

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS



ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA DE CATION/HALOGENURO MÚLTIPLE

Carlos Jeevan Torres García

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: ENERGÍAS RENOVABLES Y CIENCIAS AMBIENTALES

Directores de tesis:

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

UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

20 de marzo de 2020

APROBACIÓN DE TEMA DE TESIS DE MAESTRÍA



Carlos Jeevan Torres García

PRESENTE

De acuerdo a su solicitud de tema de Tesis de Maestría del Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, con fecha 12 de octubre de 2019, se acuerda asignarle el tema titulado:

ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA DE CATION/HALOGENURO MÚLTIPLE

Se nombran revisores de Tesis a los profesores Dr. Diego Esparza Salazar y Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez, notificándole a usted que dispone de un plazo máximo de seis meses, a partir de la presente fecha, para la conclusión del documento final debidamente revisado.

Atentamente

Zacatecas, Zac., 18 de octubre de 2019

Dr. Jorge de la Torre y Ramos

Director de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE MAESTRÍA



Carlos Jeevan Torres García

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 los profesores Dr. Diego Esparza Salazar, Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez, Dr. Jorge de la Torre y Ramos, Dr. Ileri Aydee Sustaita Torres y Dr. David Armando Contreras Solorio, ha concluido la revisión del mismo y ha dado la aprobación para su respectiva presentación.

Por lo anterior, se le autoriza la impresión definitiva de su documento de Tesis de Maestría para la respectiva defensa en el Examen de Grado, a presentarse el 20 de marzo de 2020.

Atentamente

Zacatecas, Zac., 15 de febrero de 2020

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 Carlos Jeevan Torres García
presentado el 20 de marzo de 2020 para obtener el Grado de

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

ORIENTACIÓN: ENERGÍAS RENOVABLES Y CIENCIAS AMBIENTALES

Jurado:

Presidente: Dr. Diego Esparza Salazar _____

Primer vocal: Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez _____

Segundo vocal: Dr. Jorge de la Torre y Ramos _____

Tercer vocal: Dr. Ileri Aydee Sustaita Torres _____

Cuarto vocal: Dr. David Armando Contreras Solorio _____

RESUMEN

Las celdas solares de perovskita han mostrado un gran avance tecnológico en su primera década de investigación. Es el material fotovoltaico para celdas solares con mayor avance en la historia. Gracias a su brecha energética sintonizable a lo largo del espectro de luz visible, su alto coeficiente de absorción y sus altas eficiencias, la perovskita ha mostrado tener potencial para superar al silicio. Tiene una amplia gama de aplicaciones como láseres, LEDs, celdas solares tándem y fotodetectores. A pesar de sus fortalezas, las celdas solares de perovskita han mostrado poca estabilidad y durabilidad, se degradan ante la luz ultravioleta, el oxígeno, la humedad y la temperatura.

La perovskita más estudiada ha sido la de MAPbI_3 . en este trabajo se realizó un estudio sobre el efecto de la temperatura en celdas solares de MAPbI_3 . Se expusieron celdas solares de perovskita a 25, 40, 60 y 70 °C. Se observó como al aumentar la temperatura los parámetros fotovoltaicos de la celda decaen, así como sus propiedades ópticas. La mayor pérdida de eficiencia fue a 60 °C donde los dispositivos perdieron 36.9% de su eficiencia inicial. También se trabajó en las arquitecturas plana y mesoporosa de las celdas. Las celdas con arquitectura plana alcanzaron 14.1% de eficiencia y las mesoporosas llegaron a 18.5% de eficiencia.

Recientemente se optó por fabricar celdas solares de perovskita con múltiple catión. Estas perovskitas han mostrado mayor estabilidad y eficiencia haciéndolas mejores que sus antecesoras. En este trabajo de tesis se realizó una comparación de perovskitas con múltiple catión del tipo $\text{FAMACsPbI}_{3-X}\text{Br}_X$, variando la concentración de FA y MA. Se halló que la mejor combinación fue la de 83% FA, 17% MA y un dopaje del 5% de Cs. Se muestran gráficas de absorción, T_{auc} , fotoluminiscencia e imágenes SEM de las celdas.

ABSTRACT

Perovskite solar cells have shown great technological advances in their first decade of research. It is the photovoltaic material for solar cells with the fastest advance in history. Due to its tunable energy band gap in the visible light spectrum, its high absorption coefficient and its high efficiency, perovskite has shown to have the potential to overcome silicon. This material has a wide range of applications such as in lasers, LEDs, tandem solar cells, and photodetectors. Despite their strengths, perovskite solar cells have shown poor stability and durability, they degrade under ultraviolet light, oxygen, humidity and temperature.

The most studied perovskite has been MAPbI_3 . For this work, a study on the effect of exposure to temperature on MAPbI_3 solar cells was performed. Perovskite solar cells were exposed to 25, 40, 60 and 70 °C. It was observed that the exposure to temperature, decay the photovoltaic parameters of the cell, as well as their optical properties as the temperature increased. The greatest loss of efficiency was at 60 °C where the devices lost 36.9% of their initial efficiency. Additional work was done on the planar and mesoporous architectures of the cells. Cells with planar architecture reached 14.1% efficiency and the mesoporous ones reached 18.5 % efficiency.

Recently it has been decided to manufacture perovskite solar cells with multiple cation. These perovskites have shown greater stability and efficiency making them better than their predecessors. In this thesis, a comparison of perovskites with multiple cation of the $\text{FAMACsPbI}_{3-X}\text{Br}_X$ type was performed varying the concentration of FA and MA. The best combination was found to be 83% FA, 17% MA and a doping of 5% Cs. Absorption, Tauc-plot, photoluminescence and SEM images of the cells are shown.

La ciencia es la búsqueda de la verdad, y la verdad es Cristo.

Agradecimientos

Agradezco profundamente a mis asesores de tesis Dr. Diego Esparza Salazar y Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez, por haberme formado académicamente e impulsarme a adquirir conocimientos en el área de materiales fotovoltaicos.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Zacatecas y a la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica por el apoyo brindado y la oportunidad de estudiar la Maestría en Ciencias de la Ingeniería. Así como al Grupo de investigación en Materiales Fotovoltaicos por el buen espíritu de trabajo.

Le extiendo mi gratitud al Prof. Dr. Michael Saliba, quien fue mi asesor en la Technische Universität Darmstadt durante mi estancia de investigación. Así como a mi segundo Asesor Dr. Silver Hamill Turren Cruz en Helmholtz Zentrum Berlin donde realicé la mayor parte de mi trabajo experimental.

Este trabajo fue financiado a través de una beca de manutención otorgada por CONA-CyT/SENER.

Contenido General

	Pag.
Resumen	iv
Abstract	v
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xii
Nomenclatura	xiv
1 Introducción	1
1.1 Celdas Solares de Perovskita	3
1.2 Desafíos	6
1.3 Perovskitas con Múltiple Cation	9
1.4 Planteamiento del Problema	12
1.5 Hipótesis	12
1.6 Objetivo	12
2 Ingeniería de las Celdas Solares de Perovskita	13
2.1 Fundamentos Teóricos de las CSP	13
2.2 Estructura y Arquitectura de las CSP	17
2.2.1 Estructura normal e invertida	17
2.2.2 Arquitectura mesoporosa y plana	19
2.3 Técnicas de Depósito	19
2.3.1 Revestimiento por centrifugación	21
2.3.2 Asperción pirolítica	24
2.3.3 Evaporación térmica	26
3 Técnicas de Caracterización	28
3.1 Caracterización Eléctrica	28
3.1.1 Curvas $J - V$	28
3.1.2 Rastreo del punto de máxima potencia	32

	Pag.
3.2 Caracterización Morfológica	34
3.2.1 Microscopia electrónica de barrido	34
3.2.2 Microscopia electrónica de transmisión	35
3.3 Caracterización Óptica	36
3.3.1 Ultravioleta-visible	36
3.3.2 Tauc-plot	36
3.3.3 Luminiscencia	37
3.4 Difracción de Rayos X	37
4 Sección Experimental	39
4.1 Substratos con óxido conductor transparente	39
4.2 Transportador de electrones	41
4.2.1 Arquitectura mesoporosa	41
4.2.2 Arquitectura plana	43
4.3 Perovskita	44
4.4 Transportador de huecos	46
4.5 Contacto metálico	47
4.6 Mezcla de Cationes	49
4.7 Degradación por Temperatura	50
5 Resultados y Discusión	51
5.1 Estudio de Degradación por Temperatura	51
5.2 Arquitectura Plana	55
5.3 Mezcla de Cationes	57
Conclusiones	68
Apéndices	
Referencias	70

Lista de figuras

Figura	Pag.
1.1 Tabla periodica	2
1.2 Eficiencias	4
1.3 Estructura AMX_3	6
2.1 Espectro de radiación solar	14
2.2 Par electrón-hueco	15
2.3 Niveles de energía en las CSP.	16
2.4 normal	18
2.5 Invertida	18
2.6 Materiales en CSP	20
2.7 Mesoporosa y plana	21
2.8 Un paso	22
2.9 Dos pasos	23
2.10 Dos pasos modificado	23
2.11 Spray pirolisis	26
2.12 Evaporación térmica	27
3.1 Curva $J - V$	31
3.2 Estabilidad en curvas MPPT	33
4.1 Baño ultrasonico	40

Figura	Pag.
4.2 Mascara TiO_2 -comp	41
4.3	48
4.4 Sistema de invernadero para degradar las CSP.	50
5.1 Absorción de películas de PVK expuestas a diferentes temperaturas.	53
5.2 Grafica de Tauc que muestra E_g de PVK tras exposición a temperaturas.	53
5.3 Curvas $J-V$ tras exposición a temperaturas.	54
5.4 Imagen SEM de la sección Transversal de una CSP plana.	56
5.5 Curva $J-V$ de una CSP con arquitectura plana.	56
5.7 Granos de PVK con relación 91.5:8.5. a) Histograma de los granos. b) Imagen SEM de película de PVK.	58
5.6 Granos de PVK con relación 100:0. a) Histograma de los granos. b) Imagen SEM de película de PVK.	58
5.8 Granos de PVK con relación 83:17. a) Histograma de los granos. b) Imagen SEM de película de PVK.	59
5.9 Granos de PVK con relación 74.5:25.5. a) Histograma de los granos. b) Imagen SEM de película de PVK.	59
5.10 Absorbancia	61
5.11 Brecha energética	61
5.12 Fotoluminiscencia	62
5.13 Imagen SEM de la sección transversal de una CSP.	63
5.14 Parámetros eléctricos	65
5.15 Curvas $J-V$ con histéresis de las muestras de PVK con múltiple catión.	67
5.16 Rastreo del punto de máxima potencia para las muestras de PVK con múltiple catión.	67

Lista de tablas

Tabla	Pag.
4.1 Programa del centrifugador para la titania mesoporosa.	42
4.2 Programa del plato de calentamiento para la titania mesoporosa.	42
4.3 Programa del centrifugador para el litio.	43
4.4 Programa del centrifugador para el óxido de estaño.	43
4.5 Adición de solvente a compuestos inorgánicos.	44
4.6 Preparación de las perovskitas híbridas.	45
4.7 Programa del centrifugador para la perovskita.	45
4.8 Adición de solvente a precursores del spiro-OMeTAD.	46
4.9 Incorporación de aditivos al spiro-OMeTAD.	46
4.10 Programa del centrifugador para el spiro-OMeTAD.	47
4.11 Velocidad de deposición de Au.	48
4.12 Relación de perovskitas con múltiple catión.	49
4.13 Preparación de PVK con relación 83/17.	49
5.1 Promedio de los parámetros eléctricos de CSP tras exposición a temperatura. . . .	54
5.2 Diferencia en los parámetros eléctricos de CSP tras exposición a temperatura. . . .	54
5.3 Parámetros eléctricos de una CSP plana.	57
5.4 Brecha energética de las PVKs con mutiple catión.	60
5.5 Parámetros fotovoltaicos de las mejores CSP.	66

Nomenclatura

Simbología

E_g	Brecha energética.
h	Constante de Planck.
J_{SC}	Densidad de corriente de corto circuito.
K_B	Constante de Boltzmann.
q	Carga del electrón.
T	Temperatura.
V_{OC}	Voltaje de circuito abierto.
ν	Frecuencia de un fotón.

Abreviaturas

CSP	Celdas solares de perovskita.
DMF	Dimetilformamida.
$DMSO$	Dimetilsulfóxido.
ETL	Capa transportadora de electrones.

<i>ETM</i>	Material transportador de electrones.
<i>FA</i>	Formamidinio.
<i>FEM</i>	Fuerza electromotriz.
<i>FF</i>	Factor de forma.
<i>FTO</i>	Óxido de estaño dopado con flúor.
<i>FV</i>	Fotovoltaico.
<i>HTL</i>	Capa transportadora de huecos.
<i>HTM</i>	Material transportador de huecos.
<i>Li – TFSI</i>	Litio bis(trifluorometanosulfonil)imida.
<i>MA</i>	Metilamonio.
<i>MAI</i>	Ioduro de metilamonio.
<i>MAPI</i>	MAPbI ₃ .
<i>MSP</i>	Módulos solares de perovskita.
<i>MTC</i>	Materiales transportadores de carga.
<i>PCE</i>	Eficiencia de conversión de energía.
<i>PTAA</i>	Politriarilamina.
<i>PVK</i>	Perovskita.
<i>STC</i>	Condiciones de prueba estándar.
<i>TCO</i>	Óxido conductor transparente.

Capítulo 1

Introducción

El sol es la principal fuente de energía para el planeta Tierra. Del sol dependen innumerables fenómenos climatológicos. Por el sol tenemos las estaciones del año, el día y la noche, y la temperatura de la tierra. Las plantas aprovechan su energía por medio de la fotosíntesis, los humanos podemos producir vitamina D gracias al sol y hasta en el océano la vida depende del sol. Recibimos 1.74×10^{17} watts de potencia en forma de luz, alrededor de 1 kW de potencia por metro cuadrado. Debido a la necesidad de energía eléctrica del ser humano y a la búsqueda por obtenerla de forma “limpia” (energías renovables), se han desarrollado celdas solares. Las celdas solares son un conjunto de materiales que al recibir luz solar la convierten en energía eléctrica. Hoy en día, se utiliza este tipo de energía a macro escala –para alimentar colonias, industrias o hasta ciudades– y a micro escala –para alimentar una casa habitación o un dispositivo pequeño–. Hay una búsqueda constante en mejorar la eficiencia y la durabilidad de las celdas solares, para obtener energía del sol a un menor precio y con mejor desempeño. Esta búsqueda nos ha llevado a utilizar nuevos materiales semiconductores con propiedades ópticas para la conversión de energía solar, hasta llegar a los materiales llamados perovskitas (PVKs).

Existen muchas razones por las cuales utilizar la perovskita en celdas solares. Los procesos de fabricación son simples, ya que no requieren alto vacío, alta temperatura, alta presión atmosférica, para que este material híbrido (orgánico/inorgánico) cristalice a bajas temperaturas (100 °C o menos). Los elementos químicos que componen la perovskita son abundantes en la Tierra y algunos son utilizados en la industria de la electrónica digital (celulares, microprocesadores, etc.) como se muestra en la figura 1.1, lo que los hace relativamente económicos y

de fácil obtención. Los elementos utilizados en las películas delgadas de perovskita (PVK) son algunos compuestos orgánicos como formamidinio (FA) y metilamonio (MA); otros son elementos metálicos como cesio y plomo; y también halógenos como yodo y bromo. Sus propiedades electrónicas y ópticas son excelentes para su uso en celdas solares; principalmente su alta absorción de luz, óptima brecha energética y alta movilidad de portadores de carga [1]. Aun así, las celdas solares de perovskita (CSP) tienen problemas de utilización, principalmente su estabilidad y durabilidad. Es por ello que en este trabajo de tesis se estudiaron las celdas solares de perovskita para conocer sus debilidades y fortalezas y entender los procesos físico-químicos que ocurren en estas celdas solares.

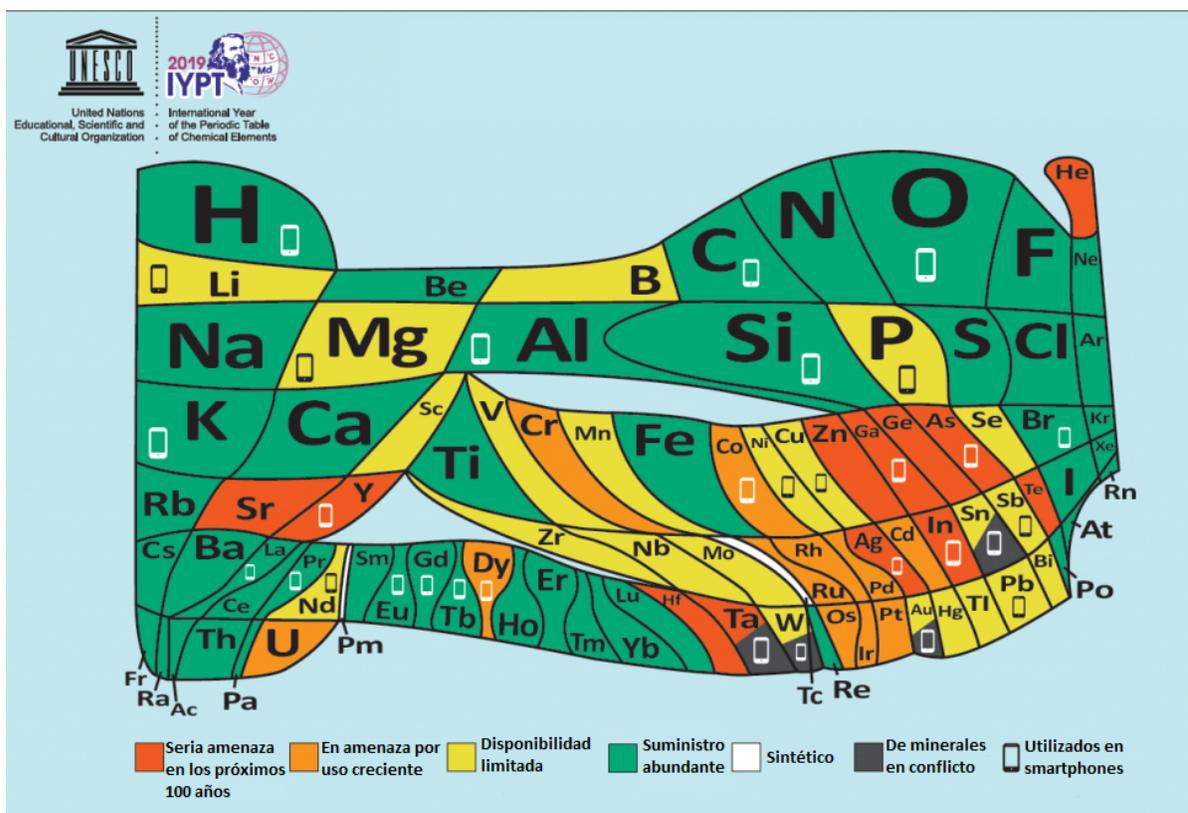


Figura 1.1 Tabla periódica: Los 90 elementos naturales que lo componen todo. ¿Cuánto hay? ¿Es suficiente? [2].

En este capítulo se hablará de las celdas solares de perovskita: ¿cómo surgieron?, ¿cómo ha sido su avance tecnológico?, y los principales desafíos que tienen para la comercialización.

También se abordará el tema de tesis explicando como se ha llegado a las CSP con múltiple catión/halogenuro y se presentará la hipótesis y el objetivo de la tesis.

1.1 Celdas Solares de Perovskita

Las celdas solares de perovskita son celdas que utilizan una capa activa del tipo AMX_3 . Estas celdas son comúnmente híbridas (orgánicas-inorgánicas), aunque recientemente se han intentado hacer inorgánicas para mejorar su durabilidad. Actualmente las perovskitas ocupan un lugar importante en la búsqueda de materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas, debido a su rápido crecimiento en eficiencia, sus bajos costos de fabricación y sus compuestos poco tóxicos o sin toxicidad. Las celdas solares de perovskita son, por lo tanto, la tecnología solar de tercera generación de mayor avance hasta la fecha [3]. Las celdas solares de perovskita se han vuelto comercialmente atractivas debido a su gran potencial.

Las perovskitas de halogenuros metálicos poseen características únicas que las hacen útiles para aplicaciones en celdas solares. Las materias primas utilizadas y los posibles métodos de fabricación (como diversas técnicas de impresión) son de bajo costo [4]. Su alto coeficiente de absorción permite que las películas delgadas de alrededor de 500 nm absorban en el espectro solar visible [5]. Estas características combinadas dan como resultado la posibilidad de crear paneles solares de bajo costo, alta eficiencia, delgados, livianos y flexibles.

Las CSP orgánicas-inorgánicas con halogenuros han atraído gran atención en la comunidad científica en celdas solares debido a una inaudita mejora en la eficiencia del dispositivo de 3.8% a 25.2% desde 2009 [7, 6] (Figura 1.2). La perovskita ya ganó mucha atención como un posible reemplazo de los dispositivos fotovoltaicos de silicio, que todavía ocupa la posición dominante en el mercado fotovoltaico actual, con una eficiencia récord de aproximadamente el 26% [8]. Esta pequeña diferencia en la eficiencia de las celdas solares atrajo la atención, especialmente de los investigadores con experiencia en celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) o celdas solares orgánicas, ya que algunos materiales se pueden usar tanto en CSP como en celdas solares orgánicas. Los materiales de perovskita han demostrado una brecha energética sintonizable (por ejemplo, $CH_3NH_3PbX_3$ X= I, Cl ó Br, tienen una banda de 1.5 eV a 2.3 eV

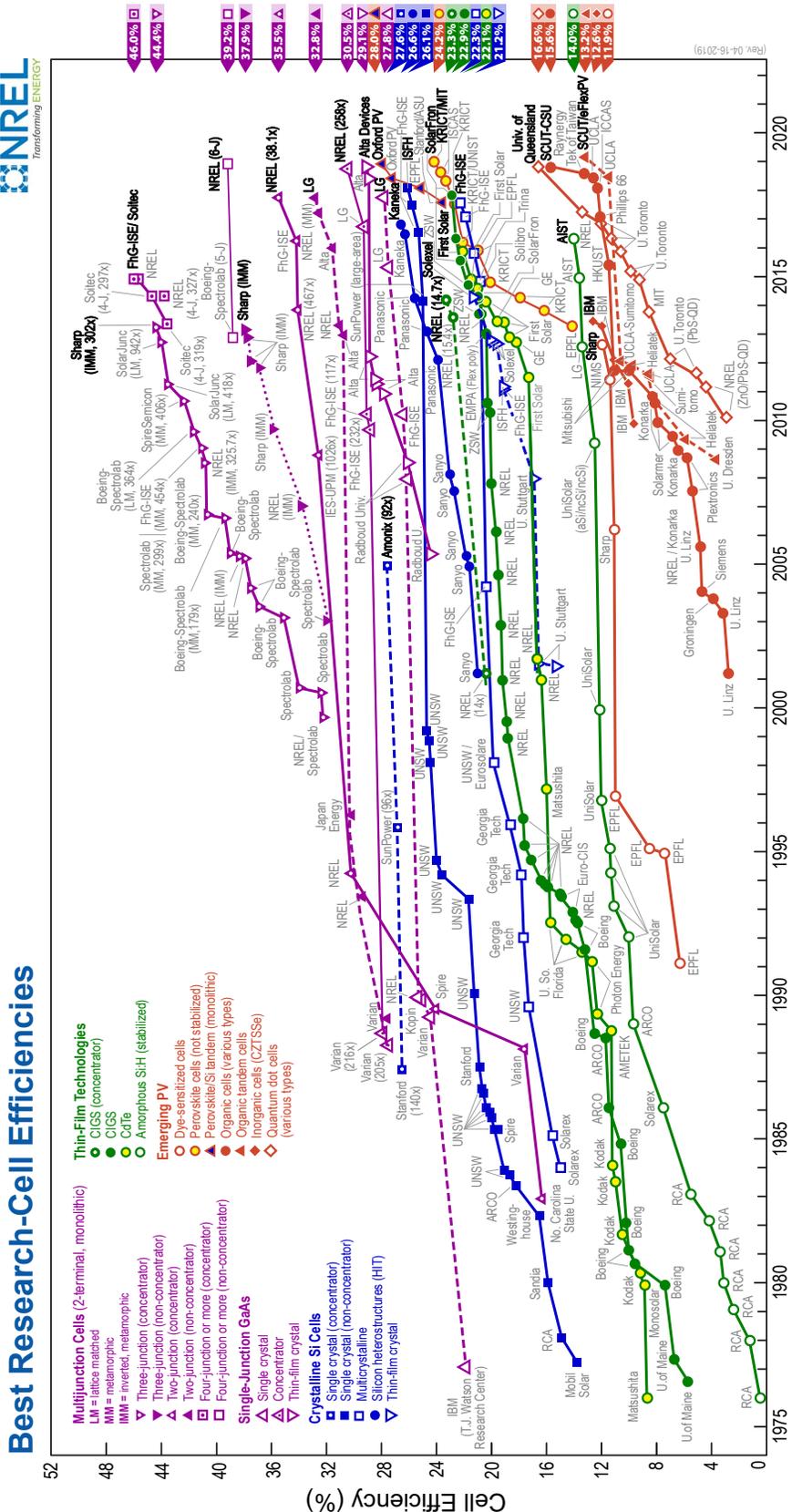


Figura 1.2 Mejores eficiencias de celdas solares [6]

[9]) y un gran coeficiente de absorción de luz (superior a 10^4 cm^{-1}) [10, 11], que es similar a otros materiales de celdas solares de película delgada como CdTe [12] y sulfuro de estaño, zinc y cobre (CZTS) [13]. Sus técnicas de fabricación convenientes y de bajo costo también sirven como posibles ventajas sobre los dispositivos basados en silicio que requieren métodos de depósito de alto vacío, complicados y costosos. Los informes sobre la fabricación exitosa de celdas en sustratos flexibles incluso indicaron una mayor posibilidad para la fabricación a gran escala de rollo a rollo de CSP que se pueden usar en la industria [14, 15, 16].

El significado inicial de “perovskita” se refería a la estructura cristalina del titanato de calcio, que fue descubierta en 1839 por el mineralogista alemán Gustav Rose y fue nombrada por el mineralogista ruso Lev Perovski. Desde entonces, el término “perovskita” se refiere a todos los compuestos con la misma estructura cristalina que el titanato de calcio. La capa de absorción de luz de perovskita tiene una fórmula general de AMX_3 , donde A es un catión orgánico (por ejemplo, CH_3NH_3^+ metilamonio), M es un catión metálico (por ejemplo, Pb^{2+}) y X representa el anión haluro (por ejemplo, I^-). Las combinaciones de cationes y aniones en la perovskita es muy amplia [17]. A puede ser metilamonio (MA), formamidinium (FA), Cs, Rb y sus combinaciones. M puede ser Pb, Sn, y combinaciones con Ge. X puede ser I, Br, Cl, y sus combinaciones. Esto permite mucha investigación debido a las diferentes propiedades optoelectronicas en cada una de las perovskitas. En la figura 1.3 se observa la estructura cristalina cubica ideal (fase δ “negra”) de la perovskita AMX_3 y su arreglo atómico, en ella se puede distinguir que posición ocupa cada elemento (ion) que la compone.

El primer registro de eficiencia en celdas solares basadas en perovskita fue publicado por Miyasaka et al, [7] hace una década. Registraron una eficiencia del 3.8% basada en una estructura DSSC. Debido a la aplicación de electrolito líquido en el material transportador de huecos (HTM, por sus siglas en inglés), la estabilidad de la celda solar era muy débil y no atrajo mucha atención. Un ensayo similar fue realizado por Park et al, [18] quienes lograron una eficiencia del 6.5%, pero la estabilidad seguía siendo el principal problema debido a la inestabilidad de la capa del HTM debido al medio líquido. Lee et al, [19] reportaron una eficiencia de dispositivo de 10.9% en 2012 con un voltaje de circuito abierto superior a 1.1 V. Wang et al, [20] introdujeron el grafeno en las CSP y obtuvieron una eficiencia del 15.6% en 2013 y la aplicación de

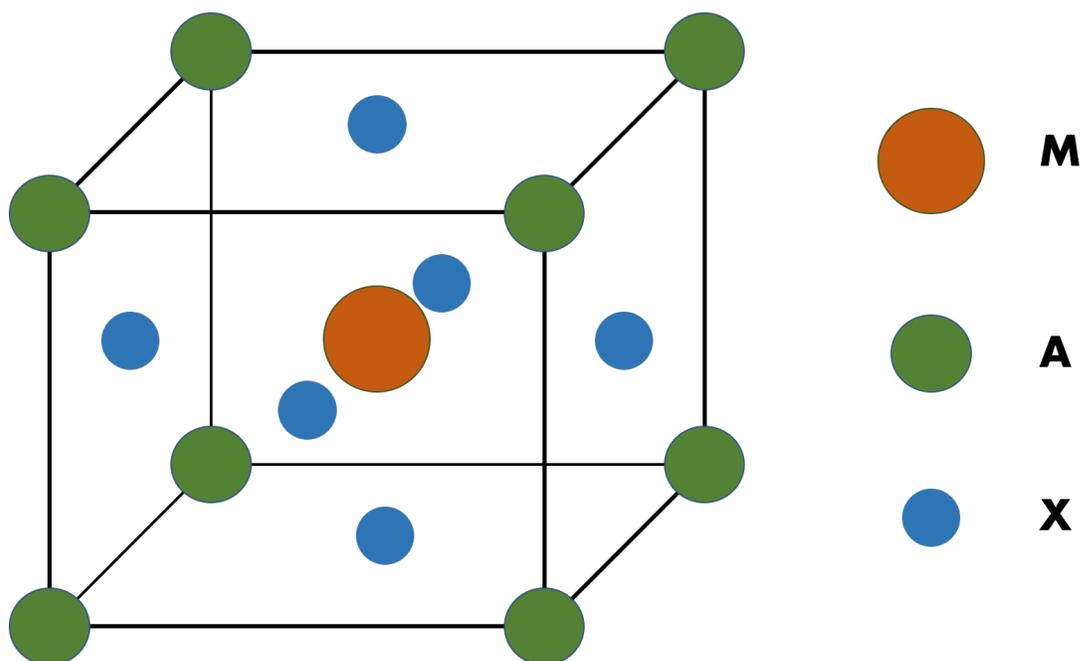


Figura 1.3 Estructura cristalina de perovskita.

otro material de perovskita, yoduro de formamidinio ($(\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3)$) junto con politriarilamina (PTAA) como un nuevo HTM trajo un notable 20.1% de eficiencia en 2015 [21]. En 2016, Seong Sik Shin et al, [22] lograron un PCE (eficiencia de conversión de energía, por sus siglas en inglés) de 22.1%. Además lograron una eficiencia a largo plazo y estable de 21.2% [23]. La celda tándem insertada con perovskita también logró una eficiencia prometedora de 26.7% al combinarse con películas de Si [24].

Las CSP han tenido un gran auge desde su descubrimiento pero aún quedan muchos desafíos por superar para que sean comercialmente superiores a las celdas convencionales de silicio. Esto se describe en la siguiente sección.

1.2 Desafíos

A pesar de las ventajas mencionadas y de su rápido avance tecnológico las CSP aún deben superar algunos desafíos para llegar al mercado fotovoltaico (FV). En esta sección se hablará de los siguientes desafíos: estabilidad, durabilidad, eficiencia, reproducibilidad, materiales transportadores de carga y homogeneidad.

La estabilidad en las CSP es el principal problema de las perovskitas [25, 26]. Esto es debido a que comunmente la perovskita es un material híbrido (orgánico-inorgánico), y que contiene un anión haluro muy volátil (I, Br o Cl). La poca estabilidad de la perovskita se debe igualmente a la composición iónica de la misma. Se sabe que hay una migración de iones en el cristal [27], lo que hace que su estructura cristalina se modifique y, por lo tanto, sus propiedades. Para que la perovskita sea más estable se dice que debe tener un factor de tolerancia de cristalinidad $t=1$ [28], esto quiere decir que sea un cubo perfecto (fig 1.3). Para obtener el factor de tolerancia se utiliza la siguiente ecuación:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_M + r_X)} \quad (1.1)$$

Donde r es el radio iónico.

r_A equivale al radio iónico del elemento A de la PVK AMX_3 , r_M y r_X son los radios iónicos de los elementos M y X respectivamente. La inestabilidad hace que haya una variación en el desempeño de la celda, que ocurra una variación en la eficiencia de la celda ocasionada por las interacciones químicas en el material. Aún no se ha encontrado un compuesto de perovskita estable, que mantenga sus parámetros fotovoltaicos fijos (estables). La perovskita común ($MAPbI_3$) sufre degradación por temperatura (a más de 60 °C), radiación (principalmente ultravioleta) y humedad [29, 30]. Lo anterior altera la estabilidad de las celdas bajo condiciones normales de operación. Se ha buscado mejor la estabilidad de las CSP con PVKs 2D y 3D [31].

La durabilidad de la CSP está relacionada a su estabilidad. Mientras más estable sea la PVK mayor durabilidad tendrá la celda. La durabilidad de la celda se refiere al tiempo de vida del dispositivo, por lo que se ve más afectada a lo largo del tiempo por las diferentes causas de degradación que la afectan. Una CSP es durable si mantiene cierto porcentaje (80%-95%) de su eficiencia inicial a lo largo de algunos años. Se cree que con una PVK estable tendrá una larga durabilidad, aunque esto podría ser falso debido a las alteraciones que sufre ante la humedad, la luz ultravioleta y en ocasiones a la temperatura. Para llegar a la comercialización se debe superar esta gran barrera ya que no es costeable un panel solar que dure menos de un año.

Aunque las eficiencias de las celdas solares de perovskita ya son altas, aún se espera que vayan en aumento. Los investigadores se encuentran en una carrera para obtener la eficiencia record y esta carrera puede continuar por años todavía. Cada año el record se supera una o dos veces, por lo que ya no es sorpresa que la eficiencia de las CSP sigan mejorando. Una de las dificultades para los pequeños laboratorios es tener todos los equipos y materiales para fabricar CSP, además de tener experiencia haciéndolas. Por lo anterior es que algunos grupos de investigación se enfocan más en comprender el funcionamiento de las CSP y otros directamente en obtener las mayores eficiencias. Algunos investigadores consideran que para reportar ciencia se deben tener eficiencias mayores a 15% de PCE. Para fines comerciales también se puede tomar el mismo criterio, aunque como se mencionó anteriormente se espera que la PVK supere al silicio.

La reproducibilidad consiste en fabricar CSP con parámetros eléctricos iguales y repetitivos. Esto se vuelve difícil de conseguir al tener un material tan delicado a los factores ambientales. La reproducibilidad de igual manera se ve afectada por la técnica de depósito utilizada, por ahora la más utilizada es el revestimiento por centrifugación pero esto puede cambiar para tener una mayor reproducibilidad.

Hemos hablado mucho de los problemas que presenta la PVK, pero para llegar a la comercialización no sólo se debe mejorar este material, también se debe prestar mucha atención a los materiales transportadores de carga (MTC). Como se verá en la figura 2.3 (sección 2.1), los MTC son indispensables para la inyección de portadores a un circuito externo. La estabilidad, durabilidad, eficiencia y reproducibilidad también dependen de los MTC. El Spiro-OMeTAD (HTM) es una molécula orgánica que también sufre degradación por altas temperaturas. Además, los MTC deben tener una compatibilidad con la PVK para que las interfaces sean suaves y lisas. En el caso de los ETM, estos deben ser transparentes para la arquitectura normal (ver figura 2.4). Hay una amplia investigación en los MTC para obtener mejores resultados en las CSP [32], pues los parámetros eléctricos dependen de estas películas.

El área es uno de los desafíos que se tienen para la comercialización de las CSP. Los tamaños de aproximadamente 0.1 cm^2 no son de utilidad para paneles solares de gran tamaño. Se debe llegar a un tamaño de 100 cm^2 o más para uso comercial. Por ahora se considera área

grande a las celdas solares con un área activa mayor a 1 cm^2 . Este tamaño aunque pareciera todavía muy pequeño es el paso a seguir para llegar a la comercialización. Mientras se vayan manteniendo la estabilidad, eficiencia y homogeneidad de la celda en 1 cm^2 ; se podrá seguir con tamaños mayores hasta alcanzar el tamaño comercial. La dificultad en alargar el tamaño de las CSP radica en que los investigadores a lo largo del mundo trabajan principalmente en tamaños pequeños debido a lo costoso del equipo de laboratorio ya que para fines experimentales se puede observar los procesos físicos y químicos en pequeña escala. Para fabricar CSP de área grande se deben buscar nuevas técnicas de depósito lo que implica un gasto en el equipo de laboratorio.

Uno de los principales problemas al crecer el área y mantener la eficiencia de las CSP es que las películas delgadas de perovskita no son muy homogéneas. Los tamaños de granos son relativamente pequeños y es difícil depositar granos más grandes. Mientras más pequeños son los granos hay más fronteras de grano. Es en las fronteras de grano donde se pierden muchos portadores de carga. Lo ideal sería obtener una película delgada monocristalina altamente homogénea (sin “valles” o “montañas” en el material). Esto permitiría a los portadores de carga moverse libremente por todo el material, haciendo que menos se recombinen y se pierdan.

1.3 Perovskitas con Múltiple Cation

Los materiales de PVK orgánica-inorgánica tienen una estructura AMX_3 haciéndolas muy versátiles (como ya lo vimos en la sección 1.1). Los altos rendimientos de las CSP han sido reconocidos por sus excelentes propiedades, tales como absorción notablemente alta en el espectro de luz visible [33], baja energía de enlace del par electrón-hueco [34], longitudes de difusión del portador de carga en el rango de μm [35], un borde de banda óptica nítido y una brecha energética sintonizable de 1.1 a 2.3 eV intercambiando cationes [21], metales (M) [36] y/o haluros [37]. Esto ha ampliado la gama de aplicaciones de las PVKs hacia el láser [38], diodos emisores de luz [39], plasmónicos [40], celdas solares en tándem [41], fotodetectores [42] y detección de rayos X [43].

El uso de PVKs con cationes y haluros mixtos se ha vuelto esencial debido a que los compuestos de PVK puros, adecuados para aplicaciones FV que son principalmente MAPbX_3 , FAPbX_3 y CsPbX_3 ($X = \text{Br}$ o I), presentan numerosas desventajas. La PVK MAPbI_3 , por ejemplo, no ha alcanzado eficiencias superiores al 20% a pesar de los numerosos intentos realizados desde los comienzos de la investigación en CSP [44, 6, 19]. Además, existen preocupaciones con respecto a la transición de fase cristalina a 55 °C [36], la degradación en contacto con la humedad así como la estabilidad térmica [45].

A priori, el uso de FAPbI_3 en lugar de MAPbI_3 es ventajoso debido a la brecha energética reducida, que está más cerca de la brecha energética óptima [46] y, por lo tanto, permitiría una mayor eficiencia en la captación de luz solar. Sin embargo, el FAPbI_3 puro carece de estabilidad estructural a temperatura ambiente, ya que puede cristalizar en una fase δ hexagonal (“fase amarilla”) de perovskita fotoinactiva; o una fase α (“fase negra”) de perovskita fotoactiva [36], sensible a los solventes o la humedad.

Por otro lado, la PVK CsMX_3 puramente inorgánica lleva a las perovskitas de trihaluro a exhibir una excelente estabilidad térmica [47]. Sin embargo, CsPbBr_3 no tiene una brecha energética (E_g , por sus siglas en inglés) ideal para aplicaciones FV. La fase de perovskita de CsPbI_3 tiene una E_g más adecuada de 1.73 eV [48] y se ha investigado por sus buenas propiedades fotoluminiscentes [49]. Desafortunadamente, CsPbI_3 cristaliza en una “fase amarilla” a temperatura ambiente y la “fase negra” sólo es estable a temperaturas superiores a 300 °C [48]. En consecuencia, los compuestos de perovskita “puros” no satisfacen los requerimientos de comportamiento óptico y estabilidad, principalmente debido a inestabilidades térmicas o estructurales. Por lo tanto, se está explorando mezclar cationes y haluros para lograr compuestos de perovskita con estabilidad térmica y estructural mejorada.

Las PVKs con PCE más altas, que utilizan el método “anti-solvente”, tienen cationes y haluros mixtos [9]. Esto muestra que la combinación de diferentes cationes puede combinar las ventajas de los componentes al mismo tiempo que evita sus inconvenientes. El éxito reciente de las mezclas de FA/MA demuestra que una pequeña cantidad de MA ya es suficiente para inducir una cristalización preferible en la fase negra fotoactiva de la perovskita de FA que da

como resultado una composición térmica y estructuralmente más estable que los compuestos de MA o FA puros [50].

A partir de esto, se concluye que el uso de cationes más pequeños, como MA, juega un papel clave en la formación de la PVK con FA de fase negra estructuralmente estable. Sin embargo, incluso con MA presente, sigue siendo difícil obtener perovskita de FA sin rastros de la fase amarilla, como se observa con frecuencia incluso para celdas solares de muy alta eficiencia [9]. Estas impurezas de la fase amarilla deben evitarse ya que incluso pequeñas cantidades influyen en el crecimiento cristalino y la morfología de la perovskita, limitando el rendimiento de los dispositivos afectando principalmente su durabilidad.

Un catión inorgánico que recientemente ha llamado la atención en las perovskitas de cationes mezclados es el cesio (Cs) con un radio iónico de 1.81 Å, que es considerablemente más pequeño que MA (2.70 Å) o FA (2.79 Å) [51]. Hasta la fecha, existen pocos informes sobre el efecto de las mezclas con Cs. Choi et al, [52] presentan mezclas de MA/Cs que prueban, en principio, que la inclusión de pequeñas cantidades de Cs en una estructura MAPbI_3 puede dar como resultado una película de perovskita estable que alcance el 8% PCE. Además, Park y sus colaboradores [53] informan sobre las mezclas de FA/Cs que muestran una mejora térmica y estabilidad a la humedad, alcanzando un PCE de 16.5%. La estabilidad estructural mejorada es explicada por Yi et al, [54] quien demostró que Cs es eficaz para ayudar a la cristalización de la fase negra en la perovskita de FA debido a la estabilización entrópica (a mayor entropía mayor estabilidad). En ese trabajo, los haluros (Br e I) también se mezclan, lo que da como resultado PCE de hasta 18%. McMeekin y col, [55] también descubrieron que una composición similar, con una E_g desplazada, es particularmente adecuada para celdas tándems de Si/PVK.

A partir de esto, es evidente que el Cs es muy efectivo para llevar al FA a la fase negra beneficiosa de perovskita posiblemente debido a la gran diferencia de tamaño entre Cs y FA. El MA, por otro lado, también induce la cristalización de la perovskita FA, pero a una velocidad mucho más lenta (porque el MA es sólo un poco más pequeño que el FA), lo que permite que todavía persista una gran fracción de la fase amarilla. Como ya se mencionó, tales compuestos FA/MA ya muestran PCE impresionantes y, por lo tanto, el avance de estos compuestos es una vía probable en el desarrollo de las CSP en general. Por lo tanto, esto da lugar a usar una

mezcla de triple catión FA/MA/Cs donde Cs se usa para mejorar aún más los compuestos de PVK con FA/MA [56].

1.4 Planteamiento del Problema

Las perovskitas tienen un futuro prometedor en la industria de paneles fotovoltaicos pero para llegar a ser competitivas con los paneles de silicio deben superar sus problemas de estabilidad sin comprometer sus altas eficiencias. Los principales desafíos para que esto suceda es encontrar un material que tenga una fase cristalina de perovskita “negra” que tenga un alto desempeño fotovoltaico. Se deben de trabajar en nuevos compuestos que sean estables en su estructura, a la temperatura y que no se vean afectados con la humedad, además de tener una eficiencia competitiva. De igual manera, se debe llegar a comprender mejor el funcionamiento físico-químico de las PSC para seguir mejorando su rendimiento hasta aproximar su potencial teórico.

1.5 Hipótesis

Por medio de la síntesis de perovskitas con catión múltiple, encontrar una relación de cationes de formamidio, metilamonio y cesio que sea más estable y más eficiente a la vez.

1.6 Objetivo

Optimizar la fabricación de celdas solares de perovskita en todas sus capas, enfocándonos principalmente en la perovskita, para obtener PSC con eficiencia de 18% que sean suficientemente estables.

Capítulo 2

Ingeniería de las Celdas Solares de Perovskita

Las celdas solares de perovskita han tenido un auge impresionante como lo pudimos notar en el capítulo anterior. Sus propiedades ópticas y eléctricas así como sus eficiencias las han colocado como el material más estudiado en el área de los materiales fotovoltaicos. En la comunidad científica especializada en PVK, se buscan dos cosas principalmente; la primera es la completa comprensión del funcionamiento de la CSP, y la segunda es la mejora en el desempeño de las mismas hasta introducirlas al mercado fotovoltaico. Esto significa, fabricar CSP con una PCE de 22% o mayor, en un área de al menos 100 cm² y con una durabilidad de 10 años o más. Aún se tiene un largo camino por recorrer para lograr estos objetivos, pero hay una gran expectativa de que las CSP puedan lograr mucho más que eso, pues su avance hasta ahora ha sido inédito en el área de los materiales fotovoltaicos.

En este capítulo se describirán a detalle las celdas solares de perovskita. Hablaremos de su ingeniería de fabricación: fundamentos, estructura, arquitectura y técnicas de depósito.

2.1 Fundamentos Teóricos de las CSP

Para que una celda solar realice la transformación de energía solar a energía eléctrica deben estar presentes varios fenómenos físicos, tales como radiación solar, absorción de luz, generación del par electrón-hueco, inyección de portadores de carga, campo eléctrico y corriente. En esta sección explicaremos estos fenómenos para un mayor comprensión de las CSP.

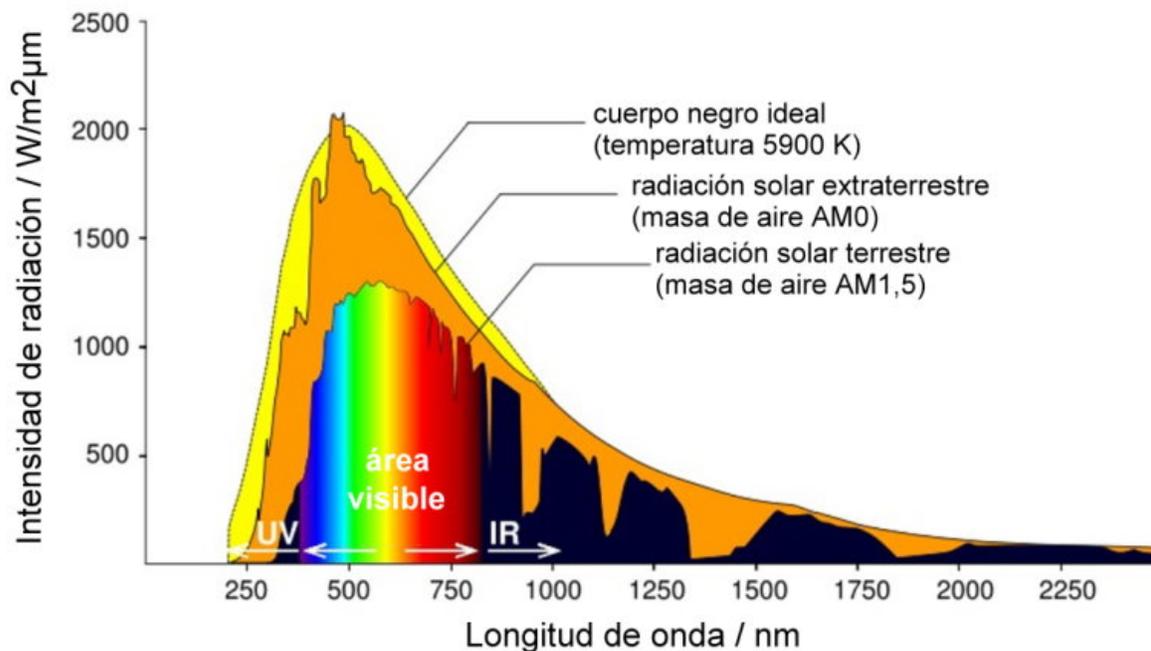


Figura 2.1 Espectro de la radiación solar [57].

Como es bien sabido el planeta Tierra recibe energía del Sol en forma de ondas electromagnéticas (radiación solar) debido a fusiones nucleares que ocurren en el Sol por la temperatura del mismo. Esta radiación es responsable de muchos fenómenos tanto meteorológicos como biológicos y es la base de la energía solar. Las celdas solares buscan aprovechar esta radiación que emite el sol para aprovecharla como energía eléctrica. El espectro de la luz solar va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, siendo más intenso en el rango de la luz visible como se ve en la figura 2.1; misma que nos muestra la radiación como cuerpo negro ideal a 5900 K, la radiación solar extraterrestre y el estándar de radiación solar terrestre con 1.5 de masa de aire.

Al tener radiación solar, debe haber otro fenómeno físico muy importante, absorción de luz. La absorción es una propiedad de algunos materiales que les permite capturar o almacenar energía proveniente de luz. En una celda solar debe haber un material activo, (en CSP es la perovskita) capaz de absorber luz. Según la absorbancia del material se podrá absorber radiación de diferentes longitudes de onda. La absorción del material depende directamente de la brecha energética del semiconductor en cuestión. Los fotones que tienen una energía

menor a la brecha energética no serán absorbidos por el material. Por este motivo se busca que el material absorba en el rango de luz visible, para poder captar la mayor cantidad de energía posible.

La generación del par electrón-hueco es una propiedad característica de los materiales semiconductores, debido al comportamiento energético de sus electrones en la banda de valencia, brecha energética o banda prohibida, y banda de conducción. La generación del par ocurre cuando un fotón (luz) excita un electrón de la banda de valencia y le da energía suficiente para pasar a la banda de conducción sin pasar, obviamente por la brecha prohibida y dejando un hueco (portador de carga positiva), como se ilustra en la figura 2.2. Los electrones están en un estado energético estable en la banda de valencia (izquierda); al recibir un fotón con energía igual o mayor a la brecha energética, un electrón se excita y pasa a la banda de conducción (centro); Al perder energía, el electrón regresa a la banda de conducción recombinándose (derecha).

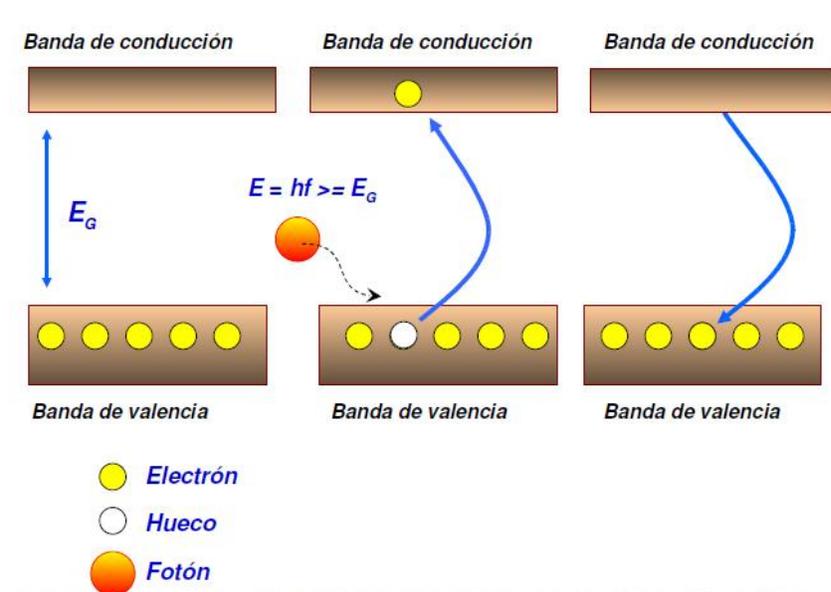


Figura 2.2 Generación del par electrón-hueco por absorción de luz [58].

Esta propiedad da lugar a la conducción, ya que los portadores de carga (electrones y huecos) pueden moverse por el material. La energía del fotón debe ser igual o mayor a la energía de la brecha energética, es por ello que según sea la brecha energética será la absorción del material. Cuando un fotón tiene una energía mayor a la brecha energética, este es absorbido generando el par; la energía restante es disipada en energía térmica.

Para poder aprovechar los electrones excitados en la banda de conducción se requiere de la inyección de los portadores de carga (electrones y huecos). Este fenómeno físico está presente en las CSP. Una vez que se tiene el par electrón-hueco es difícil aprovecharlo y sacarlos del material en que se generaron, pues ocurre la recombinación en el que se pierde el par, esto ocurre en picosegundos. La inyección de portadores de carga consiste en captar a los portadores de carga generados utilizando otros materiales con menor nivel energético que la banda de conducción para los electrones y mayor que la banda de valencia para los huecos, haciendo que los portadores de carga salgan del material para inyectarlos a un contacto. A estos materiales se les llama transportadores de carga y son muy importantes en las CSP.

En la figura 2.3 se muestran los niveles de energía de los materiales comúnmente usados en las CSP. El par electrón-hueco se genera en la PVK y se van hacia los contactos como se describe gráficamente. Para que esto pueda ocurrir el tiempo en que tarda en viajar el electrón hasta el FTO debe ser menor al tiempo de vida del electrón (tiempo en que permanece excitado), de lo contrario se recombinará, perdiéndose el par generado. Es por esto que el grosor de los materiales no debe ser muy grande para que el electrón pueda recorrerlo dentro de su tiempo de vida.

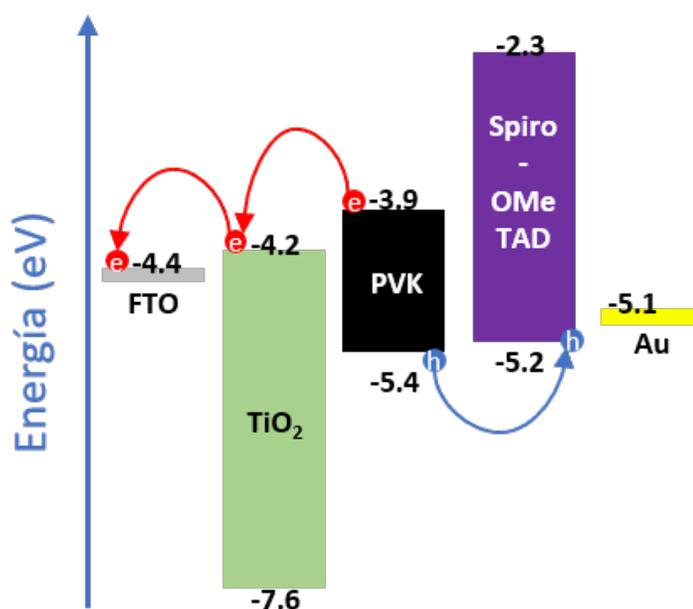


Figura 2.3 Niveles de energía en las CSP.

El campo eléctrico es el fenómeno físico necesario para que la celda solar entregue una FEM (fuerza electromotriz). Esto se obtiene con una diferencia de potencial en la celda, separando carga positiva y carga negativa para así tener un voltaje en los contactos (ánodo y cátodo) de la celda. Al tener las cargas separados por los materiales transportadores de cargas se obtiene el voltaje.

Por último la conductividad es la propiedad eléctrica más importante, debe estar presente en todos los materiales de la celda solar. Los portadores de carga deben poder pasar por cada uno de los materiales para así llegar al ánodo o cátodo y formar una corriente eléctrica. Si hubiera un solo material aislante en la celda solar, se perdería la corriente y la conversión de energía.

2.2 Estructura y Arquitectura de las CSP

2.2.1 Estructura normal e invertida

En la fabricación de celdas solares de perovskita existen dos principales arquitecturas, la normal y la invertida. Toda CSP necesita un material transportador de electrones y un material transportador de huecos para “cosechar” los portadores de carga (electrones y huecos). La arquitectura de la celda será definida entre normal e invertida de acuerdo a la posición de los materiales transportadores respecto a la celda.

La estructura normal ha sido la más usada desde los comienzos de las celdas solares de perovskita. Esta estructura es sencilla y tiene la parte positiva arriba y la negativa abajo más cerca del sustrato de vidrio. En la figura 2.4, se puede observar el arreglo habitual de esta estructura. En la imagen de la derecha ETL son las siglas en inglés para capa transportadora de electrones y HTL para capa transportadora de huecos. A la izquierda el esquema se representa de otra manera colocando el nombre de los materiales que normalmente se usan. El oro es el contacto metálico para los huecos seguido del transportador de huecos (Spiro-OMeTAD), en medio se encuentra el material activo, la perovskita; enseguida esta el material transportador de electrones (TiO_2) que lleva los electrones al contacto negativo (FTO); por último esta el vidrio por donde la celda recibe la luz solar.

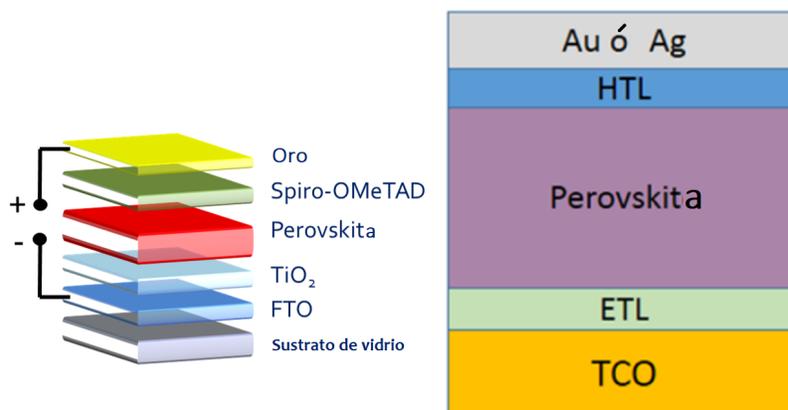


Figura 2.4 Estructura normal de CSP [61].

La estructura de celdas invertidas es una forma de fabricación reciente [59]. Un grupo de investigadores la comenzó a utilizar en busca de nuevos resultados [60]. Lo que reportaron fue un incremento en la estabilidad del material donde así se mejoró el desempeño en la celda solar. Debido a que es una innovación reciente, todavía hay campo de investigación en este tema. En la figura 2.5 se muestra el acomodo invertido que tiene esta estructura, comparada con la normal (figura 2.4).

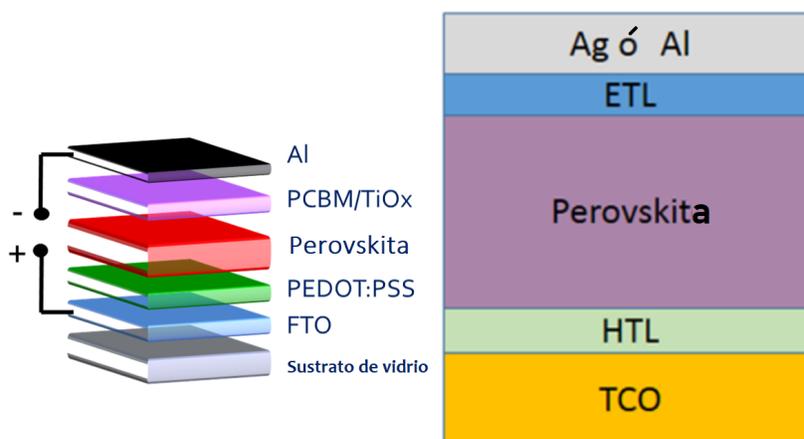


Figura 2.5 Estructura invertida de CSP [61].

Existen diferentes materiales que se pueden utilizar en las CSP, en la figura 2.6 se muestran algunos de ellos. Los números representan el nivel de energía en electronVolts (eV), en caso

de semiconductores arriba es el valor del inicio de la banda de conducción y abajo es el fin de la banda de valencia.

2.2.2 Arquitectura mesoporosa y plana

Además de la estructura normal e invertida de las CSP, existe otra categoría que las diferencia entre mesoporosas y planas. Las CSP mesoporosas son las más estudiadas ya que fueron las primeras en ser utilizadas. Estas CSP utilizan comúnmente una película delgada de TiO_2 compacta seguida de una capa de TiO_2 mesoporosa. En la arquitectura plana se elude la capa mesoporosa teniendo una superficie plana de TiO_2 . en la figura 2.7 se observa la diferencia en la arquitectura de la celda.

Una de las ventajas de la arquitectura plana es que la perovskita se forma en granos más grandes debido a la superficie homogénea del ETL, esto hace que se pierdan menos electrones por defectos cristalinos. Además, el tiempo de vida de los portadores de carga incrementa, así como su movilidad. En cambio, la ventaja de las CSP mesoporosas es que tienen un área de contacto mayor con la PVK, lo que beneficia a la extracción de portadores de mientras que para la arquitectura plana se utiliza óxido de estaño dopado con indio (ITO, por sus siglas en inglés) y óxido de estaño (SnO_2) como ETL, ya que estos materiales son menos rugosos y la PVK puede crecer con mayor homogeneidad sobre ellos. carga y evita recombinaciones.

Para las CSP mesoporosas se utiliza FTO (óxido de estaño dopado con flúor) como ánodo y TiO_2 como capa transportadora de electrones (ETL);

2.3 Técnicas de Depósito

En la tecnología de materiales, películas delgadas específicamente, las técnicas de depósito son esenciales. En ellas radica la pureza, homogeneidad, tamaño y grosor de la película depositada. De ahí la importancia de utilizar la técnica de depósito correcta para el resultado deseado. En seguida se describirán las técnicas utilizadas para la fabricación de las CSP con múltiples catión estudiadas en este trabajo de tesis.

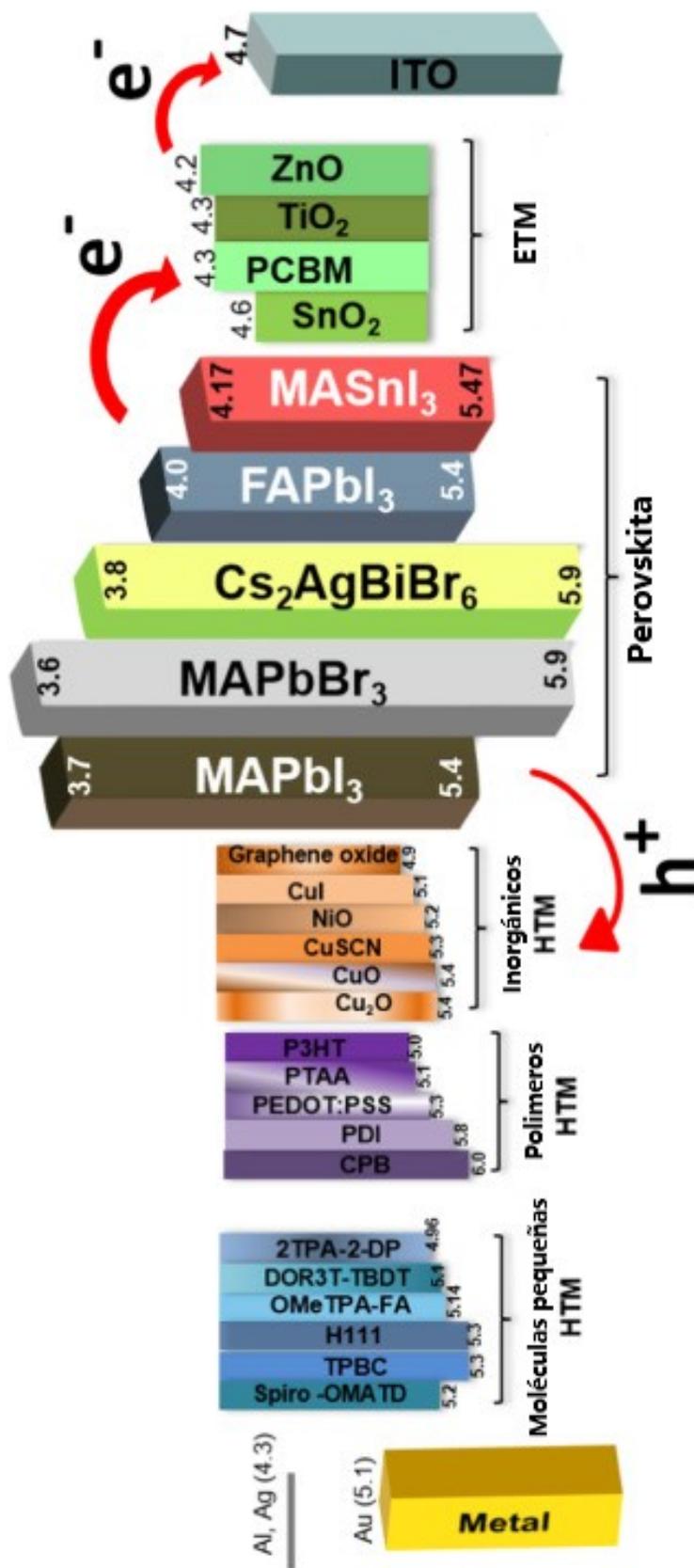


Figura 2.6 Gama de materiales para CSP [32]

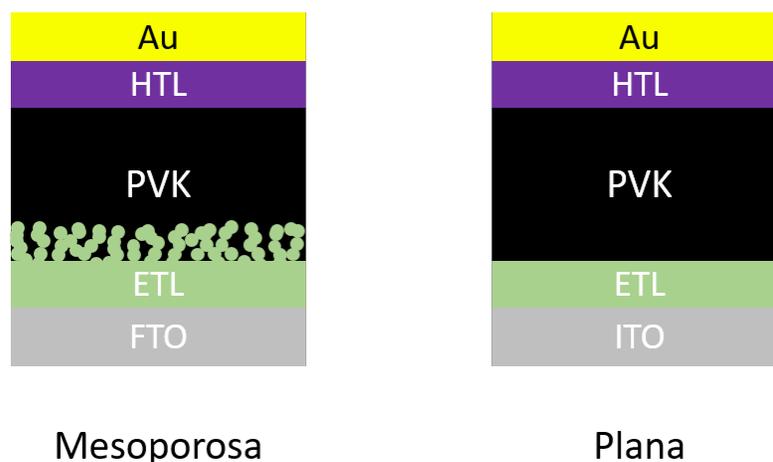


Figura 2.7 Arquitectura mesoporosa y plana de CSP.

2.3.1 Revestimiento por centrifugación

El revestimiento por centrifugación (spin coating) es un método simple y popular que se usa ampliamente para la deposición de películas delgadas de perovskita en el laboratorio. Por lo general, se aplica una pequeña cantidad de solución precursora en el centro del sustrato. Luego, el sustrato se gira a alta velocidad para extender el material de recubrimiento por la fuerza centrífuga. El solvente en el precursor es generalmente volátil y simultáneamente se evapora durante la rotación a alta velocidad. Y luego, se obtiene la película seca con cierto espesor. En general, hay dos formas populares para la deposición por centrifugación de películas de perovskita que se denominan método de “un paso” [44] y método de “dos pasos” [62]. Posteriormente, se desarrollaron métodos de “un paso” [63] y “de dos pasos” modificados o mejorados para preparar películas de perovskita libres de orificios con buena morfología y cristalización [64, 65].

El método de revestimiento por centrifugación en un solo paso fue desarrollado por Kojima et al. [44], quienes primero aplicaron material híbrido de perovskita a celdas solares sensibilizadas. Durante el procedimiento de un solo paso en el depósito de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, se disolvieron $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ equimolar y PbI_2 en el solvente de N,N-dimetil acetamida (DMA) seguido del revestimiento por centrifugación y el tratamiento térmico [66]. Pan et al, [67] diseñó una

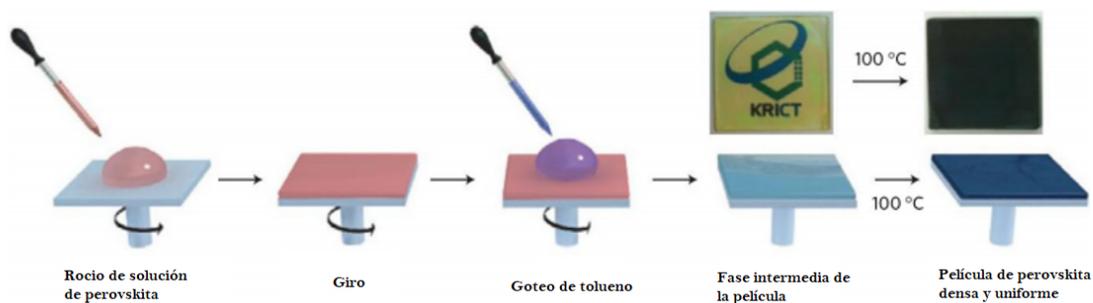


Figura 2.8 Spin coating de un paso [18].

estrategia de spin coating asistida con clorhidrato para formar películas de perovskita de cobertura total y muy suaves con grandes granos cristalinos a temperatura ambiente; el dispositivo, CSP, obtuvo una eficiencia del 15.7% con un área de 0.86 cm^2 . Suponemos que el excelente rendimiento de las CSP se debe a la morfología ideal de la capa de perovskita con menos defectos.

Chiang et al, [68] prepararon películas de perovskita de halogenuro mixto de alta calidad mediante el método de un solo paso (solución caliente) y fabricaron MSP (módulos solares de perovskita) de área grande (área activa: 25.2 cm^2) con una eficiencia del 14.3%. Qiu et al, [66] prepararon una película delgada de perovskita sin orificios mediante revestimiento por centrifugación de un solo paso para módulos solares con un área de apertura de 4 cm^2 y obtuvo una eficiencia del 13.6%. Carlo et al, fabricaron CSP de área grande (2.52 cm^2) y módulos solares (10.1 cm^2) por el método de revestimiento por centrifugación de un solo paso con una eficiencia de 7.6% y 7.3%, respectivamente [69]. En particular, Lee et al, adoptó el poli[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (un tipo de conjugado polielectrolito) PFN;PFN-P1, para un compatibilizador interfacial entre la película de perovskita y la capa de transporte de carga; obtuvieron una película de perovskita sin orificios mediante el método modificado de "un paso" del proceso de ingeniería con solventes y el dispositivo logró un PCE de 17.04% con un área de 1 cm^2 [70].

El revestimiento por centrifugación de dos pasos fue desarrollado por Im et al, [62], y luego se adoptó ampliamente para la deposición de películas de perovskita. Burschka et al, [64] diseñó hábilmente la estrategia de deposición secuencial en dos pasos de la película delgada

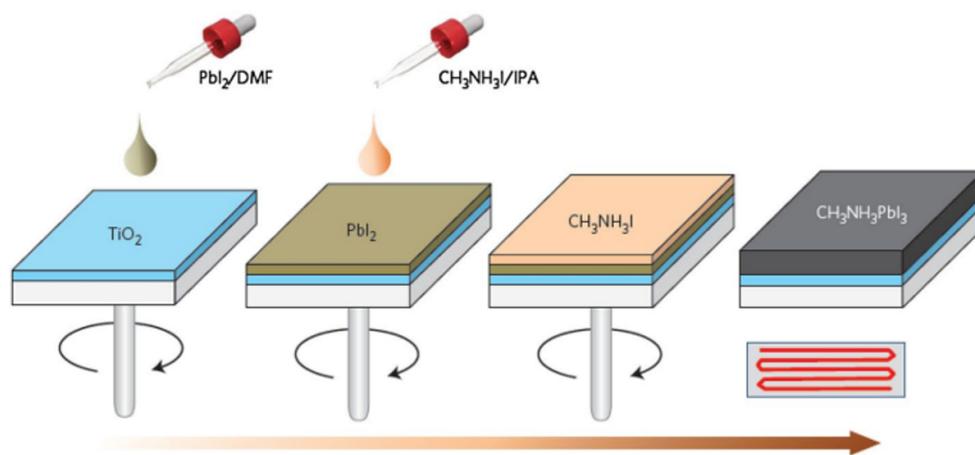


Figura 2.9 Spin coating de dos pasos [63].

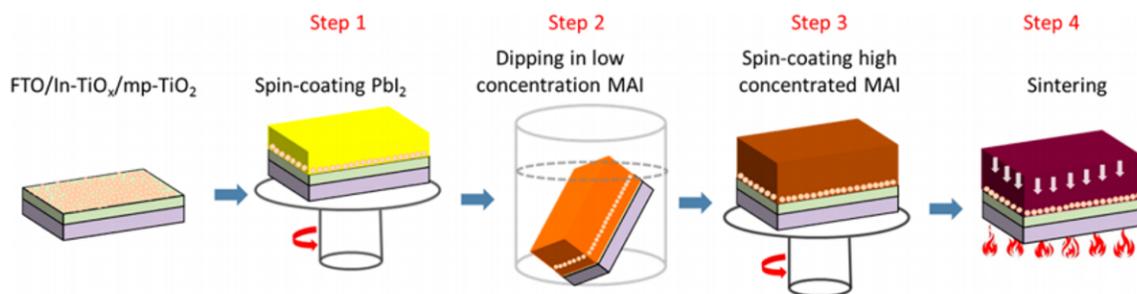


Figura 2.10 Sping coating de dos pasos modificado [65].

de perovskita. Shen et al. desarrollaron un método modificado de “dos pasos” y el dispositivo logró un PCE de 14.5% con un área activa de aproximadamente 1 cm²; encontraron que la película delgada de perovskita preparada por un solo paso tenía algunos orificios y la película fabricada con el método de dos pasos tenía un poco de PbI₂ residual que superaba con creces el rango óptimo y era perjudicial para el rendimiento del dispositivo.

Como se muestra en la figura 2.10, se introdujo un tratamiento adicional (con una solución de yoduro de metilamonio (MAI) de alta concentración) en el proceso de deposición, que es beneficioso para adaptar el nivel de PbI₂ residual a un rango adecuado para películas de perovskita uniformes y libres de orificios. Las películas preparadas no solo están libres de orificios, sino que también tienen una uniformidad y reproducibilidad mucho mejor en comparación con las películas fabricadas con el método de uno y dos pasos [65].

El spin coating ha logrado un gran éxito en la fabricación de CSP de área pequeña [70, 56, 71]. Sin embargo, es un gran desafío para este método ser utilizado en la producción a gran escala de películas de perovskita o MSP. Aun así, el método de spin coating es el más utilizado en la fabricación de CSP y lo seguirá siendo por algún tiempo.

2.3.2 Asperción pirolítica

El método de asperción pirolítica (spray pirolisis) se basa en formar un aerosol a partir de diversas soluciones precursoras, que podrían ser una solución de sales metálicas o una solución coloidal. Las gotas de solución generadas (aerosol) se calientan muy rápidamente en un plato de calentamiento a la temperatura dada, pasando así por varias etapas: (1) evaporación del disolvente de la superficie de las gotas, (2) secar las gotas que contienen el soluto precipitado, (3) el recocido del precipitado a altas temperaturas (termólisis), (4) formación de partículas microporosas de composición de fase definida, (5) formación de partículas sólidas y (6) sinterización de partículas sólidas [72]. Debido a que las partículas obtenidas después de la termólisis son muy reactivas, se necesita sinterización interna (“in situ”). En el procedimiento de asperción pirolítica, la preparación de gotas finas y uniformes de reactivos y su descomposición térmica controlada, son operaciones exigentes.

En comparación con otras técnicas sintéticas, un enfoque de la asperción pirolítica posee varias ventajas distintivas. Principalmente, debido a su equipo simple y su disposición experimental, es un método rentable y, del mismo modo, no requiere el uso de reactivos y composiciones de alta calidad. Además, la morfología y el tamaño de las partículas pueden controlarse de manera eficiente variando las condiciones de preparación, la naturaleza de los aditivos, la velocidad de flujo y la concentración de reactivos en la solución precursora. Además, existen procesos continuos mediante los cuales es posible establecer un control sobre la morfología y obtener polvos finos con partículas esféricas y el diámetro deseado dictado por el tamaño de las gotas [73]. Sin embargo, como cualquier otro método, una técnica de asperción pirolítica tiene algunas desventajas, que incluyen (1) no es fácil de ampliar (el rendimiento es muy bajo), (2) es posible la oxidación de sulfuros cuando se procesa en atmósfera de aire; (3) existen dificultades para determinar la temperatura de crecimiento.

La técnica de spray pirolisis es de bajo costo y uno de los métodos dominantes a través del cual se obtienen películas porosas y películas compactas de alta densidad y alta uniformidad de partículas [74]. También es un método importante para obtener polvos ultrafinos con un tamaño de partícula pequeño ($<1 \mu\text{m}$), distribución de tamaño estrecha ($1-2 \mu\text{m}$), alta pureza, alta porosidad y gran área de superficie [75, 76]. El aparato de pirolisis por pulverización típico contiene un atomizador, una solución precursora, un calentador de sustrato y un controlador de temperatura. La asperción pirolítica puede ser manual (figura 2.11) o automático.

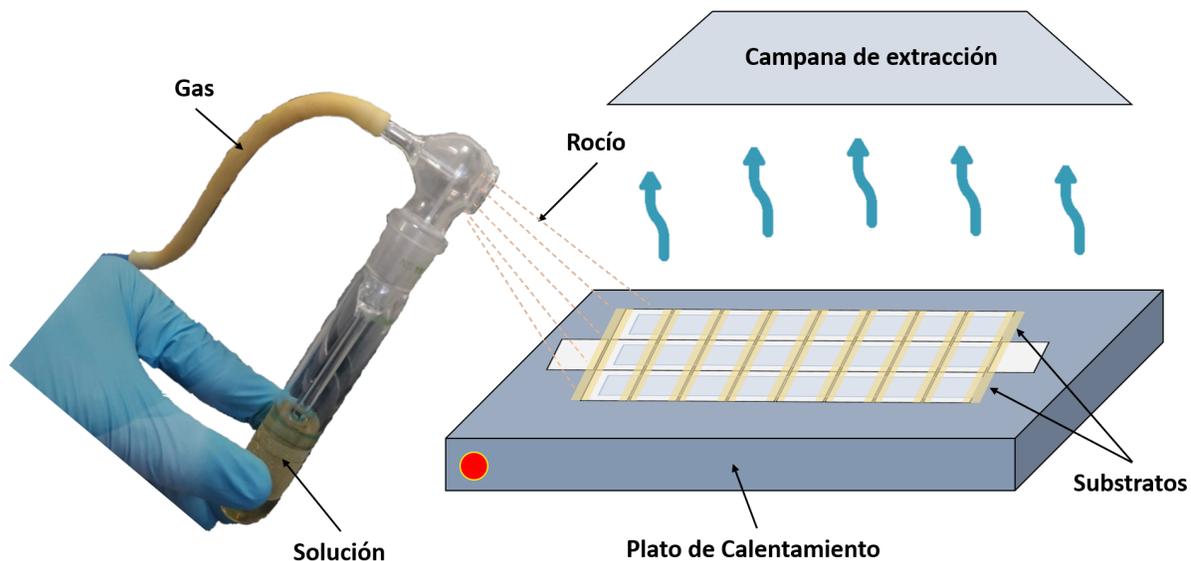


Figura 2.11 Diagrama de depósito por aspersión pirolítica.

2.3.3 Evaporación térmica

El proceso de evaporación térmica comprende evaporar materiales fuente en una cámara de vacío por debajo de 1×10^{-4} Pa y condensar los átomos evaporados en un sustrato. Convencionalmente llamamos al proceso de evaporación térmica “deposición al vacío”. Las construcciones típicas del sistema de evaporación térmica se muestran en la figura 2.12. El calentamiento resistivo se usa más comúnmente para la deposición de películas delgadas. Los materiales fuente son evaporados por el filamento o bote calentado resistivamente, generalmente hecho de metales refractarios como W, Mo y Ta, con o sin recubrimientos cerámicos. Los crisoles de cuarzo, grafito, alúmina, berilio, boro-nitruro y circonia se usan con calentamiento indirecto. Las energías cinéticas de los átomos del material fuente de evaporación son 0.1-0.3 eV (1000-3000 K) [77]. Los átomos evaporados transitan el vacío a la superficie de los sustratos sin colisiones. Esto hace que las energías cinéticas de los átomos en el bote de calentamiento son las mismas que las de los átomos evaporados.

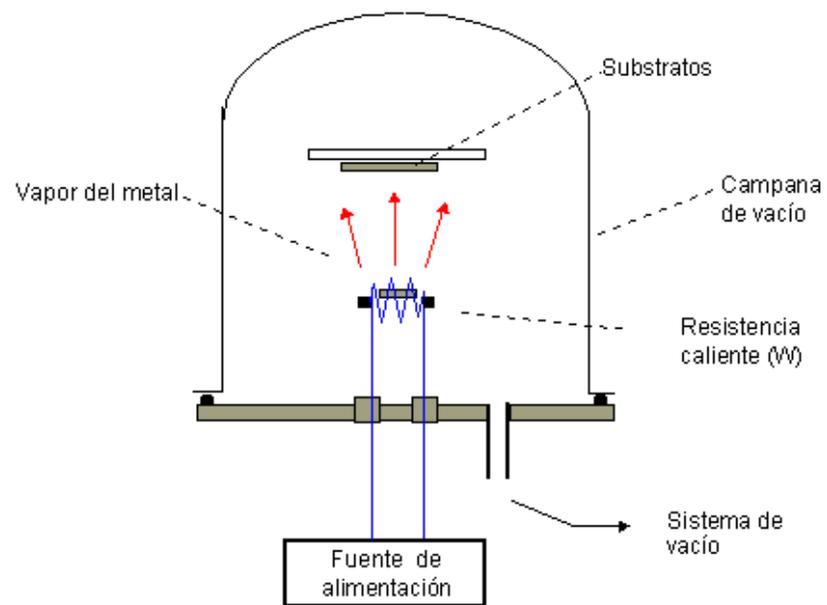


Figura 2.12 Diagrama de deposito por evaporación térmica

Capítulo 3

Técnicas de Caracterización

En la investigación de celdas solares, la caracterización de las celdas es imprescindible para conocer los procesos físicos que ocurren en las celdas. Se realizan caracterizaciones químicas, eléctricas y ópticas, para conocer la composición, estructura y morfología del material; la respuesta fotoeléctrica y el voltaje y la corriente de la celda.

A continuación se explicarán algunas de las técnicas más utilizadas en la caracterización de PSC.

3.1 Caracterización Eléctrica

Los parámetros eléctricos son los más importantes ya que la función de las celdas solares es entregar una potencia en forma de corriente. Para una medición confiable de las características eléctricas, es vital realizar las mediciones en condiciones de prueba estándar (STC, por sus siglas en inglés). Esto significa que la irradiancia total en la celda solar que debe medirse es igual a 1000 W/m^2 . Además, el espectro deberá parecerse al espectro AM1.5 que se muestra en la figura 2.1. Asimismo, la temperatura alrededor de la celda solar debe mantenerse constante a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Estas especificaciones se cumplen en los simuladores solares con los que se miden los parámetros eléctricos.

3.1.1 Curvas $J - V$

Las curvas $J - V$ de PSC nos indican la fotocorriente generada por la celda. Esta es la caracterización más básica de la celda ya que de esta prueba obtenemos la eficiencia del

dispositivo. La fotocorriente involucra dos procesos. El primero es la absorción de luz para generar el par electrón-hueco. Cuando un fotón proporciona la energía suficiente a un electrón de la banda de valencia para “brincar” la brecha energética hasta la banda de conducción, se crea el par. Este electrón está excitado un tiempo muy breve hasta que pierde energía y es recombinado a la banda de valencia. El segundo proceso es la inyección de portadores de carga. En el caso de las CSP se utilizan materiales transportadores de huecos (Spiro-OMeTAD) y electrones (TiO_2) para evitar la recombinación y tener un flujo de corriente hacia la carga [78]. Para entender lo que sucede en la CSP se deben de entender los procesos físicos que ocurren en la celda como lo vimos en la sección 2.1.

De una curva J-V se obtienen cuatro datos principales; la densidad de corriente de corto circuito (J_{SC}), el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), el factor de forma (FF), y la eficiencia del dispositivo [79].

La corriente de corto circuito es la máxima corriente de la celda, cuando el voltaje es igual a cero. Esta corriente se obtiene cuando el dispositivo está conectado en corto circuito, de ahí proviene el nombre. Este valor está dado por la corriente fotogenerada menos la corriente perdida como se describe en la ecuación 3.1. Para hacer comparaciones se expresa en términos de corriente (I) sobre área, es decir, densidad de corriente (J).

$$J_{sc} = J_p - J_r - J_t - J_s \quad (3.1)$$

Donde J_p , es la densidad de corriente fotogenerada, es la corriente por unidad de área máxima que genera el material ante una radiación de luz determinada. J_r , es la densidad de corriente de recombinación, es la que se pierde cuando el electrón regresa a llenar un hueco. Esto ocurre debido a impurezas e imperfecciones en la red cristalina. J_t , la densidad de corriente de transporte, es la corriente que se pierde en su viaje hasta el cátodo en los MTC. Esto ocurre por la incompatibilidad en las interfaces de los materiales y por las fronteras de grano del cristal. J_s , la densidad de corriente de resistencia de contactos, es la corriente por unidad de área que se pierde debido a la resistividad de los contactos (ánodo y cátodo) y del instrumento de medición.

El voltaje de circuito abierto es el voltaje máximo de la celda, se obtiene cuando la corriente es igual a cero. Esto ocurre si se abre el circuito para que no fluya corriente. Este valor es debido a la diferencia de potencial generada por las cargas de electrones y huecos fotogenerados en el dispositivo. El V_{OC} ocurre cuando se logra la máxima generación de pares electrón-hueco del dispositivo. En una CSP el V_{OC} también se ve alterado por los diferentes materiales transportadores de carga. La diferencia de potencial se modifica debido a los diferentes niveles de energía de los materiales involucrados. Asumiendo que la corriente es cero, el V_{OC} se expresa de la siguiente manera:

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{J_p}{J_0}\right) \quad (3.2)$$

Donde;

k_B es la constante de Boltzmann,

T es la temperatura,

q es la carga del electrón y

J_0 es la densidad de corriente de saturación.

J_p es la densidad de corriente fotogenerada.

La ecuación 3.2 muestra que V_{OC} depende de la densidad de corriente de saturación de la celda solar y de la densidad de corriente fotogenerada. Si bien J_p generalmente tiene una pequeña variación, el efecto clave es la densidad de corriente de saturación, ya que esta puede variar en ordenes de magnitud. La densidad de corriente de saturación, J_0 , depende de la recombinación de portadores de carga en la CSP. Por lo tanto, V_{OC} es una medida de recombinaciones en el dispositivo.

El factor de forma (FF) es la relación entre los pares electrón-hueco fotogenerados y los que son inyectados a los contactos eléctricos, es decir, los portadores de carga (electrones y huecos) que pueden llegar a una carga (resistencia) alimentada por la celda. El FF se expresa en porcentaje. Para obtener FF se busca el punto de máxima potencia (MPP , por sus siglas en inglés), el producto de J_{mp} y V_{mp} . Con este punto se dibuja un área específica denominada A_1 . La J_{SC} y V_{OC} definen el área A_2 . El FF es la relación entre A_1 y A_2 [80]:

$$FF = \frac{A_1}{A_2} \times 100 \quad (3.3)$$

es decir,

$$FF = \frac{J_{mp} V_{mp}}{J_{SC} V_{OC}} \times 100 \quad (3.4)$$

En la figura 3.1 se ilustra una curva $J-V$ común y los parámetros antes mencionados. En color azul esta la curva $J-V$, en color naranja A_1 y A_2 en color verde.

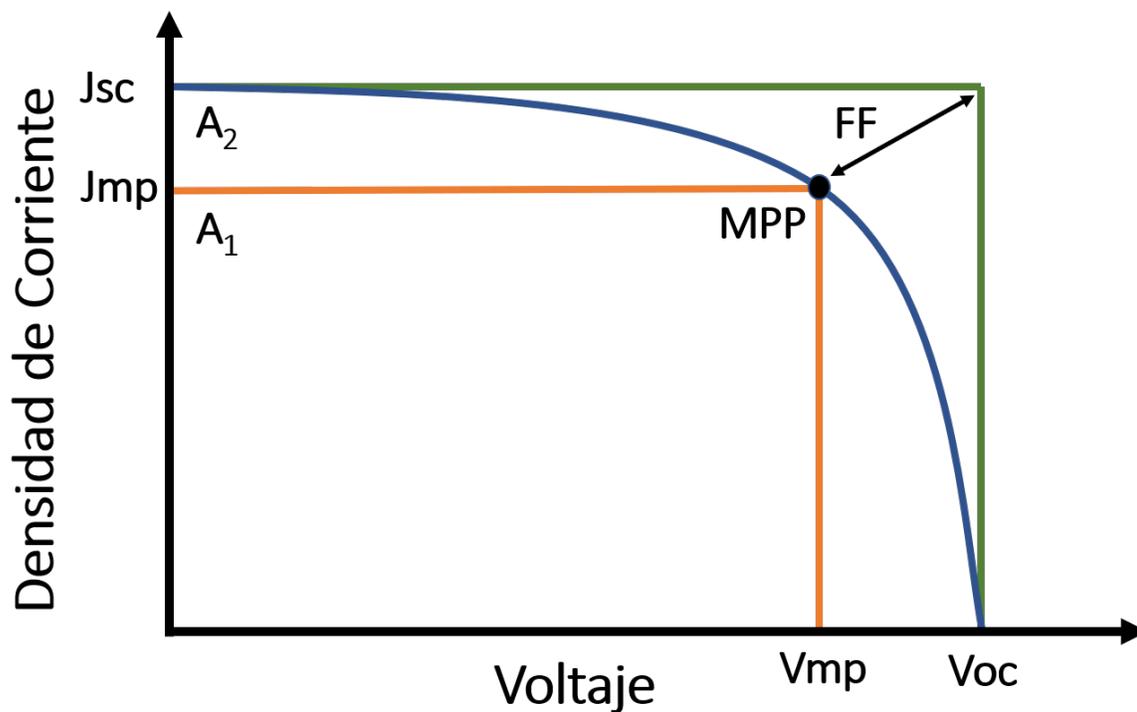


Figura 3.1 Curva $J - V$ de una celda solar.

Por último, y lo más importante, se calcula la eficiencia de fotoconversión (PCE, por sus siglas en inglés). Este es el parámetro principal ya que nos dice cuánta energía de la que recibe podrá convertir en energía eléctrica utilizable. Se calcula de la siguiente forma:

$$PCE = \frac{MPP}{P_{in}} \quad (3.5)$$

$$PCE = \frac{J_{MP}V_{MP}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (3.6)$$

donde:

J_{mp} es la densidad de corriente de máxima potencia,

V_{mp} es el voltaje de máxima potencia, y

P_{in} es la potencia incidente.

3.1.2 Rastreo del punto de máxima potencia

Como vimos en el apartado anterior (3.1.1), el punto de máxima potencia determina la eficiencia de las celdas solares. Este punto cambia con respecto al tiempo, de tal manera que al medir repetidas veces el mismo punto, este va a cambiar. Esto se debe a la inestabilidad del material. Como se ha mencionado a lo largo de esta tesis, la estabilidad de las CSP es la principal limitante.

El rastreo del punto de máxima potencia (MPPT, por sus siglas en inglés) busca la máxima potencia que el dispositivo puede entregar a lo largo del tiempo. Para ello se debe partir de los parámetros obtenidos por la curva J - V , de donde se obtienen el J_{mp} y V_{mp} . Partiendo del V_{mp} se inicia el MPPT, ya que este fue el punto de máxima potencia. Con pequeñas variaciones en el voltaje se mide la densidad de corriente J , la multiplicación de estos parámetros proporciona la potencia. Repitiendo estas variaciones en el voltaje se va buscando la máxima potencia a través del tiempo.

Como se observa en la figura 3.2, se puede ver la estabilidad de acuerdo a la curva que forma el rastreo.

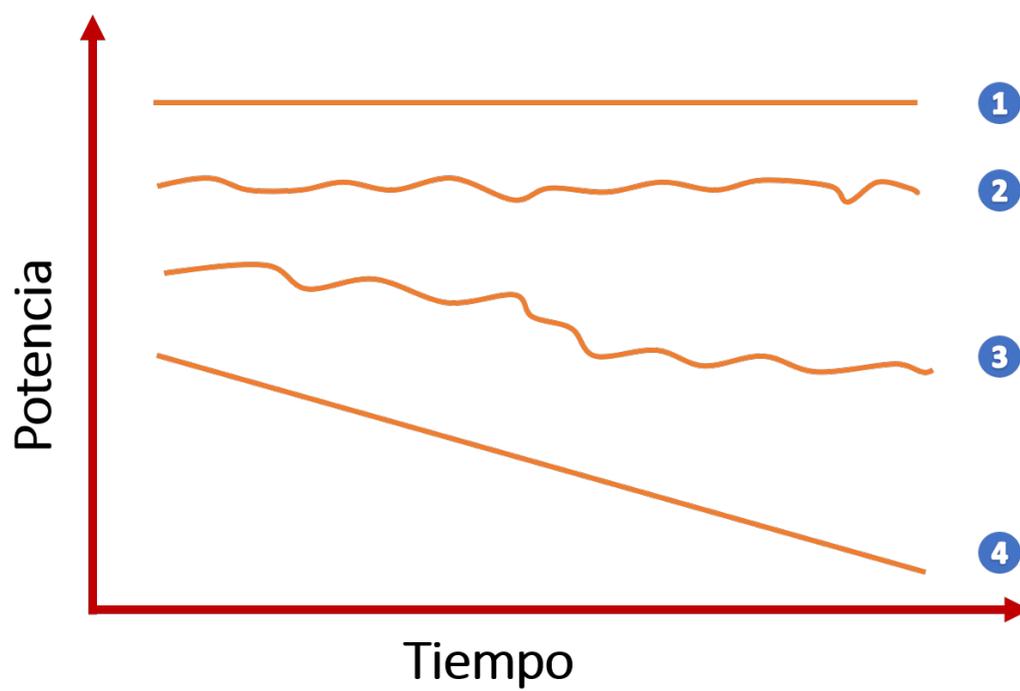


Figura 3.2 Estabilidad en las curvas MPPT. 1) Muy estable, 2) estable, 3) inestable y 4) muy inestable.

3.2 Caracterización Morfológica

La caracterización morfológica nos permite conocer la homogeneidad del material, si es poroso o uniforme. También nos permite ver y medir las fronteras de grano en un material policristalino como lo son las películas delgadas de perovskita. Esto nos permite mejorar la forma de depósito y comparar las diferentes técnicas de depósito en algunos casos.

3.2.1 Microscopia electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra al escanear la superficie con un haz de electrones enfocado. Los electrones interactúan con los átomos en la muestra, produciendo varias señales que contienen información sobre la topografía de la superficie y la composición de la muestra. El haz de electrones se escanea, y la posición del haz se combina con la intensidad de la señal detectada para producir una imagen. En el SEM más común, los electrones secundarios emitidos por los átomos excitados por el haz de electrones se detectan utilizando un detector Everhart-Thornley. El número de electrones secundarios que se pueden detectar, y por lo tanto la intensidad de la señal, depende, entre otras cosas, de la topografía de la muestra. SEM puede lograr una resolución del orden de nanómetros. Las muestras se observan en alto vacío en SEM convencional, o en bajo vacío o en condiciones húmedas en presión variable o SEM ambiental, y en un amplio rango de temperaturas criogénicas o elevadas con instrumentos especializados [81].

SEM sólo analiza electrones secundarios y retrodispersados. 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 únicamente sobre la topografía superficial. Los electrones retrodispersados se reflejan de la muestra por dispersión y son más energéticos que los electrones secundarios. A partir de la interacción de estos electrones con la muestra, se pueden obtener los rayos x característicos. El análisis de las señales de rayos x puede usarse para mapear la distribución y estimar la abundancia

de elementos en la muestra. A esta caracterización se le llama análisis de espectroscopía de dispersión de rayos x (EDS, por sus siglas en inglés).

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopía en la cual un haz de electrones se transmite a través de una muestra para formar una imagen. La muestra suele ser una sección ultrafina de menos de 100 nm de grosor o una suspensión en una rejilla. Una imagen se forma a partir de la interacción de los electrones con la muestra a medida que el haz se transmite a través de la muestra. Luego, la imagen se amplía y enfoca sobre un dispositivo de imágenes, como una pantalla fluorescente, una capa de película fotográfica o un sensor como un centellador conectado a un dispositivo de carga acoplada. El principio de funcionamiento es muy similar al SEM, sólo que se requiere un voltaje de aceleración mayor para los electrones. Esto es para que logren atravesar la muestra.

Los microscopios electrónicos de transmisión son capaces de obtener imágenes a una resolución significativamente mayor que los microscopios de luz, debido a la menor longitud de onda de Broglie de los electrones. Esto permite al instrumento detectar detalles finos, incluso tan pequeños como una sola columna de átomos, que es miles de veces más pequeña que un objeto resoluble visto en un microscopio de luz.

La ventaja del TEM sobre el SEM es que el TEM te permite ver una imagen en 3D debido a que no sólo muestra una imagen superficial, sino que se puede ver una imagen de todo el grosor de la película delgada. Cuando los electrones incidentes pasan a través de la muestra pierden energía por su interacción con los átomos [82]. Las zonas más oscuras de la muestra es donde los electrones no pudieron pasar con facilidad o del todo (en una frontera de grano, por ejemplo), las partes más iluminadas es porque los electrones pudieron atravesar mejor la muestra.

3.3 Caracterización Óptica

3.3.1 Ultravioleta-visible

Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) se refiere a espectroscopía de absorción o espectroscopía de reflectancia en parte de la luz ultravioleta y las regiones espectrales visibles adyacentes (longitudes de onda entre 190 y 1100 nm). En esta región del espectro electromagnético, los átomos y las moléculas experimentan transiciones electrónicas como la excitación de un electrón. Esta caracterización nos permite conocer la absorción del material o su reflectancia (la inversa de la absorción).

La absorción de luz en celdas solares es un parámetro muy importante. De la absorción del material depende la generación de los pares electrón-hueco en celdas solares, como lo se describió en el capítulo 2, es necesario que el material activo absorba luz para generar el par electrón-hueco [83]. Se ha visto que a partir de la absorción se puede calcular la brecha energética del material con la técnica conocida como gráfica de Tauc [84]. Esto es debido a que existe un cambio en la curva de absorción en el punto de la brecha energética. Esto ocurre porque con energías menores a la brecha energética el material no se estimula demasiado, en cambio con energía igual o mayor hay mayor interacción/absorción.

3.3.2 Tauc-plot

La gráfica de Tauc se usa para determinar la brecha energética óptica, o brecha de Tauc, en semiconductores. La brecha de Tauc se usa regularmente para caracterizar propiedades ópticas prácticas de materiales amorfos y cristalinos. Jan Tauc mostró que el espectro de absorción óptico del germanio amorfo se asemeja al espectro de las transiciones indirectas en el germanio cristalino (más una cola debido a estados localizados a energías más bajas), y propuso una extrapolación para encontrar la brecha óptica de estos estados cristalinos [85].

Típicamente, una gráfica de Tauc muestra la cantidad de energía lumínica ($h\nu$) en el eje X y la cantidad $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en la ordenada, donde α es el coeficiente de absorción del material, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia. La gráfica de Tauc se obtiene colocando los de energía de las longitudes de onda obtenidas de la absorción en el eje X. En el eje Y se calcula el

cuadrado de la constante de Planck por la energía del fotón por la cantidad de absorción. Esta técnica ha sido muy usada para conocer la E_g de las PVKs por su fiabilidad. La E_g se obtiene de la proyección de la curva en la gráfica de Tauc.

3.3.3 Luminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia, a menudo denominada PL por sus siglas en inglés, es cuando la energía de los fotones o luz -generalmente luz ultravioleta-, estimulan la emisión de un fotón de cualquier material. Es un método sin contacto y no destructivo para evaluar materiales. En esencia, la luz se dirige a una muestra, donde se absorbe y donde puede ocurrir un proceso llamado fotoexcitación. La fotoexcitación hace que los electrones en el material salten a un estado electrónico más alto y luego liberen energía (fotones) a medida que se relaja y vuelve a un nivel de energía más bajo (recombinación). los fotones emitidos por la muestra son detectados por un espectrofotómetro. La emisión de luz o luminiscencia a través de este proceso es fotoluminiscencia, PL. Cuando irradian con luz ultravioleta y el material emite en el rango visible se le denomina “down conversion”; al irradiar con luz infrarroja y el material emite luz visible se tienen fenómenos de “up conversion”.

Esta técnica es complementaria a la absorción (3.3.1) y es un parámetro importante en materiales fotovoltaicos debido a sus aplicaciones como LEDs. Esta caracterización demuestra en que longitudes de onda emite el material. Es además, una característica de los materiales semiconductores.

3.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos x (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para determinar la estructura atómica y molecular de un cristal, en la que la estructura cristalina hace que un haz de rayos x incidentes difracte en direcciones específicas. Al medir los ángulos y las intensidades de estos haces difractados, un cristalógrafo puede representar una imagen tridimensional de la densidad y posición de los electrones dentro del cristal. A partir de esta densidad electrónica, se pueden determinar las posiciones medias de los átomos en el cristal,

así como sus enlaces químicos, su desorden cristalino (en la celda unitaria) y más información [86]. Esta caracterización detecta planos cristalográficos de los materiales estudiados, con ello puede dar una aproximación del tamaño de grano, determinar la fase cristalina y observar la pureza del material.

La difracción de rayos está relacionada con varios otros métodos para determinar estructuras atómicas. Se pueden producir patrones de difracción similares mediante la dispersión de electrones o neutrones. Los rayos x dispersos tienen la misma longitud de onda que los rayos x entrantes, lo que facilita la medición.

En CSP se utiliza esta técnica para comprobar la composición del material y su fase cristalina. Con esta técnica se puede saber si hay residuos de PbI_2 que no cristalizó. También nos muestra la homogeneidad de la película.

Capítulo 4

Sección Experimental

La fabricación de celdas solares de perovskita, aunque económica y simple, requiere de una estricta metodología y de una alta precisión de ejecución. Las películas delgadas de PVK son muy sensibles a las condiciones en las que se encuentran como: temperatura, presión, humedad, oxígeno y luz. Las CSP se conforman de 5 capas como se mostró en la fig. 2.4. En este capítulo se describirá la metodología a seguir para obtener el mayor desempeño posible en las CSP fabricadas en laboratorio para fines de estudio.

La metodología descrita a continuación es para la fabricación de PSC de arquitectura FTO/TiO₂-comp,TiO₂-meso,Li/FAMACsPbI_{3-X}Br_X/spiro-MeOTAD/Au; en la cual cada uno de los materiales anteriores corresponden a: óxido conductor transparente/transportador de electrones/material activo/transportador de huecos/contacto metálico, respectivamente.

4.1 Substratos con óxido conductor transparente

Para la fabricación de CSP se inicia con un vidrio sobre el cual está depositada una película delgada de TCO (óxido conductor transparente, por sus siglas en inglés), obtenidos de Visiontek. Estos óxidos conductores transparentes pueden ser de dos tipos, FTO o ITO. Los sustratos de FTO (óxido de estaño dopado con flúor, por sus siglas en inglés) “TEC7/TEC30” o ITO (óxido de estaño dopado con indio, por sus siglas en inglés) “TEC15” comprados, pasan por un proceso de limpieza para asegurar que el deposito de la siguiente película sea únicamente sobre el TCO sin la presencia de alguna partícula extraña. Los pasos a seguir son los siguientes:



Figura 4.1 Baño ultrasonico

1. Cepillado.
2. Baño ultrasonico en agua con jabón.
3. Baño ultrasonico en acetona.
4. Baño ultrasonico en isopropanol.
5. Tratamiento ultravioleta y O_3 .

Los sustratos son lavados en el baño ultrasonico como se observa en la figura 4.1.

Se cepillan los subtratos con mucosol -detergente concentrado alcalino de alto rendimiento- en agua al 10%. Enseguida se les aplica un baño ultrasónico en agua con mucasol al 2%, seguido por acetona y por ultimo isopropanol. Cada baño ultrasónico se realiza a 40 °C por 15 minutos. Los substratos son colocados en un portamuestras dentro del baño ultrasónico, como se muestra en la fig. 4.1. Al finalizar cada uno de los baños, las muestras deben ser secadas con una pistola de nitrógeno. Por ultimo, se someten a un tratamiento ultravioleta (UV) en ozono. En un ambiente de ozono se irradian con lamparas ultravioletas por 15 minutos. Si se requiere tener substratos limpios almacenados, se evade el ultimo paso para almacenarlos en un ambiente limpio y seco, y volver a el antes de depositar la siguiente capa.

4.2 Transportador de electrones

4.2.1 Arquitectura mesoporosa

En la arquitectura de las CSP empleadas, el transportador de electrones consta de 3 distintos depositos; titania compacta, titania mesoporosa y Li-TFSI (litio bis(trifluorometanosulfonil)imida, una sal de litio).

La titania compacta es depositada por la técnica de aspersion pirolitica. Se utiliza un flujo de oxígeno para el rocío. Se toman sustratos del ultimo paso del lavado teniendo cuidado de tocarlos unicamente en las orillas con las pinzas para no ensuciarlos. Se calientan 24 sustratos a 450 °C y se mantienen a esta temperatura durante 15 minutos antes y 30 minutos después del rocío de la solución precursora. La solución completa se rocía utilizando oxígeno como gas de transporte a una distancia de 20 cm con una inclinación de 45 °C del rocío con respecto a las muestras, con al menos 20 segundos de retraso entre cada ciclo de rocío (cada vez que el rocío pasa por las muestras). Durante cada ciclo, toda la superficie del FTO debe cubrirse en pocos segundos. Con el fin de que la titania compacta no sea depositada en donde estará el contacto con el FTO, se utilizan mascarar como en la fig. 4.2.

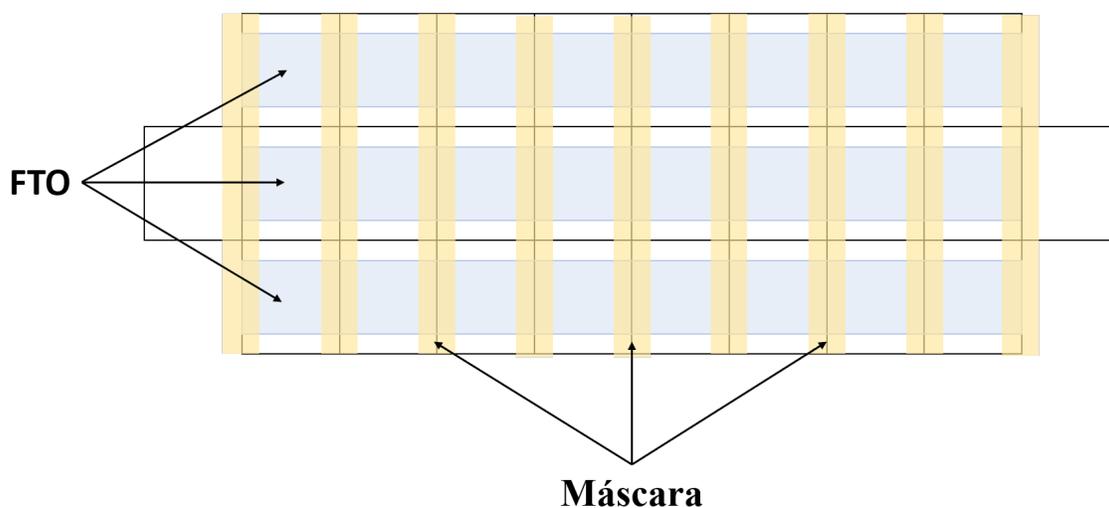


Figura 4.2 Máscara para el depósito de TiO₂ compacta.

Sobre la capa de titania compacta se deposita una capa de titania mesoporosa por el método de revestimiento por centrifugación. Se toman los sustratos con titania compacta previamente depositada y se colocan uno por uno sobre el centrifugador para el depósito. Al colocar un sustrato en el centrifugador se acciona el vacío para sostener el sustrato y se rocía con nitrógeno para remover posibles partículas de polvo de la superficie. Enseguida se coloca la solución de titania sobre el sustrato, 80 μL . Se utiliza pasta de titania 30 nrd (de la empresa Greatcell-solar), 0.3 g por 2 mL de etanol. Se acciona el giro, los parámetros de giro son los siguientes:

Tabla 4.1 Programa del centrifugador para la titania mesoporosa.

Velocidad	Aceleración	Duración	Volumen
4000 rpm	2000 rpm/s	10 s	80 μL

Al término del giro se coloca el sustrato en un plato de calentamiento a 100 °C mientras se termina de depositar titania mesoporosa en todos los sustratos restantes. Una vez que todos los sustratos pasaron por el depósito de titania mesoporosa se les lleva a recocer en otro plato de calentamiento con los siguientes pasos:

Tabla 4.2 Programa del plato de calentamiento para la titania mesoporosa.

Rampa (min)	5	5	5	5	5
Temperatura (°C)	125	325	375	450	150
Mantener (min)	5	5	5	30	-

En 5 min llega a 125 °C y se mantiene a esa temperatura por 5 min como muestra la tabla, así aumenta la temperatura hasta llegar a 450 °C y mantenerse por media hora, por último se dejan enfriar hasta 150 °C para poder retirarlos del plato de calentamiento.

Después de depositar la película de titania mesoporosa, se le agrega un tratamiento de litio a la superficie. Este tratamiento pasiva la superficie (mejora la interfase) y le incrementa el voltaje al dispositivo final, alrededor de 0.02 a 0.04 Voc aproximadamente. Se utilizan los siguientes parámetros en el centrifugador:

Tabla 4.3 Programa del centrifugador para el litio.

Velocidad	Aceleración	Duración	Volumen
3000 rpm	1000 rpm/s	10 s	80 μ L

Se utiliza el mismo procedimiento que para la titania mesoporosa. Para preparar la solución se pesa el litio y se le agrega acetonitrilo como solvente, 1 ml por cada 10 mg de Li. Se sigue el mismo proceso de recocido que para la titania mesoporosa.

Estos procesos depositan una película delgada de titania mesoporosa de aproximadamente 150 a 200 nm de espesor.

4.2.2 Arquitectura plana

El óxido de estaño (SnO_2) se utiliza para las CSP planas. Este se deposita sobre ITO en lugar de FTO debido a que el ITO tiene una superficie más lisa y esto favorece el crecimiento de cristales uniformes y homogéneos que a su vez favorecen al crecimiento de la PVK sobre el SnO_2 . Esta capa es depositada por la técnica de revestimiento por centrifugación y no requiere de pasivación con litio. Para esta arquitectura se debe tomar especial cuidado con la limpieza de los sustratos ya que pequeñas impurezas afectan la cristalización homogénea de las capas. Se prepara una solución de SnO_2 diluido en agua destilada al 7.5%. Se sigue el mismo proceso de depósito que en el caso de la titania mesoporosa y el litio, con el programa del centrifugador siguiente:

Tabla 4.4 Programa del centrifugador para el óxido de estaño.

Velocidad	Aceleración	Duración	Volumen
4000 rpm	1000 rpm/s	40 s	80 μ L

Una vez depositada la película SnO_2 , los sustratos se colocan sobre un plato de calentamiento a 150 °C por al menos 30 minutos. Enseguida se deben limpiar los sustratos con UV-ozono nuevamente para asegurar una superficie lisa. Es importante que se lleven los sustratos directamente a la caja de guantes para el depósito de la perovskita ya que esta capa se ve afectada por el oxígeno además que debe estar limpia.

4.3 Perovskita

La película delgada de PVK es la más importante de nuestras películas en el dispositivo ya que es el material activo que genera el par electrón-hueco para la fotoconversión de energía. El proceso de depósito requiere de una gran precisión. Esta película se deposita con la técnica de revestimiento por centrifugación por el método del antisolvente.

Primeramente se pesan los precursores de la perovskita en una caja de guantes con ambiente controlado. Las cantidades de precursores y solventes fueron utilizados de acuerdo a la “receta” utilizada en el laboratorio HySprint del Centro Helmholtz en Berlín donde se realizó el trabajo experimental. Se inicia preparando los inorgánicos ya que estos se deben preparar con un día de anticipación al depósito. Se pesan PbI_2 , PbBr_2 y CsI_2 (precursores inorgánicos) cada uno en un vial para enseguida agregarle su respectivo solvente como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.5 Adición de solvente a compuestos inorgánicos.

Compuesto	Peso (g)	Solvente (μL)
PbI_2	1	1446.1
PbBr_2	0.2	363.3
CsI_2	0.04	102.6

Para el PbI_2 y PbBr_2 se utiliza como solvente DMF (dimetilformamida) y DMSO (dimetil-sulfóxido) en relación de volumen 4:1. En el caso del CsI_2 se disuelve en DMSO únicamente. Estos compuestos deben prepararse un día antes del depósito de perovskita a fin de que se disuelvan completamente. Se colocan en un agitador de viales (600 rpm) a una temperatura de 60 °C por 16 horas aproximadamente.

El siguiente paso es pesar los compuestos orgánicos: FAI (ioduro de formamidinio) y MABr (bromuro de metilamonio), estos se preparan antes del depósito de la PVK. Para depositar PVK sobre 12 sustratos se utilizan las siguientes cantidades:

Tabla 4.6 Preparación de las perovskitas híbridas.

Compuesto	Peso (g)	Inorgánico (μL)	Solvente (μL)
FAI	0.28	1308.1	4.92
MABr	0.043	300.4	9.31

Se pesan en viales separados los dos compuestos orgánicos. Al FAI se le agrega PbI_2 ya disuelto en DMF:DMSO (4:1), con lo que se obtiene la PVK de $FAPbI_3$. En el caso del MABr se le agrega $PbBr_2$ para obtener PVK $MAPbBr_3$. A cada uno se le agrega una pequeña cantidad de solvente (DMF:DMSO) como se muestra en la tabla 4.6. Estas dos PVK contienen un exceso de plomo del 9% el cual se compensa al agregar el aditivo de CsI, haciendo que se forme PVK de $CsPbI_3$. La temperatura de los compuestos inorgánicos debe ser la temperatura del ambiente por lo que habrá que esperar unos minutos después de retirar estos compuestos de la agitación a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para agregárselos a los orgánicos. Para formar la PVK de triple catión ($FAMACsPbI_{3-X}Br_X$), a un vial se le agregan $FAPbI_3$, $MAPbBr_3$ y CsI. La mezcla se realiza justo antes de utilizarse.

Una vez preparada la solución de triple catión de PVK se toman los sustratos, los cuales deben haber pasado por el proceso de recocido utilizado para el depósito de Li-TFSI, con lo finalidad de que las películas de TiO_2 mesoporosa y de litio no tengan humedad. Por lo que es conveniente hacer el depósito de Li antes de depositar la PVK. Se toman los sustratos a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y se llevan al centrifugador dentro de otra caja de guantes. El centrifugador debe tener el siguiente programa de giro:

Tabla 4.7 Programa del centrifugador para la perovskita.

Paso	Tiempo (s)	Velocidad (rpm)	Aceleración (rpm/s)
1)	3	1000	333.33
2)	10	1000	-
3)	2	6000	2500
4)	20	6000	-

Antes de hacer el depósito se enciende un plato de calentamiento a 100 °C para el recocido. Se coloca el sustrato en el centrifugador, y se rocía el sustrato con nitrógeno. De la solución de PVK se toman 80 μL y se vierten al centro del sustrato. Se inicia el programa del centrifugador y se vierten 100 μL de clorobenceno como antisolvente a los 30 s del inicio del giro. Al terminar el giro se dejan recociendo en el plato de calentamiento de 45 a 60 minutos. Se hace el mismo proceso con cada sustrato. Con el giro se logra depositar PVK amorfa en el sustrato, el clorobenceno remueve y evapora al solvente (DMF:DMSO). Al colocar la PVK a 100 °C esta cristaliza y durante el tiempo de recocido los granos (cristales) crecen y se acomodan.

4.4 Transportador de huecos

La cuarta capa del dispositivo es el transportador de huecos. Se deposita spiro-OMeTAD enseguida de la PVK. Para preparar la solución de spiro-OMeTAD se deben pesar los precursores y agregar los solventes de la siguiente forma:

Tabla 4.8 Adición de solvente a precursores del spiro-OMeTAD.

Compuesto	Peso (g)	Solvente (μL)
spiro-OMeTAD	0.045	1276.2
Li-TFSI	0.05	96.8
Co	0.05	133.1

En 3 diferentes viales se pesan cada uno de los compuestos. Para la sal de litio (Li-TFSI) y el cobalto se utiliza acetonitrilo como solvente. Al spiro-OMeTAD se le agrega clorobenceno y se pone en agitación por 10 minutos aproximadamente. Los aditivos se agregan de la siguiente manera:

Tabla 4.9 Incorporación de aditivos al spiro-OMeTAD.

Aditivo	Volumen (μL)
Tributilfosfato	17.8
Li-TFSI	10.2
Co	7.34

Una vez agregadas estas cantidades al spiro-OMeTAD la solución esta lista para depositarse. Al igual que la PVK, el spiro-OMeTAD se prepara antes del depósito. Este también se deposita por revestimiento por centrifugación dentro de otra caja de guantes, el programa de giro es el siguiente:

Tabla 4.10 Programa del centrifugador para el spiro-OMeTAD.

Paso	Tiempo (s)	Velocidad (rpm)
1)	1.8	200
2)	30	1800

Al igual que todos los depósitos de revestimiento por centrifugación, el sustrato se rocía con nitrógeno y se acciona el vacío antes de iniciar el giro. En este caso la solución se agrega mientras el sustrato esta girando (dinámico). El depósito dinámico se efectúa mientras el sustrato gira a 1800 rpm. Este depósito no requiere de recocado.

4.5 Contacto metálico

Para completar el dispositivo se depositan 80 nm de oro sobre el spiro-OMeTAD y el FTO. Para este depósito, primeramente se debe remover el spiro-OMeTAD, la perovskita y la titania mesoporosa en la misma sección en que no se depositó la titania compacta (fig. 4.2), esto con el fin de hacer contacto con el FTO. Estas capas se remueven cuidadosamente con una navaja.

Los sustratos se llevan al evaporador que se encuentra en otra caja de guantes. Primero se enciende un enfriador para los sustratos a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ esto con el fin de que la temperatura del oro evaporado no dañe al dispositivo. En el evaporador hay espacio para doce muestras, así que cada lote que se fabrica es de doce dispositivos. Se deben colocar las máscaras en cada uno de los espacios para las muestras. Sobre las máscaras se colocan las muestras con la parte del spiro-OMeTAD tocando la máscara para que el oro se deposite sobre el spiro-OMeTAD y sobre el FTO. Enseguida se colocan unos bloques de cobre los cuales transferirán la temperatura del enfriador a las muestras. Se coloca oro en el dispensador correspondiente y se cierra el evaporador. Para realizar el depósito la cámara del evaporador debe estar en

vacío a una presión de 1×10^{-9} bar, esto con el fin de que el oro se evapore por debajo de su punto de ebullición a presión atmosférica. El porta muestras del evaporador debe girar para que el depósito de oro sea uniforme en todas las muestras. El oro se deposita en las siguientes velocidades de depósito:

Tabla 4.11 Velocidad de deposición de Au.

Espesor (nm)	Velocidad ($\text{\AA}/s$)
0-1	0.05
1-5	0.1-0.2
5-20	0.5
20-80	1

Al inicio el oro debe depositarse a una velocidad baja para que las partículas de oro se acomoden uniformemente y se tenga un buen contacto con los materiales transportadores. Conforme crece el depósito de oro se aumenta la velocidad para exponer lo menos posible los dispositivos a la temperatura. Una vez depositados 80 nm, se llena la cámara del evaporador a presión atmosférica y se pueden retirar los dispositivos.

Al terminar cada uno de los depósitos se obtiene un dispositivo como se muestra en la figura 4.3.

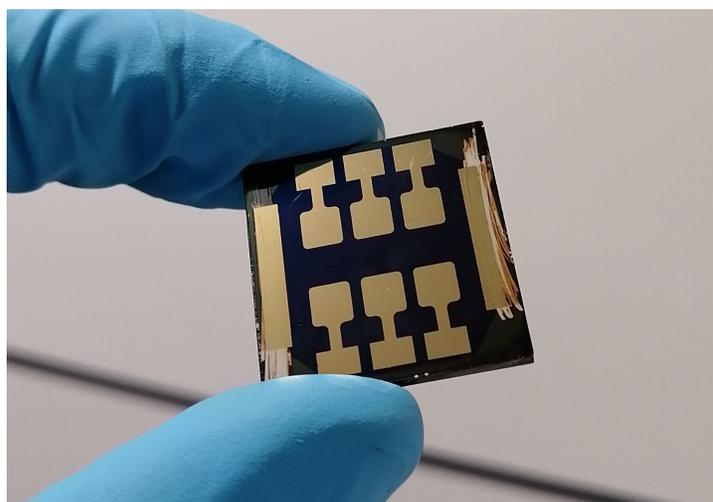


Figura 4.3 Celda solar de perovskita.

4.6 Mezcla de Cationes

Como experimento principal se mezclaron las diferentes perovskitas a ciertas relaciones para variar su composición química. En un vial limpio se agregan las perovskitas ya preparadas como se describe en la sección 4.3. Para disminuir las variables se optó por dopar las mezclas de perovskitas con 5% de componente inorgánico, CsI, como lo describe Saliba et al, [56].

Las relaciones en porcentaje de volumen de PVKs se muestran en la tabla 4.12 a continuación:

Tabla 4.12 Relación de perovskitas con múltiple catión.

FAPbI	MAPbBr	CsI
100	—	5
91.5	8.5	5
83	17	5
74.5	25.5	5

Las PVKs orgánicas suman 100 % ya que el inorgánico (CsI) se agrega como dopante. Para depositar sobre 12 sustratos se toman 1200 μL de PVK con FA y se parte de ahí para calcular lo que se debe agregar. A continuación se muestra como ejemplo la PVK con relación 83/17:

Tabla 4.13 Preparación de PVK con relación 83/17.

Compuesto	Volumen (μL)
FAPbI ₃	1200
MAPbBr ₃	245.8
CsI	76.1

De esta forma se obtuvieron cuatro diferentes perovskitas para comparar sus propiedades y su desempeño.

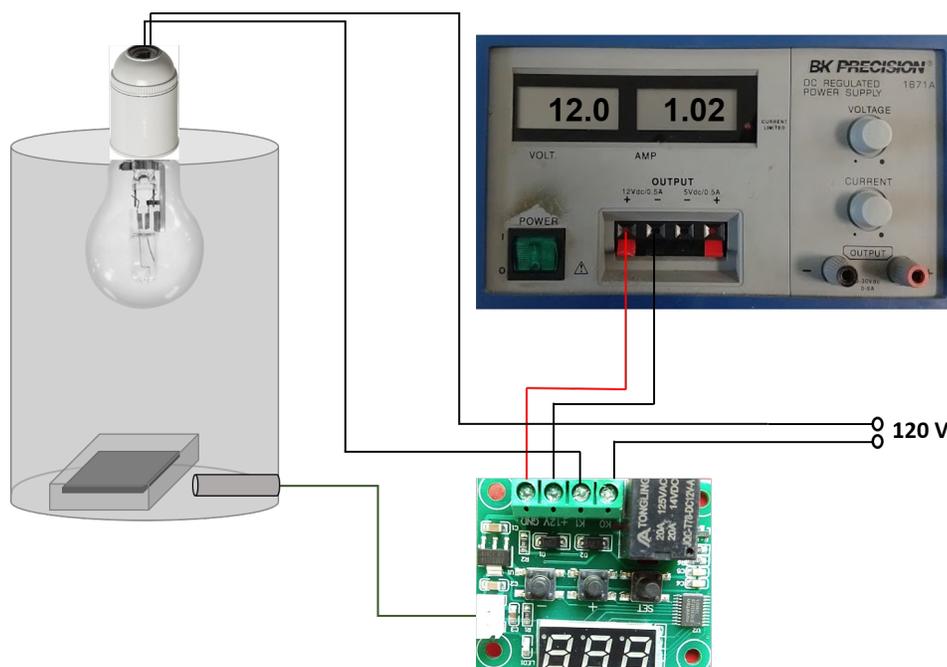


Figura 4.4 Sistema de invernadero para degradar las CSP.

4.7 Degradación por Temperatura

Se realizó un estudio sobre la estabilidad de las CSP del tipo MAPbI_3 , esto para corroborar la inestabilidad de este material y determinar como se ven afectadas las CSP ante diferentes temperaturas.

Para ello se construyeron pequeños invernaderos para exponer las celdas a temperaturas constantes. En la figura 4.4 se puede ver el sistema utilizado. Se usó un foco incandescente de 100 W como fuente térmica. Dentro del invernadero de plástico, se colocó un termopar tipo K conectado a un módulo XH-W1209 para monitorear la temperatura.

Las CSP se colocaron dentro de los invernaderos cubiertas completamente con una hoja de aluminio para que no recibieran luz y, por lo tanto, se degradaran por la luz. Las CSP fueron expuestas por cuatro horas a diferentes temperaturas (25, 40, 60 y 70 °C).

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos con las diferentes caracterizaciones. Los resultados se dividen en tres secciones. La primera sección es un estudio en la degradación de CSP del tipo MAPbI_3 (MAPI). La segunda sección es sobre la fabricación de CSP con arquitectura plana y PVK de triple catión. La tercera sección es un estudio en el cambio de la relación de FA/MA en PVKs tipo $\text{FAMACsPbI}_{3-X}\text{Br}_X$ (triple catión) y como afecta el desempeño del dispositivo.

5.1 Estudio de Degradación por Temperatura

Este estudio es la continuación del trabajo realizado por Alberto Sánchez del grupo de investigación en materiales fotovoltaicos (GIMF-UAZ), sobre el efecto de la temperatura en películas delgadas de PVK [87]. Se observó como los granos cambian de tamaño ante un post-recocido de las películas. En ese trabajo se concluyó que a una temperatura de 40 °C los granos de PVK se volvían más grandes y por lo tanto podría ser benéfico para una CSP. Para ese estudio se utilizó PVK MAPI que se degrada más ante temperaturas relativamente altas, en comparación a las PVKs con múltiple catión. En este trabajo de tesis se hizo el mismo proceso de exposición a diferentes temperaturas (25, 40, 60 y 70 °C) durante cuatro horas a la misma PVK MAPI, pero en lugar de sólo tener películas de PVK, se expusieron CSP.

Se tomaron los datos de absorción de las películas delgadas de PVK (figura 5.1). Se observa que la absorción del material disminuye ante la exposición a la temperatura ya que se degrada el material. La cantidad de fotones absorbidos disminuye conforme la temperatura aumenta.

A 70 °C este cambio es más notorio pues es en esta temperatura cuando la PVK sufre una degradación más severa.

Por medio de la gráfica de Tauc se pudo obtener la brecha energética de la PVK (ver figura 5.2). En el caso de la película expuesta a 70 °C la E_g incrementa de 1.591 a 1.594 eV lo que muestra un cambio en la estructura cristalina de la PVK ante esta temperatura. Esto se demostró en la difracción de rayos x mostrada por Sánchez-Díaz [87], en donde se demuestra que la PVK se descompone separando el PbI_2 del MAI. Para temperaturas más bajas, aunque la intensidad de la absorción disminuye la brecha energética se mantiene igual.

En la figura 5.3 se graficaron los mejores dispositivos registrados para cada temperatura. Las curvas $J-V$ presentan formas hundidas en donde debería estar el punto de máxima potencia, lo que indica que la CSP tiene resistencias combinadas serie-paralelo. Esta resistencia al transporte de cargas es debido al degradamiento de las celdas, en la PVK específicamente. Se debe tomar en cuenta la inestabilidad de la PVK, así como la irreproducibilidad de las CSP fabricadas. De los factores anteriores (estabilidad y reproducibilidad) es que las CSP presentan diferentes eficiencias. Siendo tal que aunque algunas de las CSP presenten mayor eficiencias que otras no significa que se degradaron menos o que la temperatura les favoreció de alguna forma; pues se debe hacer la comparación del antes y después de la exposición a la temperatura para cada dispositivo ya que no presentaron las mismas eficiencias al ser construidos.

La tabla 5.1 muestra los promedios de los parámetros fotovoltaicos de las celdas estudiadas para cada temperatura. Los valores de voltaje de circuito abierto (V_{oc}) son más constantes debido a que el V_{oc} depende de las funciones de trabajo de los materiales utilizados. La densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) dice más sobre la calidad de la película de PVK. El factor de forma (FF) nos da una idea de como fueron depositadas cada una de las capas en la CSP. Por último, las eficiencias son el resultado de los 3 parámetros anteriores.

Para una comparación más precisa, se calcularon las diferencias en los parámetros fotovoltaicos de antes y después de la exposición a la temperatura. Esta comparación permite evaluar en que porcentajes se degradaron las CSP. En la tabla 5.2 se muestran los resultados de los promedios obtenidos de 5 dispositivos para cada temperatura.

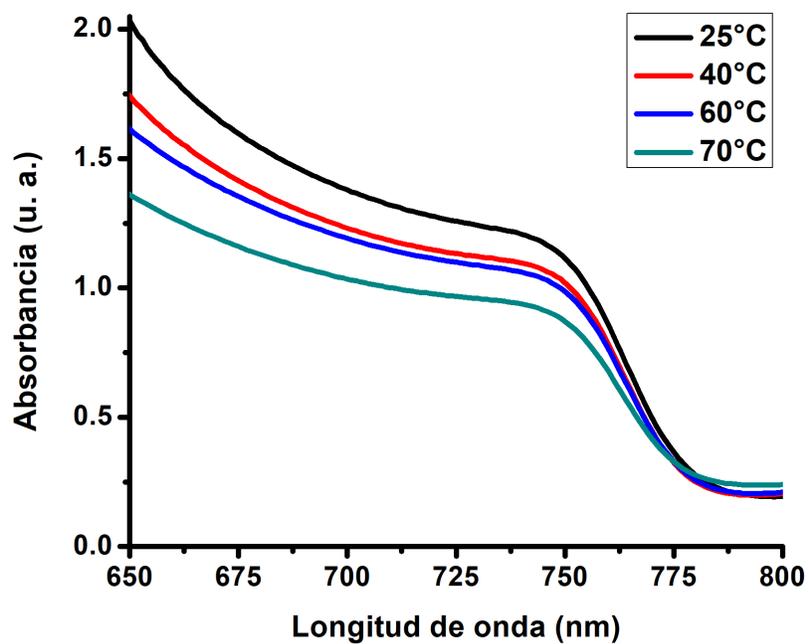


Figura 5.1 Absorción de películas de PVK expuestas a diferentes temperaturas.

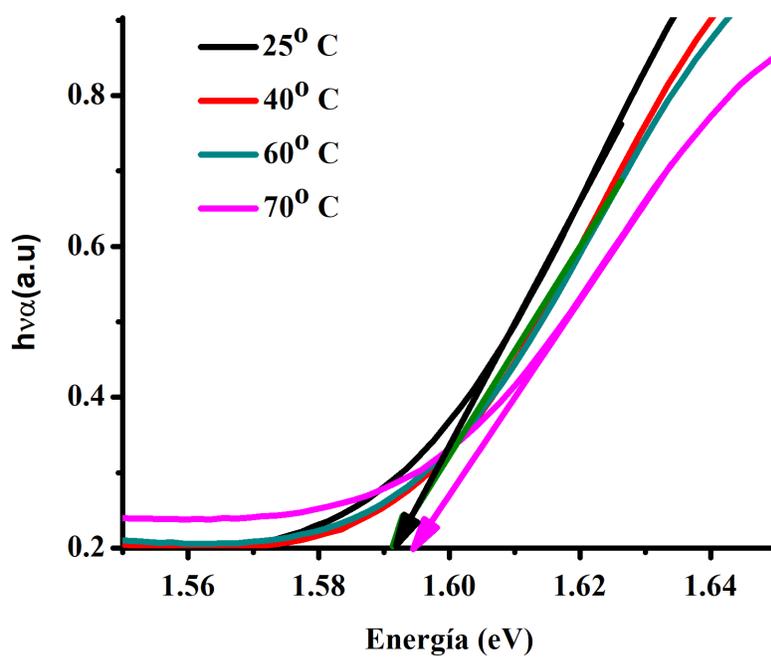


Figura 5.2 Gráfica de Tauc que muestra E_g de PVK tras exposición a temperaturas.

Tabla 5.1 Promedio de los parámetros eléctricos de CSP tras exposición a temperatura.

Temperatura (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
25	16.15	0.964	57.32	8.96
40	15.16	0.92	40.67	5.71
60	14.79	0.924	46.44	6.38
70	15.03	0.92	47.8	6.65

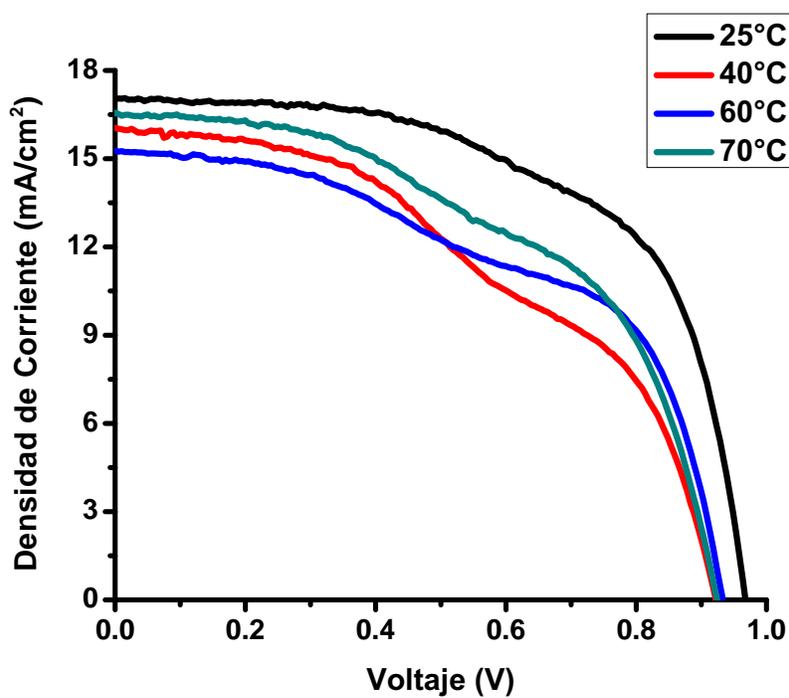
Figura 5.3 Curvas J - V tras exposición a temperaturas.

Tabla 5.2 Diferencia en los parámetros eléctricos de CSP tras exposición a temperatura.

Temperatura (°C)	J_{sc} (%)	V_{oc} (%)	FF (%)	η (%)
25	+8.1	-0.41	+3.57	+11.16
40	+6.08	-0.33	-14.27	-9.79
60	-16.63	-3.25	-21.74	-37.8
70	-13.1	-4.56	-31.93	-34.67

Para el caso de las CSP a temperatura ambiente (25 °C) la densidad de corriente y el voltaje subieron pero el FF y la eficiencia disminuyeron, esto se debe a la inestabilidad del MAPI haciendo que sus parámetros fotovoltaicos varíen. La eficiencia bajó en 1.6%, que es poco pues no se expusieron a altas temperaturas. Conforme sube la temperatura, la caída de los parámetros se vuelve más importante. A diferencia del estudio en películas delgadas, en este caso es a partir de 60 °C que la degradación se vuelve severa, esto puede ser debido a que el HTM (spiro) es orgánico y por lo tanto también sufre degradación ante temperaturas elevadas. Otra posible razón es que al haber un cambio en el tamaño de grano de la PVK, se deteriora la interface entre la PVK y los materiales transportadores de carga (MTC).

5.2 Arquitectura Plana

La arquitectura plana es una configuración prometedora para las CSP. Esta arquitectura ya ha demostrado altas eficiencias alrededor de 22% y compite con las CSP mesoporosas. Su configuración plana requiere de un depósito más homogéneo para evitar pérdidas en la interface y una alta compatibilidad entre el ETM y la PVK para que esta última se adhiera correctamente. Debido a su complejidad la arquitectura plana tiene un retraso en tecnología con respecto de la mesoporosa, y podría ser aún mejor que la arquitectura mesoporosa. Como se mencionó anteriormente, se requiere una limpieza elevada en el depósito de la arquitectura plana, haciendo que su fabricación requiera mayor precisión de ejecución.

En la figura 5.4 se observa la sección transversal de una CSP plana del tipo FAMACsPb-I_{3-x}Br_x. Su configuración es ITO/SnO₂/PVK/spiro-OMeTAD/Au. La PVK utilizada es FAMACsPbI_{3-x}Br_x con 83% de FA, 17% de MA y el dopaje de 5% de Cs. Se pueden observar cavidades en la interfase SnO₂/PVK. Esto es debido a la falta de limpieza en el SnO₂ antes de depositar la perovskita, haciendo que no se pueda adherir correctamente y que crezca sin homogeneidad. Las cavidades causan pérdidas de portadores de carga por falta de material, liberando la energía en forma de calor. Este mal crecimiento se debe a que no se limpiaron los sustratos en el UV-ozono antes de depositar la PVK.

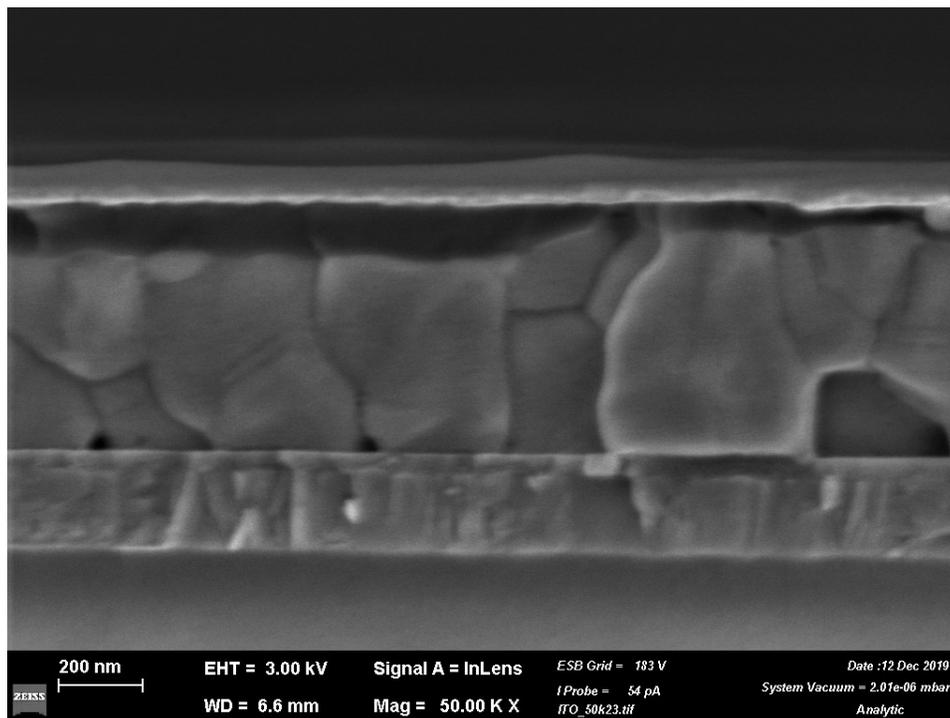


Figura 5.4 Imagen SEM de la sección Transversal de una CSP plana.

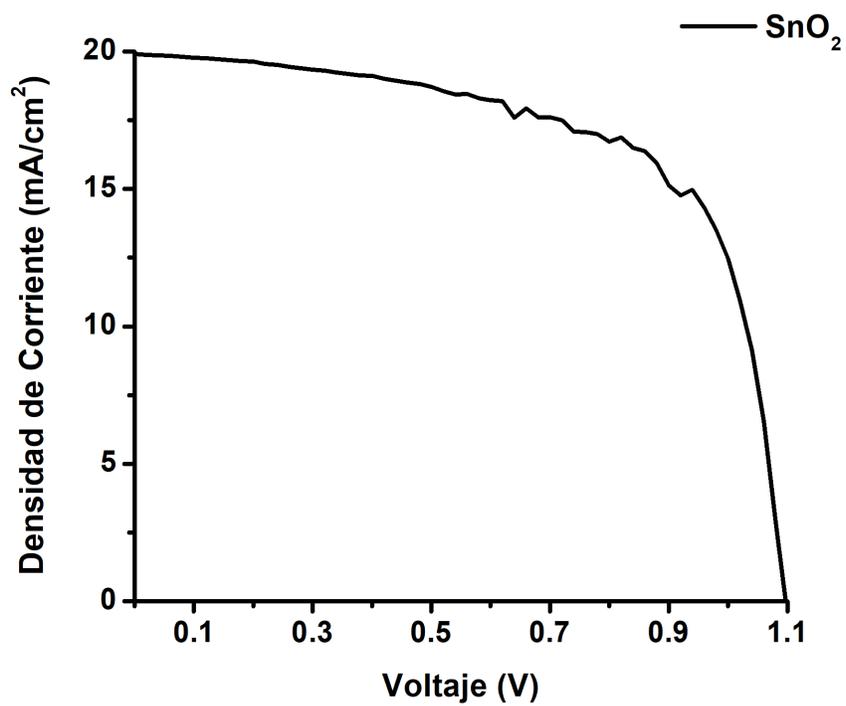


Figura 5.5 Curva J - V de una CSP con arquitectura plana.

Tabla 5.3 Parámetros eléctricos de una CSP plana.

J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
19.91	1.09	64.5	14.1

En la figura 5.5 se muestra la curva J - V de la CSP que mostró mayor eficiencia. La tabla 5.3 muestra los parámetros fotovoltaicos de esta celda. El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) cercano a 1.1 V es comparable a las mejores CSP en la literatura, mostrando que los materiales en la celda combinan bien sus funciones de trabajo. La densidad de corriente J_{sc} tiene un valor de 19.91 mA/cm². Debido a las imperfecciones en la interface, se pierde J_p en el transporte de carga. Esta reducción en densidad de corriente se demuestra en el FF que es bajo (64.5%). La curva J - V tiene una forma irregular mostrando resistencia en serie y en paralelo. Esta resistencia, como se ve en la figura 5.4, se debe a las cavidades donde no se depositó PVK sobre SnO₂.

5.3 Mezcla de Cationes

Como se describió en la sección 1.3, se busca mejorar la estabilidad de las PVKs mezclando cationes. Se fabricaron CSP del tipo FAMACsPbI_{3-x}Br_x, o triple catión. Se decidió dopar a las perovskitas híbridas -FAPbI₃ y MAPbBr₃- con 5% de CsI, formando así la PVK de triple catión (ver sección 4.6). Para buscar la mejor relación en las PVKs híbridas, se probaron cuatro diferentes relaciones: 100:0, 91.5:8.5, 83:17 y 74.5:25.5.

Para comenzar el estudio, se depositaron las cuatro diferentes PVKs sobre los sustratos con FTO y las capas de titania, para caracterizarlas con SEM. Se tomaron imágenes SEM de los granos y con las imágenes se realizó un estudio para cuantificar el tamaño de grano de las películas representándolos en un histograma. Las figuras 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9 muestran las imágenes SEM junto con histogramas.

El tamaño de los granos es importante debido a que las fronteras de grano afectan a los portadores de carga. Por un lado, los portadores de carga se recombinan al llegar a las fronteras de

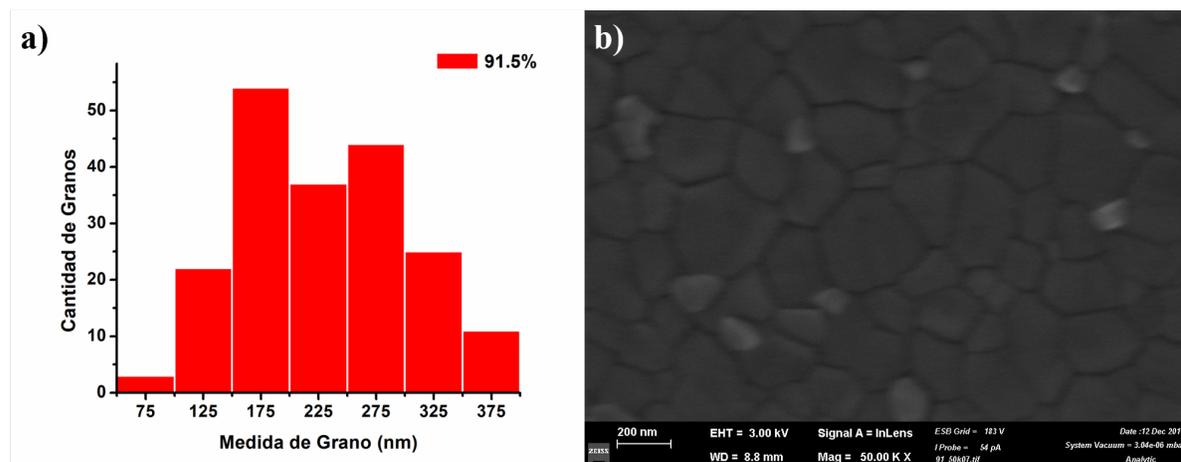


Figura 5.7 Granos de PVK con relación 91.5:8.5. a) Histograma de los granos. b) Imagen SEM de película de PVK.

grano, afectando a la densidad de corriente, J_{sc} . Por otro lado, también provocan la migración de iones y su efecto de histéresis [88, 89].

Para simplificar la mención de las perovskitas nos referiremos a ellas según el porcentaje de FA en cada una, siendo 100, 91.5, 83 y 74.5%, respectivamente.

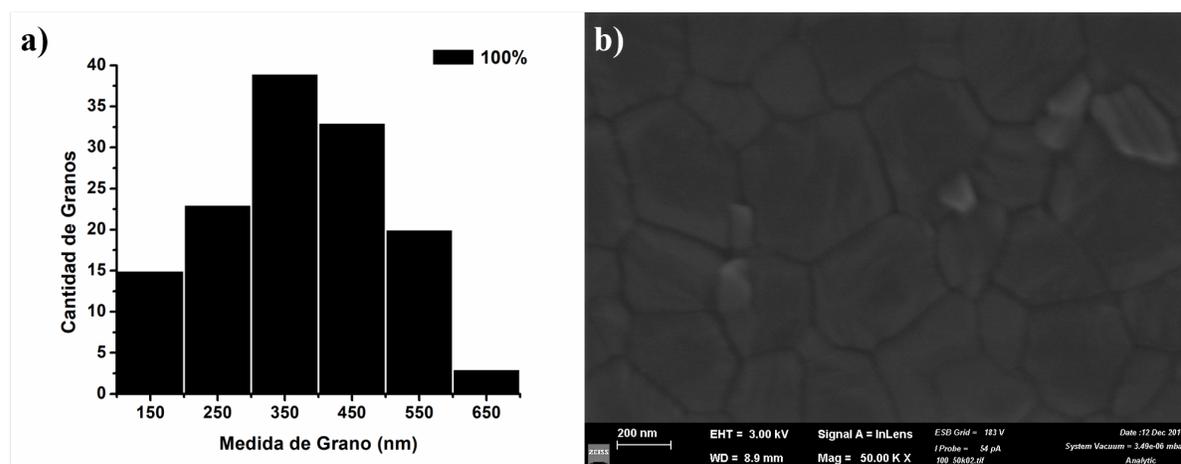


Figura 5.6 Granos de PVK con relación 100:0. a) Histograma de los granos. b) Imagen SEM de película de PVK.

El tamaño de grano de la relación 100:0 es relativamente grande, la mayoría de los granos son grandes, habiendo sólo unos cuantos pequeños. Los granos de esta muestra van desde los 300 nm hasta 650 nm, habiendo unos cuantos más pequeños. En el caso de la PVK de 91.5

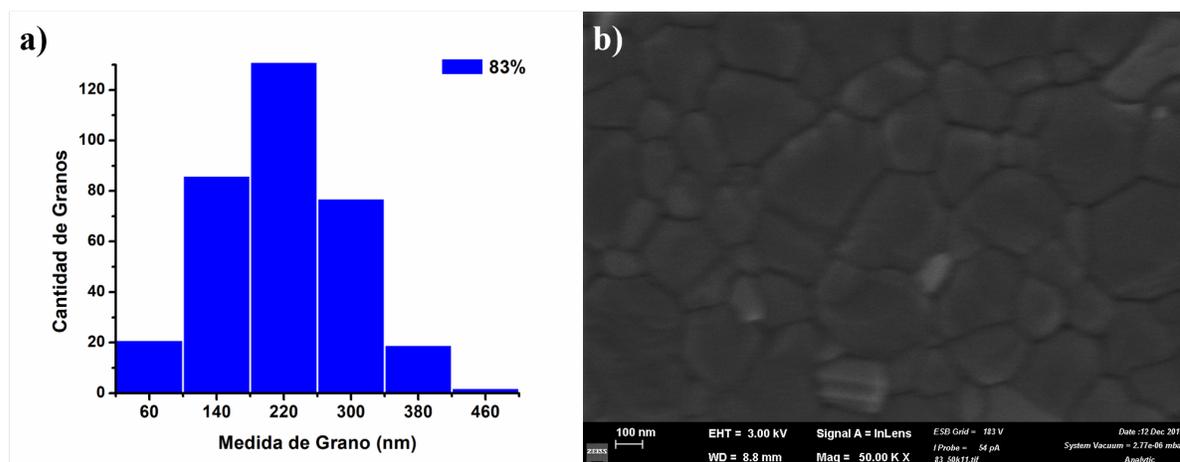


Figura 5.8 Granos de PVK con relación 83:17. a) Histograma de los granos. b) Imagen SEM de película de PVK.

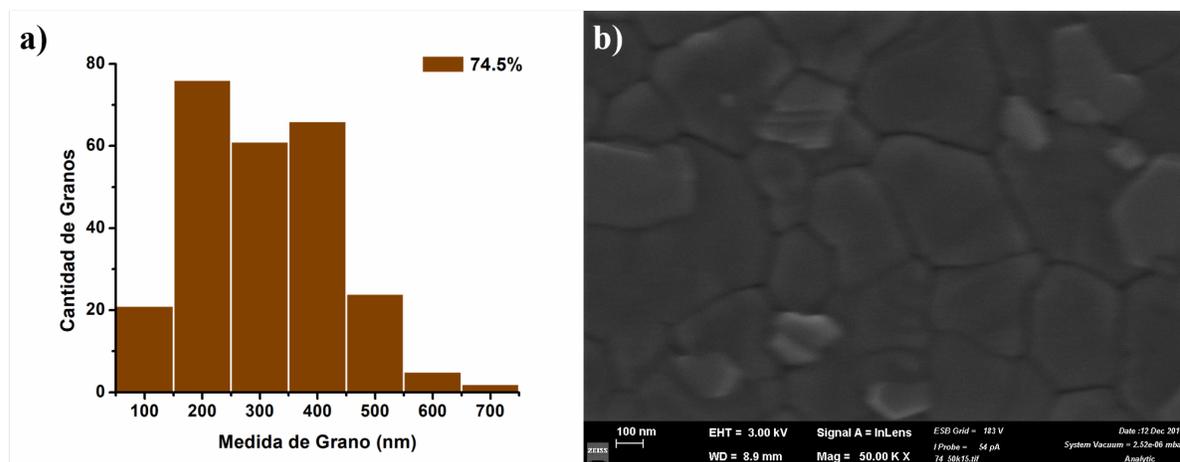


Figura 5.9 Granos de PVK con relación 74.5:25.5. a) Histograma de los granos. b) Imagen SEM de película de PVK.

Tabla 5.4 Brecha energética de las PVKs con mutiple catión.

PVK	100	91.5	83	74.5
Eg (eV)	1.53	1.58	1.63	1.68

el tamaño de grano es más variado desde los 125 nm hasta los 375 nm. Estos granos son más pequeños que los de la muestra PVK 100. La muestra de PVK 83 tiene granos ligeramente más grandes que la PVK 91.5, la mayoría tienen un tamaño alrededor de 220 nm. En la muestra de PVK 74.5 los granos son más grandes pero no tan grandes como en la muestra PVK 100, mayormente se encuentran entre 200 a 400 nm llegando a tener granos mayores a 600 nm.

Como se puede observar, la medida del grano en las diferentes PVKs no lleva una linealidad de acuerdo al porcentaje de FA respecto al de MA. Esto se debe en cierta medida a la presencia del tercer catión (Cs) haciendo al sistema más complejo. Aunque el tamaño de grano es relevante en las celdas, no es el factor más importante cuando se ve el rendimiento de las CSP, como se muestra más adelante.

Se caracterizó también la absorbancia de las PVKs. En la figura 5.10 se hace una comparación de las cuatro composiciones diferentes.

La PVK que más absorbe es la de 100 y la que menos absorbe es la 74.5. En este caso sí hay una relación debido al porcentaje de haluros en la PVK. Aunque se estén variando los cationes grandes y los haluros, los que tienen un mayor impacto en Eg y por lo tanto en la absorción, son los haluros [90, 91], en este caso el I y el Br. También se puede notar que la intensidad de absorción de la PVK 100 es la mayor, pues absorbe más longitudes de onda debido a su Eg más pequeña, absorbe más energía. De la misma manera, para las demás PVKs, a mayor Eg menor absorción pues hay menos fotones que pueden excitar a los electrones hasta la banda de conducción.

Por la técnica de gráfica de Tauc se obtuvieron las diferentes Eg, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4. La figura 5.11 muestra la gráfica de Tauc.

Las Eg están escalonados mostrando que sí hay una relación muy fuerte entre los haluros y la brecha energética. Los milielectron-volts de diferencia deben ser debido a la mezcla de cationes grandes.

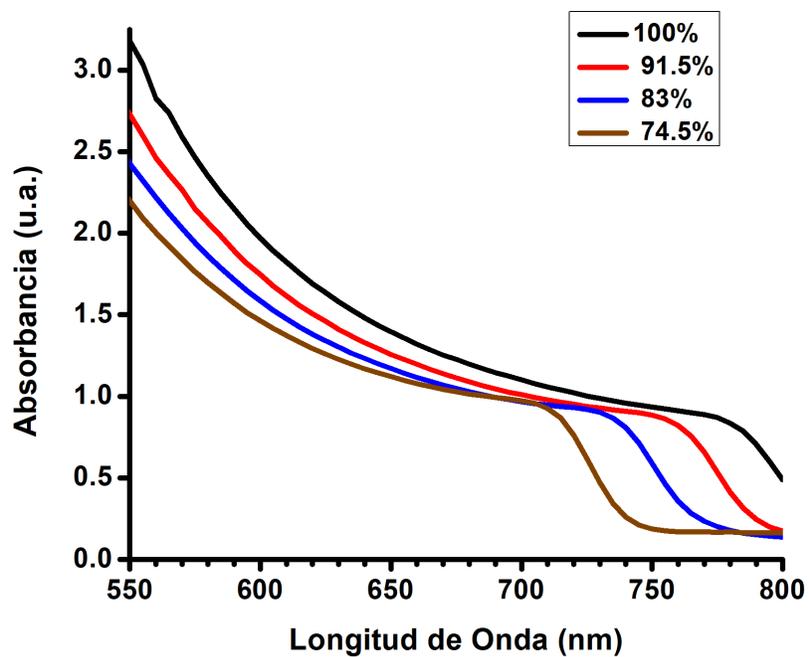


Figura 5.10 Comparación de la absorbancia de PVKs con múltiple catión.

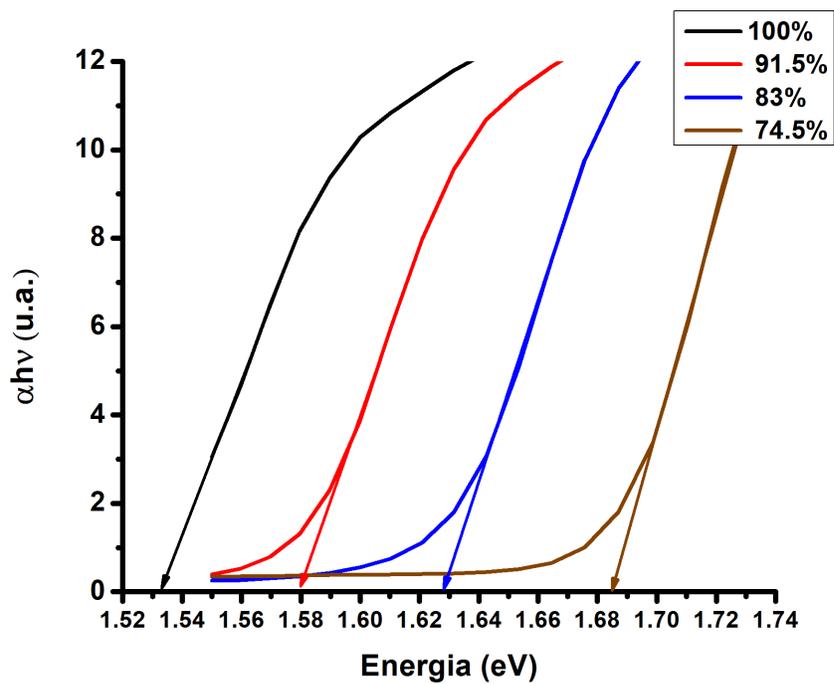


Figura 5.11 Obtención de la E_g por medio de Tauc-plot.

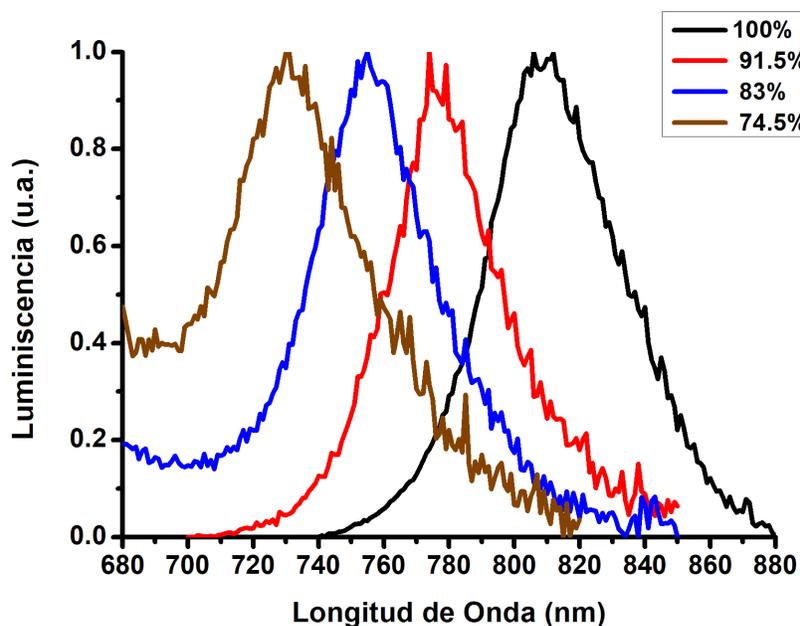


Figura 5.12 Comparación de la fotoluminiscencia de PVKs con múltiple catión.

La fotoluminiscencia de las PVKs corrobora los resultados de las brechas energéticas (ver figura 5.12). En la fotoluminiscencia se puede ver en que longitud de onda emite el material. Como emiten entre 730 y 820 nm, en el rojo e infrarrojo, sólo dos de estas PVKs podrían emitir luz visible y las otras dos en el infrarrojo, en aplicaciones LEDs. Sin embargo, para obtener otras longitudes de onda, basta con cambiar la relación de haluros, y para un mayor efecto cambiar también la relación de los cationes grandes. De esa forma se pueden tener PVKs que emitan en todo el espectro de luz visible [90].

Tras caracterizar las películas delgadas de PVK, seguimos con la caracterización del desempeño de las CSP. Como ya se mencionó, se construyeron celdas con la arquitectura mesoporosa, FTO/TiO₂-comp,TiO₂-meso,Li/FAMACsPbI_{3-x}Br_x/spiro-OMeTAD/Au. La figura 5.13 muestra una imagen SEM de la sección transversal de la CSP. En el centro de la imagen se puede apreciar la TiO₂-mesoporosa y como la perovskita crece entre la titania mesoporosa. A diferencia de la arquitectura plana, se puede notar como la película mesoporosa es más rugosa y sus interfaces no son planas sino que ondulan. La arquitectura mesoporosa tiene la ventaja que el área de contacto entre la PVK y el ETM es más grande.

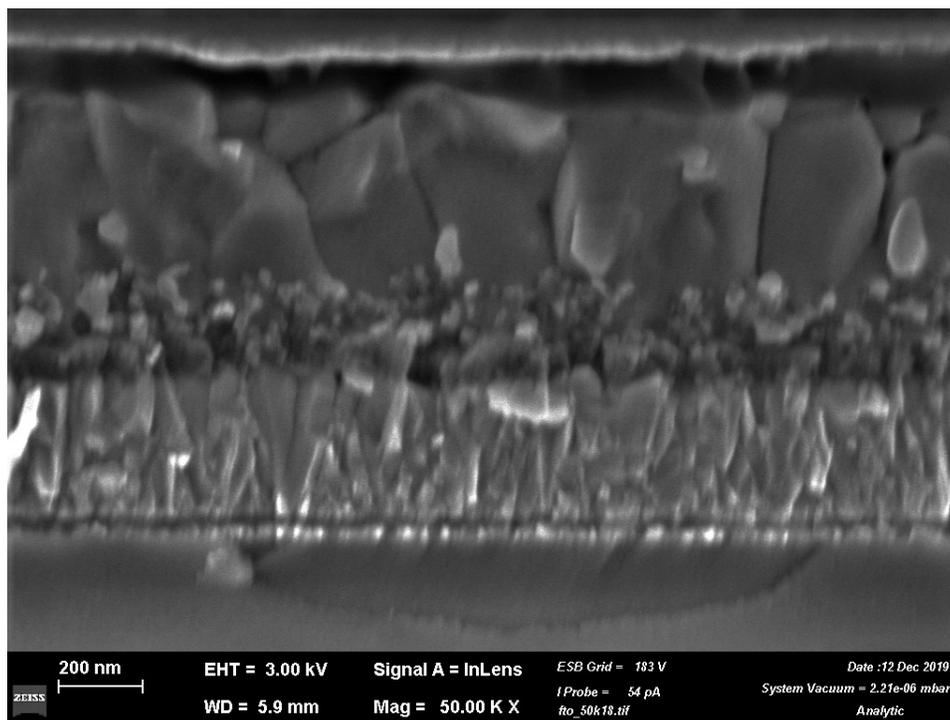


Figura 5.13 Imagen SEM de la sección transversal de una CSP.

El grosor del FTO está entre 300 y 340 nm. La capa de TiO_2 compacta es más difícil de medir pues se ve unida a la de TiO_2 mesoporosa; tiene un grosor de aproximadamente 70 a 80 nm. La TiO_2 mesoporosa con litio tienen un grosor de 150 nm aproximadamente. La PVK tiene un grosor de 550 nm aproximadamente pues entra hasta la TiO_2 compacta, la parte sobre la TiO_2 compacta es de 400 nm aproximadamente. La capa de spiro-OMeTAD tienen una altura de 100 nm, esta capa es más irregular debido a la superficie irregular de la PVK. Por último la película de oro es de 80 a 90 nm.

Los grosores de las películas delgadas son los esperados, pues son ideales para el funcionamiento adecuado de una CSP. Esta imagen muestra que los depósitos fueron efectuados correctamente.

Después de haber revisado la morfología y la topografía de las CSP, así como su parámetros ópticos, se describe su desempeño fotovoltaico. Los parámetros eléctricos son considerados los más importantes ya que con estos parámetros comprobamos la conversión de energía lumínica a energía eléctrica.

Se tomaron alrededor de 20 dispositivos de cada tipo de PVK para hacer una comparación. La figura 5.14 muestra la estadística de las CSP medidas.

La corriente de corto circuito, está relacionada a la corriente fotogenerada en la PVK que a su vez depende de la brecha energética del material. Por lo tanto mientras más grande sea la E_g menor será la J_{sc} pues absorberá menos longitudes de onda, como se puede ver en la gráfica. La J_{sc} para las PVK 100, 91.5 y 83 son más cercanas entre sí y rondan los 21 mA/cm², la PVK 74.5 tiene una J_{sc} menor a 19 mA/cm².

En caso del voltaje ocurre lo opuesto. Mientras mayor es la E_g , mayor voltaje tendrá la CSP. Esto es porque, con una mayor brecha energética se tiene un nivel de Fermi (función de trabajo) más alto, lo que aumenta la diferencia de potencial de los electrones en la banda de conducción. El mayor voltaje lo tiene la PVK 74.5 de hasta 1.17 V y va bajando hasta la PVK 100 con 0.94 V.

El FF (factor de forma) es un parámetro que muestra la calidad de la CSP, ya que es la relación entre los pares electrón-hueco generados y los inyectados. En este parámetro se pueden notar los defectos en los materiales de la CSP y sus interfaces. En este parámetro no se ve un patrón claro, pues no sólo depende de la PVK sino de los MTC y de los contactos también. Aquí se nota la falta de reproducibilidad de las CSP. Este parámetro se puede perfeccionar con la experiencia, perfeccionando cada uno de los depósitos en la CSP.

Por último está la eficiencia en conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés). Ésta es una combinación de los tres parámetros anteriores, pues engloba a los tres (ecuación 3.6). En ella se ven reflejados todos los fenómenos físicos que ocurren en la CSP. La PVK que mostró mejor PCE es la PVK 83, esto quiere decir que tiene la mejor relación de FA:MA y de $J_{sc}:V_{oc}$. Las eficiencias obtenidas la PVK 83 son altas, desde 17% hasta 18.5%. La siguiente mejor PVK fue la PVK 91.5, llegando a tener eficiencias de hasta 17.7%. Le sigue la PVK 74.5 y por último la PVK 100.

Se tomaron los mejores dispositivos de cada PVK para graficar sus curvas $J-V$ en la figura 5.15. Las curvas muestran un comportamiento normal para una CSP. De estas curvas se pueden tomar los parámetros de la tabla 5.3.

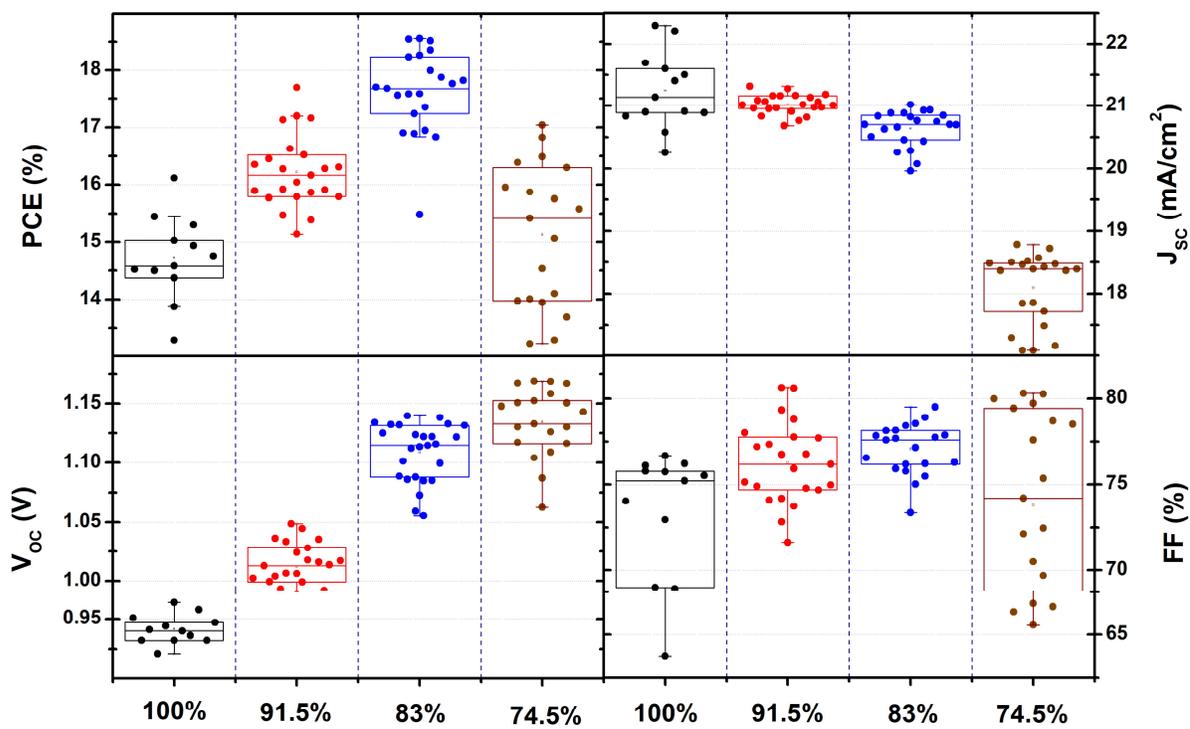


Figura 5.14 Estadística de los parámetros eléctricos de las CSP.

Tabla 5.5 Parámetros fotovoltaicos de las mejores CSP.

PVK	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
100	22.28	0.965	75.5	16.12
91.5	21	1.044	80.6	17.69
83	20.92	1.124	78.9	18.55
74.5	18.45	1.158	79.7	17.04

El FF de los mejores dispositivos está entre 75% y 80%, estos valores son buenos en CSP. Un FF máximo estaría entre 80% y 85%, lo que nos dice que nuestras celdas tienen un buen desempeño fotovoltaico. En el caso del J_{sc} todas son mayores a 20 mA/cm², mostrándonos que la PVK está realizando bien su función de generar portadores de carga. Las eficiencias también son buenas, únicamente en el caso de la PVK 100 no se logró llegar a 17% de PCE. Además el V_{oc} es alto en todas las muestras, destacando principalmente en la PVK 74.5.

Un efecto peculiar de las CSP es la histéresis, que es la diferencia de la curva J - V según el sentido de la medición. En la figura 5.15 se puede ver en las líneas punteadas. Este efecto se debe a la migración de iones en la perovskita y a la polarización de las cargas en la CSP. Este efecto puede eliminarse haciendo una medición más lenta.

Para conocer la estabilidad de las CSP se realizó el rastreo del punto de máxima potencia (MPPT, por sus siglas en inglés) en la figura 5.16 están graficadas los mejores dispositivos de cada perovskita. Las CSP fueron expuestas al simulador solar por 180 segundos en el rastreo de la máxima potencia. Las cuatro celdas muestran curvas que terminan en líneas rectas, lo que significa que son estables. En el eje Y se muestra la potencia de salida que se puede traducir en PCE, pues se irradiaron las celdas con 100 mW/cm². En este caso el orden de desempeño es el mismo que en la estadística que se tomo de la muestras de CSP. La peor fue la PVK 100, seguida de la PVK 74.5 y 91.5 hasta llegar a la mejor, la PVK 83. La PVK 100 no sólo mostró los peores resultados fotovoltaicos sino que también mostró mayor inestabilidad al cambiar de su fase negra a amarilla después de tres semanas. Esto es debido a la falta de MA en la PVK, pues el FA deja pequeños rastros de fase amarilla que luego van convirtiendo a toda la película en esta fase.

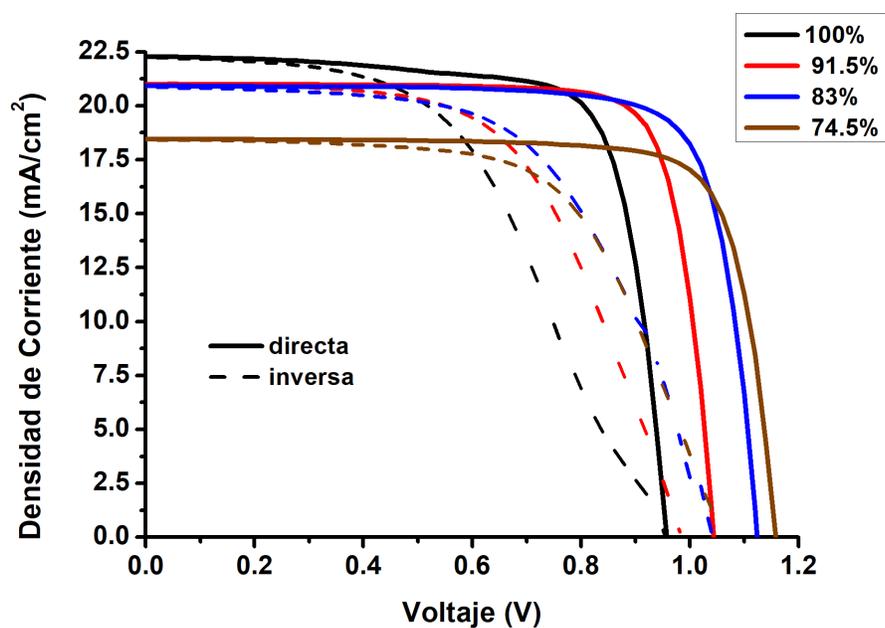


Figura 5.15 Curvas J - V con histéresis de las muestras de PVK con múltiple catión.

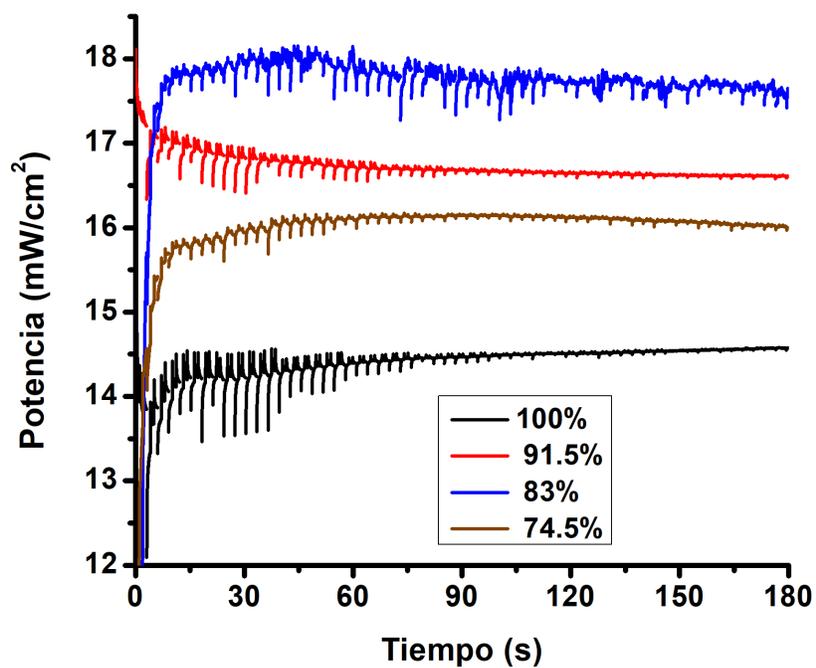


Figura 5.16 Rastreo del punto de máxima potencia para las muestras de PVK con múltiple catión.

Conclusiones

Las CSP han demostrado ser una tecnología muy versátil y con muchas posibles líneas de investigación. La investigación multidisciplinaria las ha colocado como una de las tecnologías más estudiadas. En este trabajo se pudo corroborar su versatilidad y su desempeño en la conversión de energía solar a electricidad.

En el estudio de la degradación por temperatura, se observó una de las debilidades del MAPI ante temperaturas mayores a 60 °C. La temperatura, aunque afecte principalmente a la PVK, también se observa un deterioro en el spiro-OMeTAD y en la interfase con la PVK, reflejado en una pérdida mayor del FF.

La arquitectura plana mostró gran potencial en nuestro estudio. A pesar del poco tiempo que se invirtió en esta tecnología, se pudo obtener una celda con 14.1% de eficiencia. Se demostró la importancia de tener las superficies limpias antes de los depósitos.

La mezcla de cationes grandes en la PVK mostró tener los resultados esperados en desempeño. Con dos cationes FA/Cs únicamente, la PVK 100 mostró los peores resultados y una inestabilidad notable ante las demás PVKs. La mejor fue sin duda la PVK 83 que mostró buen desempeño en todos los resultados obtenidos por lo que se debería usar antes que las otras. Se ha mostrado que la PVK de un sólo catión ha sido superada por las de múltiple catión.

Trabajo a futuro

Para mejorar la CSP se puede sustituir el HTM por un material más resistente a la temperatura y que sea estable también, esto mejoraría la estabilidad y durabilidad de las celdas.

Para la arquitectura plana, se podría sustituir la protección que brinda la capa mesoporosa a la humedad con una capa en la interfase PVK/ETM, depositando una película muy delgada de PVK 2D, con la finalidad de darle más estabilidad al material. Una película 2D podría mejorar la interfase PVK/HTL.

Esta investigación deja la posibilidad abierta a mezclar diferentes cationes como el Rb para buscar nuevas propiedades.

Un posible trabajo a futuro sería buscar la incorporación de pequeñas cantidades de puntos cuánticos de PVK para mejorar la estabilidad de la PVK, pues se ha mostrado que la entropía (mayor número de variables) en la PVK da buenos resultados fotovoltaicos.

Referencias

- [1] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, and S. Seki, “Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: High local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 39, pp. 13 818–13 825, oct 2014.
- [2] “EuChemS Periodic Table: Element Scarcity in the spotlight Eu-ChemS Newsletters.” [Online]. Available: <https://www.euchems.eu/newsletters/euchems-periodic-table-element-scarcity-in-the-spotlight/>
- [3] J. S. Manser, J. A. Christians, and P. V. Kamat, “Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites,” pp. 12 956–13 008, nov 2016. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00136>
- [4] S. Razza, S. Castro-Hermosa, A. Di Carlo, and T. M. Brown, “Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology,” *APL Materials*, vol. 4, no. 9, p. 091508, sep 2016. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4962478>
- [5] W. J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, “Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 27, pp. 4653–4658, jul 2014. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201306281>
- [6] NREL, “Best Research-Cell Efficiencies,” p. 1, 2019.
- [7] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, may 2009. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja809598r>
- [8] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, and K. Yamamoto, “Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%,” *Nature Energy*, vol. 2, no. 5, p. 17032, may 2017. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nenergy201732>

- [9] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, "Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells," *Nature*, vol. 517, no. 7535, pp. 476–480, jan 2015. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nature14133>
- [10] N. G. Park, "Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology," pp. 65–72, mar 2015. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114002570?via%3Dihub>
- [11] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," pp. 506–514, jul 2014. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nphoton.2014.134>
- [12] J. Rangel-Cárdenas and H. Sobral, "Optical absorption enhancement in CdTe thin films by microstructuring of the silicon substrate," *Materials*, vol. 10, no. 6, p. 607, jun 2017. [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/6/607>
- [13] Z. Shi and A. H. Jayatissa, "One-pot hydrothermal synthesis and fabrication of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 27, no. 5, pp. 550–555, oct 2017. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100200711730343X?via%3Dihub>
- [14] M. H. Kumar, N. Yantara, S. Dharani, M. Graetzel, P. P. Boix, and N. Mathews, "Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 94, pp. 11 089–11 091, oct 2013. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cc46534a>
- [15] S. S. Shin, W. S. Yang, J. H. Noh, J. H. Suk, N. J. Jeon, J. H. Park, J. S. Kim, W. M. Seong, and S. I. Seok, "High-performance flexible perovskite solar cells exploiting Zn_2SnO_4 prepared in solution below $100\text{ }^\circ\text{C}$," *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, p. 7410, nov 2015. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/ncomms8410>
- [16] D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 133–138, feb 2014. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nphoton.2013.342>
- [17] M. Saliba, "Polyelemental, Multicomponent Perovskite Semiconductor Libraries through Combinatorial Screening," *Advanced Energy Materials*, p. 1803754, may 2019. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201803754>
- [18] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park, and N. G. Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4088–4093, oct 2011. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1nr10867k>

- [19] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites," *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, nov 2012. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23042296><http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1228604>
- [20] J. T. W. Wang, J. M. Ball, E. M. Barea, A. Abate, J. A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, "Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells," *Nano Letters*, vol. 14, no. 2, pp. 724–730, feb 2014. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl403997a>
- [21] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," *Science*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237, jun 2015. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25999372>
- [22] J. Cao, B. Wu, R. Chen, Y. Wu, Y. Hui, B. W. Mao, and N. Zheng, "Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells with ZnO as Electron-Transport Layer: Effect of Surface Passivation," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 11, p. 1705596, mar 2018. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201705596>
- [23] S. S. Shin, E. J. Yeom, W. S. Yang, S. Hur, M. G. Kim, J. Im, J. Seo, J. H. Noh, and S. I. Seok, "Colloidally prepared La-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells," *Science*, vol. 356, no. 6334, pp. 167–171, apr 2017. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28360134>
- [24] C. O. Ramírez Quiroz, Y. Shen, M. Salvador, K. Forberich, N. Schrenker, G. D. Spyropoulos, T. Heumüller, B. Wilkinson, T. Kirchartz, E. Spiecker, P. J. Verlinden, X. Zhang, M. A. Green, A. Ho-Baillie, and C. J. Brabec, "Balancing electrical and optical losses for efficient 4-terminal Si-perovskite solar cells with solution processed percolation electrodes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 8, pp. 3583–3592, feb 2018. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TA10945H>
- [25] S.-H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, and M. Saliba, "Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture," *Science*, vol. 362, no. 6413, pp. 449–453, oct 2018. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30309904>
- [26] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z. K. Wang, J. Xue, and Y. Yang, "A Review of Perovskites Solar Cell Stability," p. 1808843, feb 2019. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201808843>
- [27] M. H. Futscher, J. M. Lee, L. McGovern, L. A. Muscarella, T. Wang, M. I. Haider, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, and B. Ehrler, "Quantification of ion migration in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by transient capacitance measurements," *Materials Horizons*, vol. 6, no. 7, pp. 1497–1503, aug 2019.

- [28] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, and M. Scheffler, “New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides,” *Science Advances*, vol. 5, no. 2, feb 2019.
- [29] F. Arabpour Roghabadi, M. Alidaei, S. M. Mousavi, T. Ashjari, A. S. Tehrani, V. Ahmadi, and S. M. Sadrameli, “Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: From 3D ABX₃ to 2D Ruddlesden-Popper perovskite absorbers,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 11, pp. 5898–5933, mar 2019. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TA10444A>
- [30] L. Meng, J. You, and Y. Yang, “Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications,” p. 5265, dec 2018. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/s41467-018-07255-1>
- [31] J. Rodríguez-Romero, J. Sanchez-Diaz, C. Echeverría-Arrondo, S. Masi, D. Esparza, E. M. Barea, and I. Mora-Seró, “Widening the 2D/3D Perovskite Family for Efficient and Thermal-Resistant Solar Cells by the Use of Secondary Ammonium Cations,” *ACS Energy Letters*, pp. 1013–1021, mar 2020. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenerylett.9b02755>
- [32] Z. H. Bakr, Q. Wali, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, T. M. Brown, and R. Jose, “Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells,” pp. 271–305, apr 2017. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285517301039>
- [33] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. Chang, and M. G. Kanatzidis, “Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells,” *Nature Photonics*, vol. 8, no. 6, pp. 489–494, 2014.
- [34] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, “Direct Measurement of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Charge carriers in an Organic-Inorganic Trihalide Perovskite,” apr 2015. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1504.07025http://dx.doi.org/10.1038/nphys3357>
- [35] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Gratzel, S. Mhaisalkar, and T. C. Sum, “Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃,” *Science*, vol. 342, no. 6156, pp. 344–347, 2013.
- [36] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, “Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties,” *Inorganic Chemistry*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, aug 2013. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic401215x>

- [37] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. I. Seok, “Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1764–1769, apr 2013. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl400349b>
- [38] M. Saliba, S. M. Wood, J. B. Patel, P. K. Nayak, J. Huang, J. A. Alexander-Webber, B. Wenger, S. D. Stranks, M. T. Hörantner, J. T. W. Wang, R. J. Nicholas, L. M. Herz, M. B. Johnston, S. M. Morris, H. J. Snaith, and M. K. Riede, “Structured Organic-Inorganic Perovskite toward a Distributed Feedback Laser,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 5, pp. 923–929, 2016.
- [39] Z. K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith, and R. H. Friend, “Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 9, pp. 687–692, 2014.
- [40] M. Saliba, W. Zhang, V. M. Burlakov, S. D. Stranks, Y. Sun, J. M. Ball, M. B. Johnston, A. Goriely, U. Wiesner, and H. J. Snaith, “Plasmonic-Induced Photon Recycling in Metal Halide Perovskite Solar Cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 31, pp. 5038–5046, aug 2015. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201500669>
- [41] S. Albrecht, M. Saliba, J. P. Correa Baena, F. Lang, L. Kegelmann, M. Mews, L. Steier, A. Abate, J. Rappich, L. Korte, R. Schlattmann, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, and B. Rech, “Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature,” *Energy and Environmental Science*, vol. 9, no. 1, pp. 81–88, jan 2016.
- [42] K. Domanski, W. Tress, T. Moehl, M. Saliba, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Working Principles of Perovskite Photodetectors: Analyzing the Interplay Between Photoconductivity and Voltage-Driven Energy-Level Alignment,” *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 44, pp. 6936–6947, nov 2015. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201503188>
- [43] S. Yakunin, M. Sytnyk, D. Kriegner, S. Shrestha, M. Richter, G. J. Matt, H. Azimi, C. J. Brabec, J. Stangl, M. V. Kovalenko, and W. Heiss, “Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites,” *Nature Photonics*, vol. 9, no. 7, pp. 444–449, jun 2015.
- [44] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, may 2009. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja809598r>

- [45] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F. D. Angelis, and H.-G. Boyen, "Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 15, p. 1500477, aug 2015. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201500477>
- [46] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, mar 1961. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1736034>
- [47] M. Kulbak, D. Cahen, and G. Hodes, "How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 13, pp. 2452–2456, jun 2015.
- [48] C. K. Møller, "Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides," *Nature*, vol. 182, no. 4647, p. 1436, 1958.
- [49] Y. Bekenstein, B. A. Koscher, S. W. Eaton, P. Yang, and A. P. Alivisatos, "Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 51, pp. 16 008–16 011, dec 2015. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b11199>
- [50] Y. Yang, J. Luo, A. Wei, J. Liu, Y. Zhao, and Z. Xiao, "Study of perovskite solar cells based on mixed-organic-cation FA_xMA_{1-x}PbI₃ absorption layer," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 22, pp. 11 822–11 828, jun 2019.
- [51] A. Amat, E. Mosconi, E. Ronca, C. Quarti, P. Umari, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and F. De Angelis, "Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting," *Nano Letters*, vol. 14, no. 6, pp. 3608–3616, jun 2014.
- [52] H. Choi, J. Jeong, H.-B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.-H. Kim, and J. Y. Kim, "Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells," *Nano Energy*, vol. 7, pp. 80–85, jul 2014. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285514000731>
- [53] J.-W. Lee, D.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-W. Seo, S. M. Cho, and N.-G. Park, "Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 20, p. 1501310, oct 2015. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201501310>
- [54] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, U. Röthlisberger, and M. Grätzel, "Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells," *Energy and Environmental Science*, vol. 9, no. 2, pp. 656–662, feb 2016.

- [55] D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, “A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells,” *Science*, vol. 351, no. 6269, pp. 151–155, jan 2016.
- [56] M. Saliba, T. Matsui, J. Y. Seo, K. Domanski, J. P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency,” *Energy and Environmental Science*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, jun 2016. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE03874J>
- [57] “Reference Air Mass 1.5 Spectra — Grid Modernization — NREL.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>
- [58] “Par electron hueco.” [Online]. Available: <https://naukas.com/fx/uploads/2014/01/fotones.jpg>
- [59] M. P. Montoya, S. Sidhik, D. Esparza, T. López-Luke, I. Zarazua, J. M. Rivas, and E. De la Rosa, “Study of inverted planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells fabricated under environmental conditions,” *Solar Energy*, vol. 180, pp. 594–600, mar 2019.
- [60] J. You, Z. Hong, T. B. Song, L. Meng, Y. Liu, C. Jiang, H. Zhou, W. H. Chang, G. Li, and Y. Yang, “Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 18, p. 183902, nov 2014. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4901510>
- [61] L. Meng, J. You, T. F. Guo, and Y. Yang, “Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 49, no. 1, pp. 155–165, jan 2016.
- [62] J. H. Im, H. S. Kim, and N. G. Park, “Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃,” *APL Materials*, vol. 2, no. 8, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4891275>
- [63] J. Lee, H. Kang, G. Kim, H. Back, J. Kim, S. Hong, B. Park, E. Lee, and K. Lee, “Achieving Large-Area Planar Perovskite Solar Cells by Introducing an Interfacial Compatibilizer,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 22, p. 1606363, jun 2017. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201606363>
- [64] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,” *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, jul 2013. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nature12340>

- [65] H. Shen, Y. Wu, J. Peng, T. Duong, X. Fu, C. Barugkin, T. P. White, K. Weber, and K. R. Catchpole, "Improved Reproducibility for Perovskite Solar Cells with 1 cm² Active Area by a Modified Two-Step Process," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 7, pp. 5974–5981, feb 2017. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b13868>
- [66] W. Qiu, T. Merckx, M. Jaysankar, C. Masse De La Huerta, L. Rakocevic, W. Zhang, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, L. Froyen, J. Poortmans, D. Cheyns, H. J. Snaith, and P. Heremans, "Pinhole-free perovskite films for efficient solar modules," *Energy and Environmental Science*, vol. 9, no. 2, pp. 484–489, feb 2016. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE03703D>
- [67] J. Pan, C. Mu, Q. Li, W. Li, D. Ma, and D. Xu, "Room-Temperature, Hydrochloride-Assisted, One-Step Deposition for Highly Efficient and Air-Stable Perovskite Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 37, pp. 8309–8314, oct 2016. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201601881>
- [68] C. H. Chiang, J. W. Lin, and C. G. Wu, "One-step fabrication of a mixed-halide perovskite film for a high-efficiency inverted solar cell and module," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 35, pp. 13 525–13 533, aug 2016. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA05209F>
- [69] A. Di Carlo, F. Matteocci, S. Razza, M. Mincuzzi, F. Di Giacomo, S. Casaluci, D. Gentilini, T. M. Brown, A. Reale, F. Brunetti, A. D'Epifanio, and S. Licocchia, "Mesoscopic perovskite solar cells and modules," in *14th IEEE International Conference on Nanotechnology, IEEE-NANO 2014*. IEEE, aug 2014, pp. 70–74. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6968015/>
- [70] G. E. Eperon, S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, B. J. Bruijnaers, J. J. Van Franeker, D. W. Dequilettes, S. Pathak, R. J. Sutton, G. Grancini, D. S. Ginger, R. A. Janssen, A. Petrozza, and H. J. Snaith, "The Importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication," *ACS Nano*, vol. 9, no. 9, pp. 9380–9393, sep 2015. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.5b03626>
- [71] Q. Hu, L. Zhao, J. Wu, K. Gao, D. Luo, Y. Jiang, Z. Zhang, C. Zhu, E. Schaible, A. Hexemer, C. Wang, Y. Liu, W. Zhang, M. Grätzel, F. Liu, T. P. Russell, R. Zhu, and Q. Gong, "In situ dynamic observations of perovskite crystallisation and microstructure evolution intermediated from [PbI₆]⁴⁻ cage nanoparticles," *Nature Communications*, vol. 8, p. 15688, jun 2017. [Online]. Available: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms15688>
- [72] J. B. Mooney and S. B. Radding, "Spray Pyrolysis Processing," *Annual Review of Materials Science*, vol. 12, no. 1, pp. 81–101, aug 1982. [Online]. Available: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.ms.12.080182.000501>

- [73] G. L. Messing, S.-C. Zhang, and G. V. Jayanthi, "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 11, pp. 2707–2726, nov 1993. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x>
- [74] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis," *Journal of Electroceramics*, vol. 14, no. 2, pp. 103–111, mar 2005.
- [75] T. H. Teng, M. R. Yang, S. hung Wu, and Y. P. Chiang, "Electrochemical properties of $\text{LiFe}_0.9\text{Mg}_0.1\text{PO}_4$ / carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis," *Solid State Communications*, vol. 142, no. 7, pp. 389–392, may 2007.
- [76] M. Konarova and I. Taniguchi, "Physical and electrochemical properties of LiFePO_4 nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-milling," *Journal of Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 1029–1035, dec 2009.
- [77] D. M. Mattox, "Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition," in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2010, pp. 195–235.
- [78] Q. Jiang, X. Sheng, Y. Li, X. Feng, and T. Xu, "Rutile TiO_2 nanowire-based perovskite solar cells," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 94, pp. 14 720–14 723, oct 2014. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC07367C>
- [79] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Published by imperial college press and distributed by world scientific publishing co., may 2003. [Online]. Available: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/p276>
- [80] M. Wright and A. Uddin, "Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 107, pp. 87–111, dec 2012. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024812003595>
- [81] D. Stokes and Royal Microscopical Society (Great Britain), *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. Wiley, 2008.
- [82] Z. L. Wang*, "Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies," 2000. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp993593c>
- [83] D. Forgács, M. Sessolo, and H. J. Bolink, "Lead acetate precursor based p-i-n perovskite solar cells with enhanced reproducibility and low hysteresis," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 27, pp. 14 121–14 125, jun 2015. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA03169A>
- [84] Z. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M. M. Maitani, R. Jono, T. N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, and H. Segawa, "Hysteresis-free perovskite solar cells made of potassium-doped organometal halide perovskite," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 12183, dec 2017. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-12436-x>

- [85] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19660150224>
- [86] W. H. BRAGG and W. L. BRAGG, "The Structure of the Diamond," *Nature*, vol. 91, no. 2283, pp. 557–557, jul 1913. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/091557a0>
- [87] J. A. Sánchez-Díaz, *Estudio de la estabilidad en celdas solares de perovskita 2D/3D*, 2019.
- [88] Y. Shao, Y. Fang, T. Li, Q. Wang, Q. Dong, Y. Deng, Y. Yuan, H. Wei, M. Wang, A. Gruverman, J. Shield, and J. Huang, "Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic-inorganic halide perovskite films," *Energy and Environmental Science*, vol. 9, no. 5, pp. 1752–1759, may 2016.
- [89] J. S. Yun, J. Seidel, J. Kim, A. M. Soufiani, S. Huang, J. Lau, N. J. Jeon, S. I. Seok, M. A. Green, and A. Ho-Baillie, "Critical Role of Grain Boundaries for Ion Migration in Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 13, p. 1600330, jul 2016. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201600330>
- [90] S. Gholipour and M. Saliba, "Bandgap tuning and compositional exchange for lead halide perovskite materials," in *Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials*. Elsevier, 2020, pp. 1–22.
- [91] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews, and S. Mhaisalkar, "Bandgap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 24, pp. 9221–9225, jun 2014.