdas solares es que la estabilidad es muy baja, las que tienen mejor estabilidad duran aproximadamente 1000 horas, lo cual las hace incompetentes con respecto a las que se encuentran en el mercado actualmente. Este problema es preocupante y diversos centros de investigación se están enfocando en esto. Estas celdas tienen muy poca vida útil y el costo de fabricación es aproximadamente 3 veces menos que las celdas solares convencionales a base de silicio policristalino. Esto permitirá que la población a nivel mundial opte más por las energías renovables y no por las fuentes de energía provenientes de combustibles fósiles.

1.3 Hipótesis

La inclusión de cationes hidrofóbicos 2D, a la perovskita convencional, tendrá un efecto positivo en la estabilidad, debido a la resistencia a la humedad de estos cationes.

1.4 Objetivo

El objetivo principal de este trabajo fue desarrollar un método para mejorar la estabilidad de las celdas solares de perovskita. Para lograrlo, se desprenden una serie de objetivos específicos:

- Revisar la literatura para encontrar materiales óptimos para una celda solar 2D/3D y sus procesos de depósito
- Sintetizar y fabricar celdas solares de perovskita 2D/3D a base de un catión voluminoso jamás utilizado
- Sintetizar y fabricar celdas solares de perovskita 2D/3D a base de un catión voluminoso utilizado en la literatura, para comparación
- Sintetizar y fabricar celdas solares de perovskita 3D, para comparar la estabilidad
- Caracterizar óptica y morfológicamente las celdas solares
- Estudiar la estabilidad de las celdas a base de materiales 2D/3D

1.5 Estado del arte en cuestión de la estabilidad de las celdas solares de perovskita

Las celdas solares de perovskita han mostrado un gran avance en la eficiencia en absorción de luz, pero con muy poca durabilidad y estabilidad química. Desde 2012-2017, los grupos de investigación, se enfocaron en aumentar la eficiencia de las celdas solares, sin importarles mucho la estabilidad. Actualmente, investigadores alrededor del mundo se están enfocando a resolver este problema. Dentro de la literatura, existen diversos artículos donde se señala que los materiales portadores de electrones y huecos son el problema. S. Sidhik, et al [8] se refiere

al material portador de huecos (Spiro-Ometad) como problema de la baja estabilidad ya que es un material orgánico que tiende a degradarse con la luz ultravioleta (UV) que emite el sol. Otros trabajos de investigación se enfocan en cambiar los materiales portadores de electrones y huecos en la estructura invertida, debido a que es muy difícil sintetizar un material que tenga una buena interfaz con la perovskita en la estructura normal. J. You, et al. cambiaron en la estructura invertida los ETL y HTL por materiales inorgánicos, al cambiar *PEDOT : PSS* por óxido de níquel (*NiO*) y *PCBM* por óxido de zinc (*ZnO*), aumentando la estabilidad, al retener el 90% de eficiencia original, después de 60 días [9]. En diversas publicaciones, se estudió el efecto de los rayos UV sobre la perovskita, lo que es un factor importante en su degradación [10], [11]. En otros estudios sobre la estabilidad de la perovskita, se indica que la mayor degradación del material se debe a la humedad y al aire [12]-[16]. Una posible solución a este problema, sería la inclusión de cationes voluminosos hidrofóbicos a la perovskita para mejorar la estabilidad.

En el siguiente capítulo será descrito el marco teórico correspondiente a las herramientas y métodos utilizados para el diseño, construcción, desarrollo e implementación del presente proyecto.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se explica el diseño metodológico o marco teórico correspondiente ha al presente trabajo, se describe los diferentes materiales que conforman una celda solar de perovskita, al igual que los diferentes métodos de depósito para cada uno de los materiales.

2.1 Propiedades de los semiconductores

Un semiconductor tiene una resistividad eléctrica intermedia entre la de los buenos conductores y buenos aislantes. La enorme importancia de los semiconductores en la electrónica actual se debe en parte, al hecho de que sus propiedades electrónicas son muy sensibles a concentraciones muy pequeñas de impurezas [17].

Como un aislante, un semiconductor en el cero absoluto, tiene la banda de conducción vacía (libre de electrones), mientras que la banda de valencia se encuentra llena (electrones). La diferencia es que en un semiconductor el intervalo vacío de la energía entre esas bandas es relativamente pequeño, y los electrones pueden saltar con más facilidad para entrar a la banda de conducción. A medida que aumenta la temperatura de un semiconductor, la población en la banda de conducción aumenta con rapidez, y también la conductividad eléctrica [17]. Por ejemplo, en un semiconductor cercano a la temperatura ambiente, con un intervalo vacío de energía de 1 eV, la cantidad de electrones de conducción se duplica cuando la temperatura aumenta sólo $10^{\circ}C$ como se muestra en la figura 2.1

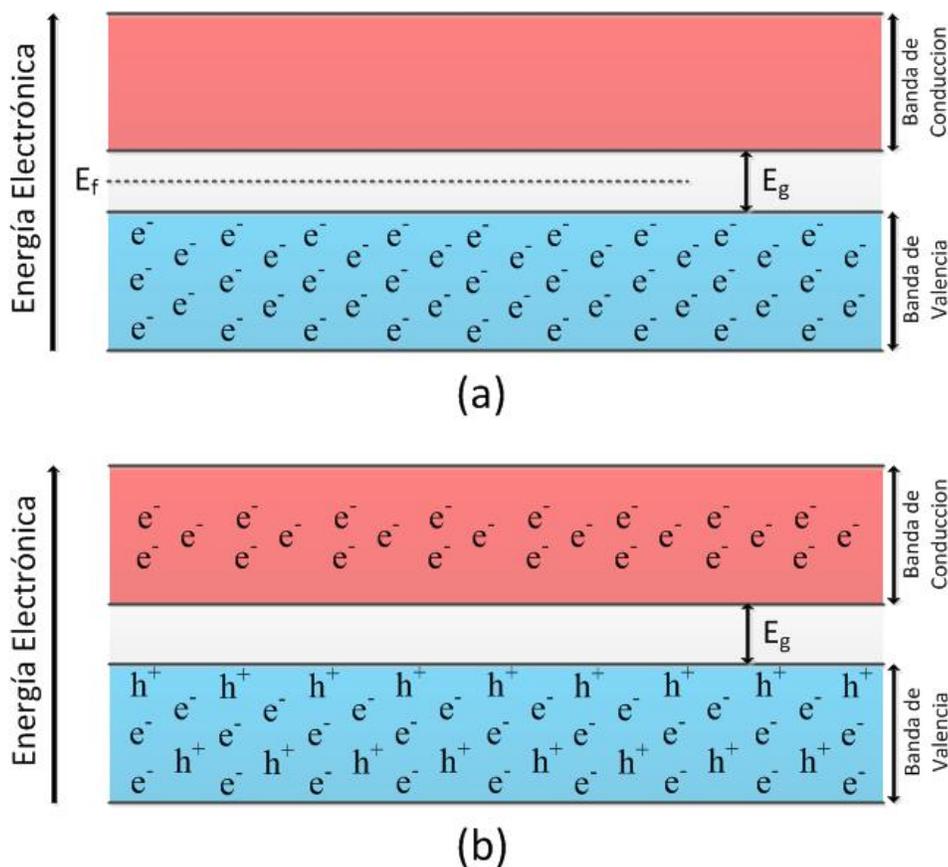


Figura 2.1 Estructura electrónica de un semiconductor: (a) temperatura ambiente y (b) temperatura aumentada $10^\circ C$.

2.1.1 Bandas de energía

2.1.1.1 Banda de conducción

Esta banda se encuentra ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

La banda de conducción varía dependiendo del material, por ejemplo, en los materiales aislantes la banda se encuentra totalmente vacía, libre de electrones, esto se debe a que la brecha energética es muy grande como para que un electrón de valencia llegue a esta banda, es por eso que estos materiales son muy buenos para aislar electricidad. En los semiconductores esta banda se encuentra vacía cuando este se encuentra a temperatura ambiente, pero cuando

los electrones de valencia se excitan a tal grado de que obtengan una energía cinética suficiente para atravesar la brecha energética, esta banda comienza a llenarse de electrones. Al contrario de estos dos materiales, la banda de conducción para los conductores ya se encuentra llena de electrones aun en el cero absoluto.

2.1.1.2 Banda de valencia

Esta banda se encuentra ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético elevado de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

Esta banda, al igual que la banda de conducción, difiere dependiendo del material. Por ejemplo, para los aislantes, esta banda siempre se encuentra totalmente llena. En los semiconductores en el cero absoluto, esta banda se encuentra al igual que los aislantes totalmente llena pero cuando se empieza a calentar el material semiconductor los electrones comienzan a subir a otro nivel de energía dejando huecos en la banda de valencia. En el caso de los conductores, estos tienen la banda de valencia llena y la banda de conducción parcialmente llena.

2.1.1.3 Brecha energética

La brecha energética, es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Todos los sólidos semiconductores y aislantes poseen una brecha energética pero sólo en semiconductores, los electrones tienen la capacidad de atravesar ésta, debido a la excitación al aumentar la temperatura, los electrones obtienen la suficiente energía cinética para pasar dicha brecha energética.

La brecha energética es muy importante porque permite que los electrones excitados permanezcan tiempo suficiente en un nivel más alto de energía para ser usados, en adquirir una diferencia de potencial (celdas solares) o luz visible (diodos emisores de luz, LEDs, por sus siglas en inglés). Los semiconductores son distinguidos, como un grupo de materiales con una brecha energética que varía de los 0.5 a 3 eV. Por ejemplo, los semiconductores más populares

para la fabricación de celdas solares son el silicio (Si) y el germanio (Ge) y poseen una brecha energética de 1.1 eV y 0.7 eV respectivamente. En la figura 2.2 se muestra la diferencia entre las bandas de energía para materiales aislantes, semiconductores y conductores.

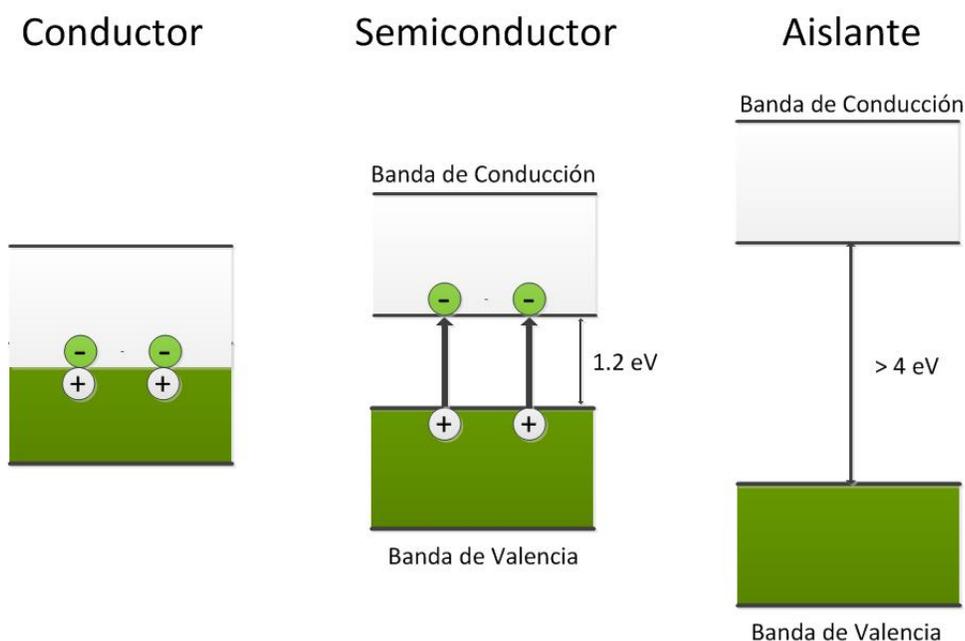


Figura 2.2 Diagrama básico de las bandas de energía.

2.1.2 Tipos de brecha energética

A los semiconductores se les caracteriza por el alineamiento de sus bandas de energía, y se les denomina semiconductores con brecha energética directa y brecha energética indirecta. Esta propiedad de brecha directa e indirecta es otra manera de modular las propiedades electrónicas y así tener diversas aplicaciones. La diferencia fundamental entre los semiconductores de brecha directa e indirecta es la manera en que los electrones viajan de la banda de valencia a la banda de conducción.

2.1.2.1 Brecha energética directa

Los semiconductores que poseen una brecha energética directa, solo necesitan ganar energía igual al ancho de la brecha energética para que el electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción y crear un par electrón-hueco, tal como se muestra en la figura [2.3](#)

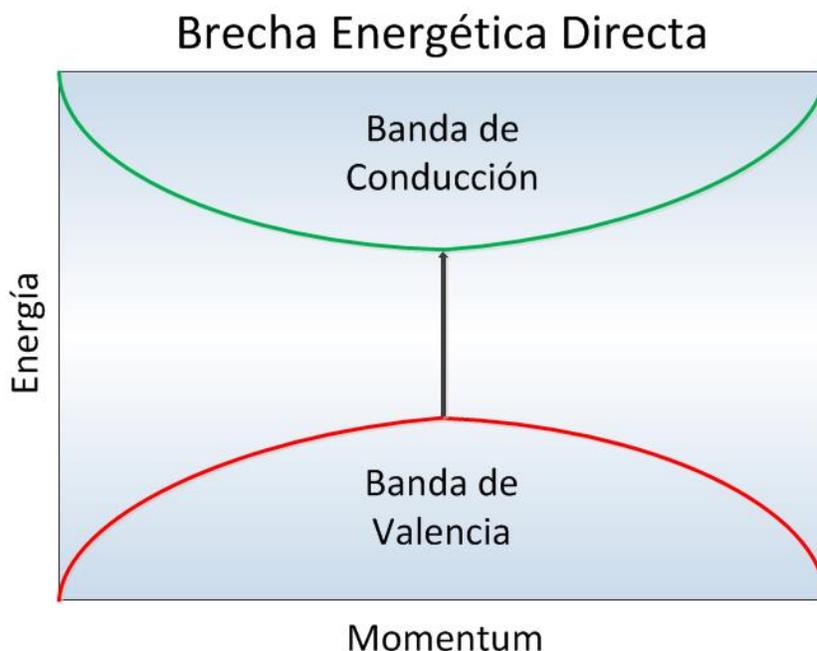


Figura 2.3 Diagrama básico de brecha energética directa.

La figura [2.3](#) muestra el comportamiento de una brecha energética directa la cual explica como un electrón puede cambiar del estado más alto de energía en la banda de valencia (rojo) al estado más bajo de energía en la banda de conducción (verde) sin cambiar el momento del cristal. Esto es una transición en donde un fotón excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

2.1.2.2 Brecha energética indirecta

Los semiconductores que poseen una brecha energética indirecta, además de tener que ganar energía igual al ancho de la brecha energética para crear un par electrón-hueco, requieren de un cambio en su momento. Como los fotones no poseen virtualmente un momento, un

momento extra tiene que ser proporcionado por algo más. Usualmente este momento es proporcionado por un fonón (vibración encerrada) de un momento correcto. El fonón cede su momento al electrón al instante de la absorción del fotón para que ambos, la energía y el momento sean conservados. La figura 2.4 muestra este fenómeno.

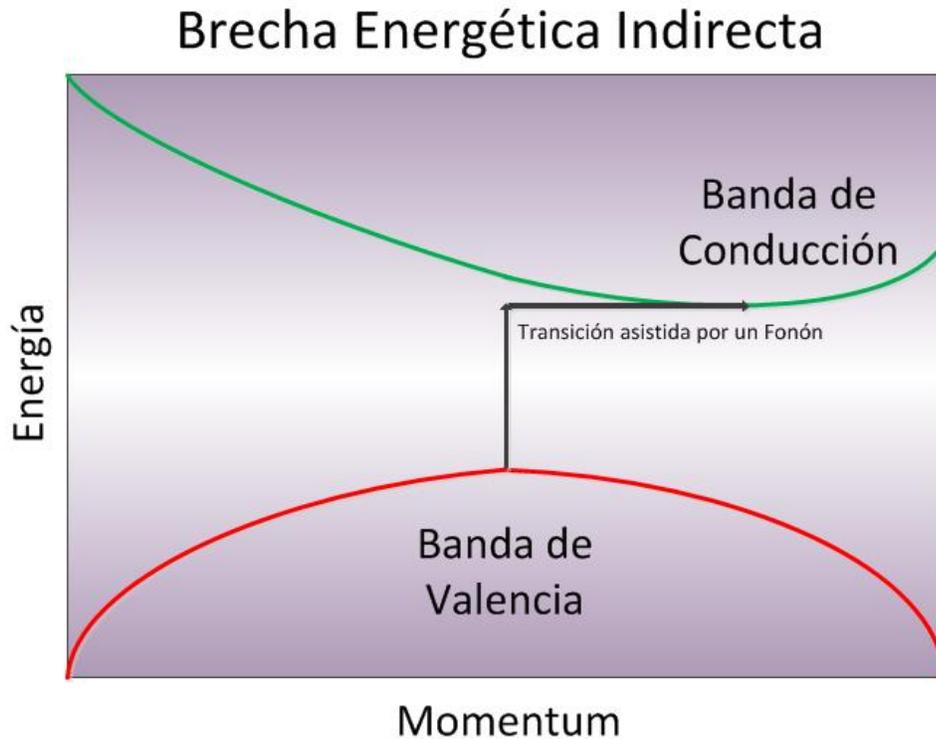


Figura 2.4 Diagrama básico de brecha energética indirecta.

La figura 2.4 muestra el comportamiento de una brecha energética indirecta la cual explica como un electrón no puede cambiarse del estado más alto de energía en la banda de valencia (rojo) al estado más bajo de energía en la banda de conducción (verde) sin un cambio de momento. Aquí, casi toda la energía proviene de un fotón (flecha vertical), mientras casi todo el momento proviene de un fonón (flecha horizontal).

2.1.3 Energía de Fermi

En el cero absoluto los electrones no tienen ninguna energía cinética y siempre tienden a ocupar los niveles más bajos disponibles, llenando los estados disponibles en orden de incremento en su energía. La energía con la cual los estados son llenados, es llamada energía de Fermi (E_F). A temperaturas finitas los electrones obtienen algo de energía cinética, y algunos de ellos son excitados a estados arriba de la energía de Fermi, dejando unos estados abajo y E_F desocupados.

La función de Fermi ($f(E)$) da la probabilidad de que sean ocupados determinados estados de energía de electrones disponibles, a una temperatura dada. La función de Fermi viene de las estadísticas de Fermi-Dirac. La función se muestra en la ecuación [2.1](#):

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2.1)$$

Donde:

$f(E)$ = función de Fermi,

E = energía del estado,

E_F = energía de Fermi,

k = constante de Boltzmann,

T = temperatura.

La teoría de bandas de sólidos, da la imagen de que hay una diferencia considerable entre el nivel de Fermi, y la banda de conducción del semiconductor.

2.1.4 Densidad de estados

La cantidad de estados cuánticos que tienen por intervalo de energía (dE), se llama densidad de los estados ($g(E)$). La distribución de energía (E) entre partículas idénticas, depende en parte, de cuantos estados hay disponibles en un intervalo de energía dado. Esta densidad de estados

como función de la energía, da el número de estados por unidad de volumen (V) en un intervalo de energía, donde depende de la masa del electrón (m) y la constante de Planck (h).

De acuerdo con el principio de Pauli, cada estado cuántico puede tener sólo dos electrones de un spin diferente. Como cada estado cuántico en un cristal es definido por un único valor de k (k es un 'numero cuántico'), debería de haber dos electrones por un valor de k. Un cristal de volumen L x L x L puede tener $(L/2\pi)^3$ diferentes valores de k, y por lo tanto hay $(1/2\pi)^3$ diferentes estados k por unidad de volumen de cristal. La densidad de estados, modelo de electrones libres se puede obtener en la ecuación [2.2](#):

$$g(E) = \frac{(2m)^{3/2}V}{2\pi^2h^3}E^{1/2} \quad (2.2)$$

2.2 Parámetros en una celda solar

La fotocorriente en una celda solar implica dos procesos. El primer proceso es la absorción de la luz para crear un par electrón-hueco. Esto se genera en la celda solar cuando el fotón incidente tiene la energía suficiente para excitar al electrón y hacer que cruce la brecha energética. Sin embargo, es posible que exista una posible recombinación en el par electrón-hueco, en este caso no se genera la fotocorriente. El segundo proceso es la colección de portadores de carga, este parámetro aumenta si se utilizan capas que separen a los electrones y a los huecos.

La eficiencia de fotoconversión (PCE, por sus siglas en inglés) es el indicador más importante para evaluar una celda solar. La PCE se define como la relación entre la potencia eléctrica máxima, obtenida de la celda solar y la potencia de la luz incidente. La PCE se obtiene a partir de las curvas I-V. La curva de I-V de una celda solar, consiste en aplicar un barrido de voltaje a la celda bajo iluminación, mientras se mide la respuesta de fotocorriente. La potencia, es definida por el producto entre la densidad de corriente y el voltaje, por tanto la potencia eléctrica máxima es el valor máximo de este producto. La figura [2.5](#) muestra una curva I-V, en donde se pueden extraer los parámetros típicos de una celda solar, como la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de forma (FF), PCE, potencia máxima (P_{max}), corriente máxima (I_{max}) y voltaje máximo (V_{max}).

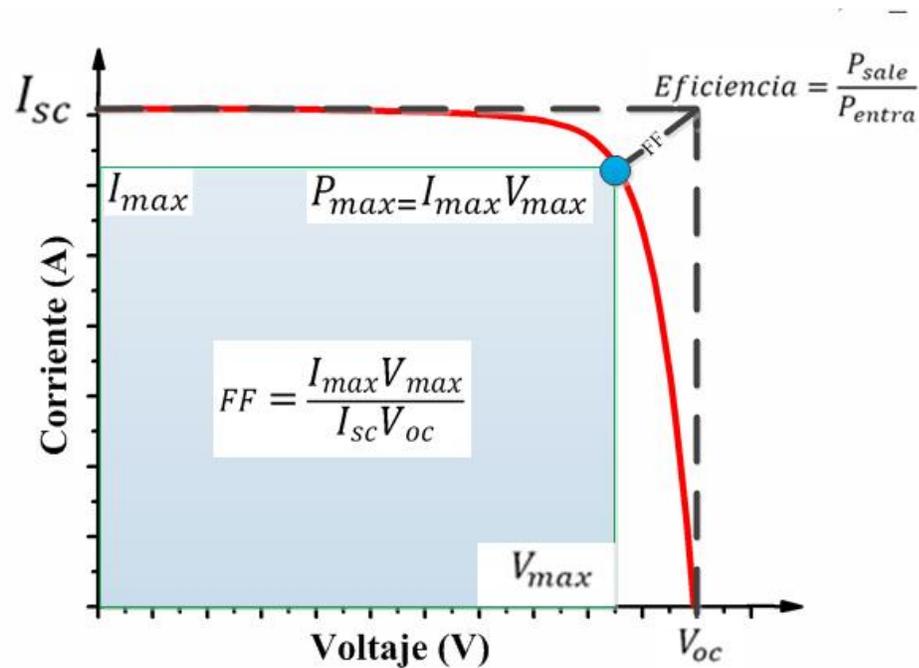


Figura 2.5 Parametros extraidos de una curva I-V, de una celda solar.

2.2.1 Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc})

Es la corriente a través de la celda solar cuando el voltaje a través de la celda solar es cero (es decir, cuando la celda solar está en cortocircuito) y es la corriente máxima de una celda solar. La J_{sc} se define por la eficiencia cuántica externa (QE) de la celda solar. $QE(E)$ es la probabilidad de que un fotón incidente de energía (E) produzca un electrón al circuito externo. La J_{sc} se define por la ecuación [2.3](#)

$$J_{sc} = q \int b_s(E) QE(E) dE \quad (2.3)$$

Donde $b_s(E)$ es la densidad de flujo de fotones espectrales incidentes, el número de fotones de energía en el rango E a $E + dE$ que son incidentes por unidad de área en unidad de tiempo, q es la carga electrónica. La QE depende de la absorción del material, la eficiencia de la separación y el transporte de carga y la recolección de carga en los dispositivos. Notese que la J_{sc} depende de la fotoabsorción de la celda y de la forma del espectro de luz (b_s).

2.2.2 Voltaje de circuito abierto (Voc)

Se define como el voltaje máximo disponible de una celda solar y se obtiene a una corriente igual a cero, es decir cuando la celda se encuentra en circuito abierto. El Voc está determinado por la diferencia de energía máxima que puede existir entre los electrones y los huecos, cuando se extraen de la celda solar. Si la alineación de los niveles de energía y la brecha energética se modifican, entonces cambia Voc, que a la vez afecta a los otros parámetros en la celda solar. La ecuación 2.4 muestra el comportamiento del Voc. Al aplicarle luz a la celda solar, donde el Voc aumenta logaritmicamente con la intensidad de la luz. Esto es importante debido a que la eficiencia de la celda solar depende de la linealidad de Voc.

$$V_{oc} = \frac{qV}{K_B T} - \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.4)$$

Donde q es la carga electrónica, K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura en kelvin y J_0 es una constante.

2.2.3 Factor de forma (FF)

Es la tasa entre los electrones fotogenerados en la banda de conducción y los electrones inyectados a la capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés). Para estimar el factor de forma, o llenado, es necesario calcular la potencia eléctrica máxima obtenida en la celda solar (P_{max}), esto proporciona una fotocorriente específica (I_{max}) y voltaje (V_{max}). Estos tres parámetros definen un área específica dentro de la curva I-V (ver el recuadro en la figura 2.5) y J_{sc} y V_{oc} definen otra área en los puntos máximos de la curva I-V (ver las líneas exteriores en la curva I-V, de la figura 2.5). Por lo que el FF se define como la relación entre estas dos áreas, como se muestra en la ecuación 2.5

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2.5)$$

2.2.4 Eficiencia de fotoconversión (PCE)

La eficiencia de una celda solar viene dada por la ecuación [2.6](#)

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{entra}} = \frac{I_{max}V_{max}}{P_{entra}} \quad (2.6)$$

Donde P_{max} es la máxima potencia eléctrica obtenida de la celda solar, P_{entra} es la intensidad de iluminación incidente, I_{max} es la corriente obtenida a la potencia máxima y V_{max} es el voltaje obtenido a la potencia máxima. De igual forma la PCE es posible describirla en términos de J_{sc} , V_{oc} y FF , con la ecuación [2.7](#)

$$PCE = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{entra}} \quad (2.7)$$

2.3 Celdas solares de 3ra generación

Por medio de dispositivos fotovoltaicos es posible aprovechar la radiación electromagnética que recibimos y convertirla en energía eléctrica, de esta forma por medio de celdas solares se convierte energía solar a energía eléctrica. Para esto es necesario la fabricación de celdas solares, comúnmente conformadas por materiales semiconductores. Existen diferentes tecnologías de celdas solares catalogadas como celdas de primera, segunda y tercera generación. Las celdas de primera generación están hechas a base de silicio, ya sea monocristalino o policristalino. Este tipo de dispositivos actualmente cuentan con una alta eficiencia de conversión de radiación a energía eléctrica de alrededor del 25%, sin embargo, son muy costosos en sus procesos de fabricación [\[18\]](#). Una solución a esto fueron las celdas de segunda generación, este tipo de dispositivos son fabricados por medio de películas delgadas, las cuales son menos costosas que las de primera generación. Una de las configuraciones más comunes en las de segunda generación son las celdas de sulfuro de cadmio/ telurio de cadmio (CdS/CdTe), las cuales tienen una eficiencia de alrededor del 17%, esta tecnología redujo costos, pero aún se fabrican con equipos especializados, lo cual las vuelva relativamente costosas [\[19\]](#).

Posteriormente surgen las celdas de tercera generación, estos tipos de dispositivos son fabricados a partir de nanomateriales, son dispositivos de bajo costo y fáciles de fabricar, sin embargo, presentan eficiencias relativamente bajas o inestables. La figura 2.6 muestra las tecnologías más importantes de celdas de tercera generación [20]. Las celdas solares orgánicas son dispositivos fabricados con materiales orgánicos, actualmente presentan eficiencias de fotoconversión del 12%, sin embargo, uno de sus principales problemas es la degradación que presentan al estar expuestas al sol [21].

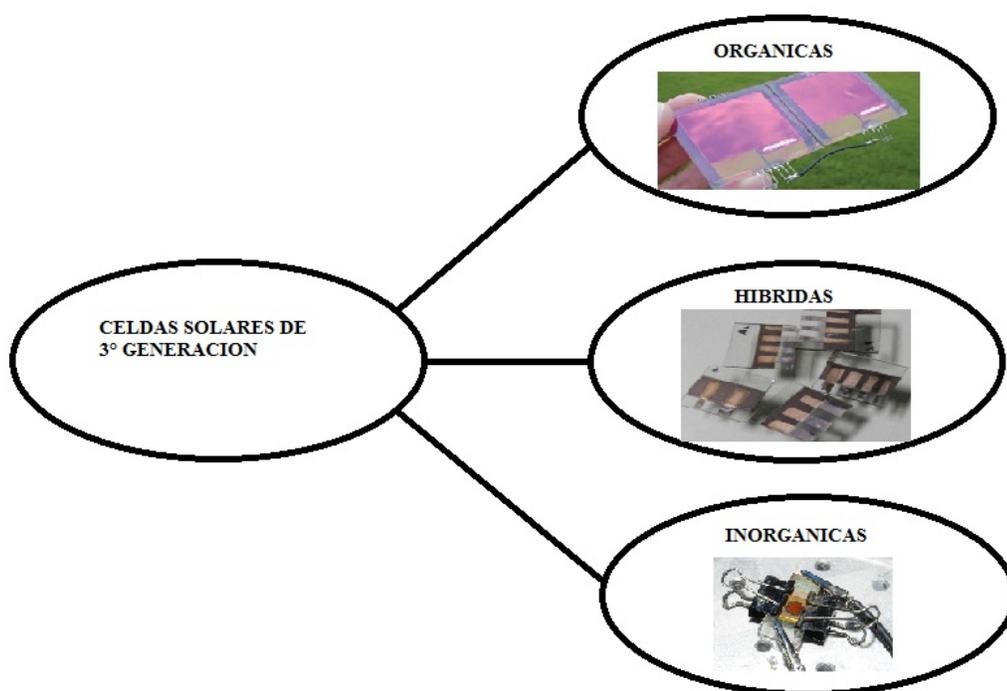


Figura 2.6 Clasificación de las celdas solares de tercera generación.

Las celdas solares de tercera generación inorgánicas, son fabricadas con materiales semiconductores. En esta categoría existen una gran variedad de compuestos utilizados siendo uno de los más exitosos los puntos cuánticos. En este tipo de material se presenta el fenómeno de confinamiento cuántico en el cual, dependiendo del tamaño de la partícula de punto cuántico, esto influye en la absorción y emisión de luz. Esta peculiaridad los hace muy interesantes para ser utilizados en celdas solares prometiendo una eficiencia de fotoconversión teórica de aproximadamente un 44%. Actualmente esta tecnología presenta un 12% de eficiencia [22].

Las celdas solares híbridas, son fabricadas con una combinación de materiales orgánicos e inorgánicos. En los últimos años esta tecnología ha crecido mucho debido a los grandes avances obtenidos en celdas de perovskita. Esta tecnología de celda solar ha pasado de un 3% en 2009 a un 23.7% en 2019, en pocos años esta tecnología se posicionó con altas eficiencias, sin embargo, es un material inestable y presenta baja durabilidad [23]-[25].

2.3.1 Celdas Solares de perovskita 3D

Las celdas solares de perovskita inorgánicas-orgánicas han atraído gran atención debido al procesamiento de solución y alto rendimiento [26]. Perovskitas de haluro orgánico tienen una estructura cristalina de la forma ABX_3 , donde A, B y X son el catión orgánico, catión metálico y haluro, respectivamente. La brecha energética se puede concertar de la región ultravioleta a la infrarroja al variar los componentes [27]. Esta familia de materiales contienen numerosas propiedades ideales para dispositivos fotovoltaicos, tales como, alta movilidad de electrones y huecos, altos coeficientes de absorción, una brecha energética favorable, alta tolerancia a los defectos de grano y puntos superficiales, benigno a efectos de recombinación por límite de grano y superficie. Después de 9 años de esfuerzo, la eficiencia de las celdas solares de perovskita a incrementado de un 3% a un 23.7%, la cual es es muy cercana a las eficiencias de las tecnologías de celdas solares tradicionales tales como silicio (Si), cobre/indio/galio/selenio (CIGS) y telurio de cadmio (CdTe). En la figura 2.7 se muestra la celda unitaria característica de la estructura cristalina de la perovskita, en donde el catión orgánico se encuentra en el centro de la celda unitaria, el catión metálico en la cara y el haluro en las esquinas.

La primera celda solar fabricada a base de perovskita apareció en 2009, su eficiencia de conversión de energía apenas alcanzaba un 3.81%, su aparición fue sustituyendo el colorante utilizado en las celdas solares tipo Graetzel [28]. Tiempo después, la eficiencia aumentó hasta un 6.5% [29]. Fue hasta 2012, tres años más tarde, cuando se obtuvo una eficiencia de 11% [30]. En este mismo año se lograron obtener eficiencias de 15%, más aún, su rápido crecimiento en términos de eficiencia se logró cuando se fabricaron este tipo de celda por medio de películas obtenidas por evaporación y por métodos químicos convencionales. Actualmente,

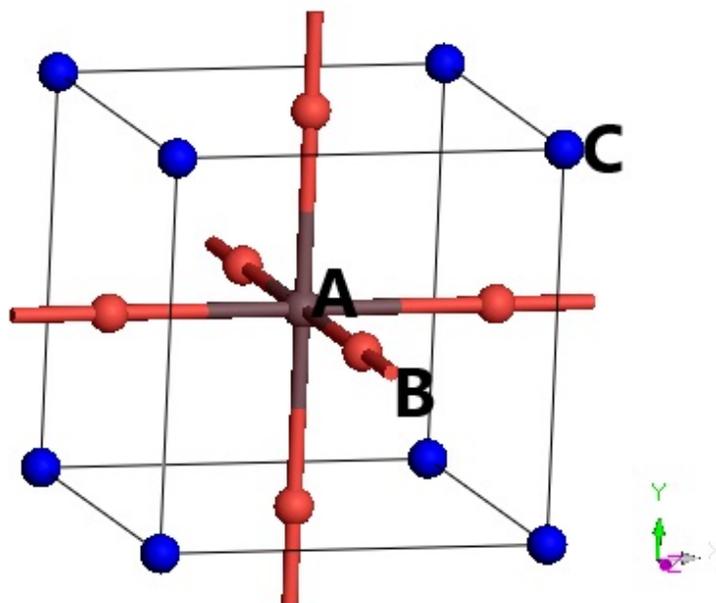


Figura 2.7 Celda unitaria característica de la estructura cristalina perovskita.

este tipo de celdas presentan eficiencias cercanas a las celdas de silicio policristalino (eficiencia del 25% a nivel laboratorio) y sus procesos de fabricación son más baratos, sin embargo, presentan problemas de estabilidad.

Los dispositivos basados en perovskitas presentan dos configuraciones distintas, normal e invertida. En la configuración normal, la perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$) trabaja como material activo, luego los electrones se inyectan a un material transportador de electrones (TiO_2 o ZnO) para llegar finalmente al contacto eléctrico, óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés); los huecos, por su parte, se inyectan a un material transportador de huecos (Spiro-Ometad, compuesto orgánico) para después llegar al contacto metálico (Au, Ag, Cu). En este tipo de dispositivos los principales fenómenos físicos se presentan en las interfaces entre cada material.

La configuración invertida, trabaja de una manera similar, la perovskita es el material activo, luego los huecos se inyectan a un material conductor de huecos (PEDOT:PSS) y finalmente llegan al contacto eléctrico (FTO) y los electrones pasan al transportador de electrones (PCBM) y después al contacto metálico [31]. La diferencia principal entre la configuración

invertida y normal es hacia donde se inyectan los electrones y los materiales utilizados en cada configuración. En esta configuración el material más estudiado es la perovskita. Para obtener un buen dispositivo con una alta eficiencia se requieren considerar varios aspectos: la estructura de perovskita, la fase adecuada, el crecimiento del cristal, de tal forma que entre más grande sea el cristal, menor cantidad de defectos superficiales presente [32], la uniformidad del crecimiento y su interacción con los demás materiales.

2.3.2 Celdas solares de perovskita 2D

Los materiales de perovskita bidimensional (2D), han demostrado una estabilidad mucho mejor que las perovskitas híbridas (3D) [33], [34]. La cristalinidad de la perovskita puede reducirse de 3D a 2D dependiendo de la inclusión de largas cadenas del catión voluminoso. Las perovskitas 2D tienen una fórmula estructural típica de $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, donde R es un catión voluminoso, A es el catión pequeño (MA), B es el catión inorgánico (Pb^{+2}), X el haluro (I) y n el número de capas inorgánicas intercaladas en las capas orgánicas. La red 2D consiste en capas de perovskita inorgánica de octaedros $[MX_6]^4$, confinados entre bicapas, de cationes de alquilamonio [35]. Las capas unitarias se mantienen juntas mediante una combinación de fuerzas de Coulomb e hidrofóbicas, que mantienen la integridad estructural.

Se han experimentado con diversos cationes voluminosos como, butilamonio (BA), fenil etilamonio (PEA), polietilenimina (PEI), ciclopropilamina (CA) y octadecilamina (OA) [36]. Recientemente J. Rodríguez, et. al, aplicaron anilylinium (Any) como catión a la perovskita 2D, teniendo mejor estabilidad y eficiencia que BA, que es el más utilizado hasta ahora [37]. Algunos estudios sobre estabilidad a la humedad, de perovskita 2D han arrojado que pueden aguantar una humedad relativa del 50 %, hasta por 2 meses [38], [39]. Sin embargo, las propiedades fotovoltaicas de las perovskitas 2D en eficiencia de fotoconversión, están restringidas por su amplio intervalo en la brecha energética y baja movilidad de portadores de carga, lo que resulta en una eficiencia relativamente baja $\sim 15.4\%$ [40].

El descubrimiento inicial de las perovskitas en 2D llamó la atención de inmediato, porque estos sistemas pueden considerarse como pozos cuánticos naturales, en los que las capas inorgánicas semiconductoras actúan como "pozos" potenciales y las capas orgánicas aislantes actúan como "barreras" potenciales [41], [42]. El confinamiento electrónico en los semiconductores de perovskita 2D en capas subnanométricas induce la generación de pares electrón-hueco estables con una energía de enlace inusualmente alta y un radio de Bohr que se extiende más allá de los límites de una sola capa [43]. El hallazgo más notable fue que la estabilidad del par electrón-hueco no surge sólo del confinamiento dimensional, sino que el material orgánico juega un papel importante al modular las propiedades dieléctricas del material [44], [45]. La estabilidad del par electrón-hueco en perovskitas 2D dan lugar a una intensa fotoluminiscencia (PL), que persiste incluso a temperatura ambiente. Como resultado, las perovskitas 2D se emplean con frecuencia en dispositivos ópticos y electrónicos, como transistores de efecto de campo (FETs) [46] y diodos emisores de luz (LEDs) [43].

Más importante aún, se ha demostrado que la construcción de una heteroestructura de perovskita 2D/3D es una excelente vía para mejorar la eficiencia y la estabilidad de la perovskita [33], [47], [48]. Zhang, et. al. fabricaron perovskitas heteroestructuradas 2D / 3D, con bismuto (Bi), como catión 2D, con estabilidad significativamente mejorada, así como una eficiencia de hasta 18.97% [49]. Leong, et al. fabricaron la heteroestructura de perovskita 2D / 3D, con la inclusión de ácido valérico de amonio (AVA) como catión 2D, con una estabilidad del dispositivo significativamente mejorada y una eficiencia del 18.0% [50].

2.3.3 Celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos

Los puntos cuánticos son partículas semiconductoras que presentan confinamiento cuántico. Este fenómeno se presenta cuando el tamaño de la partícula es del orden del radio de Bohr del material, a partir de esto se puede sintonizar la absorción y emisión con respecto al tamaño del material [51].

Actualmente se han estudiado varios puntos cuánticos con aplicaciones en celdas solares, sin embargo, los puntos cuánticos tienen un sinnúmero de aplicaciones, las más comunes son en

dispositivos optoelectrónicos (celdas solares y diodos emisores de luz), así como en aplicaciones biomédicas y fotodetectores. El cambio de emisión del punto cuántico puede ser cambiado, considerando un mismo material, al sólo cambiar el tiempo de reacción en la síntesis. Este fenómeno genera el crecimiento del cristal, lo cual relaciona el tamaño de la partícula con sus propiedades optoelectrónicas.

Las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos son similares a las celdas de Graetzel [52], la diferencia es que en vez de utilizar un sensibilizante como medio activo, se utiliza los puntos cuánticos. La celda consta de un material transportador de electrones, en este caso dióxido de titanio (TiO_2), este material funciona como soporte de los puntos cuánticos y es el encargado de llevar el electrón hasta la película conductora, en este caso óxido de estaño dopado con flúor (FTO por sus siglas en ingles). Por otra parte, también consta de un transportador de huecos, en este caso el electrolito redox a base de polisulfuros y se cierra el circuito utilizando un contra electrodo de sulfuro de cobre (Cu_2S).

El funcionamiento del dispositivo es el siguiente: la energía solar llega por la parte del FTO, luego pasa por el TiO_2 y los puntos cuánticos absorben energía, creando el par electrón-hueco, el electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia, entonces el electrón se inyecta al TiO_2 y el hueco al electrolito, generando de esta forma una corriente eléctrica.

Actualmente existen diferentes puntos cuánticos que pueden utilizarse como sensibilizador, los más comunes son a base de calcogenuros como: sulfuro de cadmio (CdS), selenuro de cadmio ($CdSe$), telurio de cadmio ($CdTe$), sulfuro de bismuto (Bi_2S_3), además de materiales ternarios como es el cadmio-selenio-telurio ($CdSeTe$) entre otros más. Los procesos físicos más importantes en una celda solar son:

1. La absorción de luz, proceso de absorción del material activo, la absorción depende directamente de la brecha energética del material.
2. La formación del par electrón hueco, este fenómeno ocurre después de la absorción, donde el material excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

3. Procesos de recombinación y de transporte de carga, se presentan generalmente en las interfaces entre los materiales de un dispositivo fotovoltaico. La recombinación del par electrón-hueco es desfavorable ya que limita el número de portadores de carga, y por lo tanto, la densidad de corriente.

2.4 Métodos de depósito para películas delgadas

El depósito de películas delgadas se divide en tres grupos, a partir de la naturaleza del depósito, tal como se representa en la figura [2.8](#). Sin embargo, esta clasificación se hizo considerando los procesos físicos o químicos involucrados. Los procesos químicos incluyen la fase gaseosa y el método de deposición de la solución. Los métodos de fase gaseosa incluyen, depósito por vapor químico (chemical vapor deposition, CVD), depósito epitaxial por átomo (atomic layer deposition, ALD). Los métodos de depósito por solución incluyen, rocío pirolítico, sol-gel, recubrimiento por centrifugación y recubrimiento por inmersión. Los procesos físicos incluyen, depósito por láser pulsado, depósito físico por vapor (physical vapor deposition, PVD), depósito epitaxial por haz molecular y pulverización catódica. Otras técnicas incluyen: depósito por baño químico, evaporación por haz de electrones, evaporación en vacío y oxidación anódica.

A continuación se describirán solamente los métodos utilizados para el depósito de las diferentes capas de la celda solar de perovskita.

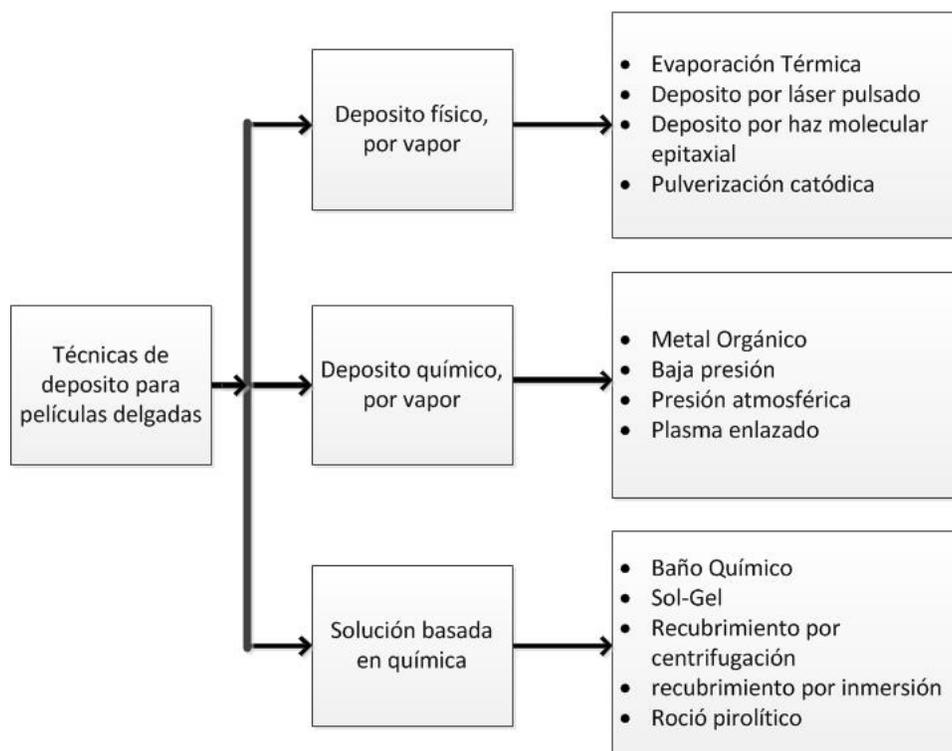


Figura 2.8 Clasificación de depósitos para películas delgadas.

2.4.1 Rocío pirolítico

El rocío pirolítico (spray-pirolisis) es una técnica muy voluble que ha sido utilizada en la industria en producción de revestimientos gruesos y delgados de cerámicos y polvos. Inclusive actualmente se está utilizando en la fabricación de películas multicapas [53]. Esta técnica es una de las más baratas, comparándola con otras técnicas de deposición, en especial al equipo requerido. Esta técnica lleva bastante tiempo empleándose en la industria del vidrio y en la fabricación de celdas solares [54].

Esta técnica consiste en un material precursor combinado con un solvente, que al momento de depositarse en el elemento deseado (sustrato, en caso de una celda solar), por una reacción química, quedará una película uniforme del material deseado. El solvente sirve como transporte para el material a depositar. El equipo típico para realizar un depósito por rocío pirolítico, consiste en un atomizador, en donde se vierte la disolución y una placa caliente en donde se

pueda ajustar la temperatura deseada, tal y como se muestra en la figura 2.9. Los atomizadores se utilizan normalmente trabajan bajo presión de aire [55]. La idea básica es mover el atomizador de forma sistemática a una cierta distancia del sustrato donde se depositará la película delgada. El proceso de depósito debe incluir la optimización de la viscosidad del material, la velocidad de depósito y la temperatura de choque térmico.

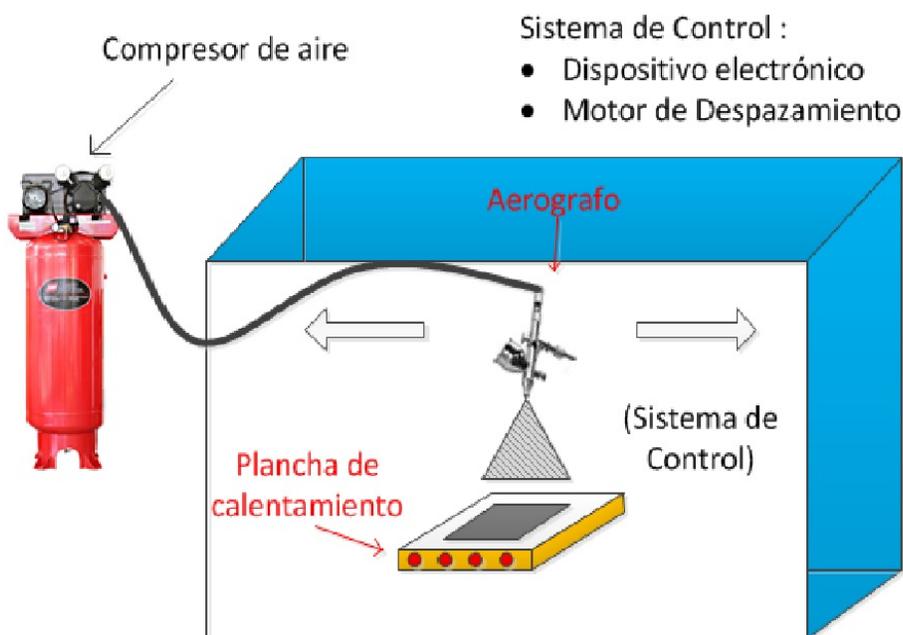


Figura 2.9 Modelo básico de funcionamiento de técnica de depósito por rocío pirolítico.

Las características y propiedades de la película depositada, dependen de la viscosidad de la disolución, el radio de aspersion, la temperatura a la cual se somete en sustrato, la atmósfera en la cual se esta trabajando, la tasa de flujo y el enfriamiento del sustrato después del depósito. El grosor de la película depende principalmente de la distancia entre el atomizador y el sustrato, la temperatura a la que se encuentra el sustrato, la cantidad de disolución rociada hacia el sustrato y la concentración química de la disolución. Durante el deposito del material, experimenta cuatro fuerzas que modifican sus características y trayectoria. Las cuales son: la fuerza térmica, eléctrica, gravitacional y de Stokes.

2.4.2 Recubrimiento por centrifugación

El recubrimiento por centrifugación, es una de las técnicas más utilizadas a nivel laboratorio para la producción de películas delgadas, y en general en la industria de semiconductores, ya que distribuye líquidos en capas muy uniformes sobre sustratos lisos. La ventaja es que esta técnica, es que permite depositar capas con espesores muy bien definidos. Pero como desventaja, no se puede aplicar a sustratos de gran superficie, en otras palabras, solo se puede depositar en áreas pequeñas. El principio del recubrimiento por centrifugación se basa en utilizar un dispositivo (spin coater, en inglés), donde el sustrato se coloca en una superficie que genera vacío, a través de un orificio situado en el centro, el cual sujeta el sustrato para que pueda girar libremente, mientras se esparce el líquido sobre toda la superficie del sustrato, como se muestra en la figura [2.10](#)

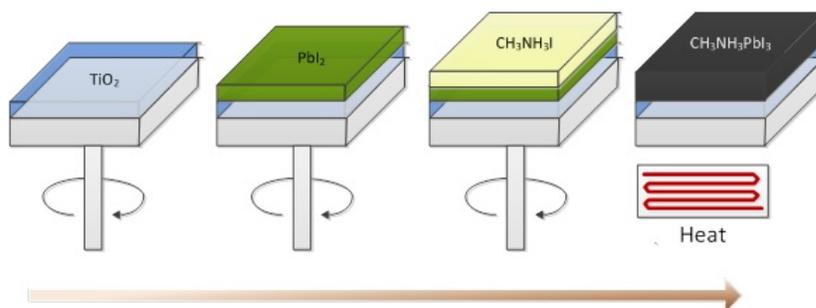


Figura 2.10 Modelo básico de funcionamiento de método de recubrimiento por centrifugación.

Tal como se muestra en la figura [2.10](#), inicialmente se deposita la disolución del material con el que se pretende realizar la capa sobre el sustrato. El siguiente paso es hacer girar la muestra a una velocidad deseada (esto define el grosor de la película), por un determinado tiempo. Una vez que termine el giro, se le aplica calor al sustrato para que cristalice el material depositado.

2.5 Caracterización de materiales en la celda solar

La caracterización de materiales es una disciplina de la ciencia de los materiales que permite estudiar, clasificar y analizar sus propiedades físicas, mecánicas, ópticas, químicas, térmicas y magnéticas. Es decir, la caracterización de materiales sirve para obtener distintos parámetros que sirven para distintas aplicaciones.

2.5.1 Caracterización óptica

La caracterización óptica puede incluir la microscopia, fotoluminiscencia, absorción espectroscópica, espectroscopia Raman, reflectancia, luminiscencia, por nombrar algunas. Esto para descubrir propiedades fundamentales del material que se desea estudiar. Algunas propiedades de los materiales que afectan su respuesta óptica podrían ser, la temperatura, estructura, composición, esfuerzo, grosor, estructura electrónica, entre otros.

2.5.2 Caracterización morfológica

Esta caracterización no requiere del contacto con el material si no la caracterización de la condición superficial. Al conocer la morfología y las dimensiones de las partes, capas superficiales y granos, se pueden controlar ciertos parámetros para la fabricación del material lo cual es muy importante ya que gracias a esto se pueden saber las propiedades del material. Algunos ejemplos de aplicación son:

- La caracterización dimensional de algún tratamiento a la superficie del material.
- Control de parámetros de un cristal óptico.
- Análisis del tamaño de partícula o el grano de un material.

2.5.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que detecta fotones emitidos por un material y en pocos segundos nos puede dar información sobre la composición química y estructural de la

mayor parte de los materiales, permitiendo así la identificación de algún material desconocido. El análisis de algún material, se basa en incidir una luz monocromática a un material, al realizar esto, el material emite una luz dispersada, que es detectada por un sensor y dependiendo la frecuencia de la longitud de onda que emite, se puede saber que material es el que se está analizando. Esta técnica a comparación de muchas otras que se utilizan para saber la composición química de algún material, es no destructiva, es decir, no se requiere realizar algún tratamiento ni alterar la estructura del material. La dispersión Raman es cambiar el estado de vibración de una molécula al incidir un haz de fotones, como se muestra en la figura [2.11](#).

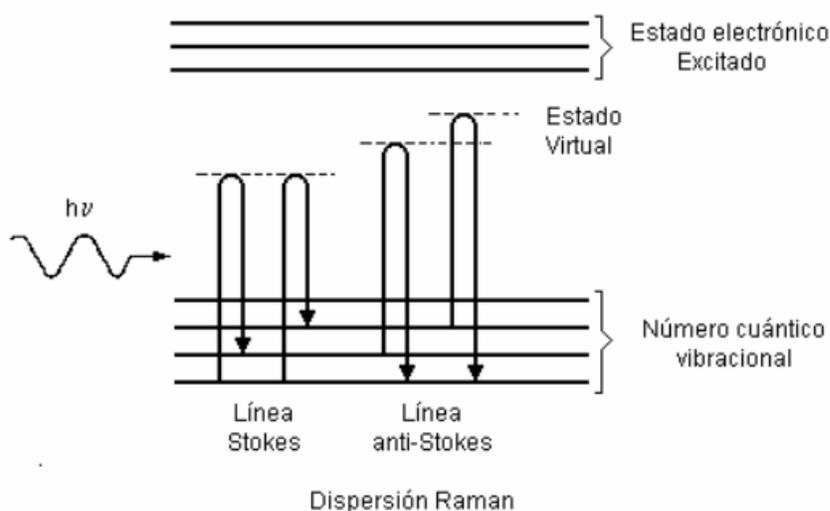


Figura 2.11 Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto, pero nunca llega a un estado electrónico excitado [\[56\]](#).

2.5.4 Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis)

Es un equipo que permite determinar la proporción de compuestos absorbentes de radiación electromagnética en materiales, para longitudes de onda entre 190 y 1100 nm. La espectroscopía de absorción UV-Vis se utiliza para caracterizar la capacidad de captación de luz de

materiales. Es posible obtener información sobre el tamaño de la brecha energética en semiconductores, a partir del espectro UV-Vis. aplicando la formula de Tauc a las curvas obtenidas del espectro de absorción.

2.5.4.1 Funcionamiento

Las partes básicas que conforman un espectrofotómetro son una fuente de luz (usualmente una lámpara incandescente para longitudes de onda en el rango de luz visible, o una lámpara de arco de deuterio para longitud de onda en el ultravioleta), un soporte para sujetar la muestra a medir, un monocromador que para separa las diferentes longitudes de onda y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un dispositivo de carga acoplada (CCD, por sus siglas en inglés).

2.5.5 Formula y gráfica de Tauc

Esta fórmula se utiliza para determinar la brecha energética óptica, o brecha Tauc, en semiconductores. La brecha Tauc usualmente se utiliza para caracterizar propiedades ópticas y prácticas de materiales amorfos. La ecuación [2.8](#) muestra la formula de Tauc. A partir de resultados de absorción obtenidos por UV-Vis, se puede obtener la brecha energética del material.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.8)$$

Donde:

$\alpha h\nu$ = energía del fotón

E_g = brecha Energética

$n = 1/2$ para una brecha energética directa.

A = constante, la cual es diferente para diferentes transiciones.

2.5.6 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática paralela de haz de rayos, para concentrarlos y dirigirlos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d * \text{sen } \theta$, en donde d es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción.

Por medio de esta técnica, se pueden obtener las direcciones u orientaciones del plano cristalográfico de un material, al igual que la intensidad de los picos difractados. La anchura y forma de los picos, nos pueden dar información del tamaño de grano y de la cristalización del material. Como aplicaciones se pueden mencionar, para identificar la fases de un material, medir pureza o impureza de un material, determinar diagramas de fase, determinación de estructuras cristalinas, geometría del cristal, identificación de compuestos, entre otras.

2.5.7 Fluorímetro

Un fluorímetro es un dispositivo que se utiliza a nivel laboratorio para la medición de parámetros de la fluorescencia: la distribución e intensidad de longitudes de onda del espectro de emisión después de ser excitado por un cierto espectro de luz. Estos parámetros son utilizados para la detección de que ciertas moléculas específicas estén presentes en un medio y cuantas de ellas. Los fluorímetros modernos son capaces de detectar concentraciones de moléculas fluorescentes tan bajas como 1 parte por billón.

2.5.7.1 Como obtener luminiscencia

Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible (aunque no necesariamente). Es una técnica complementaria es la espectrometría de absorción.

Cuando se absorbe un ion este puede ser excitado del estado base a uno superior y tiene la probabilidad de decaer al estado base emitiendo un fotón o ser excitado a otro estado superior y emitir un fotón de mayor energía. Estos procesos son mecanismos para obtener luminiscencia y se denominan conversión hacia arriba y conversión hacia abajo, cada uno de los cuales se describe a continuación.

La conversión hacia arriba, puede ser definida como un proceso en el cual dos o más fotones de baja energía de excitación son convertidos en un fotón de alta energía. Por ejemplo, dos fotones de cercano infrarrojo pueden ser convertidos a un fotón de emisión visible. Por otro lado, la conversión hacia abajo, como su nombre lo indica, es lo opuesto a la conversión hacia arriba, y se define como un proceso mediante el cual la absorción de un fotón de alta energía (de una fuente UV, por ejemplo) resulta en la emisión de un fotón de baja energía. Este fenómeno ha capturado el interés de muchos científicos la industria y la academia por las aplicaciones potenciales para el desarrollo de tecnología usada en iluminación, además de ser un proceso importante para la generación de luz blanca.

2.5.8 Microscopio SEM

El principio de la microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se basa en la microscopia óptica, en donde se sustituye un haz de electrones por el haz de luz. Con ello, se obtienen resoluciones de imagen muy grandes (hasta 10Å), en comparación de cualquier microscopio óptico. El funcionamiento consiste en incidir un haz de electrones sobre una muestra, al impactar los electrones, se generan electrones secundarios que son detectados por un sensor y este los convierte en una imagen. Si la muestra no es conductora, esta debe de recubrirse con una capa fina de platino, plata, carbón u oro, para otorgarle propiedades conductoras al material y los electrones puedan ser dispersados. Se utiliza la técnica de pulverización catódica para el recubrimiento de las muestras.

Mediante SEM, es posible obtener información detallada sobre la morfología y la composición de materiales. Esta técnica se utiliza para obtener imágenes de la superficie y sección transversal de una muestra. En esta técnica, los electrones interactúan con los átomos en la

superficie, produciendo diferentes señales, incluidos electrones retrodispersados, electrones secundarios y otros tipos de señales. Los electrones secundarios se producen por la interacción entre el electrón del haz y los electrones cerca de la superficie de las muestras. Estos electrones no tienen información sobre átomos específicos y no contienen información sobre el elemento o material específico. Estos presentan información solamente sobre la topografía superficial. Los electrones retrodispersados, los electrones de haz se reflejan de la muestra por dispersión y son más energéticos que los electrones secundarios. A partir de estos electrones, se puede obtener un análisis químico de la muestra, por esta razón se llama análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés).

2.5.9 Microscopio TEM

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), puede medir objetos de tamaño de 1 nm hasta 1 \AA . Este microscopio detecta los electrones transmitidos de la muestra. Al igual que SEM, la muestra es impactada por un haz de electrones que son condensados por unos lentes dirigidos hacia la muestra. Después los electrones transmitidos y difractados son mandados a otros lentes proyectados a un detector en forma de imagen. La muestra a observar, tiene que ser preparada previamente, reduciendo su grosor, para que el haz de electrones puede pasar a través de ella. Existen varias técnicas para realizar este trabajo, las mas comunes son, el ataque de iones de argón o propulsión a doble chorro.

Capítulo 3

Sección experimental

En este capítulo se describe la experimentación realizada para llegar al objetivo principal, que fue desarrollar un método para mejorar la estabilidad de las celdas solares de perovskita, el cual se deriva en sintetizar y fabricar las diferentes capas que conforman la celda, caracterizar óptica y morfológicamente las capas y celda completa. En base a los objetivos anteriores se estudió la estabilidad de las celdas al depositar materiales inorgánicos y al encapsular la celda solar.

3.1 Materiales

La siguiente lista es de los materiales utilizados y dónde se compraron, para la fabricación de los dispositivos:

- De TCI
 1. Yoduro de plomo (PbI_2)
 2. 1-butylamina
- De Greatcell Solar
 1. Yoduro de metilamonio (MAI)
 2. Pasta de TiO_2 (30 NR-D)
- De Alfa Aesar
 1. Óxido de estaño (SnO_2) en 15% de agua (H_2O)

- De Sigma Aldrich
 1. 4-tert-butylpiridina
 2. bis(trifluoromethane)sulfonamide lithium salt (sal de litio)
 3. Solucion de Diisopropoxido bis(acac) (75% en 2-propanol) de titanio
 4. acetonitrilo
 5. clorobenzeno
 6. dimetilsulfóxido (DMSO)
 7. dimetilformadina (DMF)

3.2 Cálculo de concentraciones de películas delgadas

Para los depósitos de películas delgadas, con métodos de aspersión pirolítica (spray pyrolysis) y recubrimiento por centrifugación (spin coating). La solución para la película debe de estar en estado líquido, por lo que es necesario un precursor y un solvente y con la mezcla de ambos se obtiene una solución final. Para esto, es necesario definir una concentración molar, antes de preparar la solución, independientemente de cuanta cantidad de volumen del solvente se vaya a utilizar. Esto simplemente afectará a la cantidad en gramos del precursor, una vez definido el peso molar se realiza el cálculo para la cantidad de masa (gramos) dependiendo del volumen (litros), como se muestra a continuación.

Para realizar el cálculo del peso en gramos de un precursor en un solvente es necesario definir la molaridad (M), la cual es el número de moles del precursor (n) en un litro de solución (V), tal como se muestra en la ecuación [3.1](#):

$$M = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

Para determinar el número de moles del precursor, se utiliza la ecuación [3.2](#), la cual depende de la masa (m) del material en gramos y el peso molecular (PM) en g/mol.

$$n = \frac{m}{PM} \quad (3.2)$$

sustituyendo la ecuación 3.2 en 3.1 se obtiene:

$$M = \frac{\frac{m}{PM}}{V} = \frac{m}{PM * V} \quad (3.3)$$

Al despejar la masa, se puede obtener el peso del precursor en función del volumen y la molaridad deseada, y el peso molecular del material, como se muestra en la ecuación 3.4.

$$m = PM * M * V \quad (\text{gramos}) \quad (3.4)$$

Con la ecuación 3.4 se calcula la masa para un volumen deseado en función del peso molar del precursor y la concentración deseada. Esta ecuación se utilizó para calcular las masas de los precursores utilizados para las películas de óxido de níquel, PEDOT:PSS, Spiro-Ometad y óxido de zinc.

3.3 Depósito de óxido de estaño

La solución para la capa compacta de óxido de estaño (SnO_2) fue preparada al mezclar en un vial, 1.484 ml de SnO_2 al 15% (precursor) en 8.547 ml de agua mili-Q (solvente), las unidades de volumen fueron medidas con una micropipeta. La película fue depositada por recubrimiento por centrifugación a una velocidad de 3000 rpm y aceleración de 3000 por 40 s, al añadir 100 μ l de solución por sustrato con una micropipeta; al terminar el giro se calcinó cada muestra a 150 °C por 30 min en un placa caliente.

3.4 Depósito de óxido de níquel

Para la película de óxido de níquel (NiO), se utilizó como precursor níquel tetrahidratado y como solventes etanol (EtOH) y agua desionizada (H_2O), para así preparar la solución líquida, la cual es necesaria para el depósito por medio de la técnica de aspersion pirolítica. Para este depósito fueron realizados diversos experimentos, en los cuales se variaron las concentraciones

molares (0.05 M, 0.1 M y 0.15 M) del precursor(ver tabla 3.1) y las relaciones de los solventes (1-EtOH:0- H_2O , 1-EtOH:1- H_2O , 2-EtOH:1- H_2O , 0-EtOH:1- H_2O y 1-EtOH:2- H_2O) tal como se muestra en la tabla 3.2

Tabla 3.1 Transmitancia de las películas delgadas con diferentes concentraciones de acetato de níquel.

Muestra	X_0	X_1	X_2	X_3
Concentracion	0	0.05M	0.1M	0.15M
Solvente	ninguno	EtOH	EtOH	EtOH
Transmitancia	100%	98.5%	100%	99%

Tabla 3.2 Transmitancia de las películas delgadas con diferentes relaciones de los solventes EtOH y H_2O .

Muestra	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8
Concentracion	0.1M	0.1M	0.1M	0.1M	0.1M
Solvente	EtOH	EtOH- H_2O (2:1)	EtOH- H_2O (1:1)	EtOH- H_2O (1:2)	H_2O
Transmitancia	100%	99%	97%	95%	80%

Este experimento fue realizado para observar que concentración es la más óptima para películas delgadas de NiO y asimismo la relación de solventes. Las películas fueron depositadas en sustratos de vidrio transparente, para realizar una comparación de transmitancia de los diferentes depósitos en relación a un sustrato sin depósito (X_0). Una vez comparada la transmitancia se utilizó la molaridad y relación de solventes con mayor transmitancia. Esta decisión fue tomada debido a que esta capa debe de ser lo más transparente posible, ya que para este tipo de películas es requerido que pase la mayor luz posible para ser captada por el material activo que en este caso es la perovskita. La preparación de la solución fue realizada en un vial, el cual fue puesto en una balanza analítica y se vertió el precursor hasta llegar al peso calculado con la ecuación 3.4. Ya teniendo la cantidad de precursor deseada, se vertieron los solventes

con una micropipeta y finalmente se colocó el vial en un baño ultrasónico por 15 minutos para que el precursor se disolviera bien en el solvente. Una vez obtenida la solución, fue vertida en la pistola de aire para ser depositada en sustratos de vidrio, previamente calentados en una placa caliente a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y así se obtuvieron las películas delgadas de NiO. La comparación de los depósitos en sustratos correspondientes a las tablas 3.1 y 3.2 donde se puede apreciar las diferentes transmitancias de las películas, se muestra en la figura 3.1.

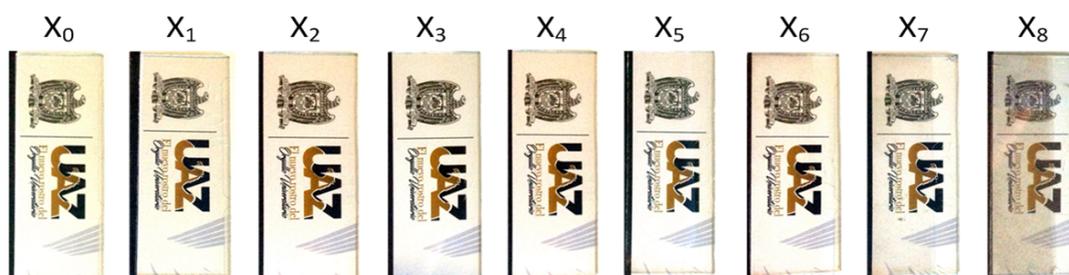


Figura 3.1 Sustratos depositados por medio de la técnica de rocío pirolítico, con diferentes concentraciones y solventes, de acuerdo a las tablas 3.1 y 3.2

3.5 Depósito de óxido de titanio

3.5.1 Película delgada compacta

Para la película delgada compacta de óxido de titanio (TiO_2) se utilizó como precursor isopropóxido de titanio y como solvente etanol (EtOH). En este caso el isopropóxido de titanio se encuentra en forma líquida y se realizaron diversos experimentos variando las concentraciones de éste hasta obtener una película óptima para la aplicación realizada. La preparación de la solución fue agregando en un vial la cantidad calculada de isopropóxido de titanio con una micropipeta y posteriormente con otra micropipeta el etanol. Al verter el EtOH se realiza una reacción exotérmica y ésta es mayor al aumentar la cantidad de isopropóxido de titanio. Una vez mezclados, la solución se vierte en la pistola de aire y se comienza a esparcir sobre sustratos previamente calentados a una temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los sustratos contienen óxido de estaño dopado con flúor (FTO), que es nuestro contacto conductor transparente. Una vez

depositada la película, se dejan enfriar las muestras y posteriormente se calcinan en una mufla a una temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por media hora.

3.5.2 Película delgada mesoporosa

Una vez preparada la película compacta de TiO_2 , se deposita sobre ésta, una película mesoporosa de TiO_2 por medio del método de recubrimiento por centrifugación. Se utiliza una pasta de titania como precursor y etanol como solvente. Se coloca un vial sobre una balanza analítica y se vierte la pasta de titania, hasta llegar a la masa calculada, utilizando la ecuación 3.4. Ya teniendo la masa deseada se vierte en el vial con una micropipeta el etanol y se coloca en agitación magnética por 24 horas hasta que la pasta este bien diluida. Al tener la viscosidad deseada, se coloca el sustrato que contiene ya la TiO_2 compacta en la máquina de depósito por centrifugación y de manera estática se vierten $100\ \mu\text{l}$ al sustrato, una vez cubierto con la solución se pone a girar a 2000 revoluciones por minuto (rpm) por 20 segundos. Al termino del depósito la muestra se coloca en una placa caliente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos y luego es retirada para calcinar nuevamente en la mufla a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un periodo de 30 minutos.

3.6 Depósito de Spiro-Ometad

La solución para preparar la película transportadora de huecos en la estructura normal, que en este caso fue de Spiro-Ometad, fue utilizado como precursor Spiro-Ometad en polvo ($72.3\ \text{mg/ml}$ de C_6H_5Cl) y como solvente clorobenceno (C_6H_5Cl), *tert*-butil piridina ($28.8\ \mu\text{l/ml}$ de C_6H_5Cl) para normalizar la disolución y Li^+ ($17.5\ \mu\text{l/ml}$ de C_6H_5Cl) para mejorar la extracción de carga. La preparación del Li^+ fue al mezclar $520\ \text{mg}$ de sal de litio en $1\ \text{ml}$ de acetonitrilo. Una vez pesado el Spiro-Ometad en la balanza analítica y ya teniendo nuestra masa deseada, se vierten los solventes con una micropipeta y finalmente se pone en baño ultrasónico para que el precursor sea bien diluido en los solventes. Una vez obtenida nuestra solución, se deposita sobre el sustrato con la configuración: FTO/ TiO_2 /perovskita o FTO/ SnO_2 /perovskita, por medio del depósito de recubrimiento por centrifugación a 3000 rpm y 800 de aceleración por 30 segundos. A los 3 segundos de comenzar a girar la muestra,

se realizó el depósito dinámico de $50 \mu\text{l}$ de solución. Una vez terminada la centrifugación la muestra queda lista para depositar el contacto metálico.

3.7 Depósito de contacto metálico

El contacto metálico se deposita sobre la película portadora de huecos para el caso de la estructura normal (FTO/ETM/perovskita/HTM) o en la película portadora de electrones en el caso de la estructura invertida (FTO/HTM/perovskita/ETM). Se utilizó oro (Au), como contacto metálico, por el método de co-evaporación. Utilizando un evaporador a base de calentar un depósito metálico de tungsteno (W), donde se coloca Au en forma sólida. Al calentar el depósito por medio de hacer circular una corriente, el Au se funde y comienza a evaporar hacia los sustratos. El evaporador contiene un sensor de tasa de evaporación y de grosor del contacto metálico, por lo cual se evaporaron 100 nm . La figura 3.2 muestra las imágenes del evaporador y del control del grosor de la película.



Figura 3.2 Imágenes de: a) evaporador utilizado para la evaporación del contacto metálico y b) control de tasa de evaporación, grosor y potencia.

3.8 Cálculo de concentraciones en película de perovskita

Al igual que los métodos de depósito de películas delgadas anteriores, para el depósito de la perovskita se utilizó el método de recubrimiento por centrifugación, por ende la solución

de perovskita debe de ser en forma líquida. Los precursores de la perovskita son disueltos en dimethyl-formadine (DMF, C_3H_7NO). Para preparar la solución de perovskita, es necesario determinar las relaciones molares o número de moles de los precursores, los cuales fueron consideradas como 1:1:1. Es decir, tendrán la misma concentración molar. Estos precursores son el metilamonio de yodo (MAI, CH_3NH_3I), yoduro de plomo (PbI_2) y dimethyl-sulfoxide (DMSO, C_2H_6OS). La masa del DMF, debe de ser igual a la suma de las masas de los precursores, como se muestra en la ecuación [3.5](#)

$$m_{DMF} = m_{MAI} + m_{PbI_2} + m_{DMSO} \quad (3.5)$$

Como fue considerada una relación de número de moles igual (1:1:1) para los precursores, estos se pueden igualar, como se muestra en la ecuación [3.6](#):

$$n_{MAI} = n_{PbI_2} = n_{DMSO}, \quad (3.6)$$

Sustituyendo los números de moles (n), de acuerdo a la ecuación [3.2](#) se obtiene que:

$$\frac{m_{MAI}}{PM_{MAI}} = \frac{m_{PbI_2}}{PM_{PbI_2}} = \frac{m_{DMSO}}{PM_{DMSO}}. \quad (3.7)$$

Donde los valores del peso molar (PM) de los precursores y solventes se encuentran en la tabla [3.3](#)

Tabla 3.3 Peso molar y densidad (ρ) de precursores y solventes para crear la película de perovskita.

	Peso molar (g/mol)	densidad, $\rho(g/cm^3)$
MAI	158.966	
PbI ₂	461	6.16
DMSO	78.13	1.1
DMF	73.094	0.944

Teniendo en cuenta estas igualdades, se despejan las masas de cada precursor, tomando en cuenta la igualdad que más convenga y facilite el cálculo. En este caso se despejó en términos de la masa del MAI, tal como se muestra en la ecuaciones [3.8](#), [3.9](#) y [3.10](#).

$$m_{PbI_2} = \frac{m_{MAI} * PM_{PbI_2}}{PM_{MAI}}, \quad (3.8)$$

$$m_{DMSO} = \frac{m_{MAI} * PM_{DMSO}}{PM_{MAI}}, \quad (3.9)$$

$$m_{MAI} = \frac{m_{DMSO} * PM_{MAI}}{PM_{DMSO}}. \quad (3.10)$$

Ahora sustituyendo los valores de masa de las ecuaciones [3.8](#) y [3.9](#) en la ecuación [3.5](#), se tiene que:

$$m_{DMF} = m_{MAI} + \frac{m_{MAI} * PM_{PbI_2}}{PM_{MAI}} + \frac{m_{MAI} * PM_{DMSO}}{PM_{MAI}} \quad (3.11)$$

Sacando a la m_{MAI} como común denominador, se obtiene:

$$m_{DMF} = m_{MAI} * \left(1 + \frac{PM_{PbI_2}}{PM_{MAI}} + \frac{PM_{DMSO}}{PM_{MAI}} \right) \quad (3.12)$$

Teniendo en cuenta que la densidad es igual a la masa sobre unidad de volumen ($\rho = m/V$), se despeja la masa y se sustituye en la ecuación [3.12](#):

$$\rho_{DMF} * V_{DMF} = m_{MAI} * \left(1 + \frac{PM_{PbI_2}}{PM_{MAI}} + \frac{PM_{DMSO}}{PM_{MAI}} \right) \quad (3.13)$$

La ecuación 3.13, ahora tiene constantes conocidas a excepción de la masa del MAI, por lo tanto de despeja la masa y se sustituyen los valores de acuerdo a la tabla 3.3.

$$\begin{aligned}
 m_{MAI} &= \frac{\rho_{DMF} * V_{DMF}}{\left(1 + \frac{PM_{PbI_2}}{PM_{MAI}} + \frac{PM_{DMSO}}{PM_{MAI}}\right)} = \frac{V_{DMF} * 0.944 \text{ g/cm}^3}{\left(1 + \frac{461 \text{ g/mol}}{158.966 \text{ g/mol}} + \frac{78.3 \text{ g/mol}}{158.966 \text{ g/mol}}\right)} \\
 &= \frac{V_{DMF} * 0.944 \text{ g/cm}^3}{4.4} = 0.215 \text{ g/cm}^3 * V_{DMF} \quad (3.14)
 \end{aligned}$$

Teniendo el valor de la masa para el MAI se sustituye en la ecuación 3.8 para obtener la masa del PbI_2 :

$$\begin{aligned}
 m_{PbI_2} &= \frac{m_{MAI} * PM_{PbI_2}}{PM_{MAI}} = \frac{0.215 \text{ g/cm}^3 * V_{DMF} * 461 \text{ g/mol}}{158.966 \text{ g/mol}} \\
 &= 0.6235 \text{ g/cm}^3 * V_{DMF} \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

Ahora con el el valor de la masa del MAI se sustituye en la ecuación 3.9 para obtener la masa del DMSO:

$$\begin{aligned}
 m_{DMSO} &= \frac{m_{MAI} * PM_{DMSO}}{PM_{MAI}} = \frac{0.215 \text{ g/cm}^3 * V_{DMF} * 78.3 \text{ g/mol}}{158.966 \text{ g/mol}} \\
 &= 0.1056 \text{ g/cm}^3 * V_{DMF} \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

Finalmente, con la ecuación de la densidad ($\rho = m/V$) se puede calcular el volumen de DMSO en función del volumen del DMF:

$$\begin{aligned}\rho_{DMSO} &= \frac{m_{DMSO}}{V_{DMSO}} \\ V_{DMSO} &= \frac{m_{DMSO}}{\rho_{DMSO}} = \frac{0.1056 \text{ g/cm}^3 * V_{DMF}}{1.1 \text{ g/cm}^3} \\ &= 0.096 * V_{DMF}.\end{aligned}\tag{3.17}$$

3.9 Depósito de película de perovskita

Como se mencionó anteriormente, la película de perovskita se depositó mediante el método de recubrimiento por centrifugación, con la técnica de antisolvente. Este método consiste en evaporar los solventes una vez comenzada la centrifugación del sustrato, esto para formar granos más uniformes en la película. De otro modo, si se dejan evaporar los solventes por si solos, los granos no se forman uniformemente, lo cual nos daría una película prácticamente disfuncional, ya que habría demasiadas recombinaciones y no se generaría corriente útil. Se utilizó como antisolvente, acetato de etilo (EtHOAc, $C_4H_8O_2$) y se realizaron diversos experimentos variando el tiempo de inyección del antisolvente. Los tiempos fueron de 3, 5, 10 y 15 segundos, una vez iniciado el giro de la muestra, inyectando 1 ml con una micropipeta, de forma rápida y precisa en el centro de la muestra. La preparación de la solución de perovskita consiste en pesar las masas de los precursores, que en este caso son el MAI y PbI_2 calculada con las ecuaciones 3.14 y 3.15 respectivamente, en función del volumen del DMF. En un vial se vierte el PbI_2 y con una micropipeta el DMF y el DMSO calculado con la ecuación 3.17. Después se coloca el vial en una placa caliente a $70^\circ C$ hasta que se disuelva bien el PbI_2 en los solventes, esto lleva aproximadamente de 20 minutos. Una vez terminada la disolución, se deja enfriar y luego se vierte el MAI. Así se obtiene la solución: $MAPbI_3 : DMSO : DMF$.

El depósito de la película de perovskita se realiza sobre la película portadora de electrones en caso de la estructura normal y sobre la película portadora de huecos en caso de la invertida. Una vez teniendo el sustrato con alguna de estas películas, se coloca en la centrifugadora y de forma estática se vierten $100 \mu\text{l}$ de la solución de perovskita con una micropipeta en todo el sustrato. Posteriormente, se pone a girar la muestra a 3000 rpm por 50 segundos, una vez comenzado el giro se cuentan los segundos para inyectar el antisolvente. Como se mencionó anteriormente, el tiempo fue variado, para encontrar el más óptimo. Cabe mencionar que la solución de perovskita tienen un color amarillo y una vez inyectado el antisolvente, la película se vuelve de color marrón suave. Finalmente, cuando el tiempo de giro finaliza, el sustrato se retira y se coloca en una placa previamente calentada a 100°C por 3 minutos. Al retirarse la película, ya tiene un color marrón oscuro brillante, indicando que el depósito fue bien hecho. El proceso de depósito se muestra gráficamente en la figura [3.3](#).

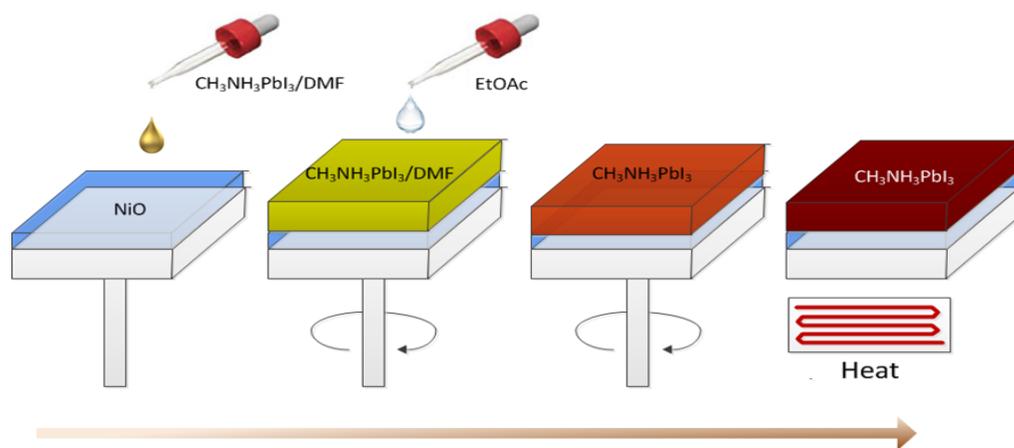


Figura 3.3 Demostración gráfica del depósito de la película de perovskita con la técnica de recubrimiento por centrifugación y el método de antisolvente, sobre la película de NiO para la configuración invertida.

3.10 Preparación de polvos para cationes 2D

A continuación se da la explicación de preparación de los polvos de los cationes 2D.

3.10.1 Síntesis para yoduro de butil-amonio (BAI)

Se agregaron 11.86 *ml* de 1-butilamina (>99% en peso) y 13.43 *ml* de ácido yodhídrico (solución acuosa al 55% en peso) a un matraz de fondo redondo de 100 ml. La mezcla se agitó a 0 °C durante 2 horas. Luego, el disolvente del producto se eliminó mediante un evaporador rotatorio. El precipitado que quedó en el matraz, se lavó adicionalmente con dietil éter 3 veces, realizando una filtración al vacío, por cada lavado. Después de la filtración al vacío, los sólidos blancos se secaron a 60 °C en un horno de vacío durante toda la noche, para eliminar cualquier residuo de solvente y obtener un polvo seco.

3.10.2 Síntesis para yoduro de dipropil-amonio (Dipra)

Se agregaron 13.5 *ml* de dipropil-amina (>98.9% en peso), 30 *ml* de etanol y 13 *ml* de ácido yodhídrico (solución acuosa al 55% en peso) a un matraz de fondo redondo de 100 ml. La mezcla se agitó a 0 °C durante 2 horas. Luego, el disolvente del producto se eliminó mediante un evaporador rotatorio. El precipitado que quedó en el matraz, se lavó adicionalmente con dietil éter 3 veces, realizando una filtración al vacío, por cada lavado. Después de la filtración al vacío, los sólidos blancos se secaron a 60 °C en un horno de vacío durante toda la noche, para eliminar cualquier residuo de solvente y obtener un polvo seco.

3.11 Cálculo de masa de precursores para perovskita 2D/3D

La fórmula general para perovskitas 2D/3D, se describe de la siguiente manera:



Donde:

R = catión voluminoso,

A = catión pequeño (MAI, FAI o Cs),

B = catión inorgánico (Pb o Sn),

X = haluro (I, Cl o Br) y

n = número de capas inorgánicas intercaladas entre la bicapa orgánica.

Para calcular la masa del catión voluminoso, pequeño e inorgánico, la ecuación 3.18 se sustituye por la ecuación 3.19.

$$\frac{2}{n}RX + \frac{n-1}{n}AX + nBX_2 \quad (3.19)$$

De esta manera se puede entender que la cantidad de masa para los cationes, dependen de n . Para R se utilizó $DipraI(C_6H_{16}NI)$ y $BAI(C_4H_{12}NI)$, para AX , $MAI(CH_6NI)$ y para BX_2 , PbI_2 . Para realizar estos cálculos se utilizó por conveniencia, como base la masa del PbI_2 (0.612g/ml). En base a la ecuación 3.2, se realizaron algunas equivalencias para conocer la masa del MAI , que se muestra en la ecuación 3.20 y la masa del catión voluminoso RX ($DipraI$ o BAI) en la ecuación 3.21.

$$m_{MAI} = m_{PbI_2} * \frac{1mol_{PbI_2}}{PM_{PbI_2}} * \frac{\frac{n-1}{n}MAI}{1mol_{PbI_2}} * \frac{PM_{MAI}}{1mol_{MAI}} \quad (3.20)$$

$$m_{RX} = m_{PbI_2} * \frac{1mol_{PbI_2}}{PM_{PbI_2}} * \frac{\frac{2}{n}RX}{1mol_{PbI_2}} * \frac{PM_{RX}}{1mol_{RX}} \quad (3.21)$$

Para que las ecuaciones 3.20 y 3.21 queden más claras, se sustituirán los valores para un $n = 90$ y como catión voluminoso $DipraI$.

$$m_{MAI} = 0.612g * \frac{1mol}{461g/mol} * \frac{\frac{89}{90}MAI}{1mol} * \frac{158.966g/mol}{1mol} = 0.2087g$$

$$m_{DipraI} = 0.612g * \frac{1mol}{461g/mol} * \frac{\frac{2}{90}DipraI}{1mol} * \frac{229.1g/mol}{1mol} = 0.0067g$$

Como se logra apreciar entre más se aumente el n , mayor sera la cantidad de MAI y menor para $DipraI$, es por esto que a mayor n , el material tiende a ser más 3D. La tabla contiene los valores de PM de los materiales 2D empleados en la experimentación.

Tabla 3.4 Peso molar de cationes voluminosos 2D.

	Peso molar (PM)
<i>DipraI</i>	229.1 g/mol
<i>BAI</i>	201.04 g/mol

3.12 Preparación de dispositivos 2D/3D para n=90

El óxido de estaño dopado con flúor (FTO), el recubrimiento sobre el vidrio se modificó al remover una tira de 5 mm con polvo de zinc y ácido clorhídrico (HCl). Luego se limpió con jabón (Hellmanex) y agua desionizada, seguido por un baño ultrasónico en a) etanol, b) isopropanol y c) acetona, durante 15 minutos para cada paso, y se secó con aire comprimido. Después 5 mm de cinta kapton se colocó en el lado opuesto del removimiento del FTO, para cubrir el FTO utilizado como conductor de óxido transparente. Luego, justo antes de la deposición del ETM, los sustratos se pusieron en un ambiente de ozono-UV durante 20 min. Una capa compacta de SnO_2 se usó como capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés), se depositó por recubrimiento por centrifugación, vertiendo $100 \mu l$ de solución (preparada con un 2.5% en peso de SnO_2 en *MiliQ-H₂O*) por sustrato a 3000 rpm y 3000 de aceleración durante 40 segundos y se calcino a $150^\circ C$ durante 30 minutos. Después del calcinado, se retiró la cinta kapton. Las capas absorbentes de luz se depositaron mediante recubrimiento por centrifugación, al verter $70 \mu l$ de solución de perovskita en 2 rampas, 2000 rpm durante 10 s y 6000 rpm durante 30 s con una aceleración de 3000. Las soluciones del precursor de perovskita 2D/3D se prepararon, disolviendo 0.2087g de MAI en 1 ml de DMSO, luego esa solución se vertió en un vial con los cationes 2D (0.0067 g de *DipraI* o 0.0059 g de *BAI*). Después, la mezcla se vertió en 0.612 g de PbI_2 y se calentó a $70^\circ C$ durante aproximadamente 2 horas hasta que el PbI_2 se disolvió por completo y se dejó enfriar antes de la deposición de la película. Se utilizó el método de un paso con técnica de antisolvente, vertiendo $450 \mu l$ de *EtHOAc*, 25 s después del inicio del centrifugado. Una vez que los sustratos se enfriaron a temperatura ambiente, la capa transportadora de huecos (HTL, por sus siglas en inglés), se depositó mediante recubrimiento por centrifugación a 4000 rpm con 800 de aceleración, durante 30 s. El HTM se preparó disolviendo 72.3 mg de (2, 2', 7, 7' - tatrakis(N, N - di - p - metoxifenilamina) - 9, 9 - espirobifluoreno) (Spiro-Ometad), $28.8 \mu l$ de 4-tert-butilpiridina, y $17.5 \mu l$ de solución de Li^+ (520 mg de bis-

(trifluorometilsulfonil), sal de litio en 1 *ml* de acetonitrilo) en un *ml* de clorobenceno. Finalmente, se evaporaron 100 nm de oro en una cámara de vacío para formar los contactos del electrodo. La fabricación del dispositivo se realizó dentro de la caja de guantes, a excepción del ETL.

3.13 Caracterización de la película / dispositivo

El patrón de difracción de rayos X (XRD) de las películas preparadas, se midió utilizando un difractómetro de rayos X (D8 Advance, Bruker-AXS) (*Cu K α* , longitud de onda $\lambda = 1.54\text{\AA}$) dentro del rango de 5-60°, con paso de 0.04° y tiempo de conteo de 3 segundos por paso. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido de pistola de emisión de campo Jeol, (JEM-3100F) con un rango de energía de 15 *kV*. Los espectros de absorbancia se evaluaron con un espectrofotómetro UV-VIS (Varian 20 Cary 300 BIO). Los análisis TGA se realizaron con el analizador termogravimétrico, en atmósfera de nitrógeno (*N*₂), con un rango de temperatura de 40 a 600 °C y un aumento de temperatura de 2.5 °C/*min*. Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron con un fluorímetro Horiba (modelo 3-11), con un pico de excitación de 450 *nm*, una apertura de 10 *nm* en un rango de 475 *nm* a 850 *nm*. Los dispositivos fotovoltaicos se caracterizaron utilizando un simulador solar de la marca Newport (91192A-1000). La intensidad de la luz se ajustó a 100 *mW/cm*² utilizando un piranómetro y una celda solar de silicio (Si) calibrada.

3.14 Fabricación de películas para el análisis termogravimétrico (TGA)

Las películas se prepararon sobre vidrio previamente lavado con Agua y jabón, etanol, isopropanol y acetona. Luego fue tratado en una antecámara de ozono ultra-violeta (UVO) por 20 min. Después, las capas de perovskita (DipraI, BAI y 3D) se depositaron mediante el proceso de recubrimiento por centrifugación al añadir cada una de las soluciones precursoras (70 μ l por cada sustrato) en 2 rampas, 2000 rpm: 10 s y 6000 rpm durante 30 s. Luego

se calcinaron a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 min en una placa caliente. Las soluciones precursoras de perovskita se prepararon mediante la adición de la cantidad necesaria de los respectivos reactivos, para obtener una solución 1.32 M con respecto a PbI_2 en 1 ml de DMSO. Una vez obtenidas las películas, se rasparon del vidrio y el polvo se puso en un vial dentro de una caja seca, para el análisis TGA.

3.15 Estudio del comportamiento térmico en película de perovskita

Para este estudio se fabricaron 4 incubadoras, que mantienen temperaturas de 40, 50, 60 y $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como controlador de temperatura se utilizó el módulo XH-W1209 (ver figura 3.4), que permite medir y controlar la temperatura al activar un equipo eléctrico por medio de un relevador. Como fuente de calor se utilizó un foco incandescente de 100 W, colocado dentro de un recipiente de plástico, que funciona como la estructura de la incubadora. El experimento consistió en depositar la película de perovskita en un sustrato de vidrio, sin ninguna otra película. Una vez depositada la película, los sustratos fueron metidos en las incubadoras para ser calentados por 4 horas a temperaturas constantes ($40, 50, 60, 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) para observar su estabilidad térmica.



Figura 3.4 Módulo de control de temperatura, con termopar tipo K y relevador de activación de foco incandescente, como fuente de calor

Para conocer las propiedades de las películas, se le realizaron análisis de XRD, absorción y microestructural. Con XRD, se realizó un análisis al pico preferente de la perovskita, del plano cristalográfico [1 1 0], con la ecuación de Scherrer (Ec. 3.22), para conocer el tamaño de cristal de la perovskita [57], [58]. XRD fue realizado con un *Bruker 2D phaser* con radiación $\text{Cu } k\alpha$ de $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

$$C_s = \frac{k\lambda}{FWHM * 2\theta} \quad (3.22)$$

Donde:

C_s = tamaño del cristal

λ = longitud de onda de excitación

k = constante

FWHM = anchura media máxima del pico (por sus siglas en inglés)

2θ = ángulo en que se encuentra el pico difractado

Para medir la absorción del material, se utilizó un espectroscopio Uv-Vis, de Agilent Technologies (Cary 5000). La caracterización con microscopía electrónica de barrido (SEM) fue realizada utilizando un microscopio JEOL (JSM-7800F). Para el análisis microestructural, se utilizaron las imágenes SEM y con la ayuda del software *ImageJ*, se midieron los tamaños de grano de cada muestra. Posteriormente esos datos fueron manipulados utilizando la función de distribución de Weibull, para conocer la estadística de tamaño de grano preferente.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo serán discutidos los resultados obtenidos a partir de la experimentación del capítulo anterior. Serán descritos los parámetros eléctricos, que corresponden a las curvas I-V. Parámetros ópticos como la absorbancia y fotoluminiscencia. Parámetros de propiedades físicas y químicas realizados con XRD y TGA. Propiedades morfológicas utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM) y finalmente un estudio de estabilidad.

4.1 Perovskitas 2D/3D

En esta sección serán presentados los resultados obtenidos de las perovskitas 3D y 2D/3D. Por conveniencia los dispositivos con perovskita $DiprAI_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ se indicaran como $DiprAI$ y con perovskita $BAI_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$, como BAI . Para los dispositivos con perovskita 3D simplemente serán indicados como $MAPbI_3$. Para todos estos resultados se utilizo como ETL, una capa compacta de SnO_2 y como HTL, $Spiro - Ometad$. De manera que los dispositivos tienen la estructura de $FTO/SnO_2/perovskita/Spiro - Ometad/Au$.

4.1.1 Parámetros eléctricos

4.1.1.1 Resultados al variar la cantidad de antisolvente

El primer paso para obtener un buen dispositivo fotovoltaico fue el definir la cantidad de antisolvente en nuestra película de material activo, debido a que es un factor muy importante en la cristalización del material. Se fue depositando desde $250 \mu l$ hasta $1 ml$, con incrementos de $100 \mu l$. Para la cantidad de $250 \mu l$ y $350 \mu l$, la película tenía una apariencia opaca, indicando

de que el material no cristalizó de manera correcta. Al llegar a los $450 \mu\text{l}$, la película tenía una apariencia brillante de color marrón, lo cual significa que la perovskita cristalizó bien. Por convención sólo se presentaran resultados de cantidad de antisolvente de $450 \mu\text{l}$ y 1 ml , ya que los resultados intermedios son muy similares a estas cantidades conforme se acercan a cada una de ellas. La tabla 4.1 muestra la estadística del promedio y desviación estándar (DE) de 8 dispositivos con $450 \mu\text{l}$ de antisolvente y 8 con 1 ml . Para este experimento se utilizó un $n=50$, con DipraI como catión voluminoso. La figura 4.1 muestra las curvas J-V, correspondientes a este experimento.

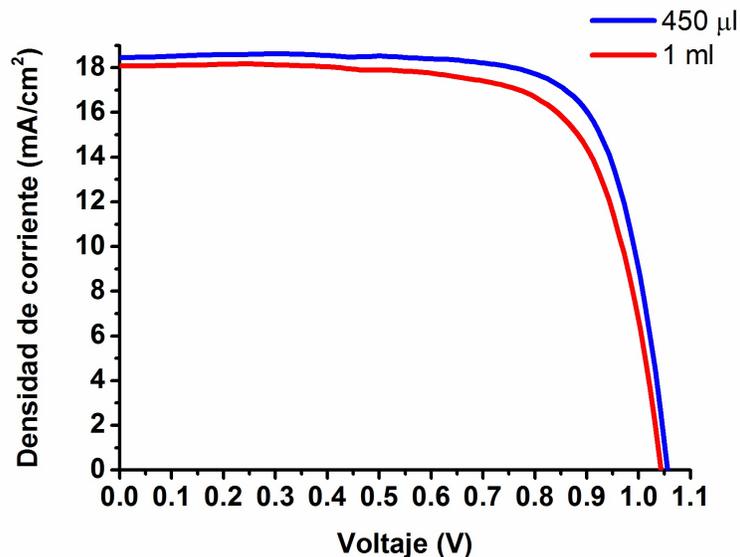


Figura 4.1 Curva J-V al variar la cantidad de antisolvente de $450 \mu\text{l}$ a 1 ml .

Como se puede apreciar en la tabla 4.1, conforme se aumenta el antisolvente la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y el factor de forma (FF) disminuyen considerablemente en un 15 % y 4 %, respectivamente. Por ende la eficiencia para $450 \mu\text{l}$ de antisolvente es un 19% mayor respecto a 1 ml . Al igual que la desviación estándar, es mayor en el caso de 1 ml de antisolvente, lo que significa una menor reproducibilidad de dispositivos. En base a estos resultados se optó por $450 \mu\text{l}$ de antisolvente para los siguientes experimentos.

Tabla 4.1 Rendimiento fotovoltaico de celdas solares de perovskita 2D/3D al variar la cantidad de antisolvente.

	Promedio	DE media	Promedio	DE media
	450 μl		1 ml	
Jsc (mA/cm^2)	17.71	0.16	15.02	0.67
Voc (V)	1.016	0.007	1.004	0.007
FF (%)	71.10	1.71	68.55	2.40
Eficiencia (%)	12.8	0.36	10.38	0.65

4.1.1.2 Resultados para n=50, n=70 y n=90

Una vez que se obtuvo el tiempo de depósito y cantidad de antisolvente, siguió definir que número de "n" se utilizaría, por lo que se optó por utilizar un n=50, 70 y 90. Estos valores se utilizaron debido a que son cercanos a una perovskita 3D, esto quiere decir que nuestros dispositivos tendrán la propiedad de buena eficiencia, pero con mayor estabilidad respecto a una perovskita 3D, debido a la inclusión del catión voluminoso. En este caso se utilizó nuestro material DipraI, la tabla 4.2 muestra los mejores dispositivos después de una serie de celdas fabricadas. En donde se puede apreciar, que no existe una tendencia clave en los parámetros de Jsc y Voc en función del número de "n", donde sí se logra apreciar es en el FF que es directamente proporcional al aumento de "n". La figura 4.2 contiene las gráficas correspondientes a la tabla 4.2. En donde se aprecian mejor los resultados obtenidos, claramente se aprecia la diferencia en cuestión de la Jsc al variar "n" y la similitud de Voc. En cuestión de FF, para n=50, a pesar de contar con una buena Jsc y buen Voc, la forma de la curva no es tan buena como la de n=70 y n=90. Esto quiere decir que los portadores de carga no llegan a ser parte de la conducción y por ende influye directamente en la eficiencia del dispositivo.

Para complementar el estudio realizado al variar el número de "n", se realizó una estadística del promedio y desviación estándar de los parámetros obtenidos de 48 dispositivos, 16 de cada uno. Estos resultados se encuentran plasmados en la tabla 4.3.

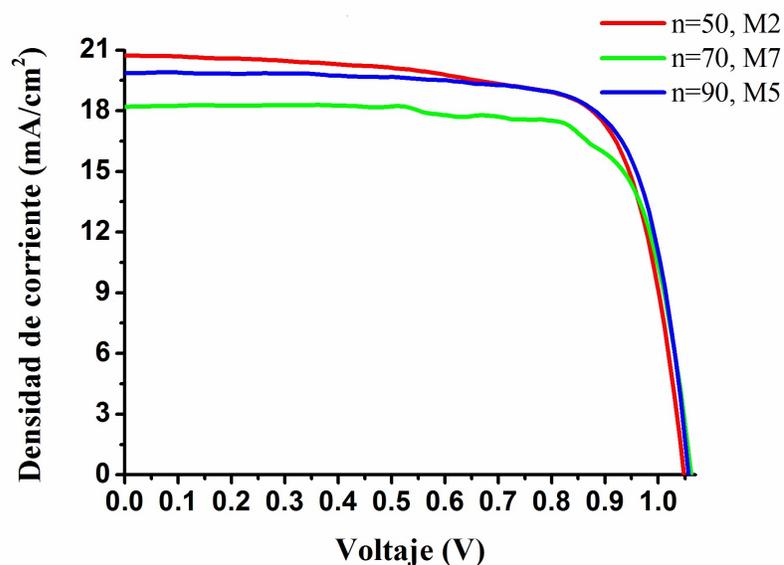


Figura 4.2 Curvas J-V, correspondientes a los dispositivos en la tabla 4.2

Tabla 4.2 Rendimiento fotovoltaico de celdas solares de perovskita 2D/3D con catión DiprAl, para n=50, 70 y 90.

Dispositivo	n	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	Eficiencia (%)
M2	50	20.72	1.048	72.63	15.78
M7	70	18.19	1.061	74.44	14.37
M5	90	19.87	1.056	75.48	15.85

Tabla 4.3 Estadística de rendimiento fotovoltaico de celdas solares de perovskita 2D/3D al cambiar el número de "n".

Dispositivo	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	Eficiencia (%)
n=50	18.90 ± 0.22	1.024 ± 0.002	67.72 ± 0.87	13.13 ± 0.27
n=70	17.39 ± 0.16	1.041 ± 0.003	68.97 ± 1.046	12.48 ± 0.27
n=90	18.18 ± 0.19	1.060 ± 0.002	71.35 ± 1.01	13.74 ± 0.21

Con una estadística más completa, como en la tabla anterior, se puede apreciar que para $n=90$ se tiene mayor eficiencia debido a un alto FF, ya que el Voc es ligeramente mayor a $n=50$ y $n=70$. En cambio, J_{sc} es un poco menor que a $n=50$, pero mayor a $n=70$. La variación de J_{sc} se debe principalmente a la absorción del material [59], al variar las propiedades con el simple hecho de cambiar "n". La absorción para cada "n", se encuentra en la figura 4.3 donde se logra apreciar mejor el porque la variación de J_{sc} al variar la absorción del material. Se tendría que ver alguna tendencia en la absorción al aumentar el número de "n" y por ende en J_{sc} , pero en todos los experimentos realizados con los mismos parámetros, para $n=70$, resultaban bajas eficiencias, por la baja J_{sc} . Este fenómeno no se estudió a fondo por lo que requiere mayor experimentación, para comprenderlo. El incremento significativo de FF, se debe principalmente a que al aumentar el número de "n" se aumenta la movilidad de portadores de carga [60]. Con estos resultados, se optó por trabajar con $n=90$, para un estudio completo y tratar de aumentar las propiedades ópticas, para así lograr una buena eficiencia.

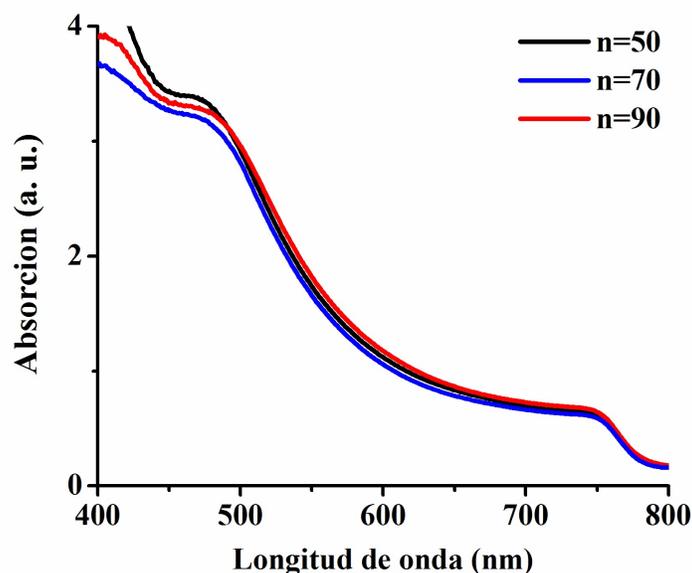


Figura 4.3 Absorción de la perovskita 2D/3D, al variar el número de integración (n) y Dipral como catión voluminoso.

4.1.1.3 Resultados al variar el catión voluminoso

Una vez definidos los parámetros de la perovskita 2D/3D y del depósito de las películas, por cuestiones de comparación en eficiencia y estabilidad, se utilizó yoduro de butil-amonio (BAI) como catión voluminoso. Este material es el más utilizado dentro de de la literatura en perovskita 2D/3D, por lo cual, se comparo con éste al igual que con la perovskita 3D ($MAPbI_3$). El la tabla 4.4 se observa el rendimiento fotovoltaico de los dispositivos con mayor eficiencia. El dispositivo $MAPbI_3$, corresponde a una perovskita 3D, *Dipra*90 a una perovskita 2D/3D con DipraI (n=90) como catión voluminoso y *BAI*90 para perovskita 2D/3D con BAI (n=90) como catión voluminoso.

Al comparar los resultados se logra apreciar que a pesar de añadir DipraI, la perovskita no altera mucho sus propiedades en comparación de la 3D. El pequeño incremento en la eficiencia se debe a que la perovskita 3D tiene una mayor J_{sc} , esto probablemente se deba a que tiene una mayor absorción de luz, lo cual sera mostrado en la siguiente sección. En cambio, en el dispositivo con BAI, se logra apreciar que la eficiencia decae debido a que J_{sc} y FF son considerablemente menores a los otros dos. De la misma manera, se atribuye que J_{sc} sea menor debido a la absorción del material, mostrado en la siguiente sección. En cambio, el bajo FF es probablemente una indicación de alta resistencia en serie (R_s), que puede atribuirse a la cristalinidad subóptima de la perovskita sobre la capa compacta de SnO_2 y la resistencia al transporte de carga en la interfaz del SnO_2 y perovskita [39]. La figura 4.4 corresponde a los resultados de la tabla 4.4, donde se aprecian mejor los resultados obtenidos. El V_{oc} no varia mucho en las tres perovskitas, en cambio, la caída de corriente de BAI en comparación de las otras dos perovskitas es muy notoria.

Los resultados mostrados anteriormente son de una sola celda solar, por lo cual se realizó una estadística y desviación estándar de 72 dispositivos fotovoltaicos (24 para cada material) con las perovskitas descritas anteriormente. La tabla 4.5 muestra estos resultados. Como es posible observar, la tendencia es prácticamente igual, en comparación de un solo dispositivo. En general, el ligero incremento de V_{oc} observado en dispositivos 2D/3D indica una mayor calidad de película, menos defectos electrónicos y derivaciones. También es posible que los

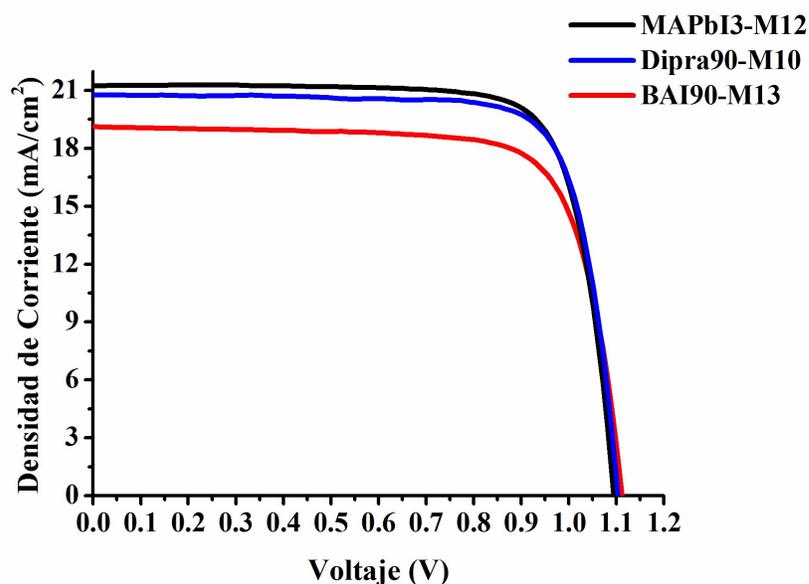


Figura 4.4 Curvas J-V, correspondientes a la tabla 4.4

Tabla 4.4 Rendimiento fotovoltaico de los mejores dispositivos para perovskita 2D/3D con $n=90$, al variar el catión voluminoso (Dipra90 y BAI90) y para perovskita 3D ($MAPbI_3$).

Dispositivo	n	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF (%)	Eficiencia (%)
$MAPbI_3$	∞	21.24	1.094	78.14	18.16
Dipra90	90	20.76	1.103	78.1	17.90
BAI90	90	19.12	1.111	75.48	16.04

diferentes espaciadores orgánicos (DipraI y BAI) puedan afectar las propiedades electrónicas de la película delgada, lo que resulta en diferentes Voc [61]. Aunque el incremento de Voc, no sea muy notorio, debido a que "n" es muy grande y por ende es muy poco el material 2D empleado, tiene su efecto en la eficiencia. De la misma manera el parámetro que más afecta la eficiencia de los dispositivos es Jsc. Para los dispositivos con BAI, es considerable la diferencia de FF con respecto a los otros dos, lo que es considerable en la eficiencia de los dispositivos.

Tabla 4.5 Estadística de rendimiento fotovoltaico de celdas solares de perovskita 3D y 2D/3D al cambiar el catión voluminoso.

Dispositivo	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF (%)	Eficiencia (%)
<i>MAPbI₃</i>	20.90 ± 0.05	1.073 ± 0.001	73.46 ± 0.62	16.50 ± 0.16
<i>Dipra90</i>	19.69 ± 0.05	1.082 ± 0.001	73.52 ± 0.62	15.70 ± 0.16
<i>BAI90</i>	19.18 ± 0.20	1.078 ± 0.002	69.90 ± 0.75	14.45 ± 0.19

La desviación estándar se empleó para saber que tan reproducibles son los resultados. El \pm en la tabla 4.5 indica esta desviación estándar donde se logra apreciar que en los dispositivos *Dipra90* y *MAPbI₃*, los números son iguales y muy bajos en valor. Esto nos indica que los resultados son muy reproducibles aun aumentando el número de muestras. En cambio con los dispositivos *BAI90* se puede apreciar un mayor incremento en la desviación estándar, lo que significa que los dispositivos no son tan reproducibles en comparación con los otros dos materiales. En la figura 4.5 se muestra la imagen de una celda solar de perovskita completa.

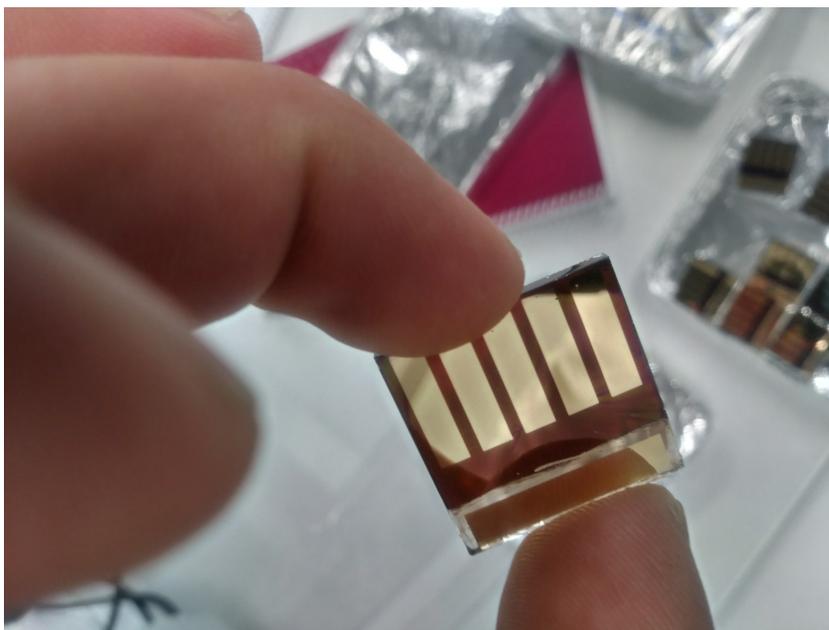


Figura 4.5 Celda solar de perovskita completa

4.1.2 Parámetros ópticos

4.1.2.1 Absorción y gráfica de Tauc

La figura 4.6 muestra la absorción (parte inferior izquierda) y la gráfica de Tauc (parte superior derecha) de la capa de perovskita, de los dispositivos mostrados en la figura 4.4. En la gráfica de absorción contra longitud de onda, se observa que el material activo tiene su mayor absorción dentro del rango de luz visible, de los 400-500 nm, que corresponde al color azul. Respecto a los materiales, la perovskita 3D ($MAPbI_3$) tiene una mayor absorción que los materiales 2D/3D, una propiedad que surge de la reducción dimensional de la red de perovskita 3D en estructuras homólogas de menor dimensionalidad [62]. Esta diferencia de absorción impacta directamente en J_{sc} del dispositivo, como se observó en las tablas 4.5 y 4.4

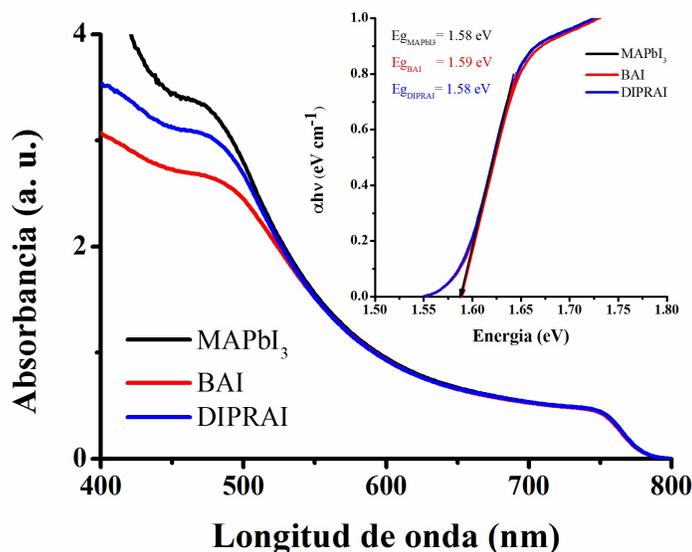


Figura 4.6 Absorción y gráfica de Tauc para las perovskitas: *Dipra90*, *BAI90* y *MAPbI₃*

La gráfica de $\alpha h\nu$ contra energía, se obtiene a partir de los parámetros de absorción contra longitud de onda, donde para calcular la energía se aplica la ecuación $E = \frac{hc}{\lambda}$, donde λ es la longitud de onda del espectro de absorción y $\alpha h\nu$ se calcula con la formula $\alpha h\nu = (2.303 * absorbancia * E)^{\frac{1}{2}}$. Al graficar estos resultados, se obtiene una curva, de la cual en la parte más

pronunciada se saca una línea recta que cruza en el eje X, en el punto de cruce es la brecha energética (E_g). De esta gráfica se aprecia que la E_g para $MAPbI_3$ y $DipraI$ son iguales ($1.58 eV$) y para BAI la diferencia es en una centésima ($1.59 eV$). Esta pequeña diferencia probablemente afecta un poco en la fotoconversión del dispositivo, aunque sea pequeña. La similitud de las brechas energéticas, se debe a que el material 2D/3D está muy cercano a la perovskita 3D, como se mencionó anteriormente, conforme aumenta el número n se acerca más a una 3D.

4.1.2.2 Fotoluminiscencia

Los resultados de la prueba de fotoluminiscencia (PL) se muestran en la figura 4.7 de la misma manera estos resultados corresponden a los dispositivos de la figura 4.4 y a las tablas 4.4 y 4.5. Lo que nos indica este estudio es la cantidad de electrones recombinados en el material, al excitar una cierta longitud de onda en él. Como se mencionó en la sección experimental, fue de $\lambda = 450 nm$, se escogió esta longitud de onda, porque tiene un armónico, que es el doble de esa longitud ($\lambda = 900 nm$). Es por ello que se percibe al lado derecho de los picos, como el inicio de otro.

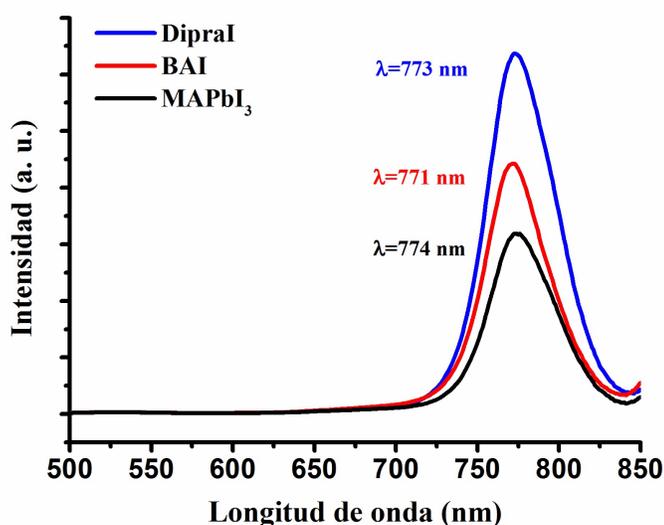


Figura 4.7 Fotoluminiscencia de perovskita 3D y 2D/3D ($n=90$)

Como se observa, *DipraI* tiene una mayor intensidad en el pico, seguido de *BAI* y por último *MAPbI₃*. La intensidad de los picos, significa que los electrones promovidos a la banda de conducción, se recombinan a la banda de valencia y al realizar esto, se emiten fotones. Esto es una acción natural de los electrones al no poder transportarse a ser parte de la conducción, los electrones que no se recombina, simplemente se convierten en calor, lo que es malo para el funcionamiento del dispositivo. Lo que se puede deducir de este estudio, es que la perovskita *DipraI*, como se mostró en los resultados eléctricos, funciona tanto como para dispositivos fotovoltaicos, como para diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés). Regularmente un material semiconductor, puede funcionar como material activo en una celda solar o en un LED. La diferencia entre la función del material radica en el diseño de bandas de energía del dispositivo, de tal forma que si se diseña el dispositivo para extraer electrones entonces es una celda solar, sin embargo, si se diseña para producir recombinaciones entonces es un LED. Por lo que *DipraI*, es un material prometedor al usarlo como material activo para ambos casos. Al contrario de *BAI*, este obtuvo mayor intensidad que *MAPbI₃* y menor que *DipraI*, pero los resultados eléctricos resultaron inferiores, lo cual tiene sentido al tener más recombinaciones que la perovskita 3D. La parte central del pico nos da la longitud de onda en la que esta emitiendo el material. Esta longitud de onda nos puede dar un aproximado al E_g del material, pero no tan preciso como el la gráfica de Tauc. Aplicando la fórmula de energía del fotón ($E = \frac{hc}{\lambda}$) se calculó el E_g para *DipraI*, *BAI* y *MAPbI₃*, dando valores de 1.6, 1.61 y 1.6 eV respectivamente.

4.1.3 Parámetros morfológicos

4.1.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con ayuda de imágenes SEM, se puede observar la morfología en las películas de perovskitas de los resultados obtenidos en las tablas 4.4 y 4.5. Con ayuda del software *ImageJ*, se logro obtener el promedio de tamaño de grano de las diferentes perovskitas, con la ecuación 4.1. Simplemente se dibuja una linea en la imagen SEM, de longitud conocida (basada en la longitud de referencia de la imagen) y se cuenta el número de granos.

$$\text{Promedio tamaño de grano} = \frac{\text{Longitud línea}}{\text{Número de granos}} \quad (4.1)$$

La figura 4.8 corresponde a la película delgada $MAPbI_3$, donde se pueden apreciar 3 diferentes magnificaciones, para tener una mejor perspectiva de la morfología del material. El promedio de tamaño de grano para este material, fue de $280 \pm 39 \text{ nm}$. Lo que se puede deducir de las imágenes es que el tamaño de grano no es uniforme, se puede ver en las tres magnificaciones, que dentro de una pequeña área de la película, existen granos pequeños, medianos y grandes. A pesar de esto, no se observan partes porosas en la película, lo que quiere decir, que el depósito esta bien hecho.

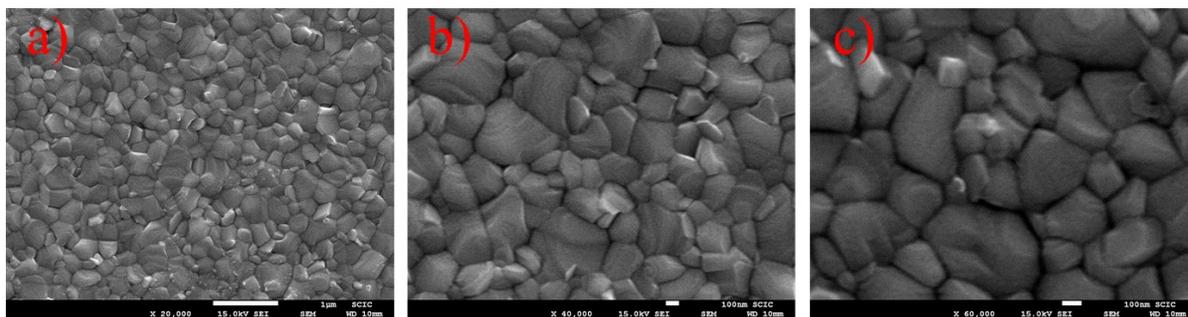


Figura 4.8 Imagen SEM de capa de perovskita $MAPbI_3$ con magnificaciones de a) 20,000x, b) 40,000x y c) 60,000x

La figura 4.9, corresponde a la morfología de la perovskita $DiprAI$, de la misma manera contiene 3 magnificaciones, para apreciar mejor la topografía de la película. El tamaño promedio de grano es de $310 \pm 37 \text{ nm}$, 9.7% más grande, en comparación con el tamaño de grano de $MAPbI_3$. Además, la distribución es más uniforme en cuestión de tamaño y forma, los granos se ven mejor formados y mejor acomodados. Esto nos da una idea de que al añadir el catión 2D ($DiprAI$) a la perovskita, su morfología mejora, a pesar de ser mínima la cantidad.

La figura 4.10, muestra la morfología de la perovskita BAI , de igual manera por motivos de comparación, se muestran las mismas 3 magnificaciones. A diferencia de las muestras mostradas anteriormente, el tamaño de grano para esta película es de $236 \pm 40 \text{ nm}$, 15.7% inferior a $MAPbI_3$ y 23.8 % a $DiprAI$. Los límites de grano son muy difícil de apreciar, debido

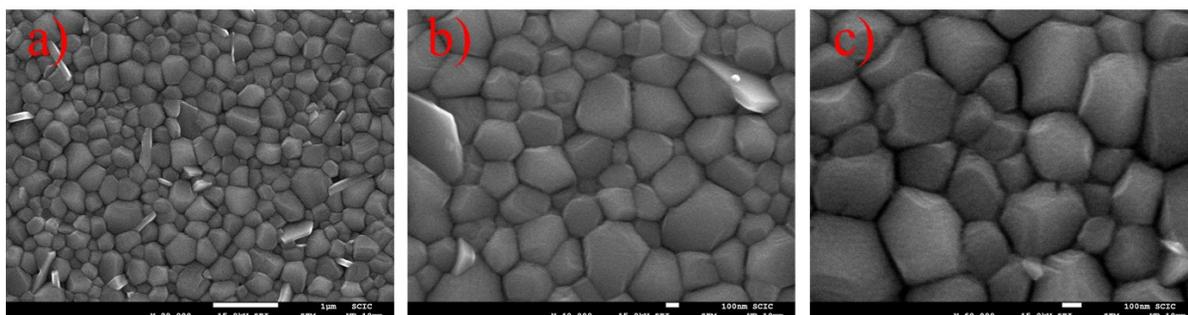


Figura 4.9 Imagen SEM de capa de perovskita *DipraI* con magnificaciones de a) 20,000x, b) 40,000x y c) 60,000x.

a una capa de cristales que se encuentra sobre la película de perovskita. En un principio se pensaba que eran cristales de PbI_2 , pero en el análisis de XRD, no se mostró el pico característico de este material, por lo que se cree que son cristales del catión 2D (*BAI*) u otra capa de perovskita 2D, con una n pequeña. Probablemente a este defecto se deba la baja J_{sc} y FF en el dispositivo.

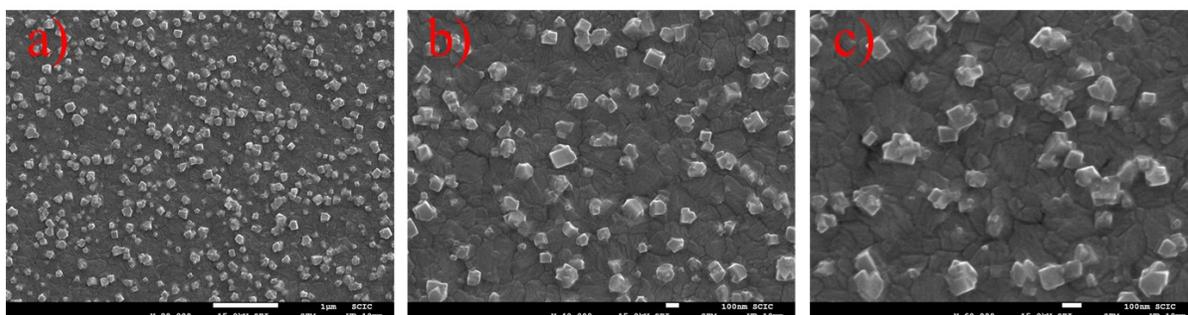


Figura 4.10 Imagen SEM de capa de perovskita *BAI* con magnificaciones de a) 20,000x, b) 40,000x y c) 60,000x.

4.1.4 Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de XRD para las perovskitas utilizadas en los resultados de las tablas [4.4](#) y [4.5](#), se muestra en la figura [4.11](#). Con este análisis se obtuvieron las orientaciones del plano cristalográfico del material empleado. De acuerdo a una base de datos, los picos difractados corresponden a la estructura cristalina tetragonal de la perovskita para los 3 casos. Los picos

son difractados en la misma orientación debido a que el número n , es muy grande y no afecta a la estructura cristalina de la perovskita, a diferencia de sus propiedades. El pico característico de la perovskita en el ángulo 14.3° , del plano cristalográfico $[1\ 1\ 0]$, muestra mayor intensidad para la perovskita 3D, debido a que la perovskita 2D/3D cristaliza de una manera diferente. Los picos intensos de difracción en 14.3° , 23.5° , 28.4° y 31.87° pueden asignarse respectivamente a las difracciones $[100]$, $[211]$, $[220]$ y $[310]$ de la fase tetragonal de la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) [57], [63]. Las películas se depositaron sobre una capa de SnO_2 , por lo que en el ángulo 37.8° , se logra apreciar un pico característico de este material, en el plano cristalográfico $[2\ 0\ 0]$.

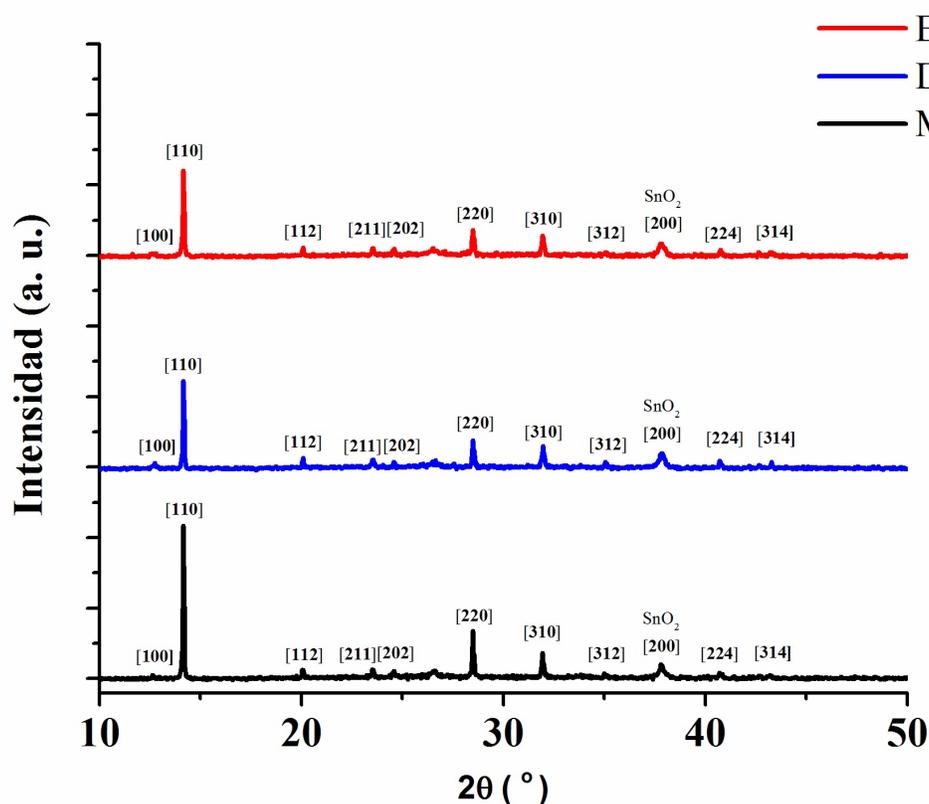


Figura 4.11 Patrón de XRD, de las películas de perovskita, $MAPbI_3$, $DipraI$ y BAI .

4.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) nos da información sobre la pérdida de masa de algún material al aplicarle temperatura. Este análisis se realizó principalmente, para conocer cuales de los materiales comenzaban a degradarse más rápidamente y a que temperatura lo hacían. La figura [4.12](#), muestra las curvas obtenidas al realizar TGA a los polvos de perovskita, utilizados en los dispositivos de las tablas [4.4](#) y [4.5](#). Las líneas gruesas, son las que se obtienen del TGA, que nos muestran la pérdida de masa conforme aumentan la temperatura, lo que se aprecia es que la perovskita con el material *BAI*, comienza a degradarse primero, seguido de *MAPbI₃* y finalmente *DiprAI*. En el gráfico, se muestran dos curvas las cuales indican que primero se pierde una parte del material y posteriormente otra. Probablemente lo que primero se pierde del material es la parte orgánica y finalmente la inorgánica. Al realizar la primera derivada (línea delgada) a las curvas del TGA, nos proporcionan la temperatura crítica (T_c) en la cual el material comienza a perder masa. Resultando que para las perovskitas *BAI*, *MAPbI₃* y *DiprAI*, su temperatura crítica es de $262.6\text{ }^\circ\text{C}$, $284.2\text{ }^\circ\text{C}$ y $287.1\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Al realizar la derivada nos da una proyección más definida, en cuestión de la degradación del material.

4.1.6 Análisis de estabilidad

Se realizó un análisis de estabilidad a 16 dispositivos de cada muestra, al dejarlos en las mismas condiciones de humedad (30%), esto con fines de confirmar la hipótesis planteada. En la tabla [4.6](#) se muestra la estadística de porcentaje de disminución de los parámetros fotoeléctricos, después de volver a medir los dispositivos al haber transcurrido 800 horas.

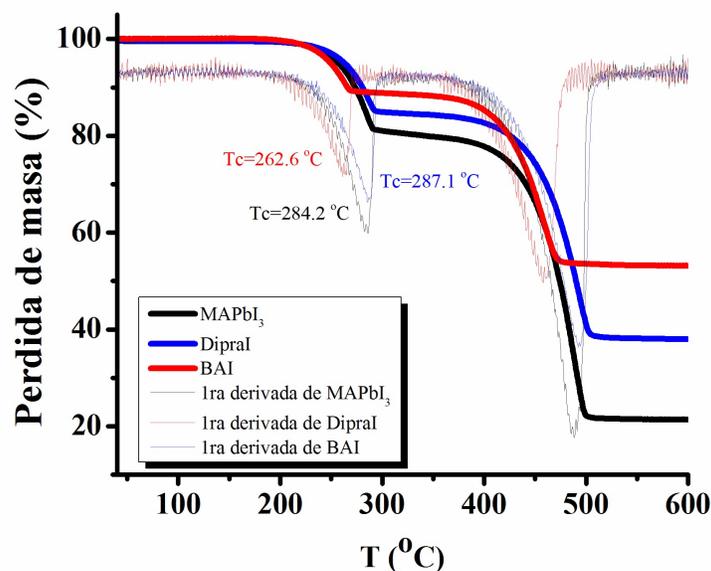


Figura 4.12 TGA de polvos de perovskitas $MAPbI_3$, $DipraI$ y BAI .

Tabla 4.6 Estadística de porcentaje de degradación de dispositivos 3D y 2D/3D al lapso de 800 hrs.

Material	Jsc	Voc	FF	Eficiencia
$MAPbI_3$	↓ 10.58 %	↓ 1.8 %	↓ 7.04 %	↓ 16.6 %
$DipraI$	↓ 7 %	↓ 0.69 %	↓ 0.18 %	↓ 8.5 %
BAI	↓ 14.6 %	↓ 3.62 %	↓ 1.86 %	↓ 13.27 %

De acuerdo con la tabla anterior, la perovskita $MAPbI_3$, se degradó más que las perovskitas 2D/3D, perdiendo un 16.6 % de su eficiencia, esto debido a la degradación del material, que causó una gran disminución en su Jsc y FF, del 10.59 % y 7.04 %, respectivamente. El siguiente material con mayor degradación fue la perovskita BAI , al perder el 13.27 % de eficiencia, por la gran pérdida de Jsc, incluso mayor que $MAPbI_3$. Aunque la pérdida en Jsc fuese mayor, no se obtuvo gran pérdida en Voc y FF, por lo que impactó directamente en el porcentaje de disminución de la eficiencia. El material que mejor estabilidad obtuvo, fue $Dipra$, al mantener el 91.5 % de eficiencia, con respecto a la primer medición, esto debido a que el Voc y FF,

se mantuvieron prácticamente igual. Lo que causo la pérdida en la eficiencia fue el 7 % de disminución en J_{sc} , lo que fue mayormente relevante para los 3 casos, lo que significa que existen pérdidas de electrones en las interfaces del material, debido a alguna degradación del material.

4.2 Estudio de estabilidad en capa de perovskita a diferentes temperaturas

Dentro de la literatura, no existe o existen muy pocos reportes sobre el impacto de la temperatura en la película de perovskita, a continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis de estabilidad en la película de perovskita a temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C por un periodo de 4 horas continuas y dejando una muestra de referencia a temperatura ambiente (~ 25 °C). La figura 4.13 muestra el patrón de XRD obtenido de las películas previamente calentadas. Como se puede observar, en el pico característico de la perovskita, en el plano cristalográfico [1 1 0], aumenta a una temperatura de 40 °C respecto a la 25 °C, esto se debe a que el material al aplicarle esta temperatura, cristalizó de una mejor manera. En cambio, a temperaturas de 50, 60 y 70 °C se ve un descenso en el pico y un aumento en el plano cristalográfico [1 0 0], que corresponde a PbI_2 , lo que significa que la perovskita se degrada a estas temperaturas. Mediante la ecuación de Scherrer, se analizó el pico característico de la perovskita, en el plano [1 1 0], para encontrar el tamaño de cristal (Cs), para así tener más información sobre el efecto de la temperatura. Por los picos intensos de difracción en 14.3°, 23.5°, 28.4° y 31.87°, que pueden asignarse respectivamente a las difracciones [110], [211], [220] y [310], la perovskita se encuentra en fase tetragonal.

En la tabla 4.7, se muestran los resultados del tamaño del cristal, para el plano cristalográfico [1 1 0], difractado en el ángulo $2\theta = 14.3^\circ$, con una longitud de onda $\lambda = 0.154$ nm. Como se observa, el tamaño del cristal es inversamente proporcional a la anchura media máxima del pico (FWHM). De tal manera que se aprecia un crecimiento muy grande en el tamaño del cristal a 40 °C con respecto a la referencia, 25 °C. Conforme aumenta la temperatura de 50 a 70 °C, se nota un decaimiento muy grande en el tamaño del cristal, que prácticamente a

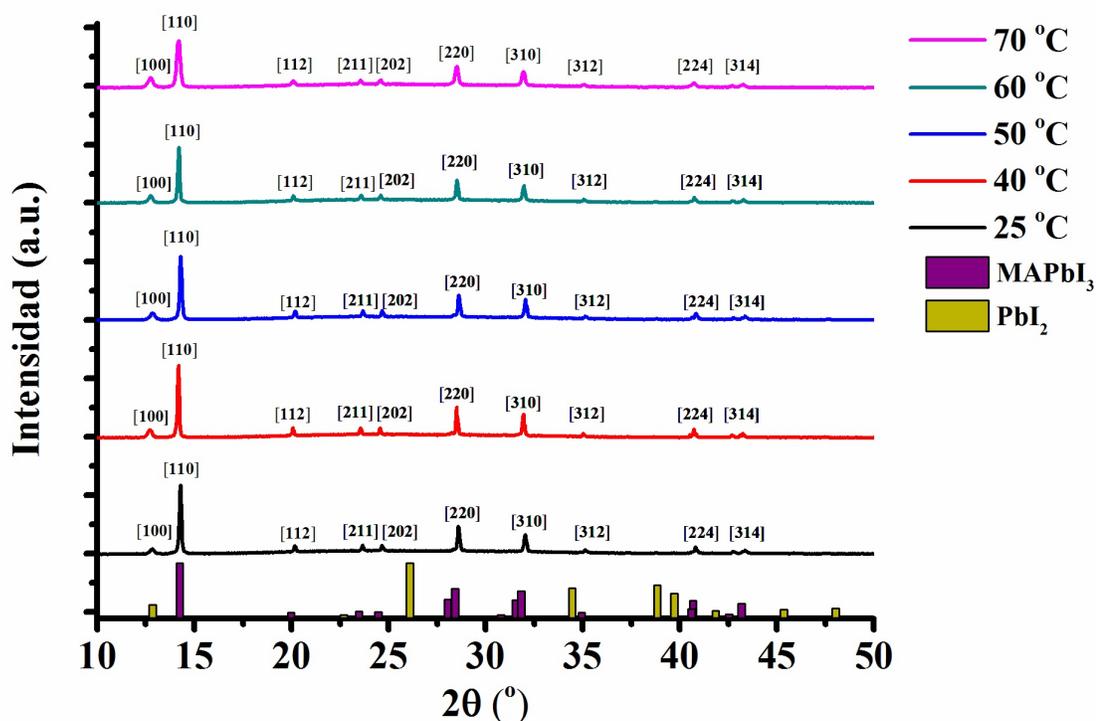


Figura 4.13 Espectro de XRD, en películas de perovskita tratadas a diferentes temperaturas.

70 °C el tamaño se redujo a un poco más del 50 %.

La figura 4.14 muestra el espectro de absorción de las películas de perovskita tratadas a diferentes temperaturas, correspondientes a la figura 4.13. De la misma manera que la temperatura afecta al tamaño de cristal, afecta a la absorción del material, esto se debe a la degradación que ha sufrido la película de perovskita. Al degradarse este material, lo primero que desaparece es la parte orgánica y manteniéndose la parte inorgánica, esto se puede corroborar con el espectro de XRD, donde se observa el aumento del PbI_2 al aumentar la temperatura. Al perderse la parte orgánica, el material pierde la estructura de perovskita y simplemente se queda el PbI_2 , por lo que el material deja de ser un semiconductor.

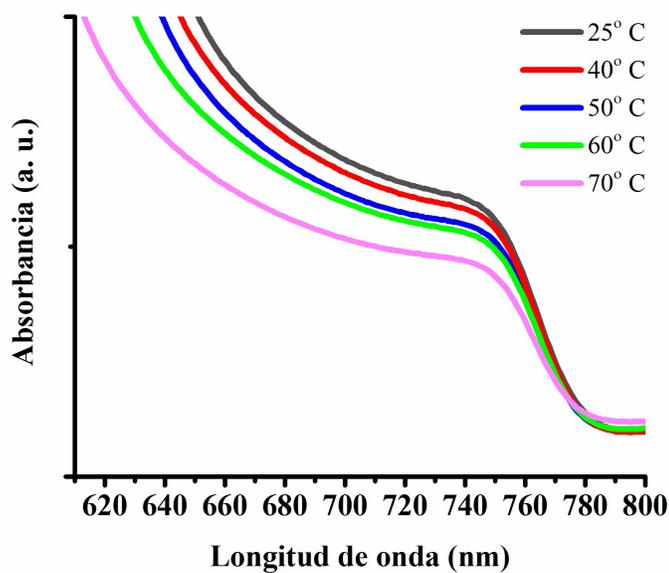


Figura 4.14 Absorción de películas de perovskita, al aplicar diferentes temperaturas.

Tabla 4.7 Análisis de tamaño de cristal de la perovskita en el plano cristalográfico [1 1 0], al aplicarle diferentes temperaturas.

Muestra	FWHM	2θ	k	λ	Cs (nm)
25 °C	0.1321	14.3	1	0.154	67.31
40 °C	0.1070	14.2	1	0.154	83.06
50 °C	0.1171	14.2	1	0.154	75.87
60 °C	0.1291	14.3	1	0.154	68.87
70 °C	0.2203	14.2	1	0.154	40.34

La figura [4.15](#) muestra la imagen SEM (izquierda) de la película de perovskita que no fue sometida a ningún tratamiento de temperatura, en esta imagen se puede observar una película uniforme, libre de agujeros, en cambio la distribución de tamaño de grano es muy variada. Por ello se realizó un estudio de distribución preferente de grano, utilizando la función estadística

de Weibull, en donde se obtuvo como resultado un preferencia de crecimiento de grano de 225-250 nm (derecha).

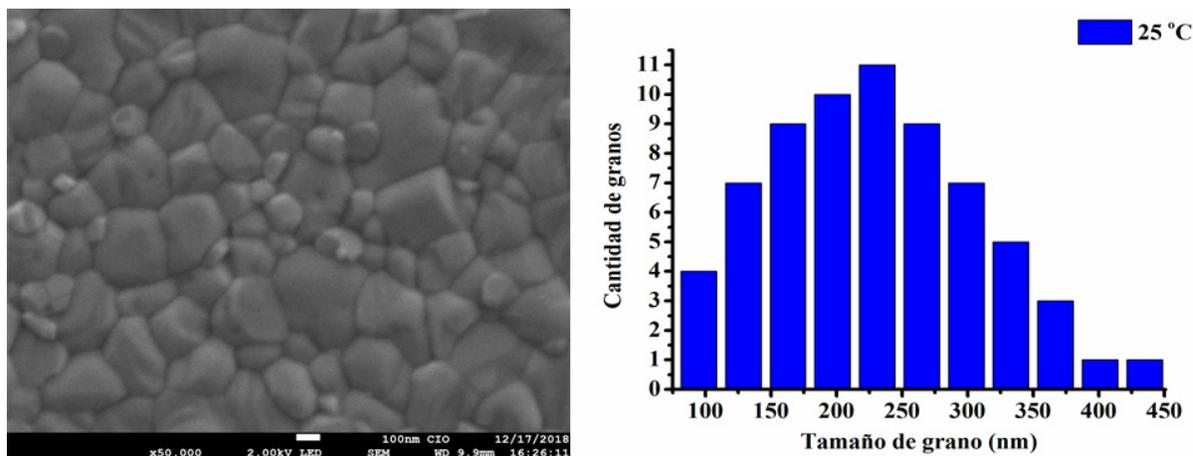


Figura 4.15 Imagen SEM de película de perovskita, sin tratamiento térmico (izquierda). Histograma en función de distribución de Weibull, del tamaño de grano de la perovskita, obtenidos de la imagen SEM (derecha).

La figura 4.16 muestra la imagen SEM (izquierda) de la película de perovskita que fue sometida a una temperatura de 40 °C, de la misma manera que la imagen anterior, la película se encuentra libre a agujeros, en cambio la distribución de tamaño de grano no es tan variada. Lo que se puede observar, es que el tamaño de grano aumento con este tratamiento y se puede ver con menos imperfecciones. Este aumento de grano corrobora con los resultados obtenidos con el análisis de XRD. De igual forma, se realizo un análisis utilizando la función estadística de Weibull, en donde se obtuvo como resultado un preferencia de crecimiento de grano de 300-340 nm (derecha).

La figura 4.17 muestra la imagen SEM (izquierda) de la película de perovskita que fue sometida a una temperatura de 50 °C, en comparación con las imágenes anteriores, la morfología de esta película es un poco menos uniforme, con tamaño de grano más pequeño, esto probablemente se deba a que el material comienza a degradarse a esta temperatura. De igual forma, se realizó un análisis utilizando la función estadística de Weibull, en donde se obtuvo como resultado un preferencia de crecimiento de grano de 160-200 nm (derecha).

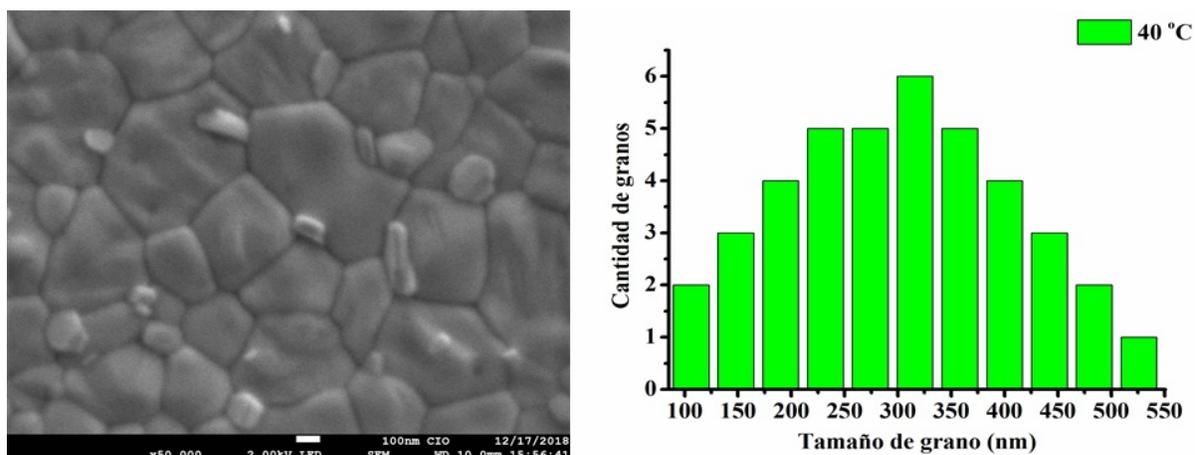


Figura 4.16 Imagen SEM de película de perovskita, con tratamiento térmico a 40 °C (izquierda). Histograma en función de distribución de Weibull, del tamaño de grano de la perovskita, obtenidos de la imagen SEM (derecha).

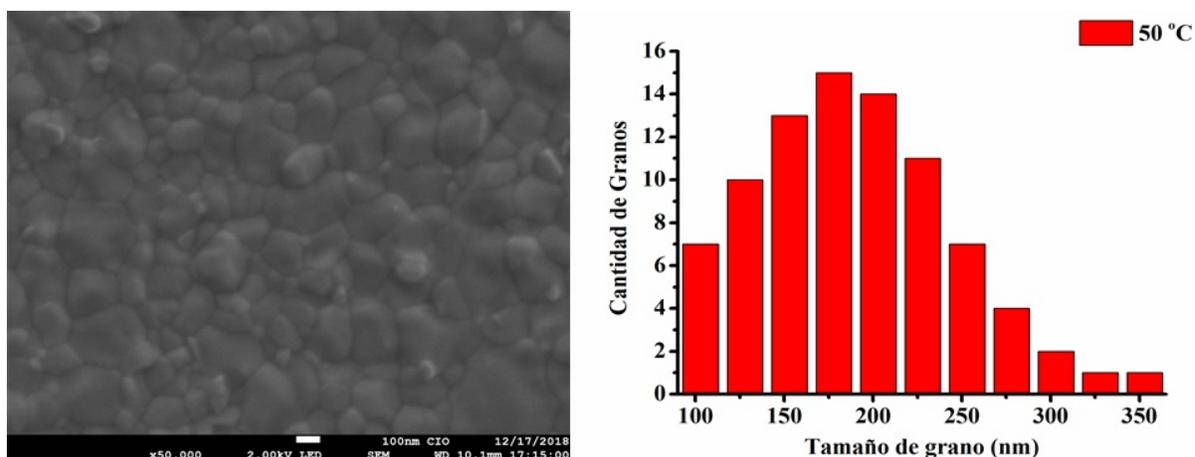


Figura 4.17 Imagen SEM de película de perovskita, con tratamiento térmico a 50 °C (izquierda). Histograma en función de distribución de Weibull, del tamaño de grano de la perovskita, obtenidos de la imagen SEM (derecha).

La figura [4.18](#) muestra la imagen SEM (izquierda) de la película de perovskita que fue sometida a una temperatura de 60 °C, en comparación con las imagen anterior de 50 °C no se observa prácticamente ningún cambio en la morfología, por lo que entre estas dos temperaturas la perovskita se degrada de igual forma. Sistemáticamente, se realizo un análisis utilizando la función estadística de Weibull, en donde se obtuvo como resultado un preferencia de crecimiento de grano de 160-200 nm (derecha).

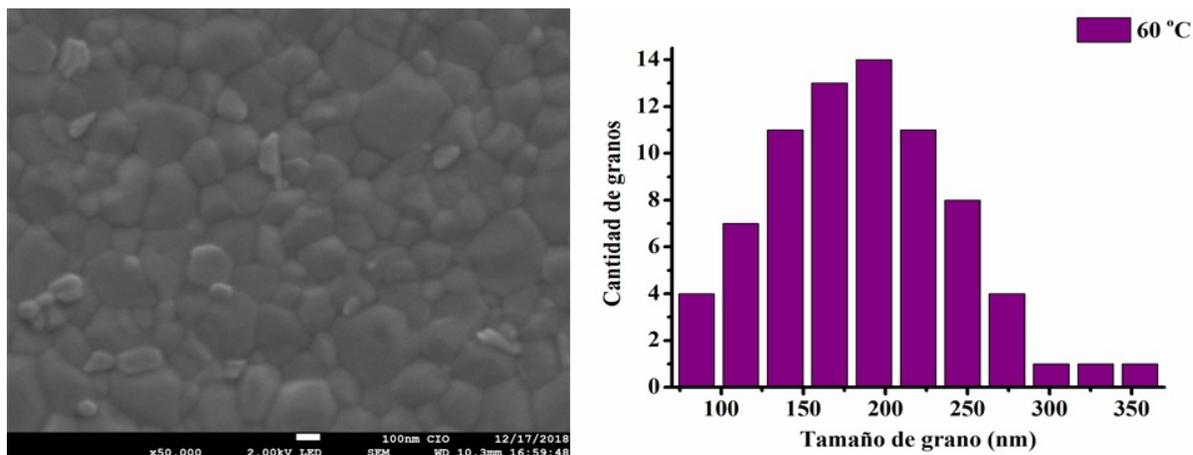


Figura 4.18 Imagen SEM de película de perovskita, con tratamiento térmico a 60 °C (izquierda). Histograma en función de distribución de Weibull, del tamaño de grano de la perovskita, obtenidos de la imagen SEM (derecha).

La figura [4.19](#) muestra la imagen SEM (izquierda) de la película de perovskita que fue sometida a una temperatura de 70 °C, lo que se aprecia en esta imagen es una película totalmente destruida, donde se logran apreciar apenas unos pocos cristales de la perovskita y todo lo demás se asume que es PbI_2 . Con esto nos damos cuenta de que la película de perovskita se comienza a degradar entre los 60 y 70 °C. Asimismo, como en los casos anteriores, se realizó un análisis utilizando la función estadística de Weibull, en donde se obtuvo como resultado un preferencia de crecimiento de grano de 60-70 nm (derecha).

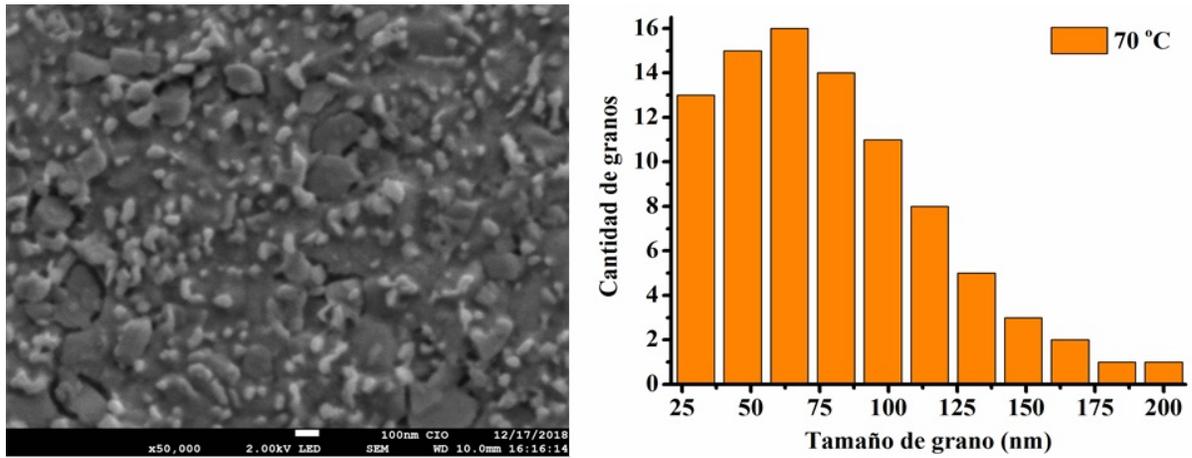


Figura 4.19 Imagen SEM de película de perovskita, con tratamiento térmico a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (izquierda). Histograma en función de distribución de Weibull, del tamaño de grano de la perovskita, obtenidos de la imagen SEM (derecha).

Capítulo 5

Conclusiones

Este trabajo es el primer reporte de la inclusión del material, $DiprAI(C_6H_{16}NI)$, como catión voluminoso en una celda solar de perovskita 2D/3D, dando buenos resultados en eficiencia y estabilidad. En los primeros pasos de la experimentación se cambió el número de n , en 50, 70 y 90. Se concluyó que al aumentar n , se aumentan las propiedades fotovoltaicas del dispositivo, esto debido a que se va acercando a un dispositivo 3D. De estos resultados, se optó por continuar la experimentación con $n=90$, por mostrar mejor eficiencia.

Se fabricaron dispositivos 2D/3D, con $BAI(C_4H_{12}NI)$ como catión voluminoso, que es uno de los materiales más estudiados hasta ahora. Esto con el objetivo de comparar los resultados de nuestro material, con uno en la literatura. De la misma manera, se fabricaron dispositivos 3D, para comparación de la estabilidad, que es el objetivo principal de este trabajo. Los dispositivos con $DiprAI$ mostraron mejores propiedades fotoeléctricas que los dispositivos con BAI y fueron muy cercanos a la perovskita de referencia 3D. El mayor impacto en eficiencia de los dispositivos, fue la J_{sc} , que se vio afectada directamente en la absorción de los materiales. La inclusión de los cationes voluminosos a la perovskita, cambia las propiedades ópticas del material, dependiendo de la cantidad, en este caso no fue demasiado, debido que eran materiales cuasi 3D. En la morfología de las películas de los diferentes materiales, se observó una gran mejora en el tamaño y distribución de grano, al incluir $DiprAI$ a la perovskita. Estas mejoras no se observaron al agregar BAI .

En el análisis de fotoluminiscencia, el pico de intensidad de perovskita con $DiprAI$, fue más intenso en comparación con BAI y mucho más intenso que la perovskita 3D. Con esto nos damos cuenta que este material, no sólo promete ser bueno en celdas solares de perovskita

2D/3D, sino también en dispositivos de emisión de luz. Finalmente, en el análisis termogravimétrico y de estabilidad, se puede decir que la perovskita 2D/3D con nuestro material *DipraI*, es un $\sim 40\%$ más estable que la perovskita 3D, lo cual cumple con el objetivo principal de esta tesis. En resumen la perovskita 2D/3D con *DipraI*, muestra mejores propiedades ópticas y eléctricas que el material más estudiado en la literatura: *BAI*. Además, es un material más estable y con mejores propiedades morfológicas que la perovskita 3D.

El estudio del efecto de temperatura sobre la película de perovskita, nos muestra, al analizar las imágenes SEM y XRD, que a partir de los $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, la película comienza a degradarse. Lo sorprendente de este estudio fue que a los $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, la película en vez de degradarse, aumento el tamaño de grano, respecto a la muestra sin tratamiento térmico y en XRD la intensidad en el pico característico en el plano $[1\ 1\ 0]$, también aumentó, lo que significa una mayor cristalización del material. De igual manera se puede concluir que la temperatura para la mayor degradación de la película de perovskita, se encuentra entre los 60 y $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. A diferencia del TGA en donde se muestra que los polvos de la perovskita se comienzan a degradar a temperaturas mayores a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por lo tanto, se llega a concluir que el material en película resiste menos a la temperatura que la perovskita en polvo.

Como trabajo a futuro se puede experimentar con n más pequeñas para tratar de mejorar la estabilidad en la celda solar de perovskita pero manteniendo una buena eficiencia. Al igual se pueden implementar otros materiales, con características similares a las de *DipraI* y *BAI*, como cationes voluminosos y ver el impacto en la estabilidad de la celda. Así mismo se puede analizar el cambiar los materiales en las capas transportadoras de electrones y de huecos por materiales inorgánicos, para obtener una celda más estable.

Referencias

- [1] E. periodico de la energía, 2017. dirección: <http://elperiodicodelaenergia.com/nuevo-record-fotovoltaico-la-capacidad--instalada-mundial-supera-los-75-gw-en-2016/>.
- [2] S. de energia, “El sector electrico 2017 - 2031,” 2017. dirección: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/325640/Prospectiva_del_Sector_Electrico_2017-2031.pdf
- [3] M. SENER, “Sistema de Información Energética,” *SENER: Getxo, España*, 2018.
- [4] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo y S. I. Seok, “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange,” *Science*, vol. 348, n° 6240, págs. 1234-1237, 2015.
- [5] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu y col., “Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%,” *Nature Energy*, vol. 2, n° 5, pág. 17 032, 2017.
- [6] NREL, 2019. dirección: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
- [7] S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T. C. Sum e Y. M. Lam, “The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells,” *Energy & Environmental Science*, vol. 7, n° 1, págs. 399-407, 2014.

- [8] S. Sidhik, D. Esparza, T. López-Luke y E. De la Rosa, “Study of ethoxyethane deposition time and Co (III) complex doping on the performance of mesoscopic perovskite based solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 163, págs. 224-230, 2017.
- [9] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. M. Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen y col., “Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers,” *Nature nanotechnology*, vol. 11, n° 1, pág. 75, 2016.
- [10] W. Li, J. Li, L. Wang, G. Niu, R. Gao e Y. Qiu, “Post modification of perovskite sensitized solar cells by aluminum oxide for enhanced performance,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 38, págs. 11 735-11 740, 2013.
- [11] B. Ma, R. Gao, L. Wang, F. Luo, C. Zhan, J. Li e Y. Qiu, “Alternating assembly structure of the same dye and modification material in quasi-solid state dye-sensitized solar cell,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 202, n° 1, págs. 33-38, 2009.
- [12] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin y M. Grätzel, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,” *Nature*, vol. 499, n° 7458, pág. 316, 2013.
- [13] M. Liu, M. B. Johnston y H. J. Snaith, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,” *Nature*, vol. 501, n° 7467, pág. 395, 2013.
- [14] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal y S. I. Seok, “Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells,” *Nano letters*, vol. 13, n° 4, págs. 1764-1769, 2013.
- [15] G. Niu, W. Li, F. Meng, L. Wang, H. Dong e Y. Qiu, “Study on the stability of CH₃NH₃PbI₃ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, n° 3, págs. 705-710, 2014.

- [16] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. Van Schilfgaarde y A. Walsh, "Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells," *Nano letters*, vol. 14, n° 5, págs. 2584-2590, 2014.
- [17] J. Nelson, *The physics of solar cells*. World Scientific Publishing Company, Londres, Reino Unido, 2003.
- [18] N. S. Lewis, "Toward cost-effective solar energy use," *science*, vol. 315, n° 5813, págs. 798-801, 2007.
- [19] J. Palm, V. Probst y F. H. Karg, "Second generation CIS solar modules," *Solar Energy*, vol. 77, n° 6, págs. 757-765, 2004.
- [20] M. A. Green, "Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, n° 1-2, págs. 65-70, 2002.
- [21] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, S. Mukherjee, H. Ade y J. Hou, "Energy-Level Modulation of Small-Molecule Electron Acceptors to Achieve over 12% Efficiency in Polymer Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 28, n° 42, págs. 9423-9429, 2016.
- [22] W. Wang, W. Feng, J. Du, W. Xue, L. Zhang, L. Zhao, Y. Li y X. Zhong, "Cosensitized Quantum Dot Solar Cells with Conversion Efficiency over 12%," *Advanced Materials*, vol. 30, n° 11, págs. 1705-1746, 2018.
- [23] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J. R. Durrant y S. A. Haque, "Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells," *Energy & Environmental Science*, vol. 9, n° 5, págs. 1655-1660, 2016.
- [24] M. A. Green, A. Ho-Baillie y H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nature photonics*, vol. 8, n° 7, págs. 506, 2014.

- [25] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. M. Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen y col., "Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers," *Nature nanotechnology*, vol. 11, n° 1, pág. 75, 2016.
- [26] S. D. Stranks y H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," *Nature nanotechnology*, vol. 10, n° 5, pág. 391, 2015.
- [27] Y. Wang, S. Bai, L. Cheng, N. Wang, J. Wang, F. Gao y W. Huang, "High-Efficiency Flexible Solar Cells Based on Organometal Halide Perovskites," *Advanced Materials*, vol. 28, n° 22, págs. 4532-4540, 2016.
- [28] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai y T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n° 17, págs. 6050-6051, 2009.
- [29] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park y N.-G. Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell," *Nanoscale*, vol. 3, n° 10, págs. 4088-4093, 2011.
- [30] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami y H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites," *Science*, pág. 1 228 604, 2012.
- [31] M. P. Montoya, S. Sidhik, D. Esparza, T. López-Luke, I. Zarazua, J. M. Rivas y E. De la Rosa, "Study of inverted planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells fabricated under environmental conditions," *Solar Energy*, vol. 180, págs. 594-600, 2019.
- [32] I. Zarazuá, S. Sidhik, T. López-Luke, D. Esparza, E. De la Rosa, J. Reyes-Gomez, I. Mora-Seró y G. Garcia-Belmonte, "Operating Mechanisms of Mesoscopic Perovskite Solar Cells through Impedance Spectroscopy and J-V Modeling," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 8, n° 24, págs. 6073-6079, 2017.
- [33] J.-W. Lee, Z. Dai, T.-H. Han, C. Choi, S.-Y. Chang, S.-J. Lee, N. De Marco, H. Zhao, P. Sun, Y. Huang y col., "2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells," *Nature communications*, vol. 9, n° 1, pág. 3021, 2018.

- [34] L. Qian, Y. Sun, M. Wu, C. Li, D. Xie, L. Ding y G. Shi, "A lead-free two-dimensional perovskite for a high-performance flexible photoconductor and a light-stimulated synaptic device," *Nanoscale*, vol. 10, n° 15, págs. 6837-6843, 2018.
- [35] J Calabrese, N. Jones, R. Harlow, N Herron, D. Thorn e Y Wang, "Preparation and characterization of layered lead halide compounds," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, n° 6, págs. 2328-2330, 1991.
- [36] L. Ma, J. Dai y X. C. Zeng, "Two-Dimensional Single-Layer Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Semiconductors," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, n° 7, pág. 1 601 731, 2017.
- [37] J. Rodriguez-Romero, B. C. Hames, I. Mora-Sero y E. M. Barea, "Conjugated organic cations to improve the optoelectronic properties of 2D/3D perovskites," *ACS Energy Letters*, vol. 2, n° 9, págs. 1969-1970, 2017.
- [38] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee y H. I. Karunadasa, "A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, n° 42, págs. 11 232-11 235, 2014.
- [39] D. H. Cao, C. C. Stoumpos, O. K. Farha, J. T. Hupp y M. G. Kanatzidis, "2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, n° 24, págs. 7843-7850, 2015.
- [40] H. Lai, B. Kan, T. Liu, N. Zheng, Z. Xie, T. Zhou, X. Wan, X. Zhang, Y. Liu e Y. Chen, "Two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite with nanorod-like morphology for solar cells with efficiency exceeding 15%," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, n° 37, págs. 11 639-11 646, 2018.
- [41] T. Kataoka, T. Kondo, R. Ito, S. Sasaki, K. Uchida y N. Miura, "Magneto-optical study on excitonic spectra in $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$," *Physical Review B*, vol. 47, n° 4, pág. 2010, 1993.

- [42] E. Muljarov, S. Tikhodeev, N. Gippius y T. Ishihara, "Excitons in self-organized semiconductor/insulator superlattices: PbI-based perovskite compounds," *Physical Review B*, vol. 51, n° 20, pág. 14 370, 1995.
- [43] T. Ishihara, J. Takahashi y T. Goto, "Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor (C₁₀H₂₁NH₃)₂PbI₄," *Solid state communications*, vol. 69, n° 9, págs. 933-936, 1989.
- [44] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Kondo, T. Umebayashi, K. Asai y K. Ema, "Image charge effect on two-dimensional excitons in an inorganic-organic quantum-well crystal," *Physical Review B*, vol. 71, n° 4, pág. 045 312, 2005.
- [45] M. Shimizu, J.-I. Fujisawa y J. Ishi-Hayase, "Influence of dielectric confinement on excitonic nonlinearity in inorganic-organic layered semiconductors," *Physical Review B*, vol. 71, n° 20, pág. 205 306, 2005.
- [46] C. Kagan, D. Mitzi y C. Dimitrakopoulos, "Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors," *Science*, vol. 286, n° 5441, págs. 945-947, 1999.
- [47] K. Wei, T. Jiang, Z. Xu, J. Zhou, J. You, Y. Tang, H. Li, R. Chen, X. Zheng, S. Wang y col., "Ultrafast carrier transfer promoted by interlayer coulomb coupling in 2D/3D perovskite heterostructures," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 12, n° 10, pág. 1 800 128, 2018.
- [48] M.-H. Li, H.-H. Yeh, Y.-H. Chiang, U.-S. Jeng, C.-J. Su, H.-W. Shiu, Y.-J. Hsu, N. Kosugi, T. Ohigashi, Y.-A. Chen y col., "Highly Efficient 2D/3D Hybrid Perovskite Solar Cells via Low-Pressure Vapor-Assisted Solution Process," *Advanced Materials*, vol. 30, n° 30, pág. 1 801 401, 2018.
- [49] Y. Hu, T. Qiu, F. Bai, W. Ruan y S. Zhang, "Highly efficient and stable solar cells with 2D MA₃Bi₂I₉/3D MAPbI₃ heterostructured perovskites," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, n° 19, pág. 1 703 620, 2018.

- [50] T. Ye, A. Bruno, G. Han, T. M. Koh, J. Li, N. F. Jamaludin, C. Soci, S. G. Mhaisalkar y W. L. Leong, "Efficient and Ambient-Air-Stable Solar Cell with Highly Oriented 2D@3D Perovskites," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, n° 30, pág. 1 801 654, 2018.
- [51] D. Esparza, S. Sidhik, T. López-Luke, J. M. Rivas y E. De la Rosa, "Light-induced effects on crystal size and photo-stability of colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals," *Materials Research Express*, vol. 6, n° 4, pág. 045 041, 2019.
- [52] B. O'regan y M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *nature*, vol. 353, n° 6346, pág. 737, 1991.
- [53] T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto y N. Tanabe, "FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 164, n° 1-3, págs. 199-202, 2004.
- [54] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Kock, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, F. Schrank y col., "Modeling the growth of thin SnO₂ films using spray pyrolysis deposition," en *Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), 2013 International Conference on*, IEEE, 2013, págs. 208-211.
- [55] D. Perednis y L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis," *Journal of electroceramics*, vol. 14, n° 2, págs. 103-111, 2005.
- [56] F. de Ciencias UNAM, "Espectroscopia Raman," 2016. dirección: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf/>.
- [57] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel y T. J. White, "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 18, págs. 5628-5641, 2013.
- [58] Z. Jian y W. Hejing, "The physical meanings of 5 basic parameters for an X-ray diffraction peak and their application," *Chinese journal of geochemistry*, vol. 22, n° 1, págs. 38-44, 2003.

- [59] H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, C. C. Stoumpos, J. Even, P. M. Ajayan, M. G. Kanatzidis, M. A. Alam, A. D. Mohite y W. Nie, “Design principles for electronic charge transport in solution-processed vertically stacked 2D perovskite quantum wells,” *Nature communications*, vol. 9, n° 1, pág. 2130, 2018.
- [60] D. Lin, T. Zhang, J. Wang, M. Long, F. Xie, J. Chen, B. Wu, T. Shi, K. Yan, W. Xie y col., “Stable and scalable 3D-2D planar heterojunction perovskite solar cells via vapor deposition,” *Nano Energy*, vol. 59, págs. 619-625, 2019.
- [61] A. Z. Chen, M. Shiu, X. Deng, M. Mahmoud, D. Zhang, B. J. Foley, S.-H. Lee, G. Giri y J. J. Choi, “Understanding the Formation of Vertical Orientation in Two-dimensional Metal Halide Perovskite Thin Films,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, n° 4, Págs. 1336-1343, 2019.
- [62] C. C. Stoumpos, D. H. Cao, D. J. Clark, J. Young, J. M. Rondinelli, J. I. Jang, J. T. Hupp y M. G. Kanatzidis, “Ruddlesden–Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, n° 8, págs. 2852-2867, 2016.
- [63] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.-B. Cheng y L. Spiccia, “A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, n° 37, págs. 9898-9903, 2014.