

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS



FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA EN CONFIGURACIÓN INVERTIDA

Ing. Marco Polo Montoya Ovalle

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

Zacatecas, Zac., 20 de Junio de 2019

APROBACIÓN DE TEMA DE TESIS DE MAESTRÍA



C. Ing. Marco Polo Montoya Ovalle

PRESENTE

De acuerdo a su solicitud de tema de Tesis de Maestría del Programa de Maestría en Ingeniería, con fecha 06 de Agosto de 2018, se acuerda asignarle el tema titulado:

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA EN CONFIGURACIÓN INVERTIDA

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., 25 de Agosto de 2018

Dr. Jorge de la Torre y Ramos

Director de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE MAESTRÍA



Ing. Marco Polo Montoya Ovalle

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 y Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez, 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 Junio de 2019.

Atentamente

Zacatecas, Zac., 13 de Junio de 2019

Dr. Jorge de la Torre y Ramos

Director de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

APROBACIÓN DE EXAMEN DE GRADO



Se aprueba por unanimidad el Examen de Grado de Ing. Marco Polo Montoya Ovalle
presentado el 20 de Junio de 2019 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. Francisco Bañuelos Ruedas _____

Cuarto vocal: Dr. Guillermo Romo Gumán _____

RESUMEN

En este trabajo, se ha fabricado y analizado una celda solar basada en perovskita invertida orgánica-inorgánica. Esta estructura utiliza una parte orgánica para transportar electrones y huecos, la perovskita actúa como un material fotoactivo para la absorción de luz. Con la ayuda del spin-coating, la técnica comúnmente utilizada para depositar la película de perovskita es la técnica de recubrimiento por giro; Este es un método antisolvente para fabricar la película de perovskita en la configuración ITO/PEDOT:PSS/ $CH_3NH_3PbI_3$ /PCBM/Ag. El uso de este método mejora el tamaño de grano de la película de perovskita, es decir, el grano es más uniforme y más grande, además mejora la calidad de la película dependiendo de las condiciones ambientales. Las películas de perovskita depositadas bajo condiciones ambientales proporcionan una eficiencia de 9% y bajo atmósfera controlada (en una caja de guantes con nitrógeno) la eficiencia aumenta hasta 10%. Estos resultados indican que la calidad de la película de perovskita depende de las condiciones de deposición. Se trabajó en la optimización de cada película de la celda solar esperando mejorar la eficiencia de fotoconversión.

La configuración de la celda solar planar de provskita de forma invertida muestra avances en la eficiencia, además, el método de depósito y la realización completa de la celda es relativamente fácil.

ABSTRACT

In this work, organic-inorganic inverted perovskite based solar cell has been fabricated and analyzed. This structure utilizes an organic part to transport electrons and holes and the perovskite acts as a photoactive material for light absorption. The commonly used technique for depositing the perovskite film, spin coating; the anti-solvent method is used for fabricating the perovskite film in the configuration ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Ag. The use of this method enhances the grain size of the perovskite film and improves the quality of the film depending on the environmental condition. The perovskite films deposited under ambient conditions exhibits an efficiency of 9%, while the films is deposited under controlled atmosphere (in a glovebox with nitrogen) the efficiency reached 10%. These results indicate that the quality of the perovskite film depends on the deposition conditions. Further improvement in efficiency is expected with the optimization of different layers.

A mis padres y familiares por su siempre apoyo.

Agradecimientos

Agradezco la valiosa colaboración del Dr. Elder de la Rosa Cruz y Dra. Tzarara López Luke pertenecientes al grupo GNAFOMA (Grupo de nanofotónica y materiales avanzados) del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) por sus amables recomendaciones en el desarrollo del presente trabajo. Además agradezco el financiamiento de CONACYT a través de la concesión 259192, LANIAUTO (294030) y CEMIE-solar (207450) proyectos de consocios P27 y P28, además, por ser acreedor en el sistema de becas para estudio de posgrado de CONACYT.

Mi infinito agradecimiento a la directiva del Laboratorio de Nanofotónica y Materiales Avanzados por permitirme el uso de su equipo especializado para la verificación de pruebas experimentales. Además sin olvidar a mis asesores titulares Dr. Diego Esparza Salazar, Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez y Dr. Jorge de la Torre y Ramos por su inagotable paciencia, entusiasmo y conocimiento para lograr este trabajo.

Contenido General

	Pag.
Resumen	iv
Abstract	v
1 Introducción	1
1.1 Energía eléctrica	1
1.2 Energías renovables	2
1.3 Celdas solares	3
1.3.1 Primera generación (Celdas solares a base de silicio)	4
1.3.2 Segunda generación (películas delgadas)	5
1.3.3 Tercera generación (Nanomateriales)	6
2 Celdas solares de perovskita (CSP)	11
2.1 Desarrollo de CSP	11
2.2 Estructura cristalina de la perovskita	12
2.3 Fabricación de CSP	14
2.3.1 Método de Dos Pasos	14
2.3.2 Método de un paso	14
2.3.3 Método de aducción	15
2.3.4 Método en vacío	16
2.3.5 Método combinado	17
2.4 Estructuras de CSP	18
2.4.1 Normal	18
2.4.2 Invertida	18
2.5 Identificación del problema	19
2.6 Justificación	20
2.7 Objetivos	21
2.7.1 Objetivo general	21
2.7.2 Objetivos específicos	21
2.8 Hipótesis	21
3 Sección Experimental	22
3.1 Materiales	22

3.2	Fabricación del Dispositivo	22
3.2.1	Estructura de la celda	24
4	Resultados	27
4.1	Caracterización morfológica	27
4.1.1	Microscopía electrónica de barrido	27
4.1.2	Morfología AFM	29
4.1.3	Microscopía electrónica de barrido de forma transversal	32
4.1.4	Grosor de películas por perfilometro	34
4.1.5	Difracción de rayos X	38
4.2	Caracterización óptica	40
4.2.1	Absorción por Cary 500 UV-Vis	40
4.3	Caracterización electroquímica	42
4.3.1	Curvas J-V	42
5	Recomendaciones	49
5.1	Recomendaciones finales	49
	Conclusiones	51
	Referencias	52

Capítulo 1

Introducción

1.1 Energía eléctrica

Uno de los principales retos de la humanidad es generar la energía necesaria que actualmente consumimos. La mayor parte es energía eléctrica, debido a que este tipo de energía es vital para la vida del ser humano. El uso de esta energía nos obliga a buscar alternativas para producirla.

A nivel mundial, el sector eléctrico tiene un compromiso claro: la reducción de los gases de efecto invernadero (GEI). Ante esto, las políticas de todos los países deben impulsar una transición energética hacia un sector sustentable, eficiente y menos dependiente de los combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica [1]. En la figura 1.1 se muestra el consumo de energía mundial, el cual es mayormente de combustibles fósiles [2]. El 85% de la energía mundial proviene de combustibles fósiles los cuales son fuentes agotables, no renovables y que producen GEI como el dióxido de carbono (CO_2) al quemarse. Por lo que es necesario invertir y desarrollar más y mejores formas de producir energía eléctrica, a través de energías renovables.

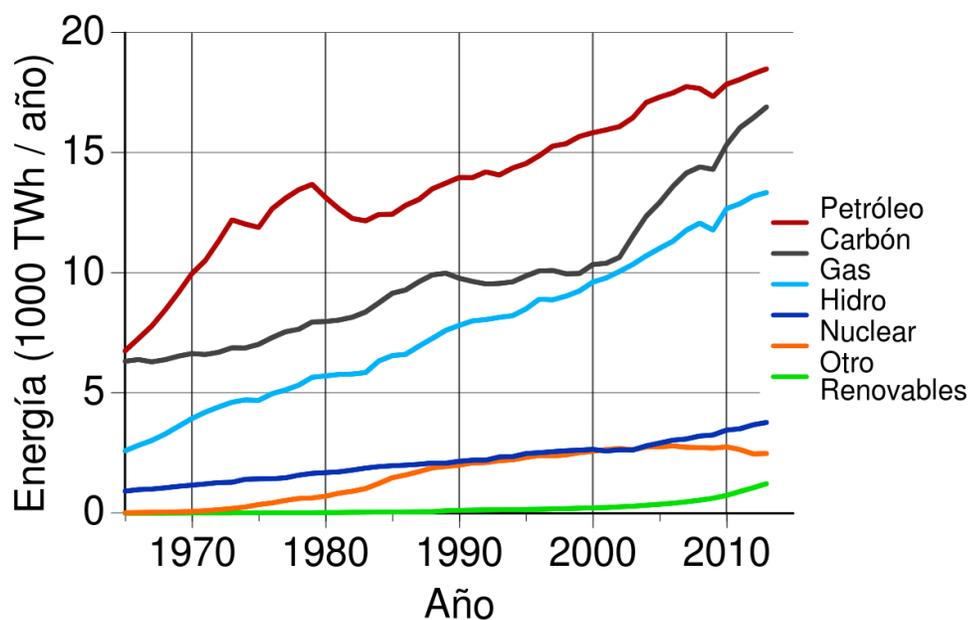


Figura 1.1 Consumo de energía mundial

1.2 Energías renovables

La energía renovable es toda aquella fuente de energía derivada de procesos naturales que no involucran el consumo de recursos agotables tales como combustibles fósiles y uranio. Las principales fuentes de energías renovables son las siguientes:

- Bioenergía
- Energía Geotérmica
- Energía Marina
- Energía Hidráulica
- Energía Eólica
- Hidrógeno
- Energía Solar

Estas fuentes de energía no producen GEI como el CO_2 por lo que son las que se deben desarrollar, utilizar y promover para el cuidado del planeta. A nivel de cada país, estas fuentes ya están jugando un papel importante. Dinamarca toma la delantera, con un 59% de energía proveniente de fuentes renovables. Entre las economías más grandes de la Unión Europea (UE), la participación de las energías renovables es del 26% en Alemania, el 25% en España y el 23% tanto en Italia como en el Reino Unido [2]. México esta siguiendo el ejemplo de estos países promoviendo proyectos de investigación en el área de ingeniería aplicada a energías renovables, para producir energía limpia.

La energía solar es una energía muy factible, sobre ella se hablará en este trabajo de tesis. En México la generación por este medio es poca, según el *Sistema de Información Energética* (SIE) la energía fotovoltaica representa el 0.7% de la generación total del país [3].

1.3 Celdas solares

Cada día el sol envía una enorme cantidad de energía en forma de calor y radiación comúnmente llamada energía solar. Es una fuente inagotable de energía que no genera costo alguno. El mayor beneficio de la energía solar sobre las demás energías es que la luz solar puede ser transformada directamente a energía eléctrica mediante celdas solares fotovoltaicas [4]. Aunque la energía solar esta disponible en cualquier lugar de manera gratuita, aún hay un gasto inicial en los equipos de captacion para esta radiación desarrollando celdas solares, paneles y módulos. Actualmente, debido a la cantidad decreciente de recursos de energías renovables, el costo por watt de un dispositivo de energía solar se ha vuelto más importante en la ultima década, y definitivamente será más económico en los siguientes años y se convertirá en una mejor tecnología en términos de aplicación y costo [5]. A pesar de las numerosas ventajas, esta energía también tiene algunas limitaciones. Primero, la energía solar no irradia en la noche. Segundo, no es constante todo el tiempo. Debe haber mucha luz solar disponible para generar energía eléctrica desde un dispositivo solar fotovoltaico [6]. Además de las fluctuaciones diarias en la intensidad de la energía radiante, las condiciones climáticas también obstaculizan la llegada de la energía solar a la superficie terrestre.

Existe una gran variedad de materiales y tecnologías para la fabricación de celdas solares. Su diversidad hace que tengan diferentes valores de eficiencias, costos, fabricación, entre otros valores diferentes. En la figura [1.2](#) se observan las diferentes tecnologías de fabricación de celdas solares, mostrando su desarrollo a lo largo del tiempo [\[7\]](#). Actualmente existen 3 clasificaciones en celdas solares: celdas de primera generación basadas en silicio, celdas de segunda generación basadas en películas delgadas y finalmente las celdas de tercera generación a base de materiales nanométricos.

1.3.1 Primera generación (Celdas solares a base de silicio)

La primera generación de celdas solares son producidas con obleas de silicio. Es la más antigua y conocida de las tecnologías debido a sus altas eficiencias. La tecnología basada en obleas de silicio están categorizadas dentro de dos subgrupos:

- Celdas solares monocristalinas
- Celdas solares policristalinas

1.3.1.1 Celdas solares monocristalinas de silicio

Como el nombre lo indica, las celdas solares monocristalinas de silicio (*Si*), son elaboradas de un solo cristal de silicio creado por un proceso llamado *Proceso Czochralsky* [\[8\]](#). Durante la fabricación, las obleas de *Si* son cortados de lingotes grandes. Esta gran producción de monocristales requiere procesamiento preciso llamado proceso de "recristalizar" la celda, este es más caro y con más pasos a seguir. La eficiencia de las celdas solares monocristalina de silicio se encuentran en el rango de 17%-18% [\[9\]](#).

1.3.1.2 Celdas solares policristalinas de silicio

Los módulos fotovoltaicos policristalinos están compuestos generalmente de un número diferente de cristales, unidos uno al otro en una celda. El proceso de fabricación de las celdas solares policristalinas de silicio es más económico, son hechas mediante el enfriamiento de un molde de grafito lleno que contiene silicio fundido. Las celdas solares policristalinas de

Si son las más comunes en la actualidad. Se cree que ocuparon el 48% de la producción por celdas solares a nivel mundial durante el 2008 [10]. Durante la solidificación del silicio fundido, se forman diferentes estructuras cristalinas. Aunque son un poco más baratas de fabricar comparadas con los paneles solares monocristalinos de silicio, con eficiencias alrededor de 12%-14% [11].

1.3.2 Segunda generación (películas delgadas)

La mayoría de las celdas solares de películas delgadas y silicio amorfo ($Si - a$) son celdas solares de segunda generación, y son más económicas comparadas con las celdas solares de primera generación (obleas de silicio). Las celdas solares de obleas de silicio tienen capas de absorción de luz de hasta $350 \mu m$ de grosor, mientras que las celdas solares con películas delgadas tienen capas muy delgadas de absorción de luz, generalmente del orden de $1 \mu m$ de grosor [12]. Las celdas solares de películas delgadas están clasificadas en

- (Silicio amorfo) ($Si - a$)
- (Telurio de Cadmio) ($CdTe$)
- *CIGS* (cobre indio galio di-seleniuro)

1.3.2.1 Celdas solares de películas delgadas de silicio amorfo ($Si-a$)

Las celdas solares de silicio amorfo ($Si-a$) pueden ser fabricadas a bajas temperaturas, permitiendo así el uso de varios polímeros y otros sustratos flexibles de bajo costo. Por lo tanto las celdas solares de $Si-a$ son comparativamente baratas y ampliamente disponibles. El principal problema de estas celdas es la poca e inestable eficiencia. Las eficiencias varían en un rango de 4%-8%. A altas temperaturas son fácilmente maleables, y son convenientes para las condiciones climáticas cambiantes donde el sol brilla por pocas horas [13].

1.3.2.2 Celdas solares de películas delgadas de Telurio de Cadmio ($CdTe$)

Entre las celdas solares de películas delgadas, el telurio de cadmio ($CdTe$) es uno de los principales candidatos por su bajo costo en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, y es

también la primer tecnología fotovoltaica (PV) de bajo costo [9] [14]. El *CdTe* es un excelente semiconductor que absorbe luz hasta 800 nm, esto mejora la absorción de luz en el dispositivo y la eficiencia. Sus eficiencias se encuentran en un rango de 9%-11% [9]. Las celdas de este material pueden ser hechas con substratos de polímeros como conductor eléctrico. Sin embargo hay varios problemas ambientales con el cadmio, es considerado como un metal pesado y potencial agente tóxico que puede acumularse en el cuerpo humano, en animales y en plantas. Por lo tanto, un suministro limitado de cadmio y el riesgo ambiental asociado con su uso son los principales problemas de la tecnología con *CdTe* [15].

1.3.2.3 Celdas solares de Cobre Indio Galio Selenio (CIGS)

CIGS es un semiconductor compuesto cuaternario que comprende cuatro elementos: cobre, indio, galio y selenio [6]. Los *CIGS* son también semiconductores de tipo brecha energética directa. Comparada con las películas delgadas de *CdTe*, las de *CIGS* tienen una mayor eficiencia $\sim 10\% - 12\%$ [6]. Debido a su eficacia y economía significativamente altas, la tecnología de celdas solares basadas en *CIGS* forma una de las mejores tecnologías de películas delgadas. Una de las principales ventajas del *CIGS* es su prolongado tiempo de vida sin sufrir una degradación considerable.

1.3.3 Tercera generación (Nanomateriales)

Las celdas de tercera generación son las más recientes, su tecnología va en aumento y tiene un desarrollo prometedor para la energía solar. Los tipos de celdas solares desarrolladas de tercera generación son:

- Celdas solares de puntos cuánticos
- Celdas solares orgánicas
- Celdas solares sensibilizadas por tintas o pigmentos (Graetzel)
- Celdas solares de perovskita

1.3.3.1 Celdas solares basadas en puntos cuánticos (*PC*)

Las celdas solares basadas en nanocristales también conocido como puntos cuánticos (*PC*) son celdas de 3a generación. Estas celdas solares están compuestas por un semiconductor, generalmente del grupo de metales de transición que están en el tamaño nanocrystalino hecho de materiales semiconductores. Los *PC* es el nombre que se da debido al rango del tamaño del cristal, aproximadamente de 10 nanómetros o menos de tamaño. El objetivos de estos materiales es sintonizar la absorción de luz variando el tamaño del cristal. Por ejemplo, materiales como sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) son comúnmente usados en celdas solares basadas en *PC*. En las celdas solares basadas en puntos cuánticos, el *PC* trabaja como el material activo, de tal forma que cuando se absorbe un fotón en el *PC*, y tiene la energía necesaria de producir un par electrón-hueco, se produce el efecto fotovoltaico [16]. Lo siguiente es lograr extraer el electrón para generar una corriente foto generada, para ello es necesario contar con una configuración ideal del dispositivo fotovoltaico. La eficiencia teórica para este tipo de dispositivos es aproximada al 44%, esto se puede producir por medio del fenómeno de multigeneracion de electrones, con este proceso físico se puede obtener a partir de un solo fotón múltiples electrones [17].

1.3.3.2 Celdas solares orgánicas

Las celdas solares orgánicas son flexibles generalmente debido a que se fabrican a bajas temperaturas. Estas se componen de capas funcionales delgadas conectadas en serie revestidas en una hoja o una cinta de polímero orgánico. Funciona generalmente como una combinación de donante (polímero) y de un receptor (fulereno). Las celdas solares orgánicas operan con el principio del efecto fotoeléctrico, donde la transformación de la energía se produce en forma de radiaciones electromagnéticas a corriente eléctrica. Las propiedades únicas de las celdas solares orgánicas abrieron una nueva puerta de entrada para aplicaciones en la formación de dispositivos solares elásticos, incluyendo textiles y tejidos.

1.3.3.3 Celdas solares sensibilizadas (Graetzel)

La primer celda de Graetzel fue introducida por Michel Graetzel en el Instituto Federal de Tecnología en Suiza [6]. Las celdas de Graetzel usan generalmente tintes de moléculas orgánicas entre los diferentes electrodos. Los dispositivos constan de cuatro componentes: un electrodo semiconductor (TiO_2 tipo-n y tipo-p NiO), un sensibilizador teñido, un mediador de reducción-oxidación, y un electrodo de trabajo (carbono o platino) [18]. El atractivo de las CSS se debe a los métodos de proceso convencionales simples como técnicas de impresión de las películas que forman el dispositivo, son altamente flexibles, transparentes así como de bajo costo [6]. La novedad en las celdas de Graetzel surge debido a la fotosensibilidad del recubrimiento mesoporoso de TiO_2 junto con teñido visible ópticamente activo, esto incrementa las eficiencias a más del 10% [18]. Sin embargo, hay ciertos desafíos como la degradación de la tinta y por lo tanto problemas de estabilidad [6]. Esto se debe a la deficiente absorción óptica de los sensibilizadores que resulta en una eficiencia de conversión de 12%. La tinta molecular generalmente se degrada al ser expuesta a radiaciones ultravioletas e infrarrojas lo que conlleva a un reducción de la vida útil y de la estabilidad. Por otra parte, cubrir la celda con una capa protectora puede incrementar el costo de fabricación y bajar la eficiencia [9].

1.3.3.4 Celdas solares de perovskita (CSP)

La perovskita fue introducida a las celdas solares por primera vez en 2009. Su eficiencia (PCE) solo alcanzaba un 3.81% [19]. En esta celda solar, la perovskita sustituyó al teñido tradicional en las celdas solares de Graetzel. Debido a su baja eficiencia, no atrajo mucho la atención. en los siguientes dos años, se logró una mejora de eficiencia de 6.54% [20]. En 2012 continuo su crecimiento de las CSP, su PCE alcanzó un 11% [21, 22]. Estrictamente hablando, estas dos CSP aún estaban en la forma de CSS, la perovskita solo se había usado como sensibilizador. Fue más tarde en el 2012 donde un grupo de investigadores lo utilizó como material absorbente en celdas solares [23, 24], su crecimiento fue muy rápido y continuo, hasta llegar a un 24% actualmente. Con esta eficiencia, esta tecnología puede competir con las celdas de 1ra generación. Sin embargo existen algunas limitaciones en los procesos de fabricación y en la estabilidad del dispositivo.

En base a los resultados históricos, se tomó en consideración las diferentes formas de fabricación de celdas solares de perovskita generando hipótesis y objetivos con el fin de recaudar datos para la posible estabilidad del material y así un periodo de vida mayor de la celda solar. La fabricación de celdas solares de perovskita de configuración invertida va de la mano con las condiciones ambientales en que se depositan los materiales que la componen, así bien variando estos parametros se obtendrán resultados negativos y positivos que nos llevarán a la conclusión final.

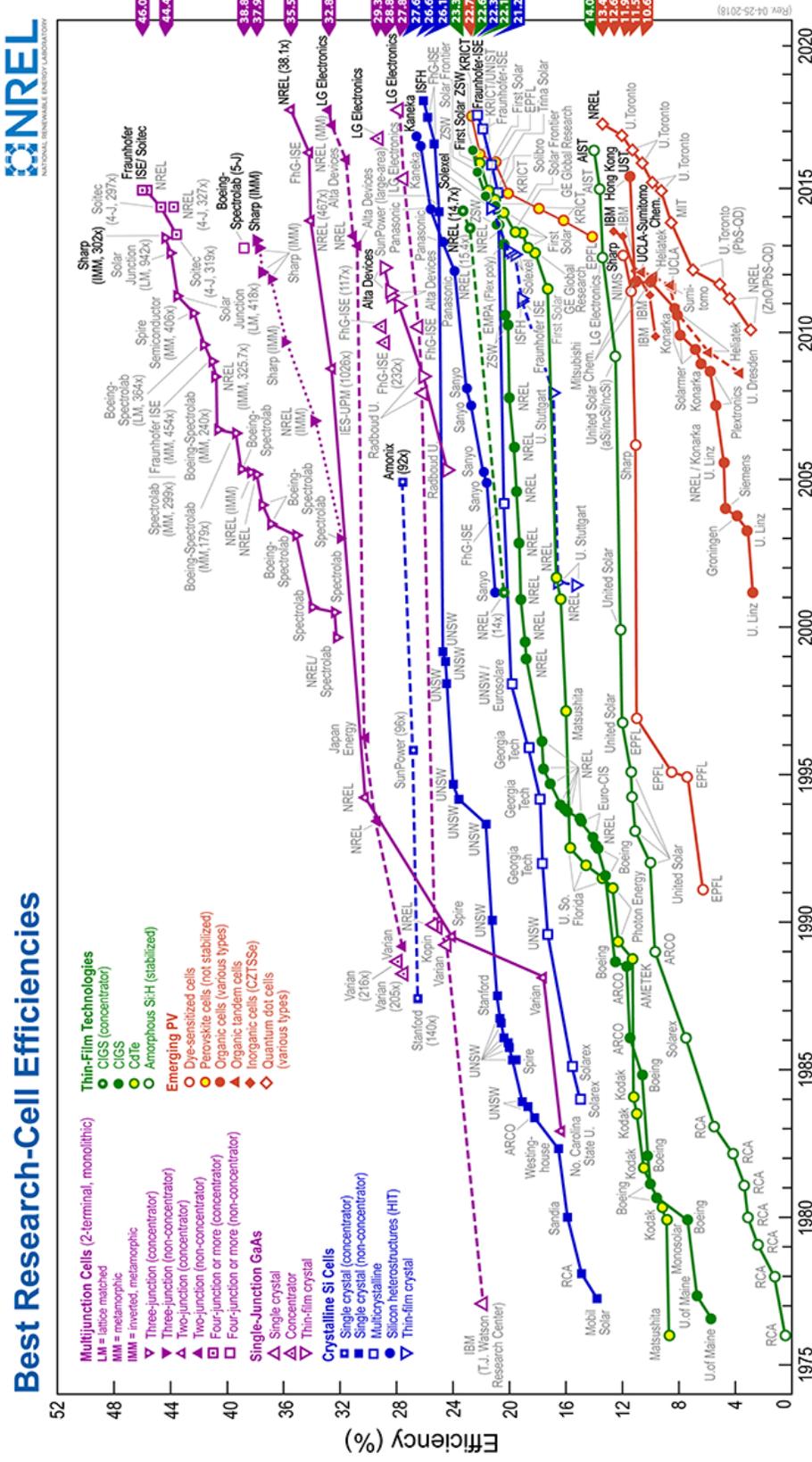


Figura 1.2 Eficiencias de celdas solares [7]

Capítulo 2

Celdas solares de perovskita (CSP)

La perovskita es un compuesto de la forma ABX_3 donde X representa un halógeno como puede ser iodo I , bromo Br o cloro Cl . A y B son cationes de diferentes tamaños. Las celdas solares de perovskita (CSP) recientemente fueron descubiertas en aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos y poseen varias ventajas respecto a las celdas solares convencionales de silicio y películas delgadas. Las celdas convencionales basadas en Si requieren caros y múltiples procesos de fabricación además de altas temperaturas ($>1000^\circ\text{C}$) y cámara de vacío [25]. Las celdas solares de perovskita pueden alcanzar eficiencias de hasta el 31%, teóricamente [26], o hasta 44% al poder ser conectadas en configuración tandem. También se predice que la perovskita podrá jugar un papel importante en la próxima generación de baterías para automóviles eléctricos [25, 26]. No obstante las celdas solares de perovskita tienen problemas como lo son su estabilidad y durabilidad. El material se degrada con el tiempo y por lo tanto hay una caída en la eficiencia general. Debido a estos factores se han realizado diversos estudios para mejorar su estabilidad tanto en dispositivos fotovoltaicos de perovskita en forma normal o invertida.

2.1 Desarrollo de CSP

El uso actual de las CSP comenzó en la segunda mitad de 2012 [23, 24]. En estas celdas solares, la capa de perovskita se usó tanto como material activo, como transportador de huecos. En los años siguientes, la PCE de las CSP mesoporosas siguieron al alza y alcanzaron una PCE máxima de 12.3% [27]. Como estos materiales de perovskita son ambipolares, pueden ser conductores tanto de electrones como de huecos. Además, muestran muy altas movilidades

del par electrón-hueco, que han alcanzado varios cm^2/Vs [28, 29]. Estas movilidades son mucho más altas que la mayoría de materiales transportadores de huecos en celdas solares [30] y que las movilidades de materiales transportadores de electrones ($\approx 0.02cm^2/Vs$) [31, 32]. Teóricamente, es posible que sucedan los procesos de absorción de luz, transporte de electrones y huecos en la capa activa de perovskita, esto simplificaría la estructura de las celdas solares y bajaría su costo. Entonces ¿Por qué no usar capas de perovskita para remplazar los materiales transportadores de electrones y huecos? A finales de 2013, Stranks et al. fabricaron CSP planas [33, 29, 34], en estas celdas solares las capas de perovskita absorben fotones y transfieren portadores de carga. En menos de un año, las PCE de CSP planas superaron las PCE de celdas a base de películas mesoporosas y llegaron hasta 15.7% [34, 35]. En el año 2014, la PCE aumento a 16.2% [36], 16.9% [37], 16.93% [38] y hasta 20.5% [39], en 2017 llegó a 22.1% [40, 41], y a finales del 2018 24% [42].

2.2 Estructura cristalina de la perovskita

La perovskita es cualquier material con el tipo de estructura cristalina del titanato de calcio ($CaTiO_3$), conocida como la estructura de perovskita o ABX_3 , es una estructura de cara centrada, como se puede observar en la figura 2.1. La formula química general para compuestos de perovskita es ABX_3 donde A y B son dos cationes de tamaños diferentes y X es un anión que une a ambos. Los átomos A son mayores a los átomos B . Los compuestos naturales con esta estructura son la perovskita, el loparite y el silicato de perovskita.

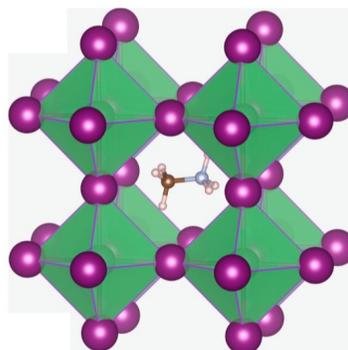


Figura 2.1 Estructura de la perovskita [44]

Para la formación cristalográfica de perovskita se deben satisfacer dos requisitos:

1. Neutralidad electrónica; la formula de perovskita debe tener carga balanceada neutralmente por lo tanto el resultado de la suma de las cargas en los iones A y B deben ser iguales a toda la carga de los iones X . Una distribución de carga adecuada podría ser como las siguientes $A^{1+}B^{5+}X_3$, $A^{4+}B^{2+}X_3$ o $A^{3+}B^{3+}X_3$.
2. Radios iónicos; $r_A > 0.090 \text{ nm}$ y $r_B > 0.051 \text{ nm}$, y el factor de tolerancia debe tener valores en el rango de $0.8 < t < 1.0$ [43].

La perovskita se forma en tres principales estructuras cristalinas.

- Cúbica
- Tetragonal
- Ortorrónica

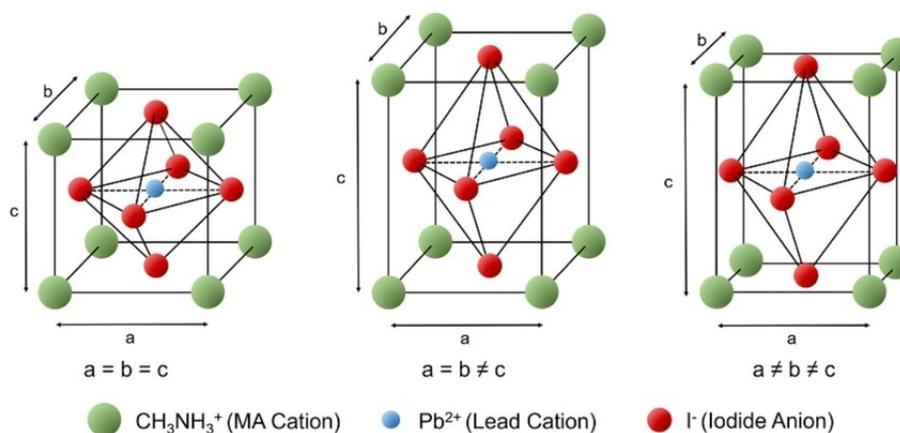


Figura 2.2 Diferentes estructuras cristalinas de perovskita a) Cúbica b) Tetragonal c) Ortorrónica [45].

En la figura 2.2 se pueden observar éstas estructuras donde las esferas azules representan los cationes A , las verdes representan los cationes B y las rojas representan los aniones X . Aunque no son las únicas estructuras cristalinas en que la perovskita se puede formar, éstas son las principales.

2.3 Fabricación de CSP

En esta sección se mostrarán los métodos de depósito de las diferentes películas que forman una celda solar de perovskita de forma invertida, centrandó la atención en los métodos utilizados para el adecuado crecimiento de la película de perovskita.

2.3.1 Método de Dos Pasos

El depósito secuencial de dos pasos fue propuesto por primera vez por Mitzi et al. [46]. Donde PbI_2 (yoduro de plomo) fue depositado en sustrato antes del tratamiento de MAI (yoduro de metilamonio) ya sea por evaporación en vacío o por recubrimiento giratorio. El sustrato recubierto de PbI_2 fue inmerso en la solución de MAI . Se usó la solución de metanol saturado como precursora al proceso de recubrimiento giratorio. La película delgada de PbI_2 fue inmersa en la solución de 2-propanol con MAI , la cual fue enjuagada con 2-propanol. La tecnología de recubrimiento giratorio por dos pasos fue propuesta para resolver los problemas de procesamiento por goteo, ya que en éste el tiempo de goteo, así como el concentrado en la solución, es crucial para la morfología y las propiedades optoelectrónicas de la película delgada de perovskita.

Como se observa en la figura 2.3 primero se vierte la solución de PbI_2 sobre la película delgada de dióxido de titanio TiO_2 . La película de PbI_2 se seca a $40^\circ C$ durante 3 min y a $100^\circ C$ por 5 min. Una solución de MAI en 2-propanol es luego depositada sobre la película de PbI_2 secada por 20 seg. y centrifugada. Finalmente, la película es calentada a $100^\circ C$ por 5 min [47].

2.3.2 Método de un paso

Este método parecería ser mejor en términos de minimizar en los pasos para el proceso. Sin embargo, el desempeño fotovoltaico de los dispositivos realizados con el método de un paso es inferior a los resultados con el método de dos pasos por la gran diferencia en la morfología del $MAPbI_3$ [49]. En este método las soluciones de MAI y PbI_2 fueron disueltas en la solución

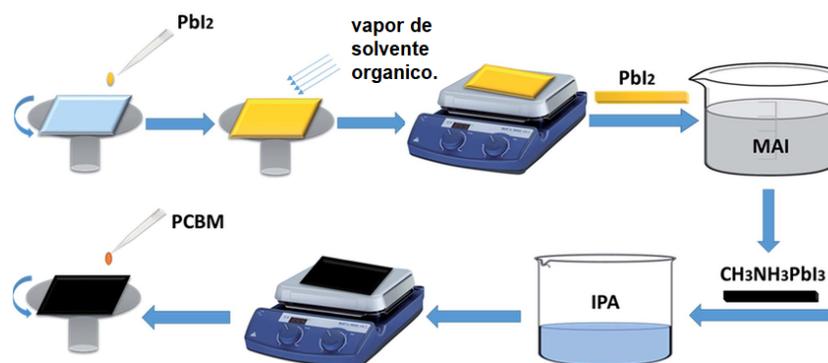


Figura 2.3 Método de dos pasos para el depósito de la película de perovskita [48].

mixta de *N,N*-dimetilsulfóxido (DMSO) y DMF (Dimetilformamida), los cuales se depositaron con recubrimiento giratorio sobre el sustrato. Se usa un antisolvente como el tolueno para verter sobre la solución mientras esta gira, lo que produce una película de perovskita homogénea y plana con granos grandes bien desarrollados. El proceso se puede observar en la figura 2.4 [47].

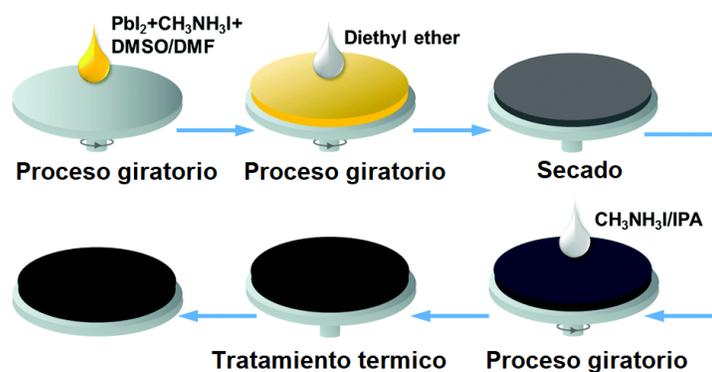


Figura 2.4 Método de un paso para el depósito de la película de perovskita [50].

2.3.3 Método de aducción

Uno de los métodos efectivos es el enfoque de aducción con base ácida de Lewis, este método fue propuesto para fabricar películas de perovskita de alta calidad [48]. La interacción entre el DMSO como base de Lewis y PbI_2 como ácido de Lewis conlleva a una película aducta transparente que se convierte en $MAPbI_3$ al remover el DMSO con un tratamiento de calor suave. La mezcla equimolar de PbI_2 , MAI y DMSO en el solvente DMF se vierte

por el método de recubrimiento giratorio sobre un sustrato y después el éter di-etílico se chorrea mientras gira, la cual eventualmente resulta en una película transparente que indica la formación del aducto. La remoción térmica del DMSO de la película aducta, controla el crecimiento cinético del $MAPbI_3$.

2.3.4 Método en vacío

Snaith et al. reportaron el primer depósito por vacío de $MAPbI_3$ y lo aplicaron a una heterounión plana de celdas solares de perovskita [51]. Un proceso de depósito en vapor secuencial capa-por-capita fue propuesto, semejante al método de dos pasos, donde el $PbCl_2$ se depositaba primero por evaporación térmica, y después el MAI de la misma manera [52]. Este depósito secuencial fue desarrollado debido a la dificultad en el monitoreo de la tasa de depósito del MAI durante el proceso de co-depósito. El sustrato se calienta en un rango de temperatura entre 65 a 85 °C, de lo que depende significativamente el desempeño fotovoltaico. El mejor desempeño de la capa de $MAPbI_3$ se observó a una temperatura 75°C. En la figura 2.5 se muestra un esquema del proceso secuencial del depósito en vapor para películas de perovskita.

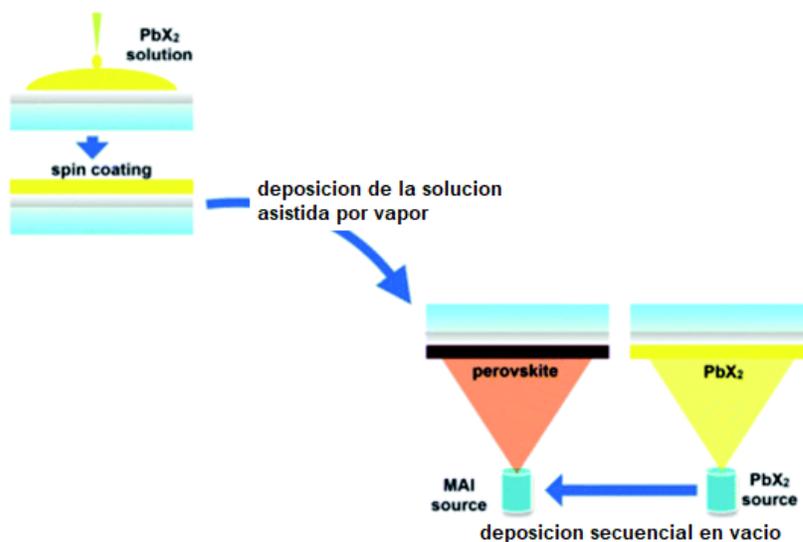


Figura 2.5 Método en vacío [52].

2.3.5 Método combinado

El proceso asistido por vapor (VASP, por sus siglas en inglés), también llamado método combinado, fue propuesto para elaborar películas delgadas de perovskita, donde la solución para películas de PbI_2 era tratada con vapor de MAI [53]. Este método fue desarrollado para evitar el co-depósito de especies orgánicas e inorgánicas. VASP provee películas con estructuras de granos bien definidos y tamaños de grano del orden de micrometros y pequeña rugosidad en la superficie. Las películas de PbI_2 depositadas fueron fortalecidas con vapor de MAI a 150°C en una atmósfera de N_2 de 2 a 4 horas para formar películas delgadas de perovskita con granos grandes y uniformes. El grosor de la capa de $MAPbI_3$ resultó ser mayor comparado con el grosor de la capa virgen de PbI_2 . Este método aunque es más caro que otros debido a la necesidad del N_2 y una temperatura mayor a lo usado para la perovskita por varias horas, provee una alta eficiencia debido a la uniformidad del grano. En la figura 2.6 se muestra un esquema del proceso para la fabricación de celdas solares de perovskita por el método combinado.

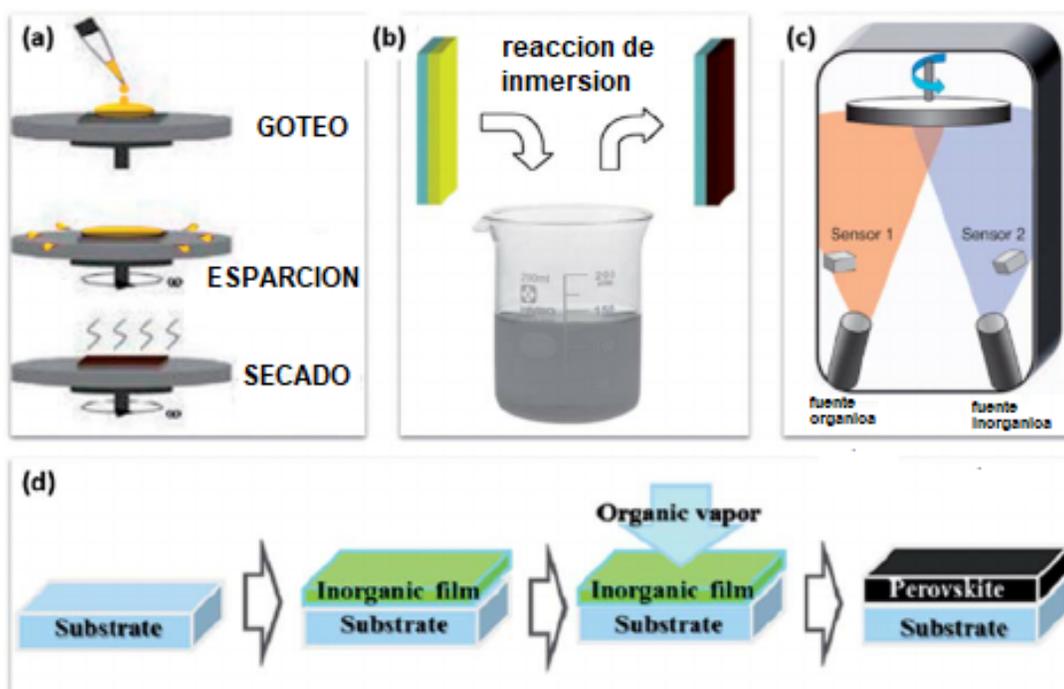


Figura 2.6 Método combinado [53].

2.4 Estructuras de CSP

Además de la estructura cristalina del material, existe la estructura de la celda solar, que es la forma en que se acomodan los materiales transportadores de huecos, de electrones, el material absorbente, así como sus contactos según el caso. Hay dos tipos de estructuras en celdas solares de perovskita:

- Normal
- Invertida

2.4.1 Normal

La estructura normal ha sido la más usada desde los comienzos de la perovskita. Esta estructura es sencilla, tiene la parte positiva arriba y la negativa abajo más cerca del sustrato de vidrio. En la figura [2.7](#), se puede observar el arreglo habitual de esta estructura y el orden de los materiales depositados para la fabricación de dicha celda.

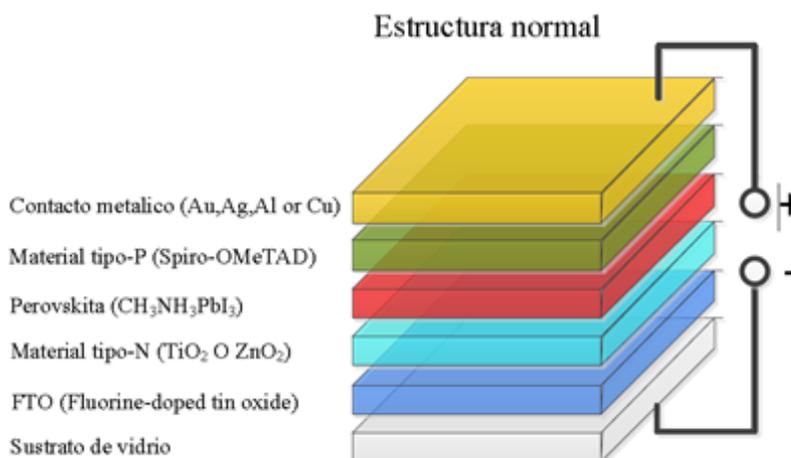


Figura 2.7 Estructura normal de celdas solares de perovskita [\[54\]](#).

2.4.2 Invertida

La estructura de celdas invertidas es una forma de fabricación reciente. Un grupo de investigadores la comenzó a utilizar en busca de nuevos resultados [\[55\]](#). Lo que reportaron fue un

incremento en la estabilidad del material donde así se mejoró el desempeño de la celda solar. Debido a que es una innovación reciente, todavía hay campo de investigación en este tema. En la figura 2.8 se muestra el acomodo invertido que tiene esta estructura comparada con la normal.

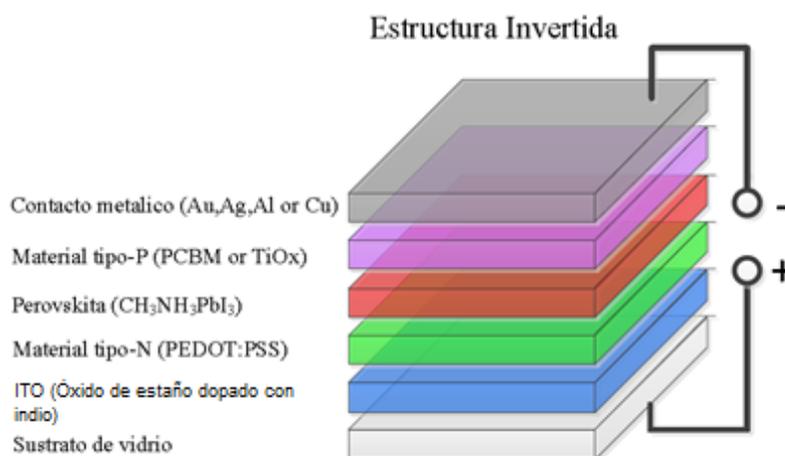


Figura 2.8 Estructura invertida de celdas solares perovskita [54].

2.5 Identificación del problema

Las celdas solares de perovskita, actualmente cuentan con eficiencias de alrededor del 24%, sin embargo, presentan algunos problemas en los procesos de fabricación y en la estabilidad. De las 2 configuraciones de celdas solares: la normal e invertida, la configuración invertida presenta más problemas de fabricación bajo condiciones de humedad. En las celdas solares de perovskita de configuración invertida, dejando a un lado el efecto de la recombinación, se busca tener estabilidad en el material activo, además de un periodo de vida largo y no olvidando la búsqueda de un mejor precio en el mercado, una vez optimizando el proceso y la fabricación de las celdas.

Actualmente la estabilidad de la perovskita se ve comprometida cuando se pone en contacto con un medio ambiente hostil, es decir, si las condiciones climatológicas son adversas en cuestión de humedad. Se puede trabajar a un 30% o 40% de humedad relativa como máximo

para que no tenga algún efecto negativo, cuando la humedad rebasa estos porcentajes el material se degrada o no hay una buena adición al sustrato, esto se ve reflejado en la caracterización electroquímica ya que la eficiencia se afecta significativamente.

2.6 Justificación

Uno de los principales motivos por el cual se lleva a cabo esta investigación es la sobre-explotación de recursos naturales agotables como el petróleo, gas natural entre otros, estos recursos en algún momento se extinguirán, además son causantes de GEI lo que lleva a un deterioro al planeta. Así bien una de las alternativas para erradicar el consumo de estos recursos es impulsar a las llamadas energías renovables. Esta investigación está centrada en la energía solar, específicamente en el efecto fotovoltaico, este efecto es uno de los principales en la generación de energía eléctrica a nivel mundial.

La eficiencia que se obtiene con este sistema de generación aún es mínima en comparación con la energía que nos proporciona el sol. La perovskita como absorbedor de luz tiene un futuro muy prometedor ya que se ha llegado a una eficiencia muy cercana a la comercial.

La fabricación de las celdas solares de perovskita de configuración inversa cuenta con procesos que relativamente son fáciles de realizar en el laboratorio, es cierto que los materiales, solventes y herramienta para el proceso de fabricación no son baratos, sin embargo se tienen resultados que avalan la hipótesis que en un futuro estas celdas solares invadan el mercado con una eficiencia tan alta que no será necesario el consumo masivo de recursos no renovables.

La perovskita es uno de los materiales más prometedores en la actualidad ya que su versatilidad en el acoplamiento con diversos materiales y con sus características ópticas y eléctricas lo hacen el principal material a experimentar.

2.7 Objetivos

2.7.1 Objetivo general

Aumentar la eficiencia de fotoconversión y la estabilidad del material activo de celdas solares en configuración invertida, fabricando celdas solares de perovskita en un medio ambiente no controlado.

2.7.2 Objetivos específicos

Encontrar las condiciones adecuadas y exactas para el depósito de cada una de las películas, desde el transportador de huecos hasta el contacto metálico. Es importante saber estos parámetros ya que son parte fundamental en el proceso de fabricación y por ende en el aumento de la eficiencia. Fabricar celdas solares de perovskita de forma invertida bajo diferentes porcentajes de humedad.

2.8 Hipótesis

Las celdas solares de perovskita en forma invertida pueden ser fabricadas sin el uso de caja de guantes y bajo diferentes porcentajes de humedad obteniendo una eficiencia de conversión de energía de al menos 15%.

Capítulo 3

Sección Experimental

3.1 Materiales

- Sustrato de vidrio de un grosor de 1.5 mm con secciones de estampado de óxido de estaño dopado con indio (ITO)
- Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly-(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS, Clevios PVP A14083)
- Metilamonio de yodo CH_3NH_3I (MAI, DyeSol)
- Yoduro de plomo (PbI_2 99.9%, Alfa Aesar)
- Dimetil sulfóxido (DMSO, C_2H_6OS Sigma-Aldrich)
- N,N-dimetilformamida (DMF C_3H_7NO , Sigma-Aldrich)
- Diethylheter (Sigma-Aldrich)
- Fenil-C61-ácido butírico metil ester ($PC_{61}BM$, Lumtec)
- Clorobenceno (C_6H_5Cl , Sigma-Aldrich)
- Plata como contacto metálico.

3.2 Fabricación del Dispositivo

Con los sustratos ya seccionados de ITO se procede a un lavado bajo ciertas condiciones y diferentes solventes, de primera instancia en un vaso de precipitado se sumergen los sustratos

deseados en aproximadamente 400 ml de agua destilada y por 15 min se deja en el baño ultrasónico, después se reemplaza el agua por 200 ml de alcohol etílico y 200 ml de acetona, y se dejan 15 min en el baño ultrasónico y por último se cambia esa mezcla por 400 ml de acetona, ahora con 20 min en el baño ultrasónico.

Con precaución se retiran los sustratos y se secan uno por uno con aire comprimido, se someten a una cámara de luz UV profundo cerca de 35 min para tener una superficie lo más limpia posible antes de realizar los depósitos correspondientes de los materiales que conforman la celda solar. Teniendo en cuenta que este trabajo es bajo las especificaciones de celda solar de perovskita de configuración invertida, se inicia el depósito del transportador de huecos, en este caso se utilizara el Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly-(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS, Clevios PVP A14083). Éste se presenta de forma líquida, sin embargo, se recomienda sea filtrado ya que está en contacto con la intemperie. Los filtros son de 2 mm y se utilizan en jeringas de 3 ml, así para un lote de 6 sustratos se requiere de aproximadamente de 3 a 4 ml ya que con una micro pipeta de 250 μ l se hace el depósito. Se realiza el depósito por medio de recubrimiento por giro, se inicia el giro del sustrato y se inyecta el líquido de PEDOT:PSS, al termino de este proceso se realiza un tratamiento térmico, es decir, se lleva a la parrilla termica a 150°C.

Una vez realizado el depósito del transportador de huecos PEDOT:PSS se procede al depósito de la solución de perovskita, la solución es una mezcla de metilamonio, yoduro de plomo (PbI_2), DMSO y DMF, además, es sometida a un tratamiento térmico de 150°C a un tiempo aproximado de 10 min, tal mezcla se inicia vertiendo yoduro de plomo (PbI_2) en un vial seguido de los solventes DMSO y DMF en diferentes porciones. La solución se lleva a la parrilla térmica a una temperatura de 100°C, cuando se obtenga un color amarillento sin grumos de yoduro de plomo la parrilla se apaga y se deja que la temperatura descienda, una vez que el vial se encuentre a temperatura ambiente se adhiere el metilamonio de yodo y con

tan solo un par de movimientos se mezcla por completo.

Esta solución de perovskita se deposita a temperatura ambiente en sustratos con ITO/PEDOT:PSS, el depósito se realiza por medio de recubrimiento por giro, sobre la base giratoria se ponen los sustratos y se gotea alrededor de 200 μl de la solución de perovskita, se comienza el proceso de giro y al cabo de unos segundos se inyectan 5 ml de antisolvente diethylheter para una mejor adherencia en la superficie, después se realiza un tratamiento térmico de 10 min a 100°C, el color que se obtiene al finalizar el proceso térmico debería ser café oscuro no opaco.

Con los depósitos de ITO/PEDOT:PSS/Perovskita, se continúa al depósito de transportador de electrones, el polímero fenil-C61-ácido butírico metil ester (PCBM). Este material con presentación en sólido como un polvo oscuro se disuelve en cloro benceno, en la cámara de guantes se realiza la mezcla. Este proceso no lleva tratamiento térmico se disuelve por medio de vibración ya que en algún momento el polvo se ve afectado por la humedad que se pueda filtrar por la cámara de guantes. Para eliminar los posibles grumos el proceso puede durar hasta un día completo si se cree necesario, de igual forma se lleva a un filtrado tal como se hizo con el PEDOT:PSS. Para el depósito de la última capa de la celda en el proceso de recubrimiento por giro se coloca el sustrato en la base y se inyecta el PCBM a diferentes revoluciones. Finalizando este proceso el color que se tenía cambia a un negro brillante. La celda está lista para depositar el contacto metálico, el cátodo de plata de 60 nm es depositado por evaporación. En la figura 3.1 se muestra el proceso de fabricación.

3.2.1 Estructura de la celda

En la figura 3.2 se muestra gráficamente la estructura de la celda solar de perovskita de configuración invertida, se le denomina invertida ya que el flujo de electrones y de huecos va en sentido contrario en comparación con la configuración ordinaria o configuración normal. Como se mencionó brevemente en la sección experimental el transportador de huecos va justo después del ánodo, en este caso es el PEDOT:PSS el que funciona como tal, en cambio en la otra configuración va antes del cátodo y es el Spiro-OMeTAD. El transportador de electrones

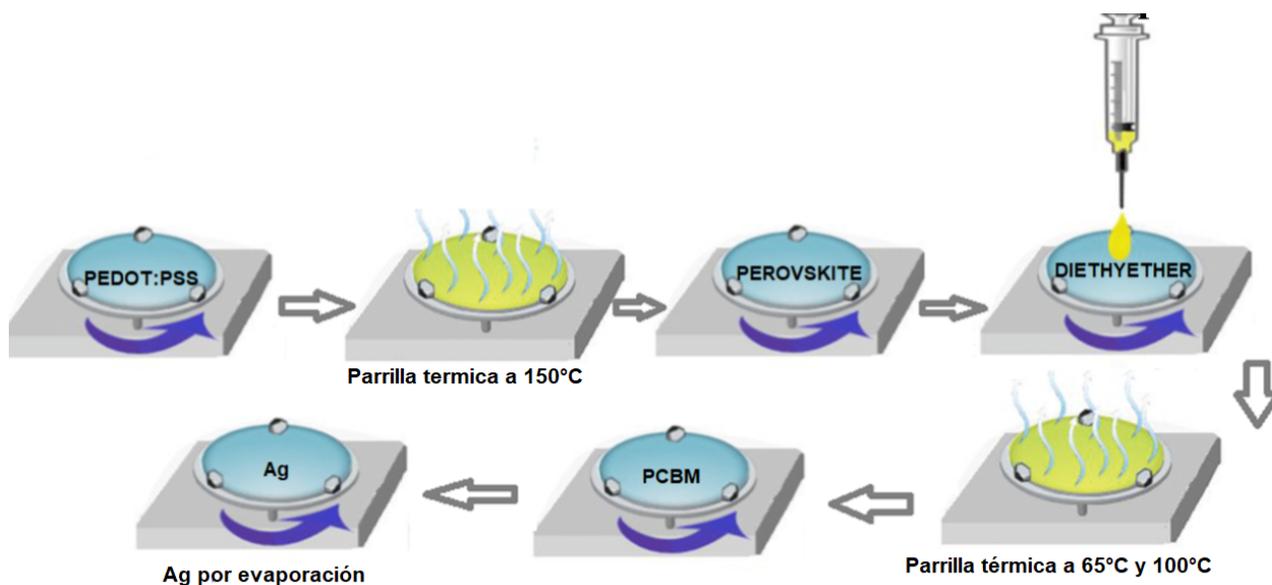


Figura 3.1 Proceso de depósito

es el PCBM, entonces se puede decir que el flujo de electrones va en sentido hacia el cátodo y el flujo de huecos hacia el ánodo y así se cierra el circuito generando un flujo de corriente eléctrica.

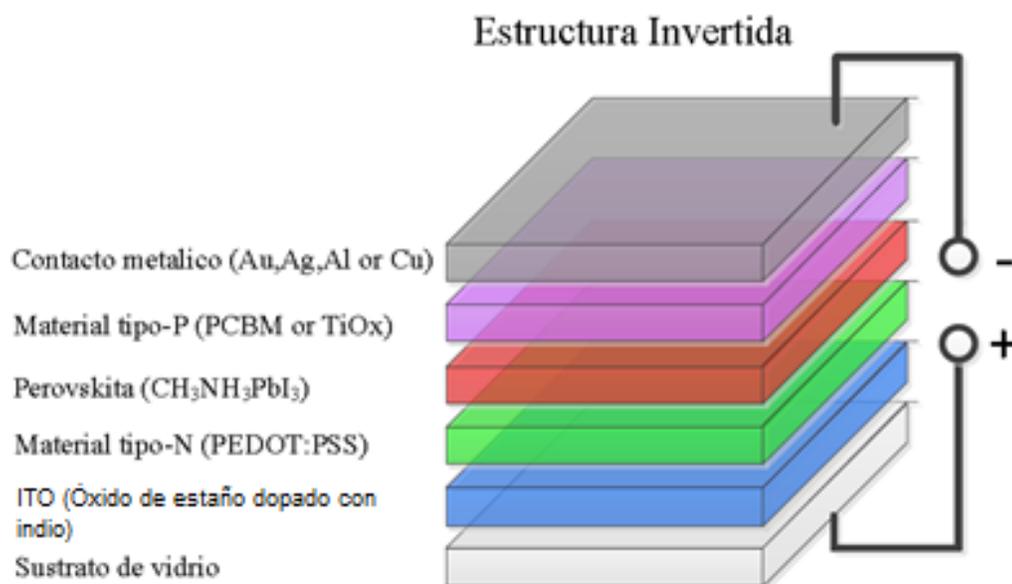


Figura 3.2 Estructura invertida de celdas solares de perovskita [54].

En la figura 3.3 se puede ver el diagrama de niveles de energía de la celda solar de perovskita en configuración invertida. El diagrama de niveles de energía nos proporciona información de los procesos físicos que gobiernan el dispositivo fotovoltaico. Cada uno de los materiales que forman la celda solar son materiales semiconductores de tal forma que tienen banda de conducción, banda de valencia y banda prohibida característica. El material activo es la perovskita de la forma $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, tiene una brecha prohibida de 1.5 eV, esto indica que absorbe luz hasta 800 nm, su banda de valencia se ubica en -5.4 eV y su banda de conducción en -3.9 eV. En seguida los electrones se inyectan en el PCBM, este es un material orgánico, tiene una brecha prohibida de 1.8 eV, la banda de conducción del material es de -4.2 eV esto genera una buena inyección de electrones debido a que la banda de conducción está más abajo que la de la perovskita, finalmente el electrón se transporta por el conductor metálico, en este caso plata (Ag) con función de trabajo de -4.5 eV. Para el caso de los huecos, estos se inyectan al PEDOT:PSS con banda de valencia de -5.8 eV, este material mejora el transporte de huecos y finalmente el ITO con una función de trabajo de -4.6 eV.

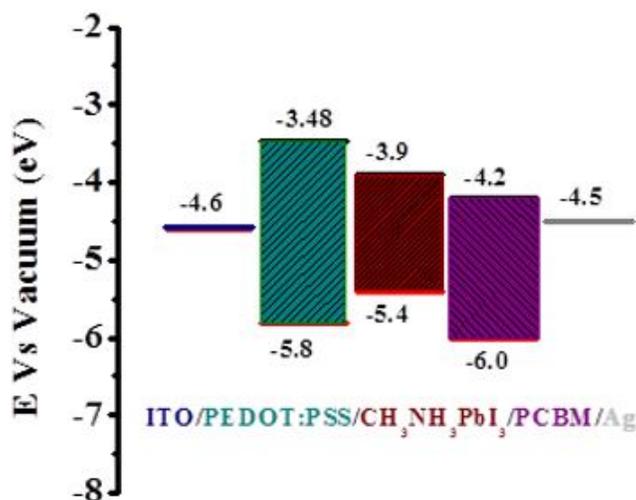


Figura 3.3 Diagramas de energía de la estructura invertida de celdas solares de perovskita.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Caracterización morfológica

El material fue caracterizado por medio de técnicas morfológicas, ópticas y eléctricas que ayudan a entender los procesos físicos que ocurren en el dispositivo. En base a estos resultados se optimizaron las diferentes películas depositadas obteniendo dispositivos más eficientes, mejorando y optimizando las técnicas de depósito.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido

Por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se obtuvieron imágenes de manera frontal, el proceso de optimización fue el tiempo utilizado para depositar el antisolvente, en este caso el diethylheter. En la figura 4.1 se muestra el crecimiento de grano de perovskita sobre la configuración ITO/PEDOT:PSS cuando el antisolvente fue depositado después de 5 segundos de haber iniciado el proceso de depósito en el recubrimiento por giro. Después de realizar el tratamiento térmico se forma una película homogénea y suave (suave se refiere a que no tiene picos abruptos) y libre de huecos en toda la superficie, el tamaño de grano va de los 110 a los 890 nm (con un promedio de 397 nm).

La figura 4.2 muestra una imagen longitudinal de la película de perovskita cuando el antisolvente fue depositado después de 10 seg. de haber iniciado el proceso, al aumentar el tiempo de deposito del antisolvente, se obtienen películas muy similares a la de 5 seg. se muestran

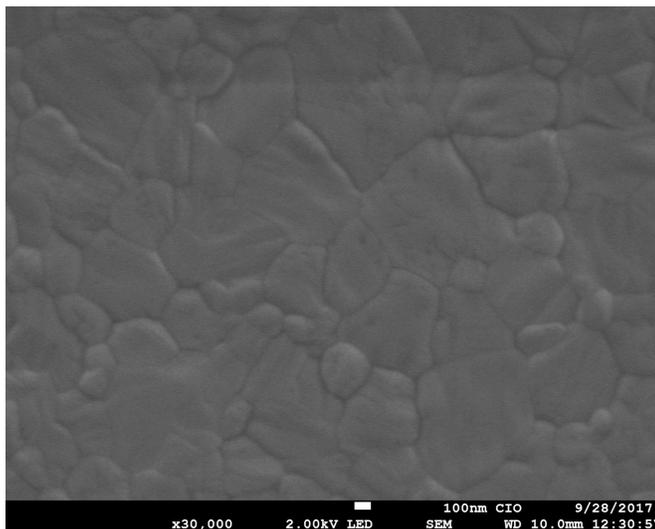


Figura 4.1 Crecimiento de grano de perovskita depositando el antisolvente a los 5 seg. de iniciado el proceso.

películas homogéneas y libres de poros en toda la superficie, se muestra un pequeño incremento en el tamaño de grano, de 100 a 900 nm, sin embargo se reduce el promedio de grano hasta 335 nm.

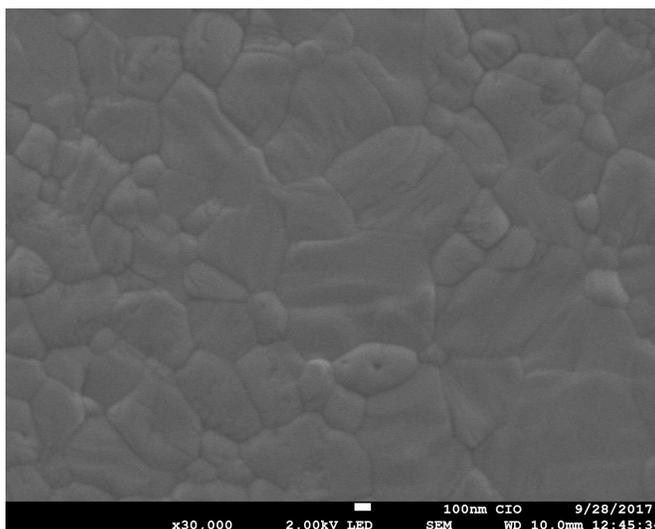


Figura 4.2 Crecimiento de grano de perovskita depositando el antisolvente a los 10 seg. de iniciado el proceso.

La figura 4.3 muestra una imagen SEM longitudinal de la película de perovskita cuando se deposita el antisolvente a los 20 seg. de haber comenzado el proceso de depósito, en este

tiempo, el tamaño de grano va de 80 a 1000 nm con un promedio de 327 nm. La película es heterogénea y presenta grietas en la película de perovskita. Estas grietas incrementan los defectos superficiales en la interface de la película, reduciendo la eficiencia del dispositivo.

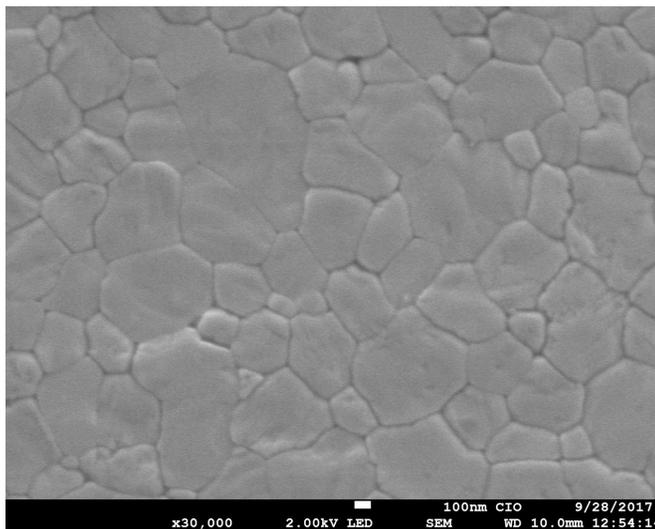


Figura 4.3 Crecimiento de grano de perovskita depositando el antisolvente a los 20 seg. de iniciado el proceso.

La figura 4.4 muestra el crecimiento de grano a 30 seg. del depósito del diethylheter, esta película es heterogénea con tamaño de grano de 76 a 2000 nm y presenta varios poros en la película. Los poros en la película reducen el camino del electrón en la película, aumentan la tasa de recombinación y en consecuencia se reduce la eficiencia de la celda solar.

4.1.2 Morfología AFM

La película de perovskita fue caracterizada por medio de la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM). La figura 4.5 muestra imágenes de AFM de la película de perovskita cuando se deposita el antisolvente a 5 seg. de haber iniciado el proceso. El promedio de rugosidad se estima en 7.27 nm. El incremento en el tiempo de depósito del antisolvente (10 seg.) aumenta el promedio de rugosidad en la película de perovskita hasta 10.7 nm, este fenómeno se puede observar en la figura 4.6.

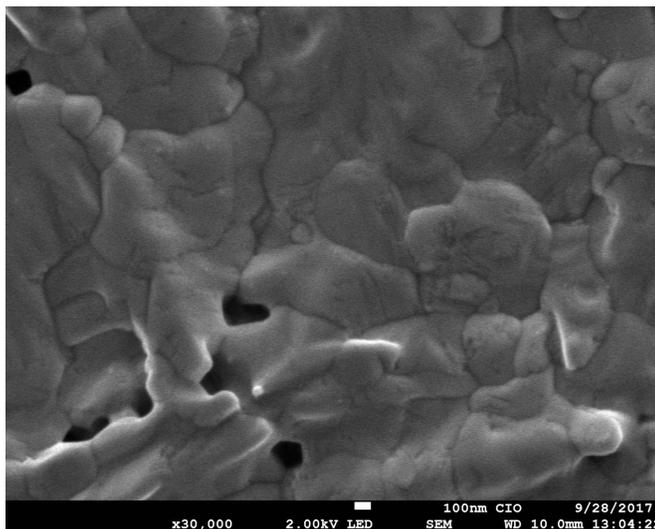


Figura 4.4 Crecimiento de grano de perovskita depositando el antisolvente a los 30 seg. de iniciado el proceso.

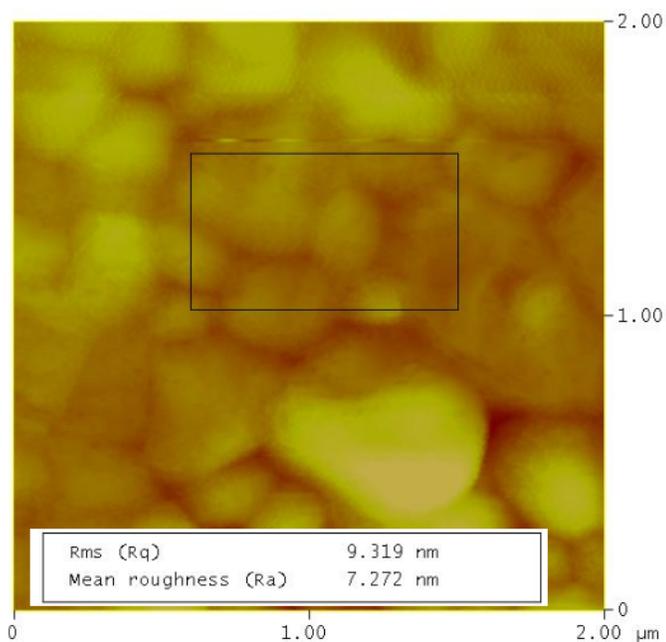


Figura 4.5 Imagen AFM de la morfología de la película a 5 seg. después del diethylheter.

Al continuar el estudio, la figura 4.7 muestra la imagen AFM de una película de perovskita a 20 seg. de haber iniciado el proceso de depósito de la perovskita, el promedio de la rugosidad de la película continua aumentando hasta 17.93 nm.

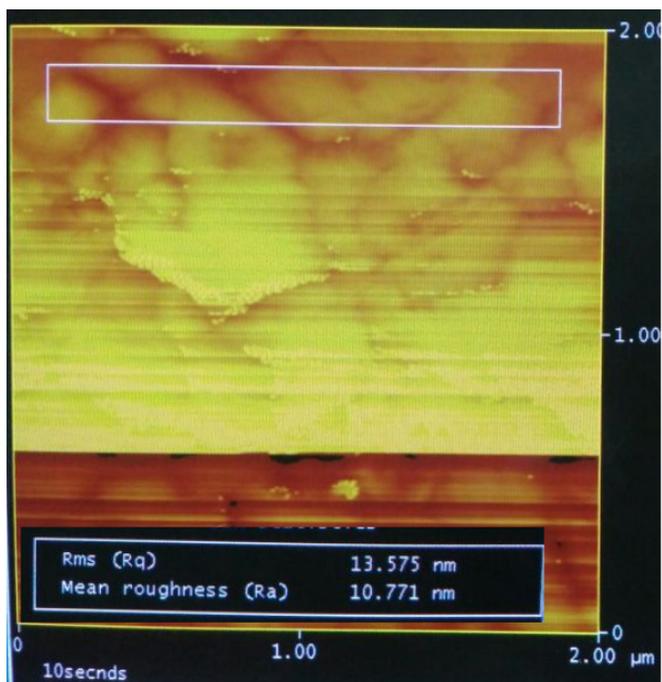


Figura 4.6 Imagen AFM de la morfología de la película a 10 seg. después del diethylheter.

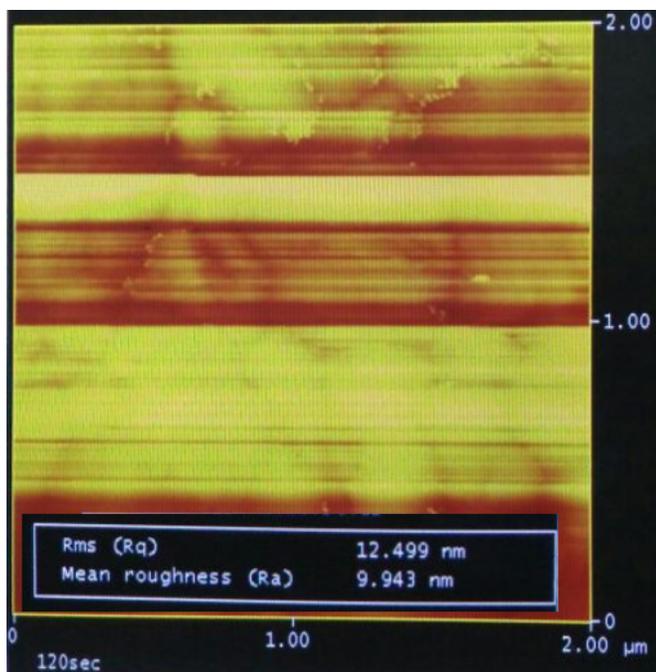


Figura 4.7 Imagen AFM de la morfología de la película a 20 seg. después del diethylheter.

Finalmente, cuando la película se crece al depositar el antisolvente a 30 seg, continua aumentando la rugosidad hasta 46.88 nm. (ver figura 4.8). De lo anterior se puede concluir que a menor tiempo menor porosidad, el crecimiento de grano y lo compacto del material en la película es mayor en las de menor retardo en el tiempo de inyección del diethylheter.

Aunque se tenga una vista frontal de la perovskita por medio de SEM es importante conocer sus condiciones físicas como las que se describen anteriormente. Es natural que entre menos rugoso, el grano esta más compacto.

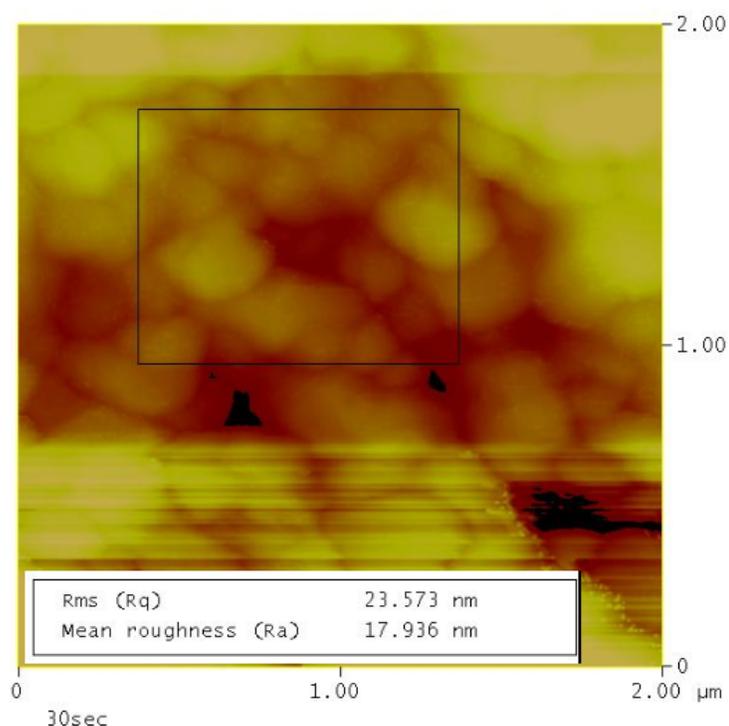


Figura 4.8 Imagen AFM de la morfología de la película a 30 seg. después del depósito del diethylheter

4.1.3 Microscopia electrónica de barrido de forma transversal

Otro punto importante es realizar una caracterización del grosor de cada una de las películas presentes en el dispositivo. El análisis se puede realizar por medio de imágenes SEM de forma transversal de la celda o por medio de un perfilometro para medir el grosor de cada película. Las figuras 4.9 a la 4.11 se muestran imágenes SEM de los dispositivos de manera transversal,

con diferentes películas en el dispositivo, esto con el fin de obtener el espesor de cada una de las capas y continuar con las modificaciones para el logro de la optimización del dispositivo. Ahora bien, se puede distinguir las capas con una resolución de 100 nm. Estas muestras fueron llevadas a SEM en un periodo de tiempo de 6 horas, en algunos casos. Además como el ITO esta seccionado en el sustrato se buscó la mejor zona para analizar.

Tras haber hecho los depósitos de las diferentes películas se procedió a cortar el sustrato de vidrio de la parte trasera, con el fin de no afectar las capas depositadas, así bien, se buscó el area con un corte fino y se seleccionó para realizar el análisis. La figura 4.9 muestra una imagen transversal del ITO más el depósito de PEDOT:PSS asi como de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

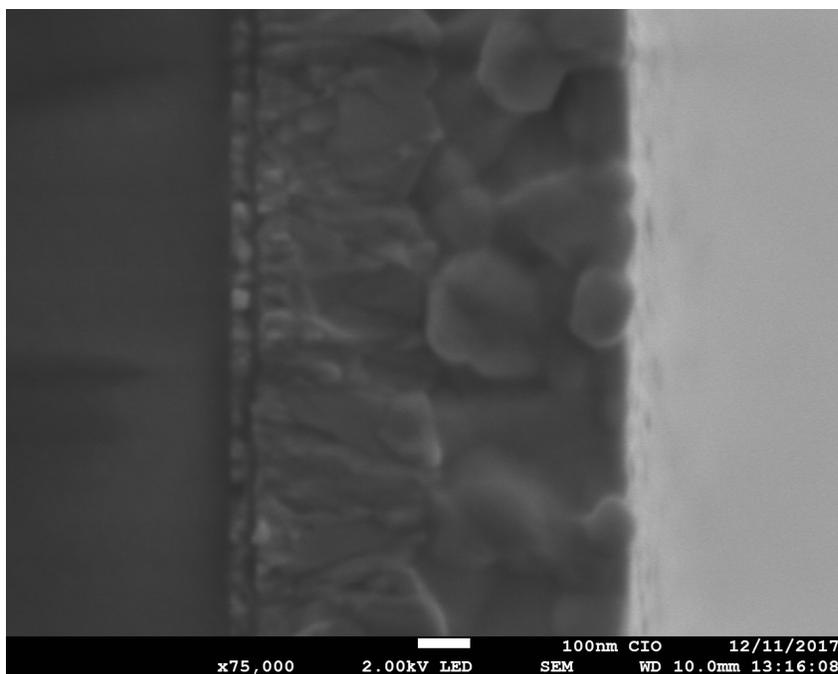


Figura 4.9 Imagen SEM transversal de ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

La figura 4.10 muestra una imagen transversal del ITO más PEDOT:PSS y el depósito de perovskita, obteniendo la configuración ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. La figura 4.11 muestra una imagen transversal del ITO más el depósito de PEDOT:PSS, el depósito de perovskita y el depósito de PCBM, obteniendo la configuración ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM.

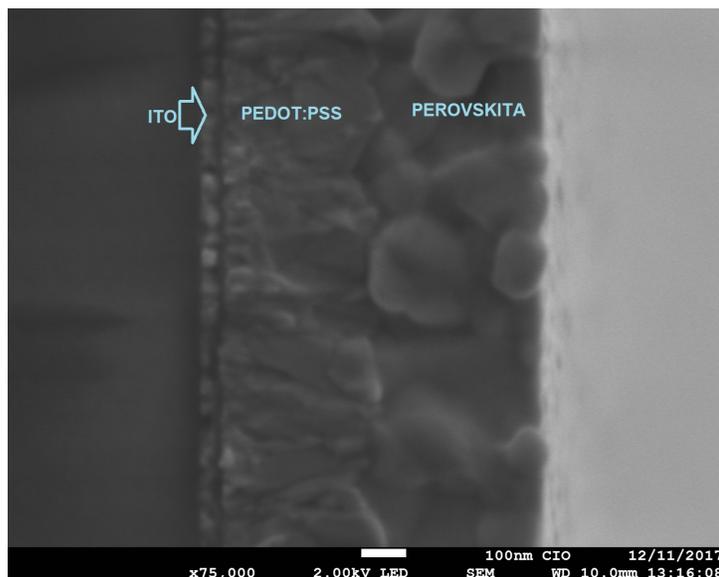


Figura 4.10 Imagen SEM transversal de ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃



Figura 4.11 Imagen SEM transversal de ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM.

4.1.4 Grosor de películas por perfilometro

Al igual que en las imágenes transversales de SEM el objetivo principal es medir el espesor de las películas en el sustrato. Las figura 4.12 a la figura 4.17 se muestran los cálculos de los grosores de cada capa, la inclinación de las líneas se deben a la calibración del instrumento KLA-Tencor.

La figura 4.12 muestra el grosor de la película de la configuración ITO/PEDOT:PSS. Se aprecia el grosor de dos películas sobre el sustrato de vidrio, el ITO que funciona como ánodo y conductor transparente, material ya seccionado en el sustrato, seguido por el transportador de huecos PEDOT:PSS obteniendo un espesor de alrededor de 140 nm con un error de 5 nm.

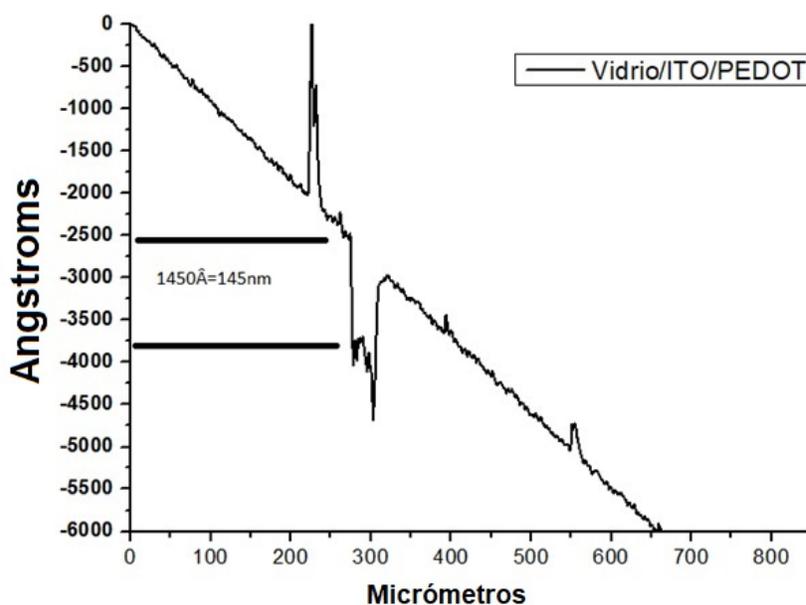


Figura 4.12 Espesor del ITO/PEDOT

En esta segunda muestra con el mismo número de películas, la figura 4.13 refleja el grosor obtenido, se aprecia que hubo una diferencia de 10 nm, significativos pero dentro del rango de error. Conociendo el espesor del ITO de 45 nm con un error de ± 5 nm, entonces se puede decir que el PEDOT:PSS posee un grosor de 100 nm con error de 5 nm.

En la figura 4.14 se omitió el transportador de huecos y se fue directamente al depósito de perovskita, esto con el único fin de hacer mediciones de espesor de películas, sabiendo que el ITO ya va predeterminado con el sustrato de vidrio, se ve que la capa de perovskita tiene un espesor aproximado de 360 nm con error de 5 nm.

En la figura 4.15 se incorporan todas y cada una de las películas obteniendo una medición de

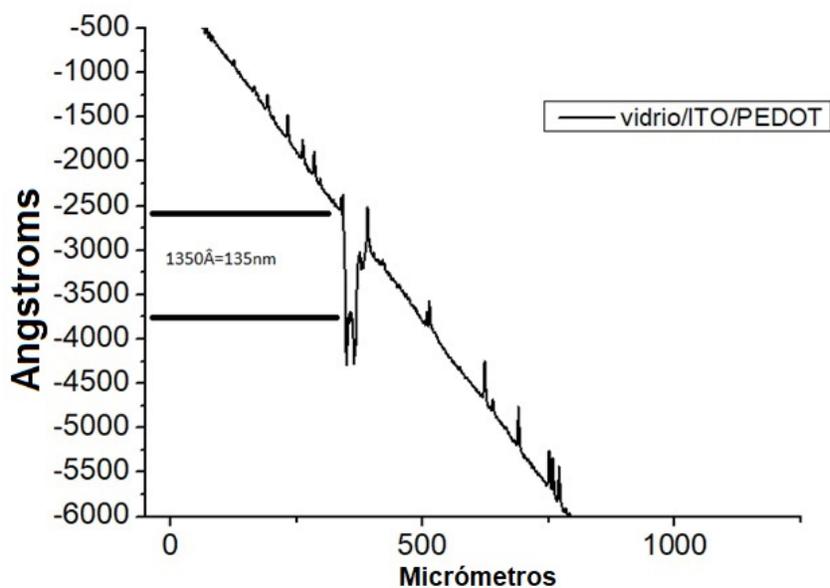


Figura 4.13 Espesor del ITO/PEDOT

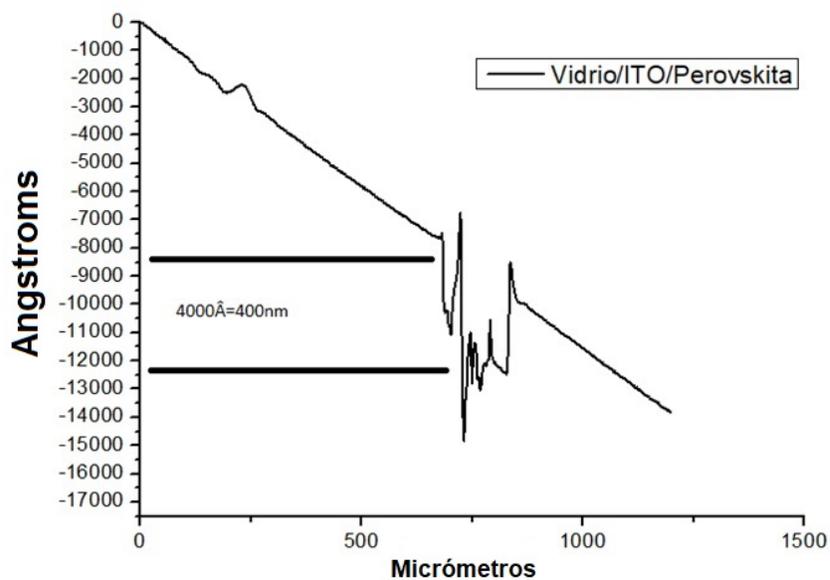


Figura 4.14 Espesor del ITO/Perovskita.

480 nm con un error de 5 nm, entonces el resultado de esta medición es el espesor del transportador de electrones PCBM, tal resultado oscila entre los 70 nm y 80 nm.

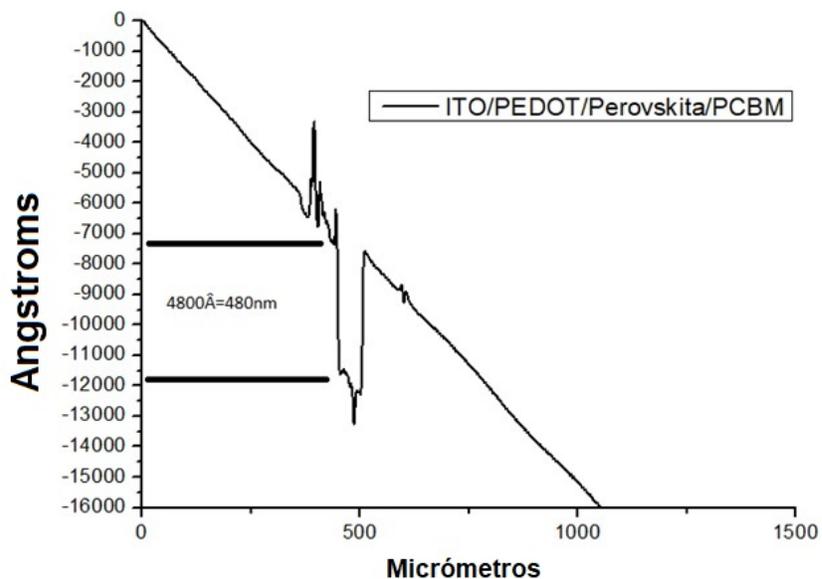


Figura 4.15 Espesor del ITO/PEDOT/perovskita/PCBM.

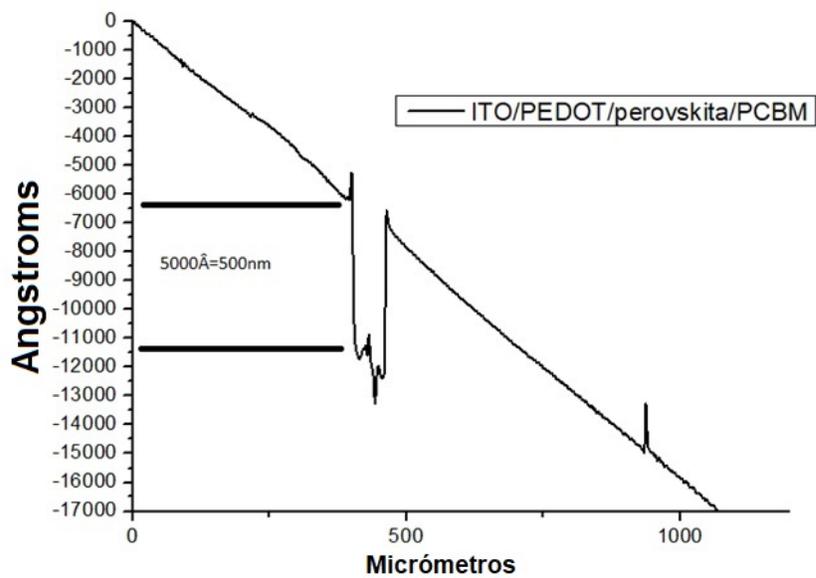


Figura 4.16 Espesor del ITO/PEDOT/perovskita/PCBM.

En la figura 4.16 se confirma el espesor del PCBM, sin embargo, existe una variación de 20 nm, se justifica ya que está dentro del rango de error establecido.

En la figura 4.17 se observa la medición de espesor por perfilmetro. Se incorpora el cátodo y contacto metálico Ag por evaporación. Tal depósito corresponde a 60 nm con un error muy

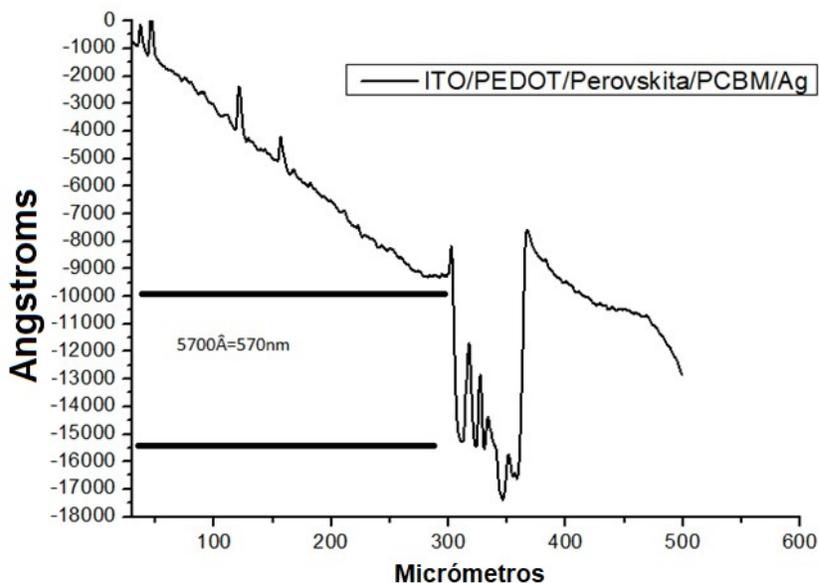


Figura 4.17 Espesor del ITO/PEDOT/perovskita/PCBM/Ag.

pequeño ya que el sensor de la evaporadora cuenta con medición digital y con una medición final de todo el dispositivo de 570 nm con un error de 5 nm.

4.1.5 Difracción de rayos X

La figura 4.18 muestra los planos cristalográficos de la estructura cristalina de la perovskita, teniendo 4 diferentes sustratos con el mismo material pero diferente depósito, se puede apreciar que a mayor retardo en la inyección del diethylheter tiende a haber menos concentración de material en el sustrato, resultado que no es favorecedor para los objetivos planteados, sin embargo, es concluyente para los siguientes lotes de experimentación.

La difracción de rayos X nos indica que la película de perovskita presenta planos cristalográficos (1 1 0), (2 2 0) como picos principales de la estructura tetragonal. Esta estructura es la más presentada en trabajos de perovskita, comúnmente el proceso de tratamiento térmico nos da la estructura tetragonal en nuestras muestras. La figura 4.19 muestra los picos característicos de la fase tetragonal de la perovskita.

Ahora bien, también se debe conocer las características de todo el dispositivo y como se comporta con cada una de las películas depositadas. Se verá si existe un cambio significativo

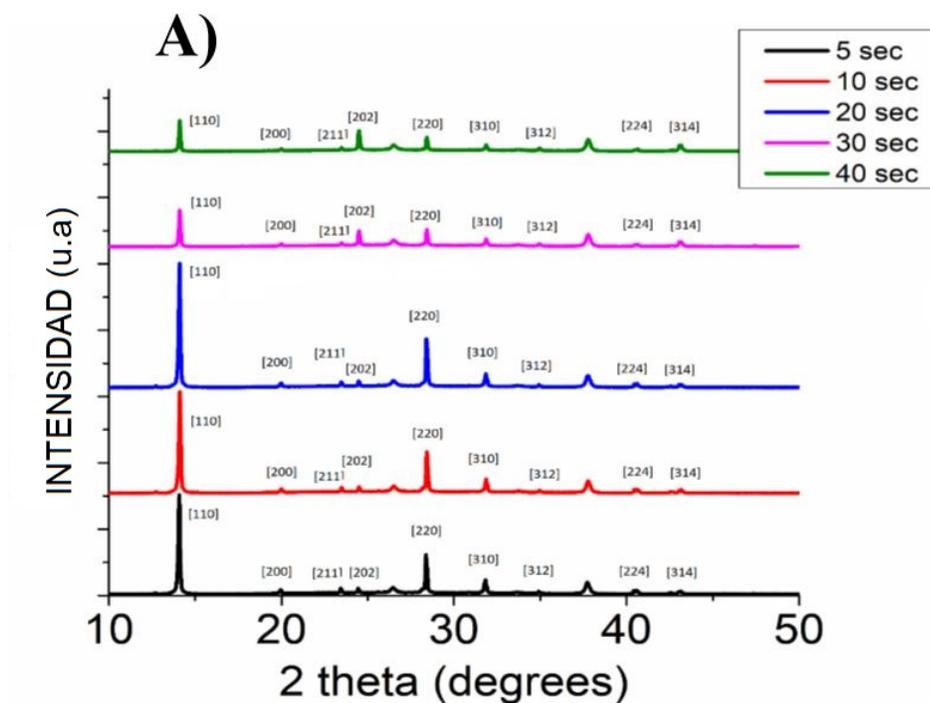


Figura 4.18 Difracción de rayos X de perovskita.

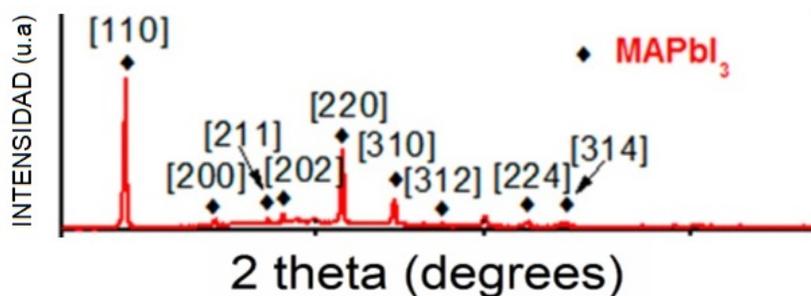


Figura 4.19 comparacion ideal de rayos X de perovskita.

antes y después del depósito de las películas, con la ayuda de estas mediciones se podrá concluir que película podrá ser mejorada en su grosor. EL grosor depende del modo de depósito, del tiempo de depósito y de el tiempo de tratamiento térmico.

4.2 Caracterización óptica

4.2.1 Absorción por Cary 500 UV-Vis

El primer parámetro a evaluar es la medición de absorción de luz. En la figura 4.20 se puede mostrar que la perovskita absorbe luz hasta 800 nm, es decir, desde la luz ultravioleta pasando por la luz visible y parte de la luz infrarroja.

La optimización del depósito del diethylheter en el dispositivo produce un cambio en el tamaño de grano y esto produce una mejora en la absorción de luz, esto puede provocar un aumento significativo de absorción con el tamaño de grano. En la figura 4.21 y 4.22 se muestran los espectros de absorción de cada una de las películas que forman el dispositivo fotovoltaico.

En las siguientes imágenes se puede observar gráficamente el nivel de absorción en diferentes capas, en la figura 4.20 se ve claramente el nivel de absorción de cuatro distintas muestras con las mismas películas depositadas, existe una semejanza en la absorción de luz en tres de estas muestras. Estas muestras fueron llevadas a la herramienta Cary 500 UV-Vis después de un periodo de 6 horas con un ambiente considerablemente bueno (sin lluvia y a una humedad de 40%). Su máximo nivel de absorción lo podemos obtener entre los 580 nm y 600 nm, esto se encuentra dentro del espectro de luz visible.

En la figura 4.22 se realizó la medición de absorción para diferentes sustratos con distinto número de películas, como se ve en la figura, el conductor transparente ITO comienza su absorción a partir de los 400 nm, es decir, en el espectro de luz ultra violeta. Al igual que en la combinación del ITO y el PEDOT:PSS, la absorción del PEDOT:PSS se puede ver nula, sin embargo, es importante posteriormente. La perovskita como material activo y absorbedor de luz principal comienza su absorción a partir de los 800 nm, desde el infrarrojo pasando por luz visible y hasta la luz ultra violeta, es de baja intensidad como se ve en la gráfica rosa. Ahora bien, cuando el transportador de huecos interactúa directamente con la perovskita la absorción de luz aumenta significativamente como se ve en las gráficas de color verde y azul.

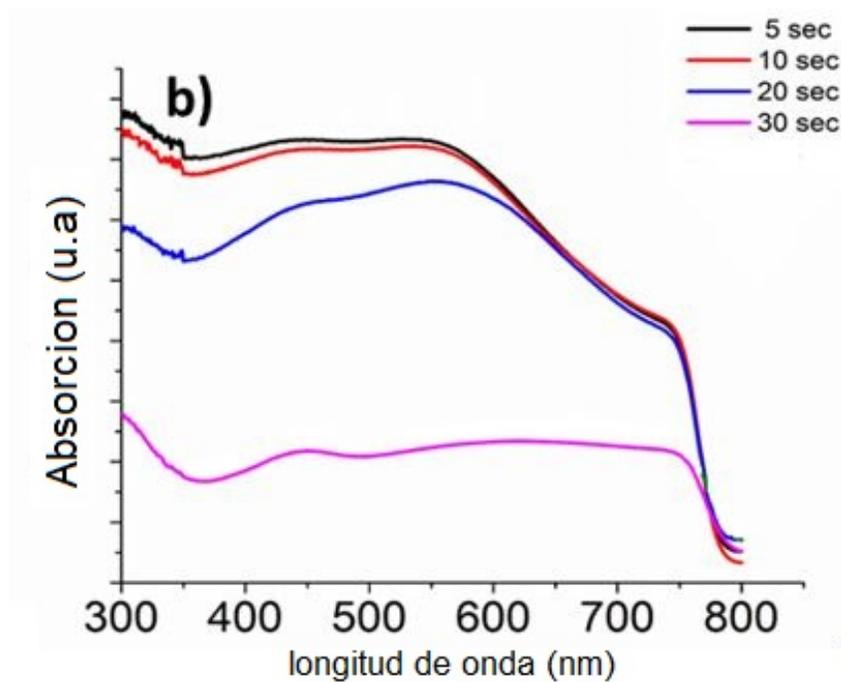


Figura 4.20 Absorción de Perovskita

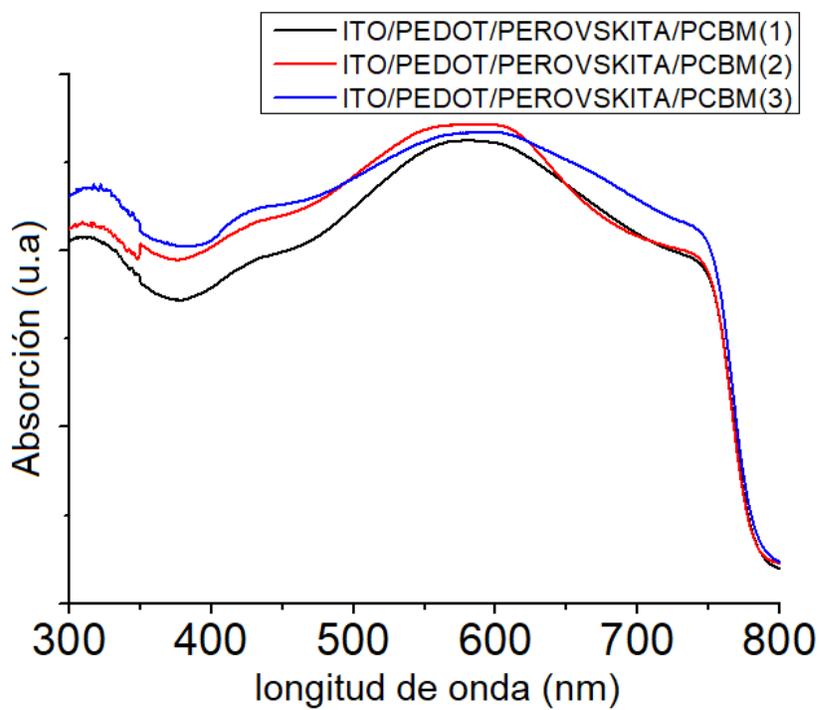


Figura 4.21 Sustratos diferentes con mismas películas

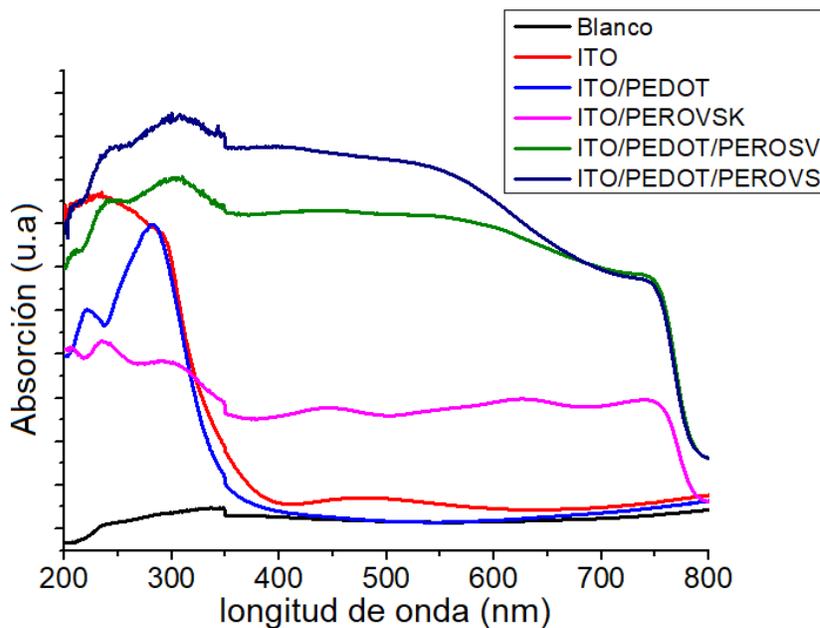


Figura 4.22 Absorción de diferentes películas.

4.3 Caracterización electroquímica

4.3.1 Curvas J-V

La eficiencia en el ámbito fotovoltaico es una relación entre la intensidad de luz expuesta sobre un dispositivo solar y la potencia eléctrica que pueda generar el dispositivo en cuestión, matemáticamente la eficiencia puede ser expresada como:

Siendo PCE eficiencia de fotoconversión

$$PCE = P_{max}/P_{in}$$

donde

P_{max} = Potencia máxima

P_{in} = Potencia incidente

De igual forma y por medio de parámetros de medición y por las curvas J-V se puede decir que:

$$PCE = J_{sc} * V_{oc} * FF / P_{in}$$

donde

J_{sc} = Densidad de corriente de corto circuito

V_{oc} = Voltaje de circuito abierto ($J_{sc}=0$)

FF= Factor de llenado

La caracterización electroquímica o medición de eficiencias por medio del simulador solar se llevaron a cabo por medio de la herramienta ORIEL Sol3A apoyándose de un galvanometro Gamry reference 600. Las figuras 4.23 a la 4.26 muestran los diferentes parámetros de 15 diferentes muestras medidas con la optimización realizada a los diferentes tiempos de depósito del diethylheter. Como se puede observar, la figura 4.23 muestra la corriente de corto circuito contra el tiempo de depósito del antisolvente. La J_{sc} depende directamente del tiempo de depósito, este proceso se puede dar debido a que el crecimiento de la película depende del tiempo de depósito del antisolvente. De esta forma la presencia de poros en la superficie genera pérdidas en la corriente de corto circuito. El mejor resultado obtenido es cuando se detiene el giro a 5 seg. después de haber inyectado el antisolvente. Conforme aumenta el tiempo de depósito, la corriente de corto circuito disminuye drásticamente.

la figura 4.25 muestra el voltaje de circuito abierto contra el tiempo de depósito del antisolvente. El V_{oc} depende directamente del tiempo de depósito, aunque la pérdida en el voltaje no es tan significativa como sucede con la corriente de circuito abierto. En este caso considerando el margen de error, el mejor voltaje se obtiene a los 20 segundos.

La figura 4.26 muestra el factor de llenado contra el tiempo de depósito del antisolvente. El factor de llenado es un parámetro que da una relación entre los electrones generados y los electrones inyectados finalmente. Este parámetro dependerá directamente del camino que debe seguir el electrón para inyectarse finalmente en el contacto final. Como se muestra en la figura 4.26 conforme aumenta el tiempo de depósito se disminuye significativamente el factor de llenado. El mejor resultado es cuando el tiempo de depósito es de 5 seg., obteniendo cerca del 70% de factor de llenado. Finalmente la eficiencia de fotoconversión es el factor más

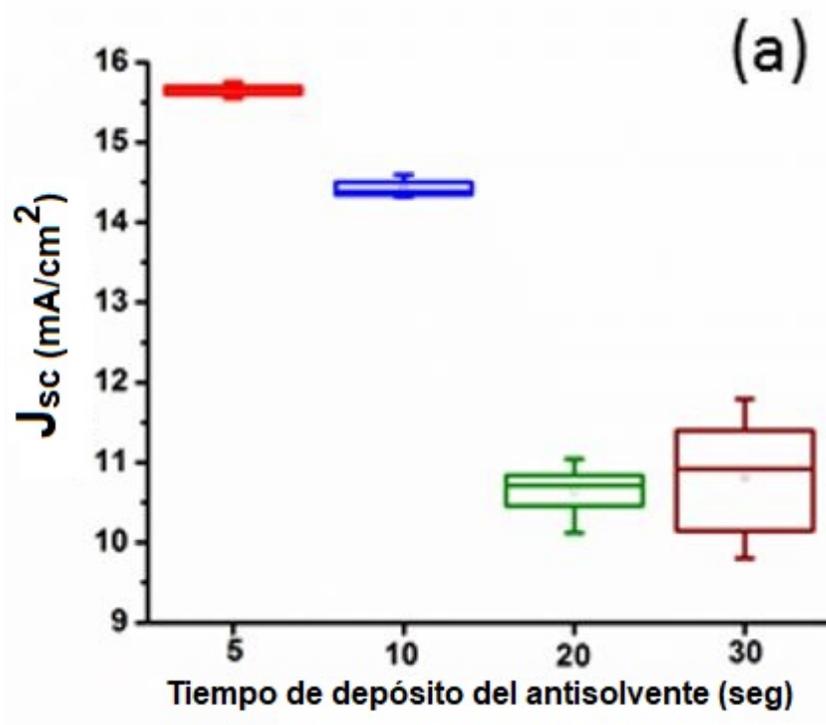


Figura 4.23 Medición de J_{sc} contra el tiempo de depósito del diethylheter.

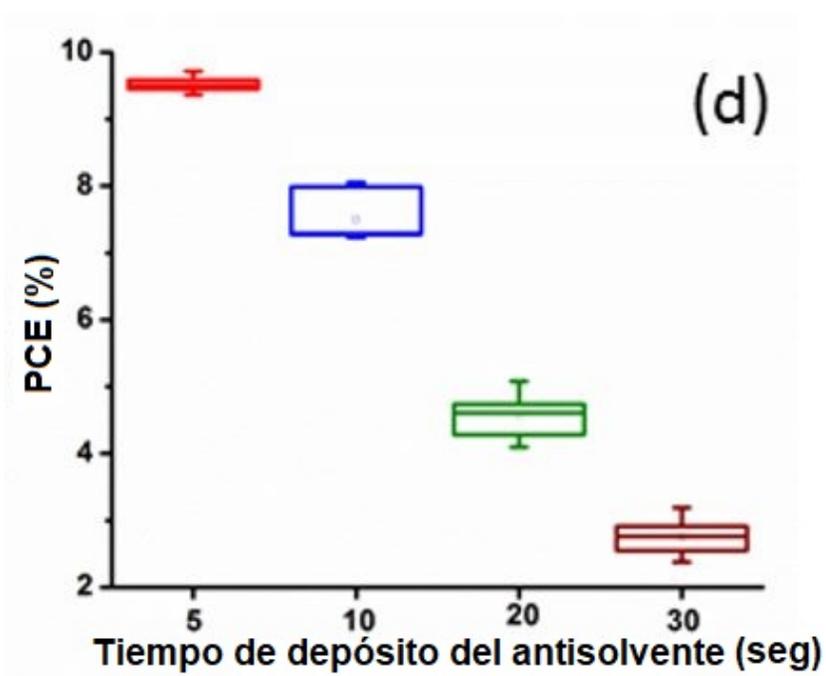


Figura 4.24 Medición de PCE contra el tiempo de depósito del diethylheter.

importante en una celda fotovoltaica, la figura 4.24 muestra la eficiencia de fotoconversión contra el tiempo de depósito del antisolvente. Como se puede observar el mejor resultado es cuando el antisolvente se deposita a los 5 seg. de haber iniciado el proceso, la eficiencia final de esta optimización es de alrededor del 10%.

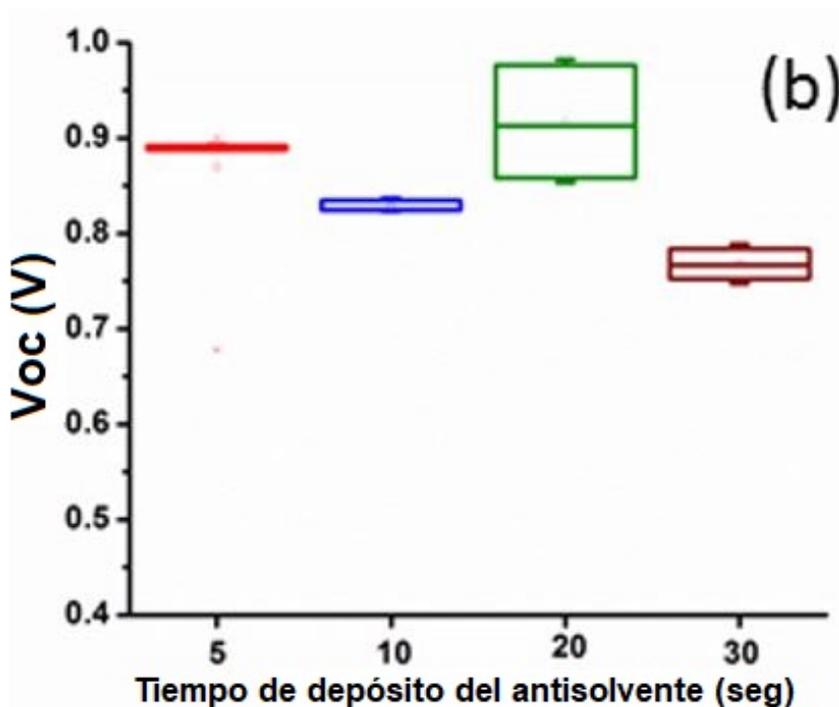


Figura 4.25 Medición de Voc contra el tiempo de depósito del diethylheter.

La caracterización electroquímica o medición de eficiencias por medio del simulador solar se llevaron a cabo por medio de la herramienta ORIEL Sol3A apoyándose de un galvanómetro Gamry reference 600. En la Figura 4.27 muestra las curvas J-V. Una de ellas refleja el resultado de la eficiencia más alta que se logró, con una densidad de corriente de $J_{sc} = 15.58 \text{ mA/cm}^2$, un voltaje de circuito abierto $V_{oc} = 0.899 \text{ V}$, un factor de llenado $FF = 69.25\%$, logrando una eficiencia $PCE = 9.7\%$ la línea de color negro muestra una eficiencia en condiciones ambientales adversas con una humedad alta, obteniendo los resultados de densidad de corriente $J_{sc} = 15.47 \text{ mA/cm}^2$, un voltaje de circuito abierto $V_{oc} = 1.01 \text{ V}$, un factor de llenado $FF = 45.78\%$ logrando una eficiencia $PCE = 7.21\%$. Comparando los resultados de los parámetros medidos para el cálculo de eficiencia se puede ver que el único dato que varía es el factor de llenado (FF) ya

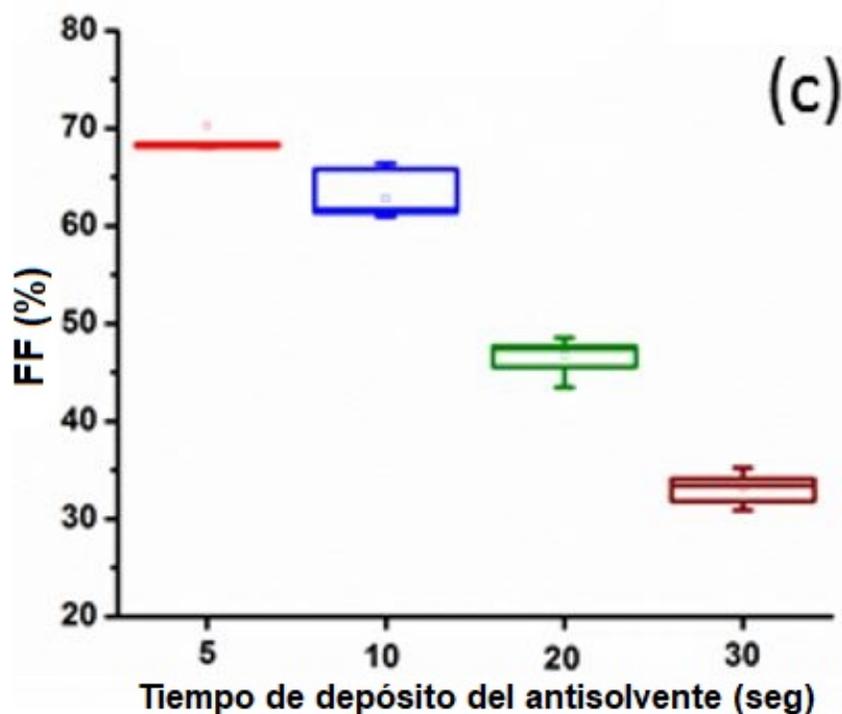


Figura 4.26 Medicion de FF contra el tiempo de deposito del diethylheter.

que la densidad de corriente es muy similar e incluso el voltaje de circuito abierto es superior en la línea de color negro. Sin embargo, los tres parámetros son importantes y el descenso del FF es considerable y se ve reflejado en el eficiencia que es lo que se está buscando, aumentar la eficiencia así como encontrar la estabilidad de la perovskita.

En la figura 4.28 se observan aproximadamente 10 curvas J-V con los datos antes mencionados y con el 65% de humedad, es decir, con un porcentaje de humedad alto para la realización de celdas solares.

En la figura 4.29 se observan las curvas J-V a diferentes porcentajes de humedad, hechas en condiciones ambientales ordinarias.

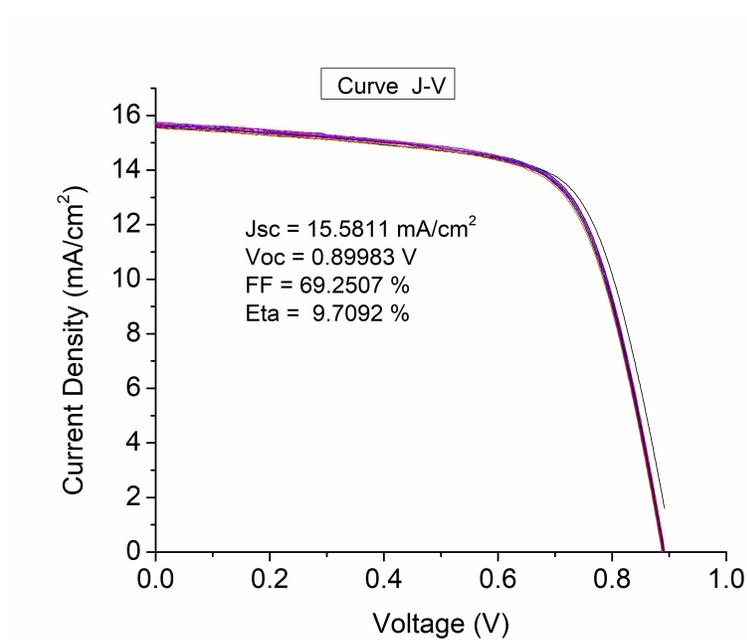


Figura 4.27 Curvas J-V de la celda solar invertida de perovskita con más alta eficiencia humedad del 30%.

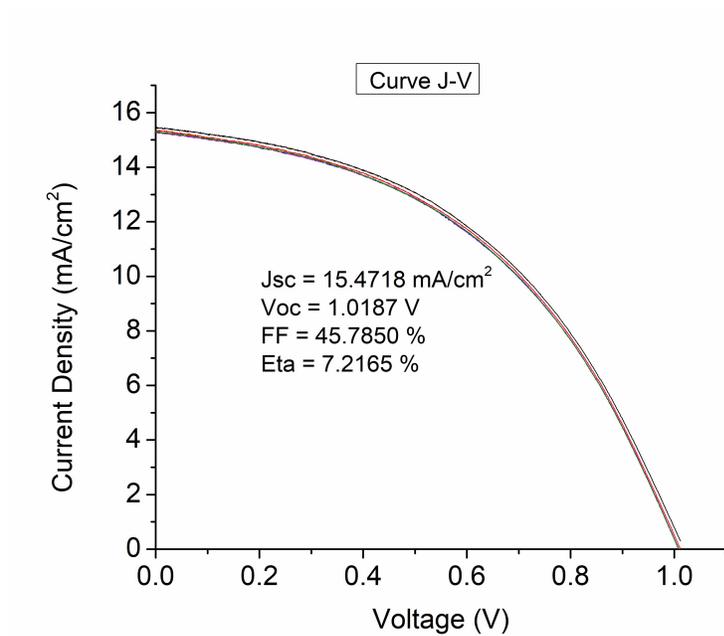


Figura 4.28 Curvas J-V de la celda solar invertida de perovskita a una humedad del 65%.

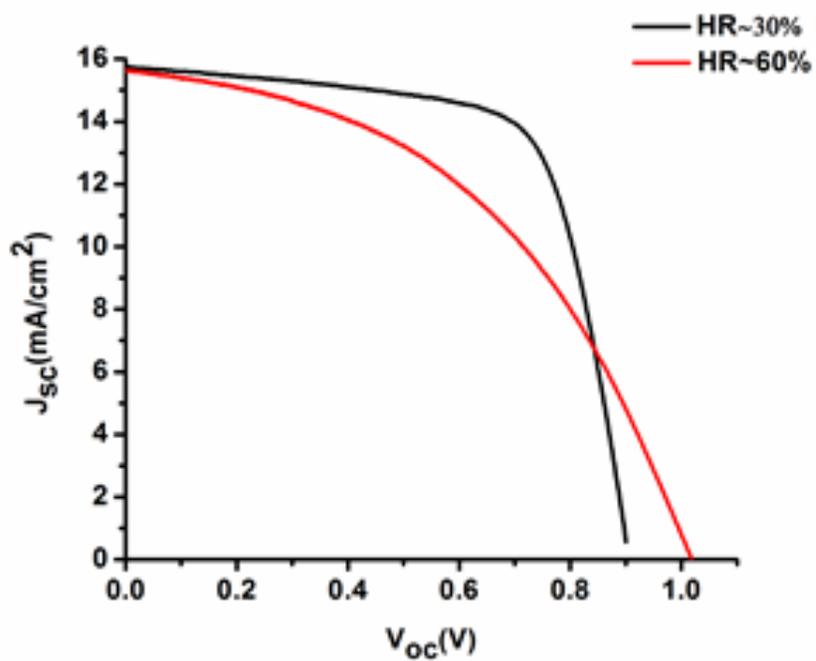


Figura 4.29 Curvas J-V comparando el porcentaje de humedad en el que fueron depositadas.

Capítulo 5

Recomendaciones

5.1 Recomendaciones finales

En el proceso de experimentación, la preparación de los sustratos y su extrema limpieza es de suma importancia ya que es el punto de partida para una completa adherencia de los materiales, la homogeneidad de la primera película dicta el camino que llevarán las siguientes capas, siendo el primer depósito debe estar perfectamente unido al sustrato.

La estabilidad, el periodo de vida y la degradación prematura de la perovskita cuando se pone en contacto con el medio ambiente húmedo son unas de las principales causas que detienen el aumento de la eficiencia en dispositivos solares como las celdas solares de perovskita de configuración invertida. En un inicio, la experimentación de esta investigación se realizó en un ambiente controlado, es decir, los depósitos se realizaron dentro de la cámara de guantes. Sin embargo, este proceso se vio comprometido ya que las condiciones de las herramientas se vieron afectadas, ahora bien con la idea de economizar la fabricación de las celdas se optó por experimentar bajo condiciones ambientales ordinarias, ambiente no controlado por nitrógeno.

Una de las primeras observaciones que se tuvo fue que aunque el PEDOT:PSS de estado líquido fuese filtrado, en algunas ocasiones al depositar la película no quedaba de manera homogénea ya que existían líneas diagonales del centro del sustrato hacia los extremos. Este

fenómeno ocurría por el mal filtrado, por un vial sucio o por una mala inyección del PE-DOT:PSS. Sabiendo estos tres conceptos se pudo modificar la homogeneidad de la película del transportador de huecos. Una vez homogénea esta capa, era muy probable que las siguientes lo fueran a menos que el inyectado se realizara de manera deficiente.

Pasando al depósito de la perovskita, uno de las principales obstáculos que se presentaron fue encontrar el tiempo de retardo al inyectar el solvente diethylheter. Fue muy evidente cuando el tiempo de retardo no era bueno ya que el color adquirido inmediatamente se observaba negro-opaco con ciertos tonos de nubosidad. Así se concluyó que entre menos tiempo de retardo para la inyección de diethylheter tomaba un color café oscuro y además después del tratamiento térmico un color negro de forma uniforme en todo el sustrato. Tomando eso en cuenta, se llevó a la caracterización óptica, la cual confirmó que a menor tiempo de retardo se obtenía mayor absorción, mayor concentración de material en los planos cristalográficos así como una mayor eficiencia.

Conclusiones

La fabricación de celdas solares de perovskita en forma invertida bajo condiciones ambientales ordinarias es presentada en este trabajo de tesis. La fabricación de la película de perovskita se realizó utilizando el método de antisolvente. Se optimizó el tiempo de depósito de antisolvente, obteniendo un buen crecimiento de cristales de perovskita a los 5 seg. de depósito del antisolvente. Cuando se incrementa el tiempo las películas de perovskita presentan poros en la superficie. Los grosores obtenidos de las películas son similares a los que presenta la literatura, además de una estructura cristalina tetragonal. La máxima eficiencia obtenida fue del 10% bajo una humedad relativa del 30%. La humedad afecta directamente la fabricación del dispositivo, aumenta la cantidad de poros en la superficie de la película y por lo tanto reduce el factor de llenado. Cuando la muestra se fabrica bajo una humedad del 60%, la eficiencia se reduce significativamente hasta un 6.5% debido al bajo factor de llenado que muestra el dispositivo.

Referencias

- [1] Secretaria de Energía, *El Sector Eléctrico en América del Norte*, 2015.
- [2] Dudley, B. (2015) BP, *BP Statistical Review of World Energy 2016*. London, UK. www.bp.com/statisticalreview
- [3] Secretaria de Energía, "Generación bruta de energía por tecnología", *Sistema de información Energética*, 2017.
- [4] McEvoy, A., Castaner, L. y Markvart, T. (2012) *Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation*. 2nd Edition, Elsevier Ltd., Oxford, 3-25.
- [5] Wall, A. (2014) *Advantages and Disadvantages of Solar Energy*. Proces industry Forum, 7 August 2013. February 2014.
- [6] Bagher, A.M., Vahid, M.M.A. and Mohsen, M. (2015). *American Journal of Optics and Photonics*, 3, 94-113.
- [7] "NREL efficiency chart"
- [8] Wurfel, P. y Wurfel, U. (2009) *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*. John Wiley & Sons, Hoboken.
- [9] Bertolli, M. (2008) *Solar Cell Materials. Course: Solid State II*. Department of Physics, University of Tennessee, Knoxville.
- [10] Saga, T. (2010) *Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial mass Production. NPG Asia Materials*, 2, 96-102. <http://dx.doi.org/10.1038/asiamat.2010.82>
- [11] Jayakumar, P. (2009) *Solar Energy Resource Assessment Handbook*. Renewable Energy Corporation Network for the Asia Pacific.
- [12] Chopra, K.L., Paulson, P.D. y Dutt, V. (2004) Thin-Film Solar Cells: An Overview. *Progress in Photovoltaics*, 12, 69-92. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.541>
- [13] Maehlum, M.A. (2015) Energy Informative The Homeowner's Guide To Solar Panels, Best Thin Film Solar Panels—Amorphous, Cadmium Telluride or CIGS Last updated 6 April 2015.

- [14] Valadez E, De la Torre J, Esparza D, Rivas J.M.. (2017). *Revista de Ingeniería Tecnológica*. Volumen 1, Número 3 pág. 1–8.
- [15] Elsabawy, K.M., El-Hawary, W.F. y Refat, M.S. (2012). *International Journal of Chemical Sciences*, **10**, 1869-1879.
- [16] Dubey, S., Sarvaiya, J.N. y Seshadri, B. (2013). *Energy Procedia*, **33**, 311-321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.072>
- [17] Choubey, P.C., Oudhia, A. y Dewangan, R. (2012) *A Review: Solar Cell Current Scenario and Future Trends. Recent Research in Science and Technology*, **4**, 99-101.
- [18] Suhaimi, S., Shahimin, M.M., Alahmed, Z.A., Chyský, J. y Reshak, A.H. (2015). *International Journal of Electrochemical Science*, **10**, 28-59.
- [19] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, y Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(17):6050 –1, May 2009.
- [20] Im J.H, Lee C.R, Lee J.W, Park S.W, and Park N.G. *Nanoscale*, 3(10):4088 –93, oct 2011.
- [21] Chung I, Lee B, Jiaqing He, Chang R.P.H, y Kanatzidis M.G. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature*, 485(7399):486 –489, 2012.
- [22] Lee M.M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T.N, y Snaith H.J. (2012) *Science*, 338(6107):643 –7.
- [23] Kim H.S, Lee C.R, Im J.H, Lee K.B, Moehl T, Marchioro A, Moon S.J, Humphry-Baker R, Yum J.H, Moser J.E, Grätzel M, y Park N.G. (2012) *Sci Rep.*, 2:591.
- [24] Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran A.K, Liu B, Md. K. Nazeeruddin, y Grätzel M. (2012) *J. Am. Chem. Soc.*, 134(42):17396 –17399.
- [25] Casey T (2015). *Clean Technical*, 3 July 2015.
- [26] Shi D., Zeng Y. y Shen W. (2015). *Scientific Reports*, **5**, Article No. 16504.
- [27] Noh J.H, Im S.H, Heo J.H, Mandal T.N y Seok S.II. (2013) *Nano Lett.*, 13(4):1764 –1769.
- [28] Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S.S, Lam Y.M., Grätzel M. , Mhaisalka S, Sum, y Chien T. (2013) *Science*, 342(6156):344 –347.
- [29] Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M.J.P, Leijtens T., Herz L.M., Petrozza A, Y Snaith H.J. (2013). *Science*, 342(6156):341–4.
- [30] Snaith H.J. y Gratzel M. (2006). *Appl. Phys. Lett.*, 89(26):262114.
- [31] Crossland E.J.W., Noel N., Sivaram V., Leijtens T, Alexander J.–Webber, Y Snaith H.J. (2013) *Nature*, 495(7440):215–219.

- [32] Leijtens T., Lim J., Teuscher J., Park T., y Snaith H.J. (2013) *Adv. Mater.*, 25(23):3227–33.
- [33] Docampo P., Ball J.M., Darwich M., Eperon G.E. Y Snaith H.J. (2013) *Nat. Commun.*, 4:2761.
- [34] Burschka J., Pellet N., Moon S.J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Y Grätzel M. (2013) *Nature*, 499(7458):316–9.
- [35] Liu D. Y Kelly T.L. (2013) *Nat. Photonics*, 8(2):133–138.
- [36] Xiao M., Huang F., Huang W., Dkhissi Y., Zhu Y., Etheridge J., Gray-Weale A., Bach U., Cheng Y.B., Y Spiccia L. (2014) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53(37):9898–9903.
- [37] Huang F., Dkhissi Y., Huang W., Xiao M., Benesperi I., Rubanov S., Zhu Y., Lin X., Jiang L., Zhou Y., Weale A.G., Etheridge J., McNeill C.R., Caruso R.A., Bach U, Spiccia L., y Cheng Y.B. (2014)*Nano Energy*, 10:10–18.
- [38] Zhou H., Chen Q., Li G., Luo S., Song T.b, Duan H.S., Hong Z., You J., Liu Y., y Yang Y. (2014) *Science*, 345(6196):542–546.
- [39] Li X., Bi D., Yi C., Decoppet J.D., Luo J., Zakeeruddin S.M., Hagfeldt A., y Gratzel M. (2016) *Science (80-.)*, 8060(June):1–10.
- [40] Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J. y Seok S.I. (2015) *Nature*, 517(7535):476–480.
- [41] Yang W.S., Noh J. H., Jeon N. J., Kim Y. C., Ryu S., Seo J., y Seok S. I. (2015) *Science (80-.)*, 348(6240):1234–1237.
- [42] Saliba M., Correa-Baena J. P., Wolff C. M., Stolterfoht M., Phung N., Albrecht S. (2018) *Chemistry of Materials.*
- [43] Johansson M, Lemmens P. (2005). 2005. p. 1–11.
- [44] Eames C., Frost J.M., Barnes P R. F., o’Regan B C., Walsh A., Islam M.S. (2015). *Nature Communications* 6: 7497.
- [45] Atta N.F., Galal A. y El E.H. Chapter 4. *INTECH*.
- [46] Liang K., Mitzi D.B., Prikas M.T., (1998) *Chem Mater.* **10**, 403–411
- [47] Park N.G. (2016) *Park Nano Convergence*.
- [48] Ahn N., Son D.Y., Jang I.H., Kang S.M., Choi M., Park N.G., (2015) *Chem J. Am.* **137**, 8696–8699
- [49] Im J.H., Kim H.S., Park N.G., (2014) *APL Mater.* 2, 081510

- [50] Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I., (2014) *Nat. Mater.* **13**, 897–903
- [51] Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J., (2013) *Nature* **501** , 395–398
- [52] Chen C.W., Kang H.W., Hsiao S.Y., Yang P.F., Chiang K.M., Lin H.W.,(2014) *Adv. Mater.* **26**, 6647–6652
- [53] Chen Q., Zhou H., Hong Z., Luo S., Duan H.S., Wang H.H., Liu Y., Li G., Yang Y., Am J.. (2014) *Chem. Soc.* **136**, 622–625
- [54] Meng L., You J, Guo T.F., y Yang Y. (2015) *American Chemical Society*.
- [55] You J., Yang Y., Hong Z., Song T. B., Meng L., Liu Y., Jiang C., Zhou H., Chang W. H., Li G., Yang Y. (2014) *Appl. Phys. Lett.*, 105, 183902.
- [56] Ye Y., Run X., Hai-Tao X., Feng H., Fei X., y Lin-Jun W. (2015) *Chin. Phys. Soc.*
- [57] Perdew J. P., Burke K., y Ernzerhof M. (1996) *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868.
- [58] Hao F. (2014) *Journal of the American Chemical Society*.
- [59] Ahn N. (2015) *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8696-8699.
- [60] Ahn N. (1998). *Chem. Mater.* **10** (10): 2787.