



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA EN ENERGÍA  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES  
SOLAR-FOTOVOLTAICO

INGENIERÍA DE ANTI-DISOLVENTE PARA EL DESARROLLO DE CELDAS  
SOLARES FOTOVOLTAICAS A BASE DE PEROVSKITA HÍBRIDA FABRICADAS  
EN CONDICIONES AMBIENTALES

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA EN ENERGÍA

PRESENTA:  
CARLOS FABIÁN ARIAS RAMOS

TUTORA:  
DRA. HAILIN ZHAO HU (IER-UNAM)

COMITÉ TUTOR:  
DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA (UNISON)  
DRA. MARÍA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS (UAEM-FCQI)  
DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL (IER-UNAM)  
DR. MARIO A. RODRÍGUEZ RIVERA (CIO)

*TEMIXCO, MORELOS. MARZO 2023*



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



*Dedicatoria*

---



“Encontraremos un camino...y si no, lo crearemos”

Anibal Barca (General, estadista y gran estratega cartaginés)

## *Dedicatoria*

---

---

Este, uno de mis más grandes proyectos profesionales ha sido un camino exigente y de muchos sacrificios, que jamás hubiera podido alcanzar sin el amor y el apoyo de incontables personas, a todos ellos les dedico este mi proyecto.

A mis padres Carlos Arias y Alejandra Ramos, que siempre me han acompañado en cada aventura con su amor e incontable ayuda. A mi hermana Daniela que aún en la distancia me enseña a sacar el máximo provecho a cada desafío. A mi eterno ángel mi abuelita Celia (La Bola) que sin sus bases, amor y guía hoy no estaría alcanzado este logro. A mis grandes amigos Jaquelina, Dulce, Susana, May, Chava y Rodrigo que me han enseñado a sonreír y a no bajar los brazos jamás ante cualquier reto y circunstancia.

Por último, a mi amor Azucena y mi hermosa bebé Helena, les doy gracias por cuidarme y hacer crecer mis sueños a su lado, por su dulce amor y cada momento que me ha permitido darle más razones a mi andar para poder alcanzar lo mejor para ustedes y nuestra hermosa familia.

Con el alma inundada de sonrisas y el corazón listo para nuevas aventuras... *¡gracias!*

## *Agradecimientos*

---

---

Un eterno gracias al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por ser mi casa durante estos cuatro años, lugar en donde recibí todas las herramientas académicas para mi desarrollo profesional de la mano de investigadores y personal del más alto nivel humano.

Muchas gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el otorgamiento de la beca SENER-CONACyT/Sustentabilidad Energética que me ha permitido tener un sustento económico durante mi realización del doctorado, para dedicarme de tiempo completo a mi proyecto de investigación.

Mi agradecimiento a los apoyos financieros de los proyectos PAPIIT-UNAM (IN102619 e IN104422), CONACyT-SENER-CeMIE-Sol (2013-2, P27) y CONACyT-Fronteras de la Ciencia 2016-2024.

Al proyecto CONACyT Laboratorio Nacional LIFyCS (315801) por la infraestructura científica que me permitió la caracterización de materiales y dispositivos.

Decir solo gracias no me alcanza para expresarme sobre mi directora de tesis la Dra. Hailin Zhao Hu, pues ella no solo me ha guiado en mi proyecto de investigación para alcanzar todas mis metas soñadas e ir más allá. Ella además me ha brindado su consejo y su apoyo en momentos de luz y de aprendizaje para el mejor desarrollo de mi carrera profesional, de mi persona y de mi familia. Hace cuatro años me brindo la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo, hoy me acompaña la agudeza de una persona cálida, atenta, comprensiva e inspiradora para guiarme en el mañana, mil gracias Dra. Hailin.

Muchas gracias a la Dra. Mérida Sotelo, la Dra. Guadalupe Valladares, el Dr. Mario Rodríguez y a el Dr. Arturo Madrigal miembros de mi comité evaluador, quienes me brindaron su tiempo, consejo y conocimientos para el mejor desarrollo mío y de este proyecto.

Un especial agradecimiento al Dr. Yogesh Kumar quien me enseñó su metodología de trabajo para la fabricación de dispositivos solares dándome las primeras herramientas para empezar este proyecto, llegándose a convertirse en un gran amigo y consejero en mi vida.

## | Agradecimientos

Gracias a los técnicos académicos del IER-UNAM la M.C. Ma. Luisa Ramón García, el Ing. Rogelio Morán, Ing. Oscar Gómez Daza, Ing. Gildardo Casarrubias Segura y el M.C. José Campos por su apoyo en diversas técnicas de caracterización.

A mis compañeros de laboratorio Dra. Paola Moreno, M.C. Gabriela Abrego, Dr. Asiel Corpus, Dr. Carlos Rodríguez, Dr. Mateus Torres y M.C. Mario Millán por su apoyo y constante impulso para crecer como investigador. Un agradecimiento especial a la Dra. Araceli Hernández, Dra. Dulce Becerra, Dra. Evelin Díaz, M.C. Lucía, M.C. Jaquelina Camacho, Dra. Fabiola Baray, M.C. Soleida Torres, el Dr. Alejandro Baray, Dr. Manuel Alejandro y el M.C. Waldo Gallegos por su apoyo, consejos y todos y cada uno de los momentos especiales que me acompañaran por siempre en el corazón.

Otro gran agradecimiento a la vida por ponerme a tan grandes personas como a la Dra. Dulce Becerra y la M.C. Jaquelina Camacho quienes me apoyaron en diversos trabajos de laboratorio y técnicas de caracterización, además de brindarme su cálida amistad. Siempre atesoraré las pláticas, risas y las que siempre quisiera que fueran las interminables sobremesas a su lado.

A mis grandes amigos Waldo Gallegos y Susana Ferrer por brindarme siempre su mano y tener para mí un valioso consejo de vida, gracias por enseñarme a ser más fuerte cada día y a luchar por mis sueños.

Gracias a mis eternos amigos Salvador Ortiz y Rodrigo Castro, que aún en la distancia de algunos cientos o miles de kilómetros siempre han buscado la forma de acompañarme y asegurarse de hacerme crecer en todos y cada uno de los aspectos de mi vida. Su cálido abrazo e interminable fuerza siempre han sido mi refugio y una gran razón para jamás dejar de sonreír.

A mis grandes ejemplos de vida mi papá Carlos Arias, mi mamá Alejandra Ramos, mi hermana Daniela Arias y al pilar de mi casa mi abuelita Celia Rodríguez, a todos ellos gracias por todo lo que son y por todo con lo que han llenado mi corazón.

Finalmente, le doy las gracias a mi alma gemela Azucena Adame y mi hermosa angelita Helena. Gracias por amarme tanto, por los momentos vividos y el mundo que estamos construyendo juntos; hoy y siempre serán esta alegría e ilusión que yo llamo amor.

## *Resumen*

---

---

El deterioro por efecto de la humedad es uno de los puntos clave para la conservación de las tan atractivas propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita híbrida (PSC). Este daño por humedad puede ser abordado a partir de la aplicación de un anti-disolvente y aditivos que permitan no solo el control la cristalización de la perovskita, sino además, de otorgarle otras propiedades que le permitan contrarrestar la tasa de degradación. En este trabajo abordamos la implementación del acetato de etilo (AE) como anti-disolvente base que al añadirle una pequeña porción de 4-tertbutil-piridina (tBP) como aditivo, mejora los parámetros eléctricos de las celdas ( $PCE \approx 18\%$ ), además de otorgarles cualidades hidrofóbicas. Esto permitió aumentar la estabilidad de los dispositivos (mayor a 6 meses) en donde son implementadas, como lo evidencian los más de 100 dispositivos fabricados bajo condiciones de alta humedad ( $\geq 50\%$ ), sin encapsular. También demostramos que es posible el uso del alcohol isopropílico (IPA) como anti-disolvente, que por su alta miscibilidad en los disolventes precursores puede ser utilizado en un menor volumen. Sin embargo, su alto índice de polaridad forma un excedente de la parte inorgánica, que funge como puntos resistivos en la superficie de la película, reduciendo el desempeño eléctrico de los dispositivos. Dicho efecto puede ser contrarrestado a partir del uso de sales haloideas y de la tBP en el IPA como mezcla de anti-disolvente, mejorando drásticamente el desempeño eléctrico de las celdas, logrando eficiencias de conversión de carga por encima del 16% en celdas fabricadas en condiciones de humedad relativa  $\geq 60\%$ . Con estas dos propuestas se ha logrado reducir la dependencia una cámara de guantes para fabricar dispositivos de alta eficiencia y reproducibles, proponiendo una metodología de trabajo que permita acercar esta tecnología a sus objetivos comerciales.

## *Abstract*

---

---

Degradation because of humidity is one of the key points for the conservation of the attractive electrical properties of perovskite solar cells (PSC). This moisture damage can be addressed through the application of an anti-solvent and additives to control the crystallization of the perovskite and also to give it other properties that allow it to counteract the rate of degradation. In this work we address the implementation of ethyl acetate (EA) as an anti-solvent base, by adding a small amount of 4-tertbutyl-pyridine (tBP) as an additive, improves the electrical parameters of the cells (PCE $\approx$ 18%), in addition to giving them hydrophobic qualities. This allows to increase the stability of the devices (greater than 6 months), as evidenced by the more than 100 devices manufactured under high humidity conditions ( $\geq$ 50%), without encapsulation. We also show that it is possible to use isopropyl alcohol (IPA) as an anti-solvent, which due to its high miscibility in the precursor solvents can be used in a smaller volume. However, its high polarity index forms a surplus of the inorganic part, which acts as resistive points on the surface of the film, reducing the electrical performance of the devices. This effect can be countered using halide salts and tBP in the IPA as an anti-solvent mixture, drastically improving the electrical performance of the cells, achieving power conversion efficiencies above 16% in cells manufactured in relative humidity conditions  $\geq$ 60%. With these two proposals, it has been possible to reduce the dependence on a glove box to manufacture high-efficiency and reproducible devices, proposing a work methodology that allows this technology to be closer to its commercial goals.

**Contenido**

---

<b>Glosario de abreviaturas .....</b>	<b>X</b>
<b>Glosario de conceptos .....</b>	<b>XV</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XVI</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>XXI</b>
<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
Hipótesis.....	6
Objetivos generales.....	6
<b>Capítulo 2. Antecedentes .....</b>	<b>8</b>
Cambio climático.....	8
Energías renovables. ....	9
Energía solar fotovoltaica.....	17
Materiales con estructura de perovskita. ....	23
Celdas solares a base de perovskita híbrida (PSC). ....	24
Métodos de fabricación de películas delgadas de perovskita híbrida. ....	32
Ingeniería de disolvente.....	37
Retos.....	55
Caracterización eléctrica de Celdas Solares. ....	57
<b>Capítulo 3. Desarrollo experimental. ....</b>	<b>62</b>
Proceso de fabricación. ....	62
Caracterización.....	64
<b>Capítulo 4. Celdas solares a base de perovskita híbrida (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) fabricadas en atmosfera controlada (N<sub>2</sub>) y en condiciones ambientales.....</b>	<b>67</b>
<b>Capítulo 5. Fabricación de celdas solares de perovskita híbrida en condiciones ambientales con la mezcla de anti-disolvente de acetato de etilo con 4-Tertbutil-Piridina .....</b>	<b>82</b>
<b>Capítulo 6. El efecto de diferentes sales (MAX o FAX, X=I, Br o Cl) en el anti-disolvente isopropanol para el desarrollo de celdas solares a base de perovskita híbrida fabricadas en condiciones ambientales.....</b>	<b>100</b>
<b>Capítulo 7. Conclusiones y perspectivas futuras.....</b>	<b>117</b>
Conclusiones.....	117
Perspectivas Futuras .....	121

## | Contenido

<b>Bibliografía .....</b>	<b>124</b>
<b>Producción científica .....</b>	<b>143</b>
Artículos científicos. ....	143
Solicitud de patente. ....	143
Divulgación científica. ....	143
Congresos. ....	144
Talleres. ....	144

## Glosario de abreviaturas

---

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
\$/W	Costo por watt
%	Por ciento
%m/m	Porcentaje masa/masa
<	Menor que
>	Mayor que
±	Más menos
≈	Aproximadamente
≤	Menor o igual que
°	Grados
°C	Grados centígrados
μL	Microlitros
μm	Micro metro
μmol	Micro mol
A	Absorbancia
Å	Amstrong
AE	Acetato de etilo
AM1.5G (Por sus siglas en inglés)	Espectro de iluminación global
Au	Oro
Br <sup>-</sup>	Ion Bromo
CaTiO	Titanato de calcio
CB	Clorobenceno
CdTe	Celdas compuestas por Telurio de Cadmio
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	Yoduro de plomo metilamonio
CIGS	Celdas compuestas por calcopirita de cobre, indio, galio, diseleniuro
Cl <sup>-</sup>	Ion cloro
cm	Centímetro
cm <sup>-1</sup>	Centímetro a la menos uno o longitud inversa
cm <sup>2</sup>	Centímetros cuadrados
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COP21 (Por sus siglas en inglés)	Conferencia de las naciones unidas sobre el Cambio Climático
Cs <sup>+</sup>	Ion Cesio
CsBr	Bromuro de cesio

## | Glosario de abreviaturas

CsCl	Cloruro de cesio
CsFAMAPbI <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub>	Bromuro yoduro de plomo metilamonio cesio formamidinio
CsI	Yoduro de cesio
CsI	Yoduro de cesio
CsPbI <sub>3</sub>	Yoduro de plomo cesio
CsPbI <sub>3</sub>	Yoduro de plomo cesio
c-TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio en morfología compacta
CZTS	Celdas compuestas por calcopirita de cobre, zinc, y estaño
D	Espesor de película
D	Tamaño de cristal
DCM	Diclorometano
Dls	Dólares
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difracción de rayos-X
DSSC	Celdas sensibilizadas por tinte
e <sup>-</sup>	Electrón
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X
EQE (Por sus siglas en inglés)	Eficiencia cuántica externa
E <sub>T</sub> (30)	Energía de transición del colorante No.30
ETL (Por sus siglas en inglés)	Capa transportadora de electrones
eV	Electrón volt
FA <sup>+</sup>	Ion Formamidinio
FABr	Bromuro de formamidinio
FACl	Cloruro de formamidinio
FAI	Yoduro de formamidinio
FAMAI <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub>	Yoduro bromuro de plomo metilamonio formamidinio
FAPbI <sub>3</sub>	Yoduro de plomo formamidinio
FAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	Yoduro cloruro de plomo formamidinio
FF (Por sus siglas en inglés)	Factor de forma o de llenado
FTIR (Por sus siglas en inglés)	Espectros infrarrojos por transformada de Fourier
FT-IR/ATR	Espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor

## | Glosario de abreviaturas

GBL	Butirolactona
GEI	Gases de efecto invernadero
GW	Giga watt
GWh	Giga watt hora
h	Hora
h <sup>+</sup> (Por sus siglas en inglés)	Protón o Hueco
H <sub>2</sub> O	Agua
HR	Humedad relativa
HTL (Por sus siglas en inglés)	Capa transportadora de huecos
INECC	Instituto Nacional de Cambio Climático
IPA	Alcohol isopropílico
Isc (Por sus siglas en inglés)	Corriente de corto circuito
Jsc (Por sus siglas en inglés)	Densidad de corriente de corto circuito
J-V	Densidad de corriente-voltaje
kcal	Kilocalorías
kcal/mol	Kilocalorías sobre mol
kJ	Kilo Joule
kPa	Kilopascales
kWh/m <sup>2</sup>	Kilo watt hora por metro cuadrado
LiTFSI	Sal de litio
M	Molar
mA/cm <sup>2</sup>	Miliamper sobre centímetro cuadrado
MA <sup>+</sup>	Ion Metilamonio
MABr	Bromuro de metilamonio
MACl	Cloruro de metilamonio
MAI	Yoduro de metilamonio
MAPbBr <sub>3</sub>	Bromuro de plomo metilamonio
MAPbCl <sub>3</sub>	Cloruro de metilamonio
MAPbI <sub>3</sub>	Yoduro de plomo metilamonio
mg	Miligramos
mg/mL	Miligramos por mililitro
min	Minuto
mmHg	Milímetros de mercurio
mmol	milimol
mp	mesoporoso
m-TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio en morfología mesoporosa
MW	Mega watt
mWcm <sup>-2</sup> o mW/cm <sup>2</sup>	Mili watt sobre centímetro cuadrado
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Amonio

## | Glosario de abreviaturas

nm	Nanómetros
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NREL	Laboratorios Nacionales de Energía Renovable de EUA
OSC	Celdas orgánicas
Pb	Plomo
Pb <sup>2+</sup>	Ion plomo
PbBr <sub>2</sub>	Bromuro de plomo
PbCl <sub>2</sub>	Cloruro de plomo
PbI <sub>2</sub>	Yoduro de plomo
PCE (Por sus siglas en inglés)	Eficiencia de conversión de carga
PIB	Producto interno bruto
PICC	Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático
Pin (Por sus siglas en inglés)	Potencia de entrada
PL (Por sus siglas en inglés)	Fotoluminiscencia
PND	Plan de desarrollo nacional
PSC (Por sus siglas en inglés)	Celdas solares a base de perovskita
PVK	Perovskita
R	Reflectancia
Rb <sup>+</sup>	Rubidio
Rp	Resistencia en paralelo
rpm	Revoluciones por minuto
Rs	Resistencia en serie
s	Segundos
SEM (Por sus siglas en inglés)	Microscopio electrónico de barrido
Sn	Estaño
SPIRO	HTL compuesta por el polímero SPIRO-OMeTAD
T	Transmitancia/Temperatura
tBP	4-Terbutil-piridina
TCO	Óxido conductor transparente
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio
u.a.	Unidades arbitrarias
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta-visible
V	Volt
Voc (Por sus siglas en inglés)	Voltaje a circuito abierto
W/m <sup>2</sup>	Watt por metro cuadrado

## | Glosario de abreviaturas

$W/m^2$

$\alpha$

$\Delta\sigma$

$\theta$

$\lambda$

$\pi$

$\Omega$

Watt sobre metro cuadrado

Coefficiente de absorción

Conductividad eléctrica

Ángulo Theta

Lambda

Número Pi

Ohm

## *Glosario de conceptos*

---

**Aditivo** Sustancia que se agrega, en menor proporción, a otra para alterar o mejorar sus propiedades.

**Anti-disolvente** Es un disolvente de cristalización que es miscible con el disolvente de una disolución, en el que el soluto es menos soluble o insoluble.

**Disolvente** Es aquella sustancia, generalmente líquida, que es empleada para disolver un soluto.

**Soluto** En una disolución la sustancia disuelta se le conoce como soluto.

## *Lista de figuras*

<b>Fig. 1.</b> Gráfica de capacidad instalada de energías renovables por tipo de tecnología en México[37].	10
<b>Fig. 2.</b> Estructura típica de la perovskita $ABX_3$ [85].	25
<b>Fig. 3.</b> Gráfica de correlación de la estructura cristalina de la perovskita y el valor del factor de tolerancia ( $t$ ) [85].	26
<b>Fig. 4.</b> Esquema de las diferentes arquitecturas de PSC a) planar, b) mesoporosa y c) planar invertida. Los dispositivos son fabricados con un vidrio que posee una capa óxido conductora (TCO), una capa transportadora de electrones compacta (ETL-c) y mesoporosa (ETL-mp), una capa transportadora de huecos (HTL), la capa de perovskita híbrida (PVK) y el contacto metálico.....	28
<b>Fig. 5. a)</b> Espectros de fotoluminiscencia (PL) representativos de diversas perovskitas utilizadas en dispositivos fotovoltaicos que ejemplifican las modulaciones de su brecha de energía que se encuentra entre 1.15 y 3.06eV [56]. <b>b)</b> Brecha de energía de diversos materiales empleados en celdas solares a base de perovskita [63].	29
<b>Fig. 6.</b> Matriz de posibles combinaciones de iones para formar perovskitas de estructura $ABX_3$ , incluyendo: cesio ( $Cs^+$ ), hidroxilamonio $NH_3OH^+$ (HA), hidracinio $NH_2NH_3^+$ (DA), metilamonio $CH_3NH_3^+$ (MA), formamida $NH_3COH^+$ (FM), formamidinio $CH(NH_2)_2^+$ (FA), etilamonio $CH_3CH_2NH_3^+$ (EA), dimetilamina $NH_2(CH_3)_2^+$ (DEA) y guanidina amina $C(NH_2)_3^+$ (GA) para el sitio A; germanio (Ge), estaño (Sn) y plomo (Pb) para el sitio B; cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I) para el sitio X. Cada columna de la matriz corresponde a uno de los nueve compuestos con catión A fijo. Los cuadrados rojos y grises indican la combinación de iones de los sitios B y X más prometedora (selectivo) y menos (no selectivo) para preparar perovskitas $ABX_3$ para la aplicación de celdas solares, respectivamente. La selección tiene en cuenta: estabilidad, banda prohibida, masas efectivas de huecos y electrones ( $m_e^* m_h^*$ ), energía de enlace de excitones y tolerancia a defectos. Las combinaciones sin plomo están resaltadas en amarillo en la última fila [13].	30
<b>Fig. 7.</b> Diagrama del revestimiento por hoja [97].	32
<b>Fig. 8.</b> Esquema del depósito por recubrimiento por matriz ranurada [98].	33
<b>Fig. 9.</b> Esquema del depósito por recubrimiento por spray [100].	34
<b>Fig. 10.</b> Esquema del depósito por evaporación [14].	35
<b>Fig. 11.</b> Esquema de depósito por rotación por a) 1-paso y b) 2-pasos [96].	36
<b>Fig. 12.</b> Espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de <b>(a)</b> DMSO, $PbI_2$ -DMSO y MAI- $PbI_2$ -DMSO, y <b>(b)</b> Acercamiento para las vibraciones de S=O [107].	42
<b>Fig. 13.</b> Esquema del depósito del anti-disolvente por rotación.	44
<b>Fig. 14.</b> Curvas de cambio de energía libre en función del radio de partícula ( $r$ ) para nucleación homogénea: $\Delta G_B$ , $\Delta G_S$ , $\Delta G$ , $\Delta G^*$ y $r^*$ representan la energía libre de bulto, energía libre superficial, cambio de energía libre total, energía libre crítica para la nucleación y el radio crítico del núcleo respectivamente [5].	46
<b>Fig. 15.</b> Gráfica de LaMer, que representa el cambio en la concentración de una solución precursora de perovskita en función del tiempo a una tasa constante de evaporación del disolvente [110].	48
<b>Fig. 16.</b> Esquema del modelo de maduración de Ostwald [110].	49
<b>Fig. 17.</b> Idealización de una curva J-V para un dispositivo fotovoltaico [77].	57

## | Lista de figuras

<b>Fig. 18. a)</b> Arquitectura de las celdas fotovoltaicas a base de perovskita hibrida con el espesor de cada capa. <b>b)</b> Sustrato rígido con capa de óxido de estaño dopada con fluor (FTO). .....	62
<b>Fig. 19.</b> Esquema de secuencia de pasos para la formación de la película de perovskita sobre un sustrato rígido. ....	63
<b>Fig. 20.</b> Patrón de difracción de rayos-X de película de MAPbI <sub>3</sub> fabricada en atmósfera controlada(N <sub>2</sub> ). Imágenes insertadas de solución precursora y película formada de MAPbI <sub>3</sub> . .....	67
<b>Fig. 21. a)</b> Espectro de absorbancia y reflectancia difusa de una película de MAPbI <sub>3</sub> . <b>b)</b> Fotorrespuesta de una película de MAPbI <sub>3</sub> de 1V a 4V. <b>c)</b> Conductividad eléctrica de una película de MAPbI <sub>3</sub> a 4V. Gráfica insertada en la Fig.20a de la determinación de la brecha de energía óptica a partir de la función de Kubelka-Munk. ....	68
<b>Fig. 22. a)</b> Curva J-V y <b>b)</b> Estabilidad de PSC de MAPbI <sub>3</sub> fabricadas en atmósfera controlada (N <sub>2</sub> ) empleando como anti-disolvente clorobenceno (CB). Tabla insertada (Fig.2.3a) con el concentrado de los 18 dispositivos medidos, determinando el valor promedio con su desviación estándar y valor máximo entre paréntesis por parámetro eléctrico de los dispositivos fabricados.....	70
<b>Fig. 23. a)</b> Curva J-V medidas en dirección directa y reversa de las PSC fabricadas en atmósfera controlada (N <sub>2</sub> ) con CB como anti-disolvente. <b>b)</b> Concentrado de los parámetros eléctricos: promedio con desviación estándar y valor máximo obtenido entre paréntesis de 15 dispositivo evaluados. <b>c)</b> Histéresis calculada para cada una de las PSC. ....	71
<b>Fig. 24.</b> Espectro de eficiencia cuántica externa de PSC (MAPbI <sub>3</sub> ) fabricadas en atmósfera controlada (N <sub>2</sub> ) con CB como anti-disolvente. ....	72
<b>Fig. 25.</b> Concentrado de parámetros eléctricos de PSC (MAPbI <sub>3</sub> ) fabricadas en atmósfera controlada (N <sub>2</sub> ) con CB como anti-disolvente. ....	73
<b>Fig. 26.</b> Etapas de formación de las películas de MAPbI <sub>3</sub> con y sin anti-disolvente.....	74
<b>Fig. 27.</b> EDS y micrografía superficial por microscopio óptico de barrido de película de MAPbI <sub>3</sub> ....	75
<b>Fig. 28. a)</b> PVK con SPIRO, <b>b)</b> PSC con la máscara para la evaporación de oro, <b>c)</b> vista frontal de la PSC con oro y <b>d)</b> vista trasera de la PSC con oro.....	75
<b>Fig. 29.</b> Curva J-V de PSC (MAPbI <sub>3</sub> ) fabricadas en atmósfera controlada (N <sub>2</sub> ) con CB como anti-disolvente. ....	76
<b>Fig. 30</b> PSC (MAPbI <sub>3</sub> ) fabricadas en atmósfera controlada (N <sub>2</sub> ) con acetato de etilo (AE) como anti-disolvente. ....	77
<b>Fig. 31.</b> Curva J-V de PSC (MAPbI <sub>3</sub> ) fabricadas en atmósfera controlada (N <sub>2</sub> ) con AE como anti-disolvente después de aplicar mejoras del proceso de fabricación. ....	78
<b>Fig. 32.</b> Campana de trabajo con el arreglo de equipos para el depósito de la perovskita CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> bajo condiciones ambientales (HR≥48%). ....	79
<b>Fig. 33.</b> Curva J-V de PSC (MAPbI <sub>3</sub> ) fabricadas en condiciones ambientales (HR=47%, T=24.5°C) con AE como anti-disolvente. ....	80
<b>Fig. 34.</b> Curva J-V de PSC (MAPbI <sub>3</sub> ) fabricadas en condiciones ambientales (HR=45%, T=25°C) con AE como anti-disolvente. ....	81
<b>Fig. 35. a)</b> Imagen de películas de PVK (MAPbI <sub>3</sub> ) con 0, 34, 68 y 102µmol de tBP en el anti-disolvente acetato de etilo (AE). <b>b)</b> Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de la perovskita híbrida (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) con 0, 8, 17 y 25 µmol de tBP como aditivo en el anti-disolvente. D es el valor del tamaño de grano calculado de acuerdo con el plano cristalino (110). <b>c)</b> Gráfica de Tauc y espectros de fotoluminiscencia (PL) (insertada) de películas CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> con 0, 8, 17 y 25 µmol de tBP como aditivo en el anti-disolvente acetato de etilo (AE). ....	83

## | Lista de figuras

<b>Fig. 36.</b> Curvas J-V de dispositivos basados en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricados con 34 y 68 $\mu\text{mol}$ de tBP en AE como anti-disolvente. ....	83
<b>Fig. 37.</b> Caracterización por UV-Vis de películas de perovskita elaboradas con 0, 8, 17 y 25 $\mu\text{mol}$ de tBP en el anti-disolvente. ....	85
<b>Fig. 38. a)</b> Vista superior de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de películas delgadas de perovskita con 0 $\mu\text{mol}$ , 8 $\mu\text{mol}$ , 17 $\mu\text{mol}$ y 25 $\mu\text{mol}$ de tBP en el AE. <b>b)</b> Histogramas de tamaño de grano de las imágenes de la figura 3.5a. ....	86
<b>Fig. 39.</b> Espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) de las películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sin anti-disolvente y con 0, 8, 17 y 25 $\mu\text{mol}$ de tBP en AE, <b>a)</b> antes y <b>b)</b> después del tratamiento térmico a 100 °C por 2 minutos. ....	87
<b>Fig. 40.</b> Ángulo de contacto de una gota de agua destilada sobre las películas de perovskita con 0, 8, 17 y 25 $\mu\text{mol}$ de tBP en AE. ....	89
<b>Fig. 41. a)</b> Curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V) y <b>b)</b> espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares basadas en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricadas con 0, 8, 17 y 25 $\mu\text{mol}$ de tBP en AE como anti-disolvente. Recuadro de la Figura 42 (a): humedad relativa (HR) y temperatura ambiente registradas durante la preparación de las películas delgadas de perovskita. ....	90
<b>Fig. 42. a)</b> Resistencia en serie (resistencia $I_{sc}$ ) y <b>b)</b> Resistencia en paralelo (resistencia $V_{oc}$ ) de las celdas solares con 0, 8, 17 y 25 $\mu\text{mol}$ de tBP en el AE como anti-disolvente. ....	91
<b>Fig. 43 a)</b> Curvas J-V y <b>b)</b> EQE de las celdas de perovskita fabricadas con la relación molar 1:1:1 de MAI:PbI <sub>2</sub> :DMSO y con un exceso de 10% de MAI en la solución precursora de perovskita. ....	92
<b>Fig. 44.</b> Curvas J-V de las celdas solares de perovskita con anti-disolvente a) AE y b) AE+tBP 8 $\mu\text{mol}$ bajo escaneos de voltaje directo e inverso. ....	93
<b>Fig. 45.</b> Distribución de la cantidad (frecuencia) de celdas solares de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricadas bajo condiciones ambientales de HR 35-65% y temperatura ambiente 23-27 °C con 0 y 8 $\mu\text{mol}$ de tBP en el anti-disolvente AE. Este estudio incluyó el análisis de más de 80 muestras de celdas solares de perovskita sin el aditivo tBP (0 tBP) y más de 100 celdas con tBP (8 $\mu\text{mol}$ ) en el anti-disolvente AE. ....	94
<b>Fig. 46.</b> Parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo de almacenamiento de las celdas solares basadas en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con 0 $\mu\text{mol}$ y 8 $\mu\text{mol}$ de tBP en el anti-disolvente AE. Las celdas preparadas se almacenaron en la oscuridad en condiciones ambientales de humedad relativa (HR) 35-65% y a temperatura ambiente 23-27 °C. Los valores normalizados fueron promedios sobre 3 muestras de celdas. ....	95
<b>Fig. 47.</b> Parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo las celdas solares basadas en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con 0, 17 y 25 $\mu\text{mol}$ de tBP en AE como anti-disolvente bajo almacenamiento. Los dispositivos se almacenaron en oscuridad en condiciones ambientales de humedad relativa (HR) 35-65% y a temperatura ambiente 23-27°C. Los valores normalizados fueron promedios sobre 3 muestras de celdas. ....	95
<b>Fig. 48.</b> Eficiencias de las celdas solares de perovskita, preparadas mediante el proceso de 1-paso con AE como anti-disolvente y tBP como aditivo de AE, en función de la humedad relativa y la temperatura ambiente. ....	96
<b>Fig. 49. a)</b> Parámetros eléctricos y <b>b)</b> Curva J-V de PSC ( $\text{MAPbI}_3$ ) fabricadas en condiciones ambientales (HR=54%, T=30°C) en arquitectura planar y mesoporosa. ....	97
<b>Fig. 50 a)</b> Imagen de una celda solar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vista desde el contacto metálico con un área activa de 0.5 cm <sup>2</sup> y <b>b)</b> Curva J-V de la celda solar basada en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ de 0.5 cm <sup>2</sup> (izquierda)	

## | Lista de figuras

fabricada en condiciones de aire de $\approx 25^{\circ}\text{C}$ y $\text{HR}\approx 60\%$ con $\text{AE}+8\mu\text{mol}$ de tBP como anti-disolvente. ....	98
<b>Fig. 51. a)</b> Estructura molecular del colorante de betaína N-fenolato de piridinio [153]. <b>b)</b> Medición de la absorbancia UV-Vis de diferentes disolventes mezclados con la betaína N-fenolato de piridinio. <b>c)</b> Fotografía de diferentes disolventes mezclados con la betaína N-fenolato de piridinio. <b>d)</b> Gráfica comparativa del punto de ebullición contra el índice de polaridad de Reichard's de una serie de disolventes comunes. ....	102
<b>Fig. 52.</b> Concentrado de los parámetros eléctricos de las PSC fabricadas con diferentes anti-disolvente. Los dispositivos fabricados con IPA e IPA con MAX (X=I, Br o Cl) son las gráficas de caja con una estrella como símbolo, y su etiqueta comienza con la palabra IPA. Los dispositivos fabricados con IPA+tBP e IPA+tBP con MAX (X=I, Br o Cl) son las gráficas de caja con un círculo como símbolo, y su etiqueta comienza con la palabra I/t. ....	104
<b>Fig. 53. a)</b> DRX de películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricadas con IPA, IPA+tBP+MAI (I/t/MAI), IPA+tBP+MABr (I/t/MABr) e IPA+tBP+MACl (I/t/MACl) como anti-disolvente. <b>b)</b> Micrografías superficiales SEM con un aumento a 40k de películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricadas con I/t/MAI, I/t/MABr e I/t/MACl como anti-disolvente. ....	105
<b>Fig. 54.</b> EQE de las PSC fabricadas con IPA, IPA+tBP+MAI (I/t/MAI), IPA+tBP+MABr (I/t/MABr) e IPA+tBP+MACl (I/t/MACl) como anti-disolvente. ....	106
<b>Fig. 55. a)</b> Parámetros eléctricos y <b>b)</b> curvas J-V de las PSC con IPA+tBP+FAI (I/t/FAI), IPA+tBP+FABr (I/t/FABr) y IPA+tBP+FACl (I/t/FACl) como anti-disolvente tratadas térmicamente a $100^{\circ}\text{C}$ por 2min. ....	107
<b>Fig. 56. a)</b> Patrones de DRX, <b>b)</b> espectros de absorción y <b>c)</b> micrografías SEM superficiales a 40k de aumento de películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con I/t/FAI, I/t/FABr e I/t/FACl como anti-disolvente, tratadas térmicamente a $100^{\circ}\text{C}$ por 2min. ....	108
<b>Fig. 57. a)</b> Patrones de DRX y <b>b)</b> Concentrado de parámetros eléctricos de PSC fabricadas en condiciones ambientales con IPA+tBP+FAI (I/t/FAI), IPA+tBP+FABr (I/t/FABr) y IPA+tBP+FACl (I/t/FACl) como anti-disolvente, tratadas térmicamente a $140^{\circ}\text{C}$ por 2min. ....	110
<b>Fig. 58. a)</b> Patrones de DRX, <b>b)</b> micrografías superficial SEM a 40k de aumentos y <b>c)</b> espectros de absorbancia UV-Vis de películas delgadas de $\text{MAPbI}_3$ fabricadas en condiciones ambientales con IPA+tBP+FABr como anti-disolvente en concentraciones de 3, 4, 5, 6 y 7mg/mL (tratamiento térmico a $100^{\circ}\text{C}$ por 2min). ....	111
<b>Fig. 59. a)</b> Parámetros eléctricos y <b>b)</b> curvas J-V de de películas delgadas de $\text{MAPbI}_3$ fabricadas en condiciones ambientales con IPA+tBP+FABr como anti-disolvente en concentraciones de 3, 4, 5, 6 y 7mg/mL (tratamiento térmico a $100^{\circ}\text{C}$ por 2min). ....	112
<b>Fig. 60.</b> Gráfica de doble eje con las eficiencias cuánticas externas (EQE) de PSCs fabricadas en condiciones ambientales con IPA+tBP+FABr como anti-disolvente en concentraciones de 3, 4, 5 y 6mg/mL (tratamiento térmico a $100^{\circ}\text{C}$ por 2min); y curva de absorbancia UV-Vis de película de yoduro de plomo $\text{PbI}_2$ . ....	113
<b>Fig. 61. a)</b> Patrones DRX, <b>b)</b> absorbancia UV-Vis y <b>c)</b> micrografías SEM superficiales a 40k de aumento de películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricadas en condiciones ambientales con IPA+tBP+FACl como anti-disolvente en concentraciones de 1, 2, 4 y 6mg/mL. ....	114
<b>Fig. 62. a)</b> Parámetros eléctricos y <b>b)</b> Curvas J-V de PSC fabricadas en condiciones ambientales ( $\text{HR}>60\%$ , $\text{T}>25^{\circ}\text{C}$ ) con IPA+tBP+FACl como anti-disolvente en concentraciones de 4 y 6mg/mL. ....	115

| **Lista de figuras**

**Fig. 63.** Eficiencia cuántica externa (EQE) de PSC fabricadas con 2 y 4mg/mL de FACl en IPA+tBP como anti-disolvente. .... 116

## *Lista de tablas*

---

---

<b>Tabla 1.</b> Asignaciones de bandas infrarrojas de películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricadas con AE y la mezcla de AE con tBP como anti-disolvente. ....	88
<b>Tabla 2.</b> Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares basadas en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con 0, 8, 17 y 25 $\mu\text{mol}$ de tBP en el AE anti-disolvente, preparado a $\approx 25^\circ\text{C}$ y $\text{HR} \approx 60\%$ . Valores máximos entre paréntesis. Datos de derivación sobre 15 muestras de celdas. ....	90
<b>Tabla 3.</b> Comparación de los parámetros eléctricos, obtenidos en dos simuladores solares diferentes, de las celdas solares basadas en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (AE+tBP 0, 8, 17 $25\mu\text{mol}$ ) almacenadas en condiciones de humedad y temperatura ambiente en obscuridad durante 6 meses después de su fabricación. ....	91

## *Capítulo 1. Introducción*

---

---

*“El descuido de la tierra es el producto de un afán desmedido por la utilidad y la satisfacción de la codicia, llevando a la gente a un estilo de vida basado en el consumo, lo que amenaza seriamente el medio ambiente global. Nos encontramos en un momento histórico que requieren cambios drásticos en nuestra manera de pensar”.*

*Masaru Emoto[1]*

La energía solar fotovoltaica es de las fuentes de energía renovables que más ha avanzado en la reducción de costos y potencial de generación. Dentro de la energía solar fotovoltaica, las celdas a base de perovskita híbrida han presentado un gran interés por su alto rendimiento fotovoltaico debido a su característica de absorción en el espectro visible, un adecuado transporte de carga junto con longitudes de difusión largas, la modulación de su brecha de energía, entre otras. [2]. Esto le ha permitido en un periodo de tiempo relativamente corto alcanzar eficiencias de conversión de carga (PCE) de 3.5% en el año 2012, hasta el actual PCE de 25.7% en celdas de área pequeña [3], muy cercano a su teórico esperado ( $\approx 31\%$ ).

Dentro de las perovskita híbrida más reportadas por sus excelentes propiedades fotovoltaicas es el yoduro de plomo metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , o  $\text{MAPbI}_3$ )[4]. Sin embargo,  $\text{MAPbI}_3$  tiene tres debilidades principales: una relativamente baja eficiencia de conversión de carga 16%, la toxicidad por el elemento plomo, y la inestabilidad en presencia de humedad y radiación ultravioleta [5]. Por ello, varios trabajos se han enfocado en la modificación química de  $\text{MAPbI}_3$  para reducir su toxicidad, mejorar su desempeño eléctrico y la estabilidad química mediante la sustitución del catión monovalente ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  o  $\text{MA}^+$ ), el anión yoduro ( $\text{I}^-$ ), o el catión plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) [6–10].

Estas sustituciones no sólo afectan en la estabilidad y toxicidad, sino también la brecha de energía del compuesto original, generando nuevos compuestos de perovskitas. Hasta el momento, la contraparte del  $\text{MA}^+$  más estudiada es el formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$  o  $\text{FA}^+$ ), que tiene un radio iónico un poco más grande que el de  $\text{MA}^+$ . La perovskita  $\text{FAPbI}_3$

## | Capítulo 1

presenta una estabilidad térmica superior que  $\text{MAPbI}_3$ , por lo que no hay transición de fase a  $57^\circ\text{C}$ . El mecanismo de estabilización se puede atribuir al aumento del número de enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno de los cationes de amonio y los iones yoduro en la red inorgánica. A pesar de que el compuesto  $\text{FAPbI}_3$  tiene una menor brecha de energía de  $1.48\text{eV}$ , contra  $1.55\text{eV}$  de  $\text{MAPbI}_3$ , las celdas formadas con  $\text{FAPbI}_3$  no ofrecen una mejor eficiencia de conversión de carga (PCE). También se puede sustituir el  $\text{MA}^+$  por el cesio ( $\text{Cs}^+$ ), cuyo radio iónico es más pequeño que el de  $\text{MA}^+$  [7]. De la misma manera, la PCE de las celdas con el compuesto  $\text{CsPbI}_3$  es menor que la del compuesto  $\text{MAPbI}_3$ .

Por otro lado, los tres haluros de plomo metilamonio más conocidos son  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$ , y  $\text{MAPbCl}_3$ , con brecha de energía de  $1.55$ ,  $2.3$  y  $3.11\text{eV}$  respectivamente. Aunque el primero cristaliza en el grupo espacio tetragonal, los radios iónicos más pequeños de  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ ,  $1.96$  and  $1.81\text{Å}$  respectivamente (comparando con  $2.2\text{Å}$  para  $\Gamma$ ), inducen a la formación de una estructura cúbica de perovskita a temperatura ambiente. Este incremento de simetría es teóricamente predecible para tener el potencial de mejorar las propiedades fotovoltaicas por las mejores propiedades eléctricas y ópticas. Sin embargo, en la práctica las mayores brechas de energía de los cloruros y bromuros de plomo metilamonio los hacen menos eficientes como absorbedores de la luz en comparación con el  $\text{MAPbI}_3$ .

Dentro de las sustituciones, la del catión metálico es la más difícil en cuanto a estabilidad y eficiencia en las celdas. Se han reportado celdas de perovskita sin plomo a base de  $\text{MASnI}_3$  con eficiencias entre  $5$  y  $6\%$ . Sin embargo, el  $\text{Sn}^{2+}$  es susceptible a la oxidación y se convierte rápidamente en  $\text{Sn}^{4+}$  en presencia de aire, haciendo que el  $\text{MASnI}_3$  sea más inestable que  $\text{MAPbI}_3$  [11]. Por otro lado,  $\text{CsSnI}_3$  es una perovskita totalmente inorgánica con características de un semiconductor tipo p, con una brecha de energía de  $1.3\text{eV}$ , que al igual que  $\text{MASnI}_3$ , el  $\text{CsSnI}_3$  es altamente inestable en condiciones ambientales.

Además de considerar los elementos y compuestos para el desempeño de las perovskitas en celdas solares, la metodología de fabricación de las películas es una variable de notable importancia considerando el hecho de que esta capa es responsable de la absorción y fotogeneración de cargas libres, por ello es vital conseguir una película uniforme con la red cristalina homogéneamente orientada, que alcance un gran potencial óptico y eléctrico [12].

## | Capítulo 1

Dentro de los métodos de fabricación estudiados se encuentra: baño químico, dip-coating, doctor blade, spray-coating, roll to roll y spin-coating[13]; para todos estos métodos las dos formas de depósito de la película de perovskita más reportadas son por 1-paso y por 2-pasos.

El depósito por 1-paso consiste en mezclar todos los elementos de la perovskita que se esté sintetizando en una misma solución para posteriormente depositarla en conjunto, seguida de un tratamiento térmico que permite compactar y terminar de formar la estructura cristalina. El problema del depósito por 1-paso es la baja uniformidad que presentan las películas depositadas, en atención a este problema ha surgido uno de los avances más importantes que es la ingeniería de disolventes aplicado como anti-disolvente [14]; que en esencia consiste en el depósito de un disolvente a la película de perovskita aún en formación, que extrae el disolvente primario de la solución precursora de una forma más acelerada. El anti-disolvente permite la formación de una película de perovskita con un arreglo cristalino compacto (sin huecos) y homogéneo a lo largo de toda la superficie. Estas películas aplicadas en dispositivos fotovoltaicos han reportado una PCE superior al 16.2% [14–16].

De los inconvenientes de esta metodología es el volumen de anti-disolvente requerido, que puede llegar a representar hasta el 90% del total de disolventes en el proceso. Como alternativa al anti-disolvente se emplea la metodología de depósito secuencial en 2-pasos para la fabricación de películas de perovskita de alta calidad[12]. Sin embargo, esta metodología incrementa los costos y tiempos de fabricación de los dispositivos. Por lo que la ingeniería de disolvente es el método más efectivo para controlar la morfología de las películas al reducir rápidamente la solubilidad de los materiales de la perovskita en los disolvente en el que son mezclados, promoviendo la rápida nucleación y el crecimiento de los cristales[2,13], conduciendo a la formación de una película de perovskita sin huecos y homogénea con grandes propiedades eléctricas [17,18].

El clorobenceno (CB) [19] es uno de los anti-disolventes más reportados para la fabricación de PSC [17]. Pese al éxito obtenido con el CB, es uno de los reactivos más importantes a sustituir en el proceso de fabricación de PSC debido a los volúmenes en que se emplea y su nivel de toxicidad. En alternativa a esta problemática se han explorado diversas opciones para su sustitución; entre ellas los disolventes tipo acetato [18] más específico el acetato de

## | Capítulo 1

etilo (AE) [20]. Tongle Bu *et al.* demuestran que es posible utilizar al AE como anti-disolvente para la formación de películas de perovskita, mismo que presentó una tasa de transporte de carga más rápida y un nivel de defectos más bajo en comparación con las muestras procesadas con CB, mejorando adicionalmente el contacto entre capas permitiéndole incrementar los parámetros eléctricos en los dispositivos[20]. Esto último es de gran importancia, ya que como los defectos antiestructurales que son perjudiciales dentro del arreglo cristalino de la película de perovskita son difíciles de formar debido a los altos niveles de energía de formación, se debe prestar mayor atención a la generación de defectos de interfaciales y la pasivación, que rigen el alto rendimiento de las celdas solares a base de perovskita híbrida[20].

De manera adicional el AE como anti-disolvente permite la absorción de la humedad circundante de la película de PVK, protegiendo así las fases intermedias que son altamente sensibles al agua durante la formación de la película[18]; abriendo con ello la posibilidad de prescindir de equipos para la regulación de la atmósfera durante la fabricación. Diversos investigaciones respaldan al AE como sustituto del CB en su función de anti-disolvente para producir películas de perovskita [20] [18], sin embargo, quedan poco claras las condiciones de la atmósfera bajo las cuales se hicieron los dispositivos, ni la estabilidad de las celdas después de su almacenamiento en condiciones ambientales. Por otro lado, se ha reportado que la adición de aditivos al anti-disolvente podría mejorar la estabilidad del compuesto de perovskita bajo condiciones ambientales. En 2018, Ya-Han Wu *et al.* demuestran que al agregar 4-Tert-Butilpiridina (tBP) en el anti-disolvente CB, posibilita alcanzar PSC de 17.41% de eficiencia de conversión de carga, estables durante 30 días [21]. Los granos de perovskita ( $\text{MAPbI}_3$ ) preparados bajo tales condiciones no sólo tienen un tamaño más homogéneo, formando una película compacta y delgada, sino que también muestran características superficiales hidrofóbicas y la extracción favorecida de huecos [22]. De igual forma se percibe un incremento de los parámetros eléctricos de las celdas, debido al incremento de vida útil de los portadores de carga y la pasivación de estados trampa en compuestos de perovskita fabricados bajo condiciones controladas [21–23].

## | Capítulo 1

La estabilidad del compuesto de perovskita en condiciones ambientales puede ser alcanzada a partir de una buena combinación entre el anti-disolvente y el aditivo. En 2020 Wenzhan Xu *et al.*, proponen a la mezcla de etanol con bromuro de metilamonio (MABr) como anti-disolvente para la pasivación de defectos en la perovskita, logrando incrementar la PCE de los dispositivos y su vida útil [19]. Una de las grandes aportaciones de esta innovación es la implementación de un anti-disolvente base con un índice de polaridad por encima de 4.5 que se considera el límite máximo funcional[20], invitando a reflexionar si la incorporación del MABr al etanol permite formar una solución con un índice de polaridad más adecuada para la fabricación de una película de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  con menos defectos. Esto ampliaría la variedad de disolventes que podrán utilizarse en el proceso de fabricación, incluyendo opciones de menor costo y con una mayor miscibilidad en agua, a través de la mezcla de estos con una sal haloidea.

EL Alcohol Isopropílico o Isopropanol (IPA) ha probado ser valioso en la metodología de depósito de 1-paso, presentado avances importantes como aditivo de la solución precursora de  $\text{MAPbI}_3$  con la que se consigue fabricar celdas a partir de un método de depósito a gran escala, alcanzando eficiencias de hasta 11.12% en una humedad ambiental del 50% [24]. De igual forma se ha logrado mejorar la morfología, pasivación de superficie, propiedades eléctricas, reproducibilidad y estabilidad en PSC planares de  $\text{MAPbI}_3$  por spin-coating, a partir de la mezcla de anti-disolvente de AE con el aditivo IPA, logrando un máximo de eficiencia de 18.98% [25]. Inclusive ha sido empleado como anti-disolvente base con el que se logran formar PSC de múltiples sustituciones  $(\text{Cs}_5(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$  de 18.90% de eficiencia, que a pesar de mostrar una mayor histéresis que su contra parte fabricada con clorobenceno (CB), logran una reducción en la acumulación y mejora de transporte de carga en las interfaces, con un incremento del Voc; producto de la formación en exceso de potencial electrostático por utilizarse el isopropanol [26].

A pesar de la capacidad probada del IPA para remover los disolventes precursores y de formar dispositivos eficientes, no preserva de manera idónea la composición de la perovskita [27], debido a su índice de polaridad tan alto, las películas formadas con este anti-disolvente como base presentan un residual de  $\text{PbI}_2$  [27], sugiriendo que el IPA actúa

## | Capítulo 1

como un disolvente de la parte orgánica y un anti-disolvente de la parte inorgánica en la perovskita.

Por lo que, las estrategias que posibilitan la fabricación de estos dispositivos en condiciones menos robustas, menos dañinas para la salud y que permitan minimizar o eliminar los efectos negativos en las interfaces que se han vuelto un punto angular para la mejora de las propiedades eléctricas en PSC[28]. Con base en esto este trabajo plantea dos proyectos de estudio, partiendo de la siguiente hipótesis:

### **Hipótesis.**

La mezcla de anti-disolvente de acetato de etilo con 4-Tertbutil-Piridina y de alcohol isopropílico con una sal haloidea (MAX o FAX, X=I, Br o Cl) permitirán la fabricación de dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita híbrida ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  o  $\text{MAPbI}_3$ ) por spin-coating empleando el método de depósito por 1-paso en condiciones de humedad y temperatura ambiente, mejorando las propiedades eléctricas y reduciendo la tasa de deterioro en los dispositivos.

### **Objetivos generales.**

Sintetizar películas de perovskita  $\text{MAPbI}_3$  por spin-coating con el método de 1-paso bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente, utilizando mezclas anti-disolventes de mayor índice de polaridad y miscibilidad en agua, con aditivos o sales haloideas.

### **Objetivos particulares.**

- Síntesis y caracterización de películas delgadas de perovskita híbrida compuesta por  $\text{MAPbI}_3$  por el método por 1-paso en cámara de guantes a partir del anti-disolvente clorobenceno.

## | Capítulo 1

- El planteamiento de una metodología de trabajo para la fabricación de celdas a base de perovskita híbrida compuesta por  $\text{MAPbI}_3$ , por el método por 1-paso en cámara de guantes a partir del anti-disolvente clorobenceno.
- Fabricación de dispositivos fotovoltaicos de  $\text{MAPbI}_3$  a partir del anti-disolvente AE en cámara de guantes.
- Fabricación de dispositivos fotovoltaicos de  $\text{MAPbI}_3$  a partir del anti-disolvente AE bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente ambientales.
- Síntesis y caracterización de películas delgadas de perovskita híbrida compuesta por  $\text{MAPbI}_3$ , a partir de la mezcla de anti-disolvente AE con tBP bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente ambientales.
- Fabricación de dispositivos fotovoltaicos de  $\text{MAPbI}_3$  a partir de la mezcla de anti-disolvente AE con tBP bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente ambientales.
- Determinar la concentración óptima de tBP como aditivo del anti-disolvente AE para la fabricación de PSC.
- Caracterizar óptica y eléctricamente las PSC fabricadas por 1-paso a partir del anti-disolvente AE con tBP.
- Valorar la estabilidad de las PSC's fabricadas con la combinación de AE con tBP.
- Síntesis y caracterización de películas delgadas de perovskita híbrida compuesta por  $\text{MAPbI}_3$ , a partir de la mezcla de anti-disolvente IPA con MAX o FAX (X=I,Br o Cl) bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente ambientales.
- Fabricación de dispositivos fotovoltaicos de  $\text{MAPbI}_3$  a partir de la mezcla de anti-disolvente IPA con MAX o FAX bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente ambientales.
- Determinar la concentración óptima de MAX o FAX en el anti-disolvente IPA para la fabricación de PSC.
- Caracterizar óptica y eléctricamente las PSC fabricadas por 1-paso a partir del anti-disolvente IPA con MAX o FAX.
- Evaluación de resultados.

## *Capítulo 2. Antecedentes*

---

### **Cambio climático**

A mediados del siglo XX se demuestra la capacidad de los gases de efecto invernadero (GEI) como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), metano (CH<sub>4</sub>) y ozono (O<sub>3</sub>) para atrapar el calor, afectando la capacidad de transferencia de energía [29], mismos que pueden inducir a variaciones del clima del planeta conforme su concentración crece en la atmósfera. Diversas evidencias revelan que el incremento de la temperatura actual está ocurriendo 10 veces más rápido que en la edad de hielo, producto de un aumento 250 veces más rápido del CO<sub>2</sub> en consecuencia de la actividad humana[29].

El Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (PICC) ha reportado que desde finales del siglo XIX se ha registrado un incremento de la temperatura del planeta [30], advirtiendo que este induce a un cambio climático global [30]. El panel de expertos estima que la temperatura mundial no debe rebasar los 1.6°C, para el 2100 (1.1°C actual) o el 8% de la tierra destinada a cultivo perderá su capacidad climática de producción[31]. En un momento en el que se calcula la población mundial rebasará los 9,000 millones, poniendo en una situación de hambre a 183 millones de personas[30]. De igual forma preocupa el aumento del 30% de la acidez de las aguas superficiales en los océanos por efecto de las emisiones antropogénicas, equivalentes al 30% de las emisiones que representan 10,800 millones de toneladas métricas al año de CO<sub>2</sub>[29].

México con sus más de 128 millones de habitantes es sumamente vulnerable a los efectos del cambio climático[32]. El Instituto Nacional de Cambio Climático (INECC), calcula que en el país el 20% de los municipios presentan un nivel muy alto o alto de vulnerabilidad ante el cambio climático[32]. De acuerdo con el Banco Mundial y la Organización para la Cooperación y el Desarrollo económico, estiman que el 68% de la población y el 71% del PIB de México están expuestos a los efectos negativos del cambio climático producto del aumento de la temperatura por la acumulación de GEI en la atmósfera[33].

De los GEI que se produce con mayor abundancia en México se encuentran: el CO<sub>2</sub> con 72% de las emisiones, seguido del metano con 19%; del total de estas emisiones 70.41% provienen de la quema de combustibles fósiles para la generación de energía[32].

## | Capítulo 2

Actualmente en el país la temperatura promedio aumento en 0.85°C, las precipitaciones pluviales se han reducido al sureste del país desde hace 50 años, así como el aumento del registro de huracanes, sequías, deslaves, temperaturas extremas y lluvias torrenciales, inundaciones e incendios[32].

### **Energías renovables.**

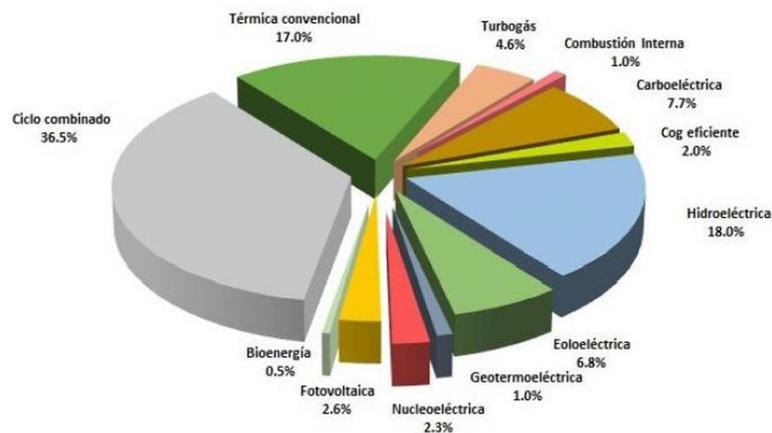
El Plan Nacional de Desarrollo 2019-2024 (PND) busca valerse de tecnologías limpias que impulsen los esquemas innovadores de producción y consumo, favoreciendo los sistemas que prevén el deterioro ambiental, así como la reducción de emisiones de gases y de compuestos de efecto invernadero en sectores estratégicos[32]. La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de México tiene como sus dos principales objetivos la disminución de la vulnerabilidad ante el cambio climático y la reducción de las emisiones GEI[34]. En el marco de la Conferencia de las Partes de las Naciones Unidas sobre el cambio climático México se comprometió de manera no condicionada a alcanzar una reducción del 22% de sus emisiones de GEI y del 51% de carbono negro para el año 2030[34]. Con una población mundial en continuo crecimiento se espera que las temperaturas globales sigan en incremento durante los próximos años. En atención a ello los principales compromisos en sustentabilidad en México y en el mundo incluyen para mitigar el cambio climático dos estrategias clave:

- Aumentar la eficiencia energética.
- Aumentar el uso de energías renovables.

Atenuar los daños por efecto del cambio climático recae principalmente en la forma en que hoy día se produce y consume la energía[35]. Diferentes expertos coinciden que, la permanencia de los seres humanos y toda la biodiversidad del planeta dependen de un

## | Capítulo 2

modelo asequible de fuentes de energías renovables[35]. Con una población cada vez más demandante del recurso energético, subsistiendo en un modelo con una alta desigualdad energética entre los habitantes; la transición energética del mundo debe ser una matriz que le permita a las casi 1,000 millones de personas en el mundo tener acceso a la electricidad[36], así como ser un motor de desarrollo para cada nación para alcanzar la soberanía energética bajo un consumo responsable a partir de una mezcla de fuentes de energía sustentable. La capacidad instalada actual de México está compuesta en su mayoría por fuentes de energía fósil (*Fig. 1*), cerca del 30% de la generación total del país ya la integran sistemas de energía renovables.



**Fig. 1.** Gráfica de capacidad instalada de energías renovables por tipo de tecnología en México[37].

Las fuentes de energía sustentable derivan de recursos que les permite mantener operaciones presentes sin comprometer las necesidades de generaciones futuras. La matriz energética de una nación debe estar conformada por el conjunto de recursos energéticos disponibles en un territorio. La variedad de estos recursos energéticos sustentables puede

## | Capítulo 2

contemplar a la energía: eólica, mareomotriz, hidráulica, geotérmica, biomasa, nuclear, producción de hidrógeno y la solar.

### Eólica

Una de las principales causas del movimiento de las masas de aire (viento) es el calentamiento desigual de la superficie de la tierra por efecto de la radiación solar[38]. El aprovechamiento de la fuerza del viento (energía cinética) para producir un movimiento mecánico (energía mecánica) para la generación de electricidad es la energía eólica [38]. Este aprovechamiento del viento principalmente se hace a través de los aerogeneradores, que pueden ser instalados tanto en suelo firme como en el suelo marino.

En la actualidad, la energía eólica es una de las fuentes de energía renovables con un mayor crecimiento tecnológico en estos últimos años[38]. A pesar de que, el viento es un recurso energético que la naturaleza nos ofrece de forma gratuita, este depende de muchos factores y lo vuelve altamente variable[38]. México posee un recurso eólico estimado en más de 40,000MW, actualmente 31 parques en operación aprovechan este potencial que en conjunto aportan 1,348MW a la red eléctrica del país, abasteciendo a más de 400,000 hogares[39].

### Mareomotriz

Existe una enorme capacidad energética de mares y océanos para generación de energía eléctrica, de acuerdo con su potencial de aprovechamiento energético existen varias tecnologías disponibles[40], entre las que destacan:

- Energía de las corrientes. Se aprovecha la energía cinética de las corrientes marinas a través de estructuras submarinas semejantes a los aerogeneradores[40].
- Energía mareotérmica. Aprovecha el flujo que agua que se genera por la variación entre la temperatura superficial y la temperatura de aguas profundas para la generación de energía eléctrica, condicionado a un gradiente térmico mínimo 20 °C para su funcionamiento[40].
- Energía undimotriz o energía olamotriz. Aprovecha la fuerza del oleaje[40].

## | Capítulo 2

- Energía azul o potencia osmótica. Es la energía eléctrica producida mediante ósmosis, es decir, por la diferencia de concentraciones de sal entre el agua de mar y agua de ríos que genera una diferencia de presión[40].
- Energía mareomotriz, que aprovecha el ascenso y descenso del agua del mar producidos por las fuerzas gravitatorias del sol y la luna[40].

Esta última, requiere de la construcción de barreras con turbinas semejantes a las presas para el almacenamiento del agua, cuyo movimiento produce la electricidad. Pese a los beneficios económicos, industriales y comerciales comprobados de esta energía, el conocimiento de estos sistemas es limitado, particularmente en los beneficios ambientales y su potencial energético[40]. Aunado a ello, la inversión inicial y la dependencia tecnológica condicionan su aplicación en países en desarrollo[40].

En México aún está pendiente determinar el potencial energético marino total[41]. Respecto a la capacidad de las mareas para la generación de electricidad, el proyecto Impulsa IV desarrollado por la UNAM, ha determinado que en la parte alta del Golfo de California se podrían generar alrededor de 8.4 GWh/año[41].

### **Hidráulica**

La energía hidráulica aprovecha la energía potencial convertida en energía cinética adquirida por una masa de agua en movimiento a partir de turbinas y generadores para la generación de electricidad. En la historia de la humanidad, una de las primeras energías en ser utilizadas para producir movimiento es la hidráulica[42]. Desde 1880 con la primer central hidroeléctrica construida en Gran Bretaña, y hasta la fecha, la hidráulica ha sido una de las fuentes de energía más importantes gracias a su capacidad de generación de energía eléctrica de forma regulada, lo que permite ser empleada en espacios de tiempo estratégicos (consumo eléctrico en horas pico)[42]. Esta fuente de energía es limpia ya que no genera sustancias contaminantes, sin embargo, tienen un impacto ambiental significativo debido a la grandes superficies territoriales que deben ser inundadas para su operación, la alteración de ecosistemas fluviales río abajo y que en temporadas de sequía extrema pueden reducir su

## | Capítulo 2

capacidad de producción eléctrica drásticamente, junto con los altos costos de construcción de la central y los costos secundarios de la inundación de terreno fértil y habitado[42].

En México las centrales hidroeléctricas producen más de 14% de total de energía eléctrica producida en el país que representa más de 36,000GWh al año, siendo la energía renovable con mayor aportación a la matriz energética en el país[43].

### Geotérmica

La energía geotérmica se define como la energía o calor natural proveniente del interior de la Tierra[44]. Es una energía prácticamente inagotable, que cuenta con una madurez tecnológica en la generación electricidad, entre otras aplicaciones[44]. El potencial de calor de la Tierra es inmensamente grande, calculado en más de 12 billones de exajoules[44]. En la actualidad, la energía geotérmica representa el 0.4% de la energía eléctrica total producida en el mundo[44].

Entre los inconvenientes de esta tecnología están los costos de inversión inicial tan elevados debido a que requiere la instalación de todo un sistema para su aprovechamiento[44]. Otra desventaja es que la energía geotérmica debe ser utilizada en el mismo lugar en el que se produce, esta no puede ser transportada o redirigida como el caso de las plantas que emplean combustibles fósiles, las hidroeléctricas, biomasa o las que emplean hidrógeno[44]. Pero su mayor inconveniente, es la emisión de algunos contaminantes, entre ellos el CO<sub>2</sub>[44], aunque existen estudios que determinar que su generación es en porcentajes muy pequeños en relación con otros contaminantes[44].

En México se cuenta con un potencial geotérmico muy alto que ha sido explotado desde 1959, permitiendo acumular experiencia que hoy en día es aplicada en cuatro campos geotérmicos con una capacidad instalada de 958MW, que alimentan a más de 2 millones de hogares[44]. Pese a ello, se reconoce la falta de investigación y desarrollo de tecnología para la ubicación y explotación de sistemas de roca seca, que son los de mayor abundancia en el país[44].

### **Biomasa**

En especial la biomasa hace referencia a la explotación de residuos orgánicos con propósitos energéticos[45]. La producción de energía a partir de la biomasa tiene la capacidad de incrementar la seguridad energética en regiones sin abundantes reservas de combustibles fósiles[45]. Esta energía es clasificada como renovable debido a que se devuelve el CO<sub>2</sub> fijado antes en la materia orgánica, lo que representa una producción neutra y no aumenta los GEI en la atmósfera[45].

Utilizada desde hace milenios con fines energéticos, hoy en día la energía obtenida a partir de biomasa puede ser empleada en la climatización, transporte, cocción, industria y en la generación de electricidad[45], reduciendo costos y minimizando el impacto ambiental debido al manejo o eliminación de residuos y desechos[45]. Sin embargo, el alcance de esta fuente de energía aún es limitado junto con un rendimiento inferior al obtenido con combustibles fósiles[45].

Hoy en día, la capacidad instalada para la generación de electricidad a partir de biomasa en México es de 646.37 MW, representando el 0.2% de la energía eléctrica total producida en el país[45].

### **Nuclear**

A la energía contenida en el núcleo de un átomo se le conoce como energía nuclear[46]. La energía nuclear es aquella que mantiene unidas a las partículas que conforman el núcleo de un átomo (protones y neutrones)[46]. La energía nuclear puede ser obtenida de dos maneras: fusión nuclear y fisión nuclear[46]. Al igual que la energía que produce nuestro astro rey (el sol), se puede obtener energía cuando los núcleos de dos átomos se combinan o fusionan[46]. Para el caso de la fisión nuclear, la liberación de energía se produce al separar el núcleo de un átomo, proceso que emplean las centrales nucleares de la actualidad para la generación de electricidad[46]. La pérdida de masa que se produce en los procesos de fisión o fusión nuclear se transforma en energía calorífica y de radiación[47]. La energía calorífica es posteriormente utilizada para producir vapor de agua a alta presión que subsecuentemente es empleada para la generación de energía eléctrica[47]. Es preciso

## | Capítulo 2

señalar que, aunque la energía nuclear no produce GEI, se les considera altamente contaminante sobre todo por los residuos generados ya que no existe una solución definitiva para su manejo o eliminación, además de que son tecnologías muy caras con una vida útil reducida, lo que limita su aplicación en todos los países[48]. De igual forma las centrales nucleares son propensas a accidentes por causas humanas o naturales con consecuencias innumerables[48]. Aún en su operación regular, las centrales nucleares emiten residuos radiactivos al ambiente, se argumenta que la cantidad de estas emisiones es baja, no obstante, diferentes estudios demuestran que existen consecuencias graves en humanos y medio ambiente a exposiciones durante periodos de tiempo prolongados[48].

México cuenta solo con una central nucleoelectrica desde el año 1990, que dispone de dos reactores con la capacidad de generación de 1,640MW, que representan el 3.64% de la energía eléctrica total producida en el país[49].

### **Hidrógeno.**

La generación de energía y su posible almacenaje son dos objetivos que se desean alcanzar en el planteamiento de las nuevas matrices energéticas, que puedan garantizar la disponibilidad de energía en los diferentes periodos en que se requiere su producción[50]. Desde la perspectiva del almacenamiento para las matrices energéticas sustentables se han generado diferentes soluciones como es el valerse de baterías o del bombeo hidráulico[50]. Para el caso de las baterías, no permiten un almacenamiento a largo plazo y de grandes cantidades de energía, mientras que el bombeo hidráulico si, sin embargo, la inversión para establecer esta energía es elevado[50]. Una opción a esta problemática sería utilizar hidrógeno, el cual es posible almacenar y distribuirlos conforme el sistema lo necesite, convirtiéndose así en un vector energético de creciente interés en el mundo[51].

A pesar de ser el elemento más abundante en la Tierra, el hidrógeno no se encuentra en estado puro, pero su producción es posible a partir de dos procesos sustentables: electrólisis o fotocátalisis[51]. Ambos procesos permiten la separación del hidrógeno del agua, diferenciándose en que la electrólisis separa los elementos de un compuesto a partir de la

## | Capítulo 2

inyección de corriente, y la fotocatalisis es un proceso superficial en el que la transferencia directa de electrones se da a partir un material semiconductor capaz de absorber la luz incidente, generando portadores de carga que permitan la oxidación y reducción del del  $H_2O$ [50,51]. Posteriormente el hidrógeno puede ser almacenado para la generación de electricidad en un proceso inverso, en el que el único subproducto resultante es agua[51]. No obstante los avances en esta área aún existen limitantes a superar para la aplicación de esta tecnología en la producción de hidrógeno a gran escala, entre los que se incluye una mejor estabilidad de los materiales, aumentar la eficiencia en la producción de hidrógeno y los costos de los dispositivos fabricados[51].

En México existe un mercado actual de hidrógeno, sin embargo, solo el 2% del hidrógeno producido en el país es comercial[52]. Del hidrógeno producido actualmente nada se destina para la generación eléctrica o movilidad en el país a pesar del gran potencial existente y la continua innovación científica nacional que se hace al área[52].

### Solar

Vida, calor y movimiento son consecuencia de la estrella principal en nuestro universo[53]. El Sol como el responsable del origen de las diferentes fuentes de energía renovable como lo son la eólica, hidráulica, biomasa entre otras[53]. La energía solar llega a la tierra mediante onda de radiación electromagnética (rayos ultravioletas, calor y luz) con una potencia aproximada de  $1000W/m^2$  en la superficie de la tierra[53]. Con una creciente importancia en distintas actividades actuales, la energía solar posee el mayor potencial técnico entre todas las energías renovables [53,54]. El empleo de esta energía no implica una posible destrucción del entorno ya que no contamina y es de bajo costo de mantenimiento, además de que permite la creación de nuevas fuentes de empleo, industrias competitivas y la reducción de importaciones energéticas[55]. Como toda fuente de energía renovables posee desventajas, tales como: es una energía intermitente, el costo de inversión es alto, las áreas de instalación necesitan ser de gran tamaño, la baja eficiencia en la producción energética y los químicos tóxicos en los procesos de fabricación de los

## | Capítulo 2

sistemas[55]. La energía solar tiene dos mecanismos de aprovechamiento principales: conversión térmica (fototérmica) o conversión eléctrica (fotovoltaica)[53].

El aprovechamiento del calor de la radiación solar es la base de la energía solar térmica, que es colectada por captadores solares para el calentamiento de un fluido, en la que, las aplicaciones dependen de la temperatura (baja, media o alta)[56]. En la captación de alta temperatura, en la que el fluido es elevado a una temperatura de 300°C o más puede ser aprovechado para la generación de electricidad, también conocida como energía termosolar[56]. Esta energía se produce a partir del calor captado por los colectores que permiten mover turbinas, similar al funcionamiento de una central térmica o nuclear, pero con el beneficio de ser una energía limpia, inagotable y más segura[56]. Las plantas termosolares han crecido en el mundo, en México solo existe una en el estado de Sonora, con una aportación de 14MW[57].

### **Energía solar fotovoltaica**

La energía solar fotovoltaica es la conversión de la energía luminosa (fotones) provenientes del sol, en energía eléctrica a partir de dispositivo semiconductor llamado celda fotovoltaica[58]. Como principales ventajas presenta es que depende de una energía inagotable, no contamina, es silenciosa, mantenimiento mínimo, no tiene emisiones, entre otras[59]. En la actualidad las celdas fotovoltaicas son implementadas en la generación eléctrica viviendas (aún en zonas aisladas), edificaciones, repetidoras de telecomunicación, luminarias, bombeo de agua, entre otras; buscando que haya un mayor asentamiento de esta tecnología para cumplir con la creciente demanda[59].

La energía solar fotovoltaica es por mucho la tecnología de generación eléctrica líder en el mundo, representando el 2.7% de la electricidad generada en el mundo[60] con miras a tener una participación de hasta el 30% del mercado energético mundial[59]. Gracias a la generación eléctrica a partir de celdas fotovoltaicas, por primera vez en la historia la producción de eléctrica en plantas de carbón ha decaído un 3%, con una tendencia a operar con menos frecuencia cada vez[61]. Con tasas de retorno de la inversión estimadas de 1 a 2 años, la energía fotovoltaica ha pasado a ser competitiva en múltiples segmentos del

## | Capítulo 2

mercado, principalmente de conexión a la red[58]. Esto en gran parte debido a que los procesos de fabricación y las economías a escala han permitido la reducción de precios de hasta un 61% pasando de 0.65 \$/W a 0.25\$/W, convirtiéndose en la tecnología más barata para la producción de energía eléctrica, inclusive por debajo de las que emplean combustibles fósiles[60].

México ubicado en el cinturón solar, posee un potencial de generación eléctrica como pocos países en el mundo (5.5kWh/m<sup>2</sup> diariamente)[62]. Potencial que actualmente solo es aprovechado por 44 parques solares para la generación de 5.5GW, dejando abierto más del 70% del potencial para ser explotado en el país[62]. Los beneficios hacia el país no solo radicarían en la generación de energía más barata y bajas emisiones de GEI, sino además abriendo la posibilidad de retirar el subsidio a la energía eléctrica que se mantiene actualmente, permitiendo al gobierno federal invertir ese dinero en otras necesidades dentro del territorio nacional. A pesar de que diversos cambios en las actuales políticas del país deben presentarse para aprovechar el potencial fotovoltaico existente, la tendencia mundial es a favor del incremento de esta tecnología, estimando un aumento de 200GW a 455GW para el año 2030 en generación fotovoltaica mundial[63].

La historia de esta tecnología tiene sus inicios en el año de 1839 de manos del físico francés Alexandre Edmond Becquerel quién a partir de dos placas sumergidas en una solución ácida observó que al iluminarlas estas producían una corriente, dando lugar al efecto fotovoltaico[64]. Mismo efecto lo registraron Willoughby Smith, W. G. Adams y R. E. Day en 1870 con el selenio[64]. Unos años después, el inventor estadounidense, Charles Fritts fabrica los primeros paneles solares a partir de obleas de selenio con una película de oro, los cuales presentaron eficiencias de conversión de carga inferiores al 1%[64]. Hasta ese momento era posible generar corriente eléctrica en selenio y óxido cuproso en presencia de la luz solar, pero no era posible explicar las razones por las que se presentaba éste fenómeno[64]. Es hasta el año 1905 que Albert Einstein publica la teoría del fenómeno fotoeléctrico, explicando el proceso de generación eléctrica en una celda solar a partir del comportamiento de una unión p/n, así como la importancia de los semiconductores monocristalinos[64]. Otro momento clave en la historia de las celdas fotovoltaicas se da gracias a los físicos Gerald Pearson, Daryl Chapin y Calvin Fuller de los laboratorios Bell,

## | Capítulo 2

que en 1954 crean la primera celda fotovoltaica a partir de silicio monocristalino de alta pureza logrando una eficiencia de 5%[64]. En los años subsecuentes se dan eventos importantes como la mejora de la eficiencia en celdas de silicio alcanzando hasta 15% de eficiencia, así como la producción en masa de los paneles solares[65]. Ningún avance tan impactante como lo fue la carrera espacial entre Rusia y los EUA, poniendo al ojo público las ventajas de las celdas solares como una fuente de energía eléctrica remota, liviana y de bajo mantenimiento[65]. Posterior a ello, la NASA y otras agencias espaciales en el mundo, han hecho de la energía fotovoltaica su principal fuente para el sustento eléctrico de satélites e inclusive de la estación espacial internacional; llegando hasta la creación de los Laboratorios Nacionales de Energía Renovable (NREL)[66].

El siguiente momento disruptivo se da hasta la primera crisis petrolera árabe en 1973, en la que se detuvo la producción de crudo y estableció un embargo para los envíos petrolíferos hacia Occidente[65]. Derivado de ello, las celdas fotovoltaicas se presentaron como una opción para el abastecimiento energético en matrices de bajo nivel[66]. Posterior a él, una serie de mejoras en la fabricación de celdas y módulos fotovoltaicos permitiendo la reducción de costos y una mayor resistencia a la intemperie, entre ello, la introducción de las celdas fotovoltaicas a partir de silicio policristalino[65]. Del año 2007 en adelante, la energía solar fotovoltaica se establece como la tecnología líder en la producción de electricidad a bajo costo[66]. Esto apoyado por estímulos fiscales, la mejora del proceso de fabricación y el ingreso al mercado de las maquilas chinas permitiendo que el costo por vatio generado en fotovoltaica pasara de \$5 dls a \$0.7 dls[66]. Esta caída de costos permitió hacer rentable la generación de energía en residenciales, y con ello la formación de nuevas empresas enfocadas a la fabricación e instalación de sistemas fotovoltaicos para los hogares[66].

Lentamente, pero de manera firme, la energía solar fotovoltaica ha logrado ser superior a los combustibles fósiles, y a medida que el mundo permita la implementación de las energías renovables en la matriz energética, la tecnología fotovoltaica será una pieza preponderante para el abastecimiento eléctrico de las generaciones futuras. Actualmente los principales módulos solares fotovoltaicos en el mundo están compuestos por silicio mono o policristalino[67], sin embargo, a lo largo de la historia de esta tecnología han surgido

## | Capítulo 2

nuevas innovaciones[67]. Si bien el silicio es uno de los materiales más abundantes en la Tierra, el proceso para su purificación y formación de cristales para la fabricación de celdas solares fotovoltaicas conlleva un alto costo, haciendo poco asequible su fabricación para cualquiera[68]. Estos altos costos han motivado la búsqueda de caminos alternativos y nuevos materiales colectores de la luz, dando lugar a otros tipos de celdas para la generación de electricidad.

De manera general las celdas fotovoltaicas se clasifican en tres generaciones, conformadas de la siguiente manera[67]:

-1<sup>a</sup> Generación. Son celdas conformadas por silicio monocristalino, policristalino y amorfo, que hoy en día representan el 80% del mercado de módulos para la generación eléctrica en el mundo[67]. Poseen una brecha de energía de  $\approx 1.1\text{eV}$ , una energía de disociación baja ( $0.015\text{eV}$ ) y una longitud de difusión de  $100\text{-}300\mu\text{m}$  del par electrón-hueco foto-generado[67]. Las primeras celdas de silicio tenían una eficiencia de 6% [67], actualmente esta tecnología ronda 27% de eficiencia en condiciones de laboratorio[69]. El principal problema de esta tecnología son sus altos costos para la manufactura de los dispositivos, limitando los participantes que puedan desarrollar y producir esta tecnología[70]. Otros inconvenientes son la eficiencia de conversión de carga respecto al tamaño y peso de los módulos restringiendo la superficie disponible para su instalación, por lo que, en la actualidad su implementación solo es rentable a nivel residencial e industrial [67].

-2<sup>a</sup> Generación. Mejor conocidas como celdas de película delgada, surgieron con la finalidad de reducir los altos costos de las celdas de silicio, esto a partir de reducir el espesor de las películas empleadas para la foto-generación de carga[70]. Fabricadas a partir de materiales policristalino que pueden ser depositados por diferentes técnicas de bajo costo, formadas a partir de una heterounión de dos capas, compuestas por calcopirita de cobre, indio, galio, diseleniuro (CIGS) o calcopirita de cobre, zinc, y estaño (CZTS) como película de mayor grosor y como película delgada Telururo de Cadmio (CdTe)[70], han permitido fabricar dispositivos de hasta 23.4% [69] de eficiencia de conversión de carga. Este tipo de celdas poseen una brecha de energía de  $1.45\text{eV}$  con un alto coeficiente de absorción en películas de  $2.5\mu\text{m}$  de espesor, en comparación de su contraparte de silicio que trabaja con espesores de entre  $170$  y  $250\mu\text{m}$ [70].

## | Capítulo 2

Las celdas de películas delgadas tienen como objetivo mejorar la PCE partiendo de reducir las pérdidas de la corriente, producto de un aumento en la absorción a través de las películas que la conforman[70]. Este tipo de celdas son más económicas en comparación con las de silicio, al ahorrar costos de materiales y energía de para su procesamiento[67]. Adicionalmente, son menos susceptibles a la reducción de su PCE en presencia de altas temperaturas como las que se presentan en días calurosos[67]. Sin embargo, debido a su menor PCE no han podido alcanzar la comercialización ya que se requiere de una mayor área activa para foto-generar la misma corriente, sumado a que pesan el doble debido a que son intercalados entre dos piezas de vidrio a diferencia de su contra parte que solo requiere de una[70].

-3ª Generación. Está compuesta por celdas emergentes entre las que podemos encontrar las celdas sensibilizadas por tinte (DSSC), las celdas orgánicas (OSC) y las celdas a base de perovskita[65].

Las celdas sensibilizadas por tinte se forman con múltiples niveles de energía para la generación de múltiples pares electrón-hueco foto-generado[67]. Entre las ventajas que poseen este tipo de dispositivos es la facilidad de ajuste de la brecha de energía lo que permite la recolección de fotones de varias partes del espectro electro-magnético, así como la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles y de bajo costo no sólo por los materiales de los que se componen, sino además por su fácil fabricación[67]. Las DSSC están formadas entre dos cristales conductores que se superponen, basándose en un sistema fotoquímico en el que la capa semiconductor está formada entre el ánodo fotosensibilizado ( $\text{TiO}_2$ -fase anatasa) y el electrolito compuesto por una mezcla de yoduro/tri-yoduro redox[67]. Uno de los problemas de este tipo de celdas es la baja estabilidad del tinte fotosensibilizador y el electrolito líquido orgánico que se evapora y fuga, aunado a eso, su baja eficiencia (18.2% [69]) no han permitido que alcance una adecuada comercialización, aunque existen empresas enfocadas a su implementación en paneles fotovoltaicos integrados a las edificaciones difuminando la luz en espacios interiores [71].

## | Capítulo 2

También pertenecientes a la 3<sup>a</sup> generación se encuentran las celdas solares orgánicas u OSC[67]. Las OSC están basadas en materiales absorbentes como polímeros orgánicos conductores o moléculas orgánicas [72]. Los átomos dentro de los materiales orgánicos se unen por enlaces covalentes que pueden ser de dos tipos, sigma ( $\sigma$ ) y pi ( $\pi$ )[72]. Los enlaces  $\sigma$  son enlaces sencillos, mientras que en los enlaces  $\pi$  puede existir un enlace doble o uno triple; ambos enlaces ( $\sigma$  y  $\pi$ ) generan propiedades tanto estructurales como electrónicas, un ejemplo es la deslocalización electrónica[72]. Los compuestos que contienen enlaces  $\pi$  conjugados (alternancia entre enlaces sencillos y dobles) cada átomo en la cadena tiene un orbital p que le permite a los  $e^-$  de los enlaces dobles ( $\pi$ ) circular libremente [72,73]. Dichos enlaces conjugados le otorgan a la molécula una estabilidad mayor que si los  $e^-$  permanecieran fijos en el enlace doble, además de ser los responsables de la conductividad de los materiales, lo que permite que estos materiales sean conocidos como semiconductores conjugados[72–74]. Las primeras celdas solares basadas en materiales orgánicos fueron reportadas en 1978 con merocianina como semiconductor orgánico intercalado entre dos electrodos metálicos (plata y aluminio) alcanzando una PCE inferior al 1%[75]. Casi 20 años después se introduce el concepto de donador-aceptor que permite mejorar la disociación del par electrón-hueco fotogenerado[75]. Debido a la energía de disociación tan alta (0.1-0.5eV) que presentan los semiconductores orgánicos, la energía absorbida de los fotones no es suficiente para generar una disociación espontánea como en las celdas de silicio[75]. Por lo que, para disociar los excitones formados en la capa absorbedora (material donador) se requiere de una fuerza adicional, que la proporciona un material aceptor de electrones, que en 1986 permitió formar dispositivos que superaban el 1% de eficiencia mediante una arquitectura de bicapa[75]. Este hallazgo de donador-aceptor ha permitido formar dispositivos más eficientes cuando estos son mezclados, dando lugar a la arquitectura de heterounión de bulto, que sumado a otros avances han permitido alcanzar eficiencias  $\approx 18\%$  en dispositivos de área pequeña para esta tecnología[75]. Gracias a que las películas delgadas formadas en las OSC son flexibles y que su proceso de fabricación ha podido ser adaptado a técnicas industriales han hecho de las OSC una tecnología rentable. Pese a haber logrado grandes avances en su eficiencia, estos dispositivos están limitados por su estabilidad (5-10 años), restringiendo su capacidad para competir con su contraparte de silicio[75].

### **Materiales con estructura de perovskita.**

Otro tipo de dispositivos pertenecientes a la 3ª generación son las celdas solares de perovskita. Esta nueva tecnología en un periodo de tiempo muy corto ha demostrado ser más estable que las celdas DSSC, más eficiente que las OSC y no solo de materia prima más barata, sino además con la posibilidad de aplicar procesos industriales de gran escala superando así a las celdas a base de silicio.

El origen de la perovskita data del año 1839 de las montañas de Ural en las que el alemán Gustav Rose descubre el mineral compuesto titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), mismo que lo nombra perovskita en honor al mineralogista Lev Perovskite, mineral que posee un arreglo cristalino  $\text{ABX}_3$ , donde A y B son los cationes, y X los aniones[76]. Hoy en día existe una amplia gama de materiales que conservan el mismo arreglo cristalino del  $\text{CaTiO}_3$ , a los que se les conoce como materiales con estructura de perovskita, término que es por primera vez introducido por Weber *et al.* en 1978[77].

La primer perovskita basada en cesio y plomo con haluros sintéticos a partir de soluciones acuosas fue reportada en 1892 por H.L. Wells *et al.* de la escuela científica de Sheffield[76]. Más de 60 años después (1957) C.K. Møller del laboratorio de química del “Royal Veterinary and Agricultural College” en Denmark caracteriza las estructuras obtenidas por H.L. Wells *et al.* determinando que poseían una estructura de perovskita[77].

En el año 1947 la empresa Philips ubicada en países bajos introducen la perovskita de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) aplicada en condensadores[78]; y en 1955 Western Electric en New York emplea óxidos cristalinos ferroeléctricos con estructura de perovskita para la fabricación de transductores electromecánicos[78].

Posterior a los años 50 se da un incremento en la investigación e innovaciones de la perovskita basada en  $\text{BaTiO}_3$ [78], desarrollando piezoeléctricos para filtros mecánicos reportadas por la empresa Clevite en 1959 en EUA[78], la síntesis de electrolitos sólidos a base de perovskita para celdas de combustible fabricados por la compañía Generale d'Electricité en 1964 en Francia[78], el desarrollo de catalizadores basados en óxidos de perovskita para celdas electroquímicas empleadas en la conversión de alcoholes en cetonas en 1971 en EUA[78] y la fabricación de los primeros sensores de gas en 1975 en Japón[78].

### **Celdas solares a base de perovskita híbrida (PSC).**

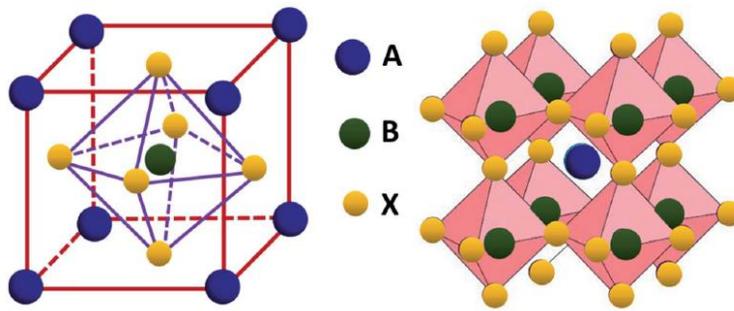
Las primeras perovskitas de halogenuros orgánicos-inorgánicos son reportadas en el año 1978 por D. Weber de la universidad de Stuttgart en Alemania[79]. En esta perovskita el catión monovalente compuesto por cesio es remplazado por iones de metilamonio ( $\text{MAPbI}_3$ ), atrayendo gran atención debido a sus propiedades ópticas y eléctricas mejoradas[79].

Años posteriores se lograron otros avances tecnológicos como la introducción de un cuerpo estructural de panal basado en titanato de bario para usar como elemento calefactor en 1979 en Japón[78], la fabricación de láseres basados en perovskita en 1981 en EUA[78], el desarrollo de una composición superconductora con una estructura de perovskita en 1988 en U.K. [78] y en el mismo año la fabricación de un material termoeléctrico con estructura de perovskita compuesto por un elemento de tierras raras y un metal de transición en Japón[78].

En 1994 se reportan dispositivos emisores de luz basados en perovskitas de haluros orgánicos-inorgánicos por parte de D.B. Mitzi *et al.* en EUA[78]. Cuatro años después, la empresa Boeing North America en EUA crea cristales ópticos no lineales basados en una perovskita con sales de haluros de cesio-germanio[78]. En 1999, M. Chikao *et al.* en el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada (Tokio, Japón) informó sobre la fabricación de una capa de absorción óptica para una celda solar que emplea un óxido con estructura de perovskita a base de tierras raras[78]. En el año 2009 Kojima *et al.* fabrican el primer dispositivo fotovoltaico a base de una perovskita orgánica-inorgánica (híbrida) con haluros metálicos ( $\text{MAPbBr}_3$  y  $\text{MAPbI}_3$ ) en estado líquido para un dispositivo DSSC que alcanzó una eficiencia de 3.8%[80]. Tres años después Lee *et al.* y Kim *et al.* fabrican dispositivos fotovoltaicos de perovskita híbrida de  $\text{MAPbI}_3$  y  $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{1-x}$  en estado sólido que lograron una PCE de 8 y 10% respectivamente superando así avances logrados en DSSC y en OSC de muchos materiales diversos para ese momento[81]. Avance que provocó la creación de una nueva categoría de celdas solares a base de perovskita híbrida y con ello una explosión de más de 2,500 publicaciones al año[82], que con gran esfuerzo han permitido que este tipo de tecnología haya alcanzado más del 25.5% [69] de eficiencia de conversión de carga hasta el día de hoy.

## | Capítulo 2

Las perovskitas híbridas conservan el mismo arreglo cristalino del mineral original ( $ABX_3$ ), con la particularidad de que el catión monovalente A es un compuesto orgánico (ej.  $MA^+$ ,  $FA^+$ ), mientras que el resto de la estructura cristalina está formada por elementos inorgánicos[83] [84] en un arreglo octaédrico con el catión divalente al centro, el anión en los vértices del octaedro y catión monovalente ubicado en el hueco que se forma entre poliedros[84] (*Fig. 2*).



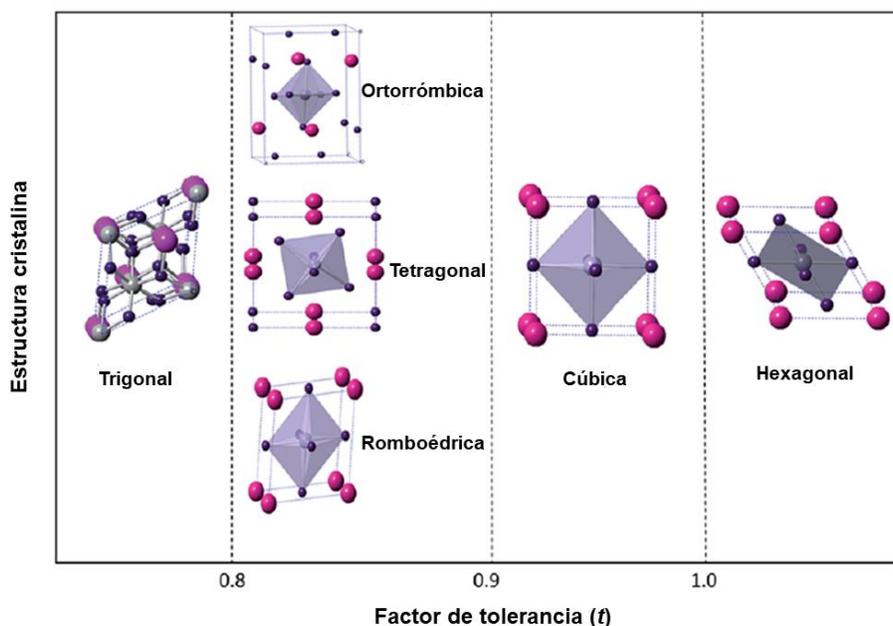
**Fig. 2.** Estructura típica de la perovskita  $ABX_3$ [85].

La estructura cristalina de la perovskita híbrida está condicionado por el tamaño del catión orgánico A, el cual no debe de exceder su factor de tolerancia geométrica, dada por el factor de tolerancia ( $t$ ) de Goldschmid[86] (*Ec.1*):

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (\text{Ec.1}) [86]$$

Donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_X$  son los radios iónicos de los iones en los sitios A, B y X[86]. En el caso de las perovskitas híbridas con estructura 3D (ej.  $MAPbI_3$  o  $FAPbI_3$ ) se han encontrado con éxito entre 0.8 y 1 de factor de tolerancia[87], restringiendo la variedad de estructuras de perovskita estables que se pueden formar a partir de compuestos iónicos[13]. Cuando el

factor de tolerancia se encuentra en un intervalo de 0.9-1, se estima que se forme una estructura de perovskita cúbica regular, también 3D[86] (*Fig. 3*). Si el factor de tolerancia está muy por encima de 1 se induce a un cambio de estructura 3D a 2D, generando una estructura cristalina distorsionada(*Fig. 3*) [86,87], donde el arreglo cristalino cambia de  $ABX_3$  a  $(A')_m A_{n-1} B_n X_{3n+1}$ , en el que A' es un bulbo de cationes orgánicos (ej. polietilenimina)[88].



**Fig. 3.** Gráfica de correlación de la estructura cristalina de la perovskita y el valor del factor de tolerancia ( $t$ )[85].

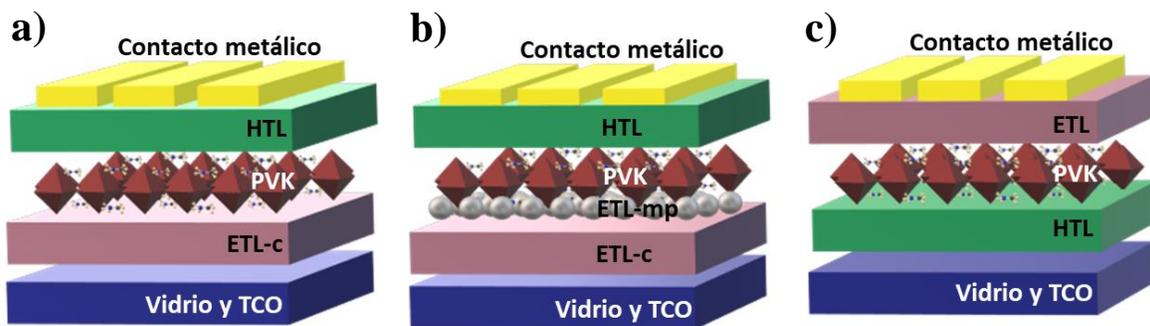
Las perovskitas híbridas tienen la capacidad de ser solubles debido a su parte orgánica y formar una red cristalina extendida de varias capas ordenadas de manera espontáneamente, conformada por enlaces iónicos por la parte orgánica y covalentes por la parte inorgánica[13]. Desde su descubrimiento en 1978[79], se han logrado importantes avances en las perovskitas híbridas, enfocados a entender su versatilidad estructural, propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas[83]. Gracias a la parte orgánica que poseen es posible modular su brecha de energía, que se encuentra entre 1.4 y 1.6eV, al mismo tiempo que

## | Capítulo 2

muestra una notable tolerancia a los defectos y la capacidad de técnicas de fabricación similar a los dispositivos de base orgánica[84]. De igual forma, presentan una energía de disociación baja ( $\approx 0.037\text{eV}$ )[89] y una longitud de difusión del excitón foto-generado de 100nm hasta  $1\mu\text{m}$ [89] permitiéndole un excelente transporte de portadores de carga. Gracias a sus altas movilidades de portadores de carga y fuertes transiciones excitónicas las perovskitas híbridas son ideales para dispositivos fotovoltaicos[90], pero también han podido ser aplicadas para dispositivos de emisión de luz[90], sensores[90], fotodetectores (detectores de partículas o rayos-X)[91], materiales para láser[90], piezoeléctricos[90], transistores[90], materiales para la reducción de  $\text{CO}_2$ [92] y generación de hidrógeno[51].

Las celdas solares a base de perovskita híbrida (PSC) han exhibido ser dispositivos muy prometedores, rentables y de menor costo, con una alta eficiencia de conversión de carga (PCE)[93]. Las PCE más altas alcanzadas en PSC actualmente emplean perovskitas híbridas con múltiples sustituciones en el catión monovalente y en el anión, tomando como base el haluro de plomo metilamonio[93]. Sin importar que tengan una base sencilla o de múltiples sustituciones, de acuerdo con su arquitectura las PSC se clasifican en tres tipos[84]: planar, mesoporosa o planar invertida como se describen en la *Fig. 4*.

En la arquitectura planar la dirección de los portadores de carga fotogenerados es de huecos ( $\text{h}^+$ ) hacia el contacto metálico y  $\text{e}^-$  hacia el óxido conductor transparente (TCO)[84]. Mientras que en la arquitectura planar inversa los  $\text{h}^+$  son extraídos por el TCO y los  $\text{e}^-$  por el contacto metálico, esta arquitectura además tiene la peculiaridad de que sus materiales son más baratos, tienen temperaturas de sinterización más bajas y son más convenientes para los sustratos flexibles[84]. La arquitectura mesoporosa (mp) posee la misma direccionalidad de extracción de portadores que la arquitectura planar, con la peculiaridad de tener una capa transportadora de electrones (ETL) adicional, misma que permite aumentar el área de contacto de la capa de perovskita con la ETL aumentando la cantidad de  $\text{e}^-$  disociados y con ello aumentar la eficiencia del dispositivo[84].

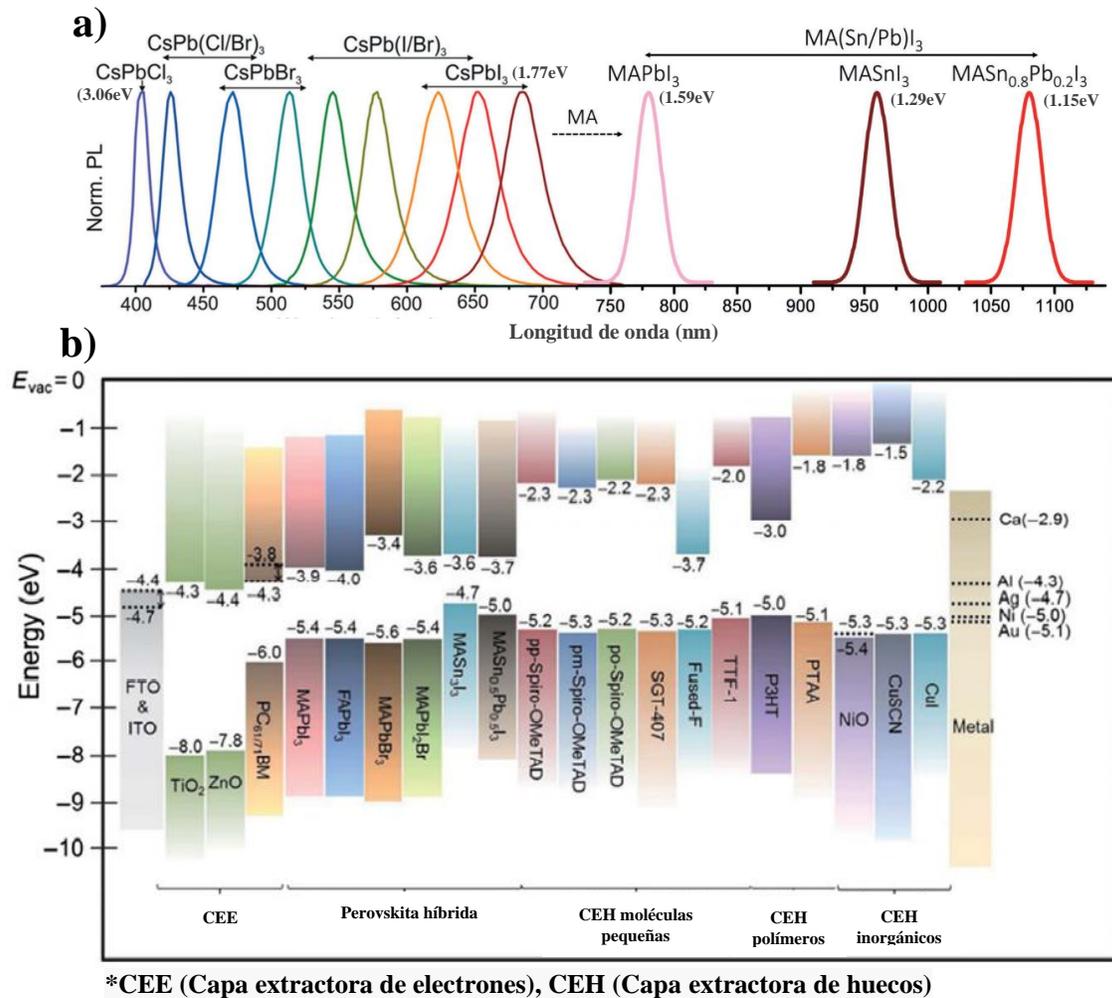


**Fig. 4.** Esquema de las diferentes arquitecturas de PSC a) planar, b) mesoporosa y c) planar invertida. Los dispositivos son fabricados con un vidrio que posee una capa óxido conductora (TCO), una capa transportadora de electrones compacta (ETL-c) y mesoporosa (ETL-mp), una capa transportadora de huecos (HTL), la capa de perovskita híbrida (PVK) y el contacto metálico.

Hoy en día, las tres arquitecturas han reportado eficiencias por encima del 23% para dispositivos de área pequeña[94], por lo que la elección de alguna arquitectura ya no está basada únicamente en lograr un máximo desempeño, sino en la disponibilidad de reactivos, equipos para la síntesis y depósito de las capas que componen a las celdas.

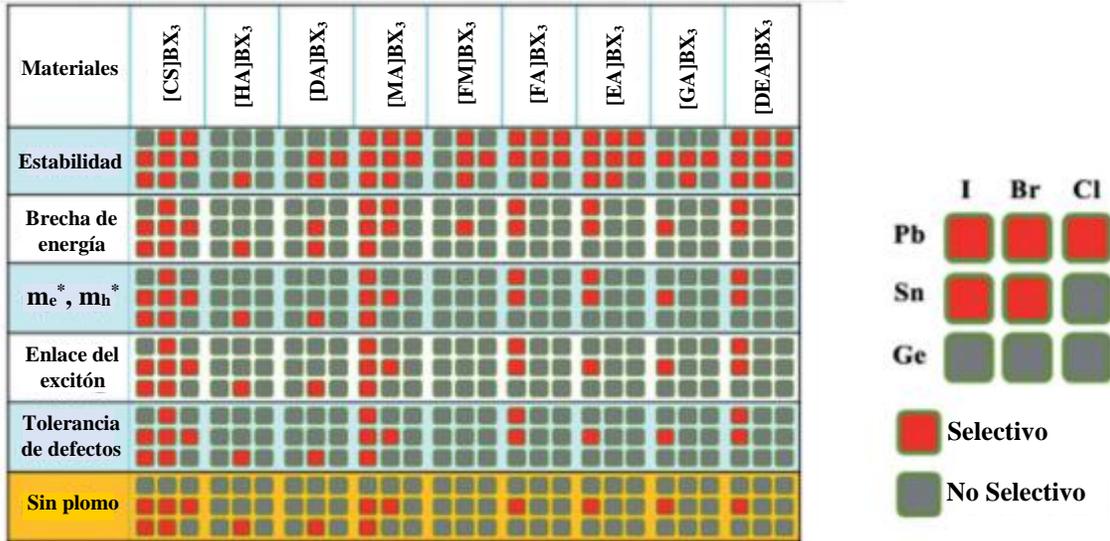
La versatilidad de este tipo de dispositivos no solo es palpable en las arquitecturas que se pueden seleccionar, sino también en los materiales que componen cada capa de las celdas. La **Fig. 5** muestra algunas de las variedades de compuestos y elementos que pueden ser parte de la estructura de la perovskita[13], y como ellos pueden modular la brecha de energía de la capa absorbidora en un intervalo de 1.15-3.06eV[13]. Esta modulación de la brecha de energía le permite una alta capacidad de absorción óptica aún en películas delgadas ( $\approx 500\text{nm}$ ) para la recolección de radiación solar de manera tan efectiva como su contra parte de silicio que emplea películas de  $2\mu\text{m}$  de espesor para una celda típica[28].

La versatilidad de los materiales con estructura de perovskita permite integrar una amplia gama de elementos y compuestos con un cambio de valencias de los átomos presentes en la estructura de la perovskita [28] (**Fig. 5**).



**Fig. 5.** a) Espectros de fotoluminiscencia (PL) representativos de diversas perovskitas utilizadas en dispositivos fotovoltaicos que ejemplifican las modulación de su brecha de energía que se encuentra entre 1.15 y 3.06eV [56]. b) Brecha de energía de diversos materiales empleados en celdas solares a base de perovskita [63].

En la práctica, cada posible sustitución en la estructura modifica las propiedades físico-químicas como lo ilustran Michael Saliba *et al* [13]. en la matriz de combinaciones de perovskita híbrida que se han estudiado (**Fig. 6**) [13]. En ella se exhiben las combinaciones más prometedoras (cuadros de color rojo) con base en los cationes y aniones que la forman, en un comparativo de su estabilidad, brecha de energía, masa efectiva de electrones y huecos, la energía de enlace del excitón y la tolerancia a defectos para perovskitas híbridas e inorgánicas ya probadas en dispositivos fotovoltaicos.



**Fig. 6.** Matriz de posibles combinaciones de iones para formar perovskitas de estructura  $ABX_3$ , incluyendo: cesio ( $Cs^+$ ), hidroxilamonio  $NH_3OH^+$  (HA), hidracinio  $NH_2NH_3^+$  (DA), metilamonio  $CH_3NH_3^+$  (MA), formamida  $NH_3COH^+$  (FM), formamidinio  $CH(NH_2)_2^+$  (FA), etilamonio  $CH_3CH_2NH_3^+$  (EA), dimetilamina  $NH_2(CH_3)_2^+$  (DEA) y guanidina amina  $C(NH_2)_3^+$  (GA) para el sitio A; germanio (Ge), estaño (Sn) y plomo (Pb) para el sitio B; cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I) para el sitio X. Cada columna de la matriz corresponde a uno de los nueve compuestos con catión A fijo. Los cuadrados rojos y grises indican la combinación de iones de los sitios B y X más prometedora (selectivo) y menos (no selectivo) para preparar perovskitas  $ABX_3$  para la aplicación de celdas solares, respectivamente. La selección tiene en cuenta: estabilidad, banda prohibida, masas efectivas de huecos y electrones ( $m_e^*$ ,  $m_h^*$ ), energía de enlace de excitones y tolerancia a defectos. Las combinaciones sin plomo están resaltadas en amarillo en la última fila [13].

A su vez, esta matriz de combinaciones nos permite ejemplificar como la perovskita híbrida puede modular sus propiedades a partir de la sustitución parcial o total de ambos cationes y/o de los haluros en su estructura cristalina. Por ejemplo, la sustitución parcial del yodo por cloro ( $Cl^-$ ) podría mejorar las propiedades opto-eléctricas de la película y la morfología de la PVK, el ion bromo ( $Br^-$ ) incrementa la resistencia térmica del material por efecto de la estabilización de la red cristalina y aumenta el voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) [95]. Ambos elementos promueven un ligero corrimiento del punto de absorción hacia el azul del espectro electromagnético y principalmente dependiendo del catión monovalente utilizado la mezcla puede ser más o menos estable[13].

## | Capítulo 2

La sustitución de la posición A (catión monovalente) en la estructura cristalina en la perovskita ( $ABX_3$ ) puede llegar a ser más compleja[95]. Los cationes orgánicos pueden modificar la brecha de energía ya que alteran la longitud y el ángulo del enlace B–X–B[28]. Las PSC de mayor eficiencia emplean una perovskita de múltiples sustituciones del catión monovalente (Cs, MA, FA y Rb), con las que se ha podido mejorar no solo la eficiencia de los dispositivos, sino además, la estabilidad térmica por efecto del formamidinio (FA) mismo que también tiene impacto sobre la brecha de absorción del material[28]. A pesar de lo alcanzado en las diferentes combinaciones, siempre es deseable una mezcla más sencilla que facilite su síntesis y caracterización[28], esto se podría pensar de las perovskitas inorgánicas, desafortunadamente son pocos los elementos que son lo suficientemente largos para mantener la estructura de la perovskita[83]. El cesio (Cs) es de los pocos elementos lo suficientemente grandes y estable como catión monovalente, que empleado en la perovskita ( $CsPbI_3$ ), forma un material con una brecha de energía de  $\approx 1.7\text{eV}$ [90]. El problema de esta perovskita es que su fase negra solo ocurre a altas temperaturas y es poco estable a temperatura ambiente[90].

Este mismo problema de estabilidad ocurre con las perovskitas que no emplean plomo como catión divalente, en las que se ha estudiado al estaño (Sn) o germanio (Ge)[13]. Estas perovskitas son una alternativa para eliminar al elemento tóxico más evidente en la estructura, sin embargo, el  $\text{Sn}^{2+}$  fácilmente se convierte en  $\text{Sn}^{4+}$  volviendo difícil su manejo para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, que a su vez presentan un menor desempeño eléctrico en comparación con los que emplean  $\text{Pb}^{2+}$ [13].

## Métodos de fabricación de películas delgadas de perovskita híbrida.

Pese a que la estabilidad y rendimiento de estos dispositivos aún está limitada a escala de laboratorio, los avances en esta tecnología demuestran el gran potencial que poseen para alcanzar la comercialización[95]. Una de estas cualidades es su adaptabilidad para ser fabricadas por una amplia gama de métodos que llegan a facilitar su incorporación para la manufactura industrial de gran escala[96], entre las que se encuentra:

### Recubrimiento por hoja (Blade Coating)

El recubrimiento por hoja es un tipo de revestimiento en el que se utiliza una herramienta para esparcir la solución sobre un sustrato[97] (*Fig. 7*). Esta técnica tiene un gran potencial para la fabricación de películas de área grande, que en comparación con otros métodos de recubrimiento, el proceso de evaporación del disolvente es relativamente más lento en películas recién depositadas por hoja, resultado en una capa de perovskita más amplia y de mayor calidad, exhibiendo granos de mayor tamaño que poseen una longitud de difusión de los portadores de carga más larga[96]. En el recubrimiento por hoja se han logrado PCE de hasta 7.32% en dispositivos de  $\approx 1\text{cm}^2$ , y 10.4% en celdas de  $10.1\text{cm}^2$ [96].

Algunos de los inconvenientes de esta metodología son la alta tensión superficial y el fluido a microescala conducen a la formación de islas de perovskita en la superficie del sustrato, para superar esto se han empleado algunas moléculas surfactantes, que permiten disminuir la tensión superficial y suprimir los flujos que en conjunto facilitan el obtener una película de perovskita más homogénea[96].

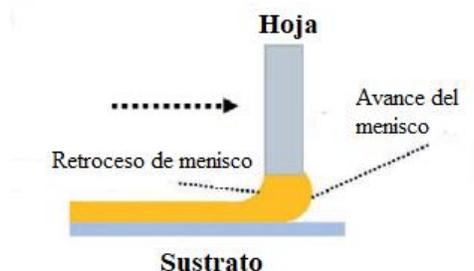
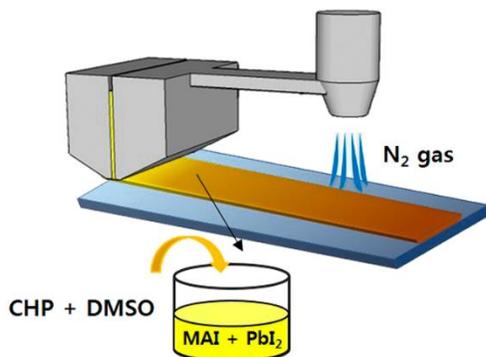


Fig. 7. Diagrama del revestimiento por hoja [97].

**Recubrimiento por matriz ranurada (Slot-Die Coating)**

El recubrimiento con matriz ranurada es semejante al recubrimiento con hoja, pero emplea una matriz troquelada de flujo superior y una de flujo inferior (*Fig. 8*)[98]. Las películas formadas con esta metodología pueden verse influenciadas por diversos factores como la velocidad de recubrimiento, la brecha del caudal de la solución y su viscosidad[98]. Con este método de fabricación se han podido elaborar dispositivos con una eficiencia superior al 12% en áreas de  $\approx 60\text{cm}^2$ , y de hasta 10% en áreas de  $168.75\text{cm}^2$ [96]. A pesar de que el método de recubrimiento por matriz ranurada es una metodología que ha demostrado la escalabilidad en la fabricación de este tipo de dispositivos, aún es difícil controlar la calidad de las películas de perovskita fabricadas[96].



**Fig. 8.** Esquema del depósito por recubrimiento por matriz ranurada [98].

**Recubrimiento por rociador (Sprey Coating)**

En el recubrimiento por rociador, se depositan pequeñas gotas de la solución sobre un sustrato precalentado a una temperatura determinada a través de un rociador (*Fig. 9*)[100]. Esta metodología es adecuada para depositar películas delgadas [100]. Con el recubrimiento por rociador se han podido fabricar dispositivos con un área activa de  $40\text{cm}^2$  con más de 15% de eficiencia de conversión de carga[96]. Este procedimiento exige un control estricto del tamaño y uniformidad de las gotas rociadas, la distancia de la boquilla y el sustrato, así como la temperatura de precalentamiento del sustrato[96].

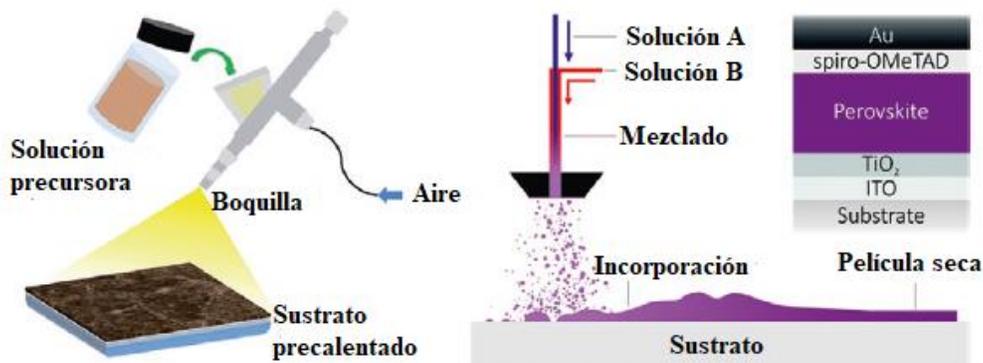


Fig. 9. Esquema del depósito por recubrimiento por spray [100].

### Depósito por evaporación (Vapor-Deposition)

Este método implica el calentamiento la solución o de los polvos precursores bajo un alto vacío hasta que la presión de vapor sea suficiente para recubrir un sustrato[14] (*Fig. 10*). Las películas fabricadas por este método permiten un mayor control del espesor y de la uniformidad de la morfología, lo que posibilita una alta densidad superficial y menos defectos, que producen una mejora del factor de llenado y del voltaje de circuito abierto[14]. También hay inherentemente menos impurezas asociadas con la evaporación de materiales bajo un vacío moderado o alto[14]. Se ha estudiado la sublimación de un cristal único (una fuente) de  $\text{MAPbI}_3$  para el depósito de películas sobre un sustrato[14], así como de la formación de películas por evaporación basado en un método por dos pasos, en donde una fuente se tienen iones de haluro orgánico (MAI, FAI, etc.) y en la otra de haluro plomo ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ , etc.) [101]. En ambas opciones, la calidad de la película y su espesor dependen en gran medida de la temperatura de la fuente y del sustrato, la proporción de los precursores, la tasa y tiempo de la evaporación[96]. Esta metodología permite la formación de películas delgadas de perovskita de múltiples cationes que han alcanzado eficiencias por encima del 14% en un área activa de  $\approx 41\text{cm}^2$ [96]. Sin embargo, este método requiere un entorno de alto vacío que implica un alto consumo de energía[96].

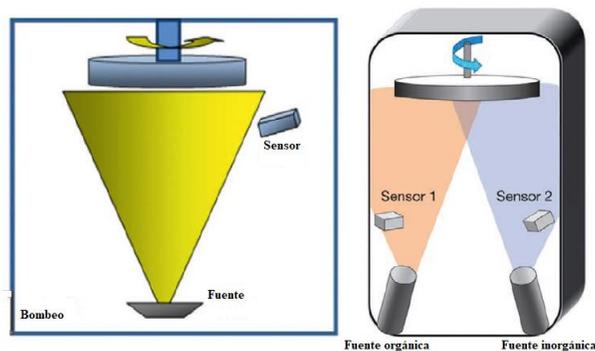


Fig. 10. Esquema del depósito por evaporación [14].

**Recubrimiento por rotación (Spin Coating).**

El recubrimiento por rotación es un método que permite la fabricación de películas delgadas en sustratos planos. En este método se deposita un pequeño volumen del fluido al centro sustrato que posteriormente girará a alta velocidad, en esta etapa la fuerza centrífuga hará que el fluido se extienda por el sustrato dejando una fina película del fluido sobre la superficie[102] (*Fig. 11*). Factores como la velocidad de giro, aceleración concentración de la solución y del disolvente tendrán influencia sobre el espesor final y otras propiedades de la película, así como de su reproducibilidad[102]. Entre las ventajas del recubrimiento por rotación se encuentran el fácil control y manejo de productos químicos y sustratos, además de ser simple y económica[95]. Con esta metodología se pueden desarrollar múltiples métodos de fabricación de perovskita, los cuales se pueden dividir en dos: 1-paso y 2-pasos (*Fig. 11*)[84,96].

Actualmente en ambas metodologías es posible alcanzar dispositivos con una eficiencia superior al 15% con la perovskita híbrida compuesta por MAPbI<sub>3</sub>[94], que es la formulación más básica implementada en dispositivos fotovoltaicos, por lo qué, la elección está más relacionado a la disponibilidad de equipo y el desarrollo de un proceso. De manera evidente el depósito de la solución precursora por la metodología de 1-paso, es el proceso más simple para la fabricación de películas delgadas de perovskita híbrida, por ello, se ha

convertido en el método de depósito muy utilizado[94], la cual debe también su popularidad, a que permitió aplicar los conocimientos de procesamiento adquiridos en las celdas solares orgánicas (OPV) y sensibilizadas por tinte (DSSC)[95].

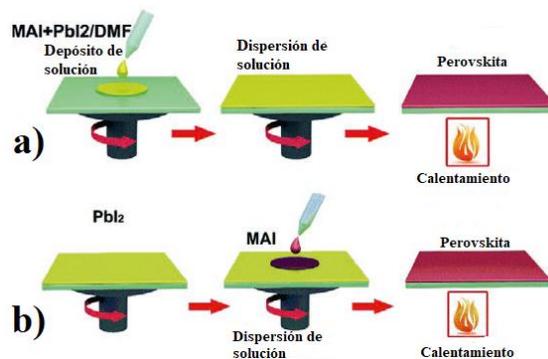


Fig. 11. Esquema de depósito por rotación por a) 1-paso y b) 2-pasos [96].

La síntesis por 1-paso de la capa de perovskita consiste en formar una solución precursora disolviendo PbX<sub>2</sub> (X=I, Cl, Br) y AX (A= MA, FA, etc.) en cierta relación estequiométrica (1:1, 1:2, 1:3, etc.) en disolventes polares apróticos (ej. DMF, NMP, GBL, etc.) por varias horas para obtener una solución [95]. Una fracción del volumen de la solución formada es depositada sobre el sustrato con alguna de las capas transportadoras previamente depositada para recubrirla por rotación, finalmente es tratada térmicamente para generar la capa absorbadora de perovskita. En esta metodología, la calidad del cristal de perovskita y las propiedades de la película formada están relacionadas con el disolvente utilizado, la temperatura y tiempo del tratamiento térmico[95]. A pesar de que esta metodología es simple, existen muchas dificultades para controlar la morfología y los tamaños de cristal de la perovskita[95].

La síntesis por 2-pasos, es una metodología secuencial de depósito caracterizada porque los compuestos que forman a la perovskita se dividen en dos soluciones independientes, una de PbX<sub>2</sub> (X=I, Cl, Br) y otra de AX (A= MA, FA, etc.)[103]. Se prepara una solución saturada

## | Capítulo 2

de  $PbX_2$  como solución precursora de la cual se toma un cierto volumen para recubrir por rotación un sustrato conductor con una capa transportadora previamente depositada [103]. Posteriormente el sustrato recubierto con  $PbX_2$  se le deposita por rotación o inmersión la solución de AX[95]. Para finalizar son tratados térmicamente, momento en el cual el  $PbX_2$  y el AX reaccionan para la formación de la película delgada de perovskita[95]. En esta metodología, la morfología de la perovskita y las propiedades de la película depositada dependen en gran medida del tiempo de contacto o inmersión y la concentración de la solución de AX[95].

### **Ingeniería de disolvente**

A pesar de que la metodología de depósito por 1-paso es simple, existen dificultades para controlar la morfología y los tamaños de cristal de la perovskita híbrida [104], que impactan de forma negativa en el rendimiento eléctrico de las PSC[105]. En atención a esta problemática surge la ingeniería de disolvente como una estrategia para controlar la rápida nucleación y retrasar la formación del cristal[104] para lograr el crecimiento homogéneo y compacto de los granos de perovskita que son vitales para la reducción de imperfecciones, tales como: granos pequeños (<150nm), una morfología de fibras o agujas, defectos en la red cristalina como vacancias; entre otras[105]. Estas imperfecciones o trampas resultantes impiden la adecuada difusión de portadores de carga, provocando recombinaciones no radiativas que reduce su vida útil [104], induciendo a la variación de unos cuantos de nanómetros a cientos de micrómetros de la longitud de difusión de los portadores de carga en películas de perovskita híbrida dependiendo la densidad de trampas, limitando el desempeño eléctrico de las celdas[104].

Estas imperfecciones pueden ser controladas a partir de la ingeniería de disolvente, obteniendo PSC con excelente reproducibilidad y de alta eficiencia, permitiéndole al depósito por rotación ser una de las metodologías más sencilla, barata y efectiva para la fabricación de películas delgadas de perovskita[105]. La ingeniería de disolventes puede ser aplicada en diversas etapas del proceso de fabricación de las películas de perovskita, ya sea

en la metodología de 1-paso o 2-pasos [104,105], por lo qué, la ingeniería de disolvente se puede dividir en: disolvente primario, co-disolventes, anti-disolventes y aditivos.

### Disolvente primario.

La ingeniería de disolvente ha sido aplicada para la mejora de la morfología de películas de perovskita en los depósitos por 1-paso, 2-pasos y hasta en los depósitos secuenciales de 3-pasos, empleando disolventes apróticos (DMF, DMSO, GBL, NMP, etc.)[106]. Los disolventes apróticos polares incapaces de formar puentes de hidrógeno, ya que no tienen átomos de hidrógeno conectados directamente a un átomo electronegativo, son ideales como medio de reacción y no de solvatación de nucleófilos, favoreciendo las reacciones donde los iones son reactivos, disolviendo cationes de forma eficaz[106]. Concluyendo que la coordinación ácido-base de Lewis entre el precursor y el disolvente rige el proceso de disolución[107]. Ya que el centro  $Pb^{2+}$  de la sal de plomo ácida muestra afinidad por el grupo ligando básico de Lewis, las cuales pueden ser moléculas de disolventes, aniones de yoduro o su combinación[107], que permiten la formación de un aducto intermedio, el cual se acopla a partir de un enlace covalente por los electrones compartidos por la base de Lewis, haciendo un complejo coordinado como ocurre habitualmente en las interacciones de metal-ligando en la mayoría de los compuestos organometálicos[107]. Los haluros de Pb (II) se reconocen como ácido de Lewis por recibir el anión yoduro para producir un anión yodoplumbato ( $[Pb_3I_{10}]^{4-}$  y  $Pb_5I_{16}]^{6-}$  [107]. Los haluros de Pb (II) pueden formar aductos 1:1, 1:2 o 2:1 con ligandos bidentados (LL) y monodentados (L) con átomos donantes de nitrógeno, azufre y oxígeno como el DMSO, NMP, y piridina[107].

Los disolventes polares apróticos son ampliamente utilizados por su capacidad de coordinación para formar fases estables intermedias (ej.  $PbI_2$ -DMSO o MAI- $PbI_2$ -DMSO)[106]. La elección del tipo de disolvente en la solución precursora repercute en la calidad y morfología de la película, ya que la polaridad que posea determina el grado de solubilidad del Pb, convirtiendo a la polaridad en la principal propiedad de un disolvente para la fabricación de películas de perovskita híbrida [107].

Otras propiedades físicas de interés de los disolventes son la presión de vapor y el punto de ebullición, que permiten hacer más lenta o rápida la ruta de cristalización[108]. En un

## | Capítulo 2

comparativo entre DMF (153°C, 1.5mmHg), DMSO (189°C, 2.7mmHg), GBL (204°C, 0.375mmHg) y NMP (202°C, 0.3mmHg), el DMF con el punto de ebullición más bajo y la segunda presión de vapor más alta forma constantemente cristales de perovskita de mayor tamaño (24.55nm) en películas de perovskita compuesta por MAPbI<sub>3</sub> depositada por spin-coating por 2-pasos, en comparación con los otros disolventes que forman cristales de 21.32 con DMSO, 11.96 con GBL y 4.67 con NMP[107]. Con ello se puede ratificar que la dimensión del núcleo cristalino depende no solo de la volatilidad del disolvente sino también de la fuerza de coordinación con el precursor y su ruta de cristalización respectiva[107]. Estas mismas dos propiedades tienen su efecto en el espesor final de la película fabricada, el cual tiene influencia en la eficiencia lograda en el dispositivo[107]. Para el mismo grupo de disolventes analizados, el espesor logrado en DMF son 1,169nm, DMSO 621.3nm, GBL 530.2nm y 432.5 con NMP, indicando la importancia en la elección del disolvente el cual nos puede conducir a un espesor óptimo[107].

De igual forma la morfología superficial de las películas se ve afectada por elección de disolvente[107]. Una película uniforme con poca rugosidad siempre es el producto de la cristalización retardada, pero no siempre se logran granos de gran tamaño como si sucede en la cristalización rápida[107]. Películas fabricadas con DMF y GBL poseen una superficie más rugosa y poco uniforme con varios huecos entre granos y con la formación de una morfología de agujas[107]. Esta superficie poco homogénea y compacta puede deberse a la baja solubilidad que presenta ambos disolventes y a una cristalización relativamente más rápida que la que se presenta con NMP y DMSO[107]. Entre estos disolventes, las películas fabricadas con DMSO exhiben mayor homogeneidad, probablemente a causa de la reducción de la tasa de cristalización[107]. Sin embargo, en la cristalización acelerada de la solución de perovskita, los granos crecen a un nivel sustancial a costa de la uniformidad y cobertura de la película, provocando la formación de poros y la desalineación de la orientación de los granos que produce mucho más pérdidas por recombinación no radiativa que el aumento de la rugosidad[107].

Dado que el grado de fases intermedias formadas puede no ser el mismo para cada disolvente (MAI-PbI<sub>2</sub>-DMSO>MAI-PbI<sub>2</sub>-DMF>MAI-PbI<sub>2</sub>-NMP>MAI-PbI<sub>2</sub>-GBL), por lo que, cada disolvente puede conducir a una tasa de nucleación de la perovskita distinta, al

## | Capítulo 2

retardar o acelerar el crecimiento de los cristales de la solución precursora[107]. Indicativo de que la tasa de nucleación va a depender de las diferencias de estabilidad de las fases intermedias formadas y las propiedades físicas del disolvente empleado en el proceso[107]. La estabilidad de la fase intermedia tiene su correlación con la fuerza de coordinación que haya entre algunos grupos funcionales orgánicos (ej. Carbonilo (C=O) y sulfóxido (S=O)) que actúan como donantes de electrones con los cationes de plomo ( $Pb^{2+}$ ) que actúan como aceptores de electrones[108]. Esta interacción influye en la nucleación y crecimiento de cristales, por lo que, el número de donantes del disolvente es un valor significativo para formar películas compactas y homogéneas[109]. En el que, un disolvente con una intensidad del enlace de coordinación alta tendrá una coordinación fuerte con el  $Pb^{2+}$ , resultando en una tasa de evaporación del disolvente lenta que permite el crecimiento adecuado de los núcleos de perovskita[109]. Esta capacidad se puede ver mejorada mediante el uso de sistemas de disolventes (binarios o ternarios) de alta solubilidad, convirtiéndolos en otro punto clave para la formación de películas de perovskita de alta calidad[106].

### Co-disolventes.

- Sistema de disolventes binario.

Avances recientes han demostrado que el empleo de disolventes mixtos favorece la solubilidad de los precursores, formando películas de perovskita con una mejor morfología y calidad, que presentan mejores propiedades eléctricas para su implementación en PSC, siendo los sistemas binarios lo más comúnmente utilizados[106]. La finalidad es formar un aducto ácido-base de Lewis estable que promueva la formación de una película sobre toda la superficie de forma homogénea y compacta (sin poros). Esto implica utilizar un disolvente aprótico polar con una basicidad fuerte, de alto punto de ebullición con la capacidad de formar una fase intermedia estable con el precursor después de la eliminación del disolvente de bajo punto de ebullición[106]. Estos sistemas de disolventes producen granos de mayor tamaño y una mejora en la interfaz con las capas transportadoras[106].

## | Capítulo 2

Se ha investigado el efecto que tienen diferentes proporciones de dimetilformamida (DMF), N-metil-2-Pirrolidona (NMP) o gamma-butirolactona (GBL) en dimetilsulfóxido (DMSO) como mezcla de disolventes de la solución precursora de  $\text{MAPbI}_3$ [106]. De acuerdo con diferentes resultados la mezcla óptima para la formación de películas homogéneas con gran tamaño de cristal para la fabricación de dispositivos por encima del 16% de PCE se da con la mezcla de disolventes DMF y DMSO, este último actuando como disolvente y como agente de coordinación[106]. Ya que los dispositivos fabricados bajo este método presentan un buen desempeño eléctrico y es posible fabricarlos a bajas temperaturas ( $<100^\circ\text{C}$ ), esta metodología abre la perspectiva para la preparación de dispositivos flexibles y de celdas tipo tándem[110]. Uno de los inconvenientes de esta mezcla son los diferentes puntos de ebullición del DMF y DMSO, por lo que no pueden evaporarse simultáneamente, lo que tiene un efecto en la eficiencia final del dispositivo[107]. Algo sobresaliente, es que el sistema compuesto por DMF-DMSO forma películas más homogéneas, compactas y con granos de mayor tamaño en comparación con DMF o DMSO en solitario[106]. Esto probablemente por efecto de la eliminación más lenta del DMSO producido por la fuerte formación de una fase intermedia, que tiene como resultado una morfología con menos estados trampa[106]. En la *Fig. 12* se muestra un desplazamiento en la vibración por estiramiento del S=O ( $\nu_{\text{S=O}}$ ) del DMSO prístino que se encuentra en  $1045\text{cm}^{-1}$  a  $1020\text{cm}^{-1}$  y  $1015\text{cm}^{-1}$  para el aducto de  $\text{PbI}_2$ -DMSO y de MAI- $\text{PbI}_2$ -DMSO respectivamente [107]. Esta disminución de la frecuencia de estiramiento del S=O es debido a la caída de la fuerza del enlace entre el oxígeno y el azufre por el enlace en coordinación y el enlace de hidrógeno [106]. Debido a que el número de onda de estiramiento del S=O del  $\text{PbI}_2$ -DMSO es más alta que en el MAI- $\text{PbI}_2$ -DMSO se puede esperar que la interacción intermolecular del enlace S=O disminuya más si aumenta la cantidad de ácido de Lewis que interactúa con el DMSO (base de Lewis)[107]. En presencia de los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{MA}^+$  la fuerza del enlace S=O se reduce aún más por su interacción con más ácido Lewis como lo muestra la presencia del pico en estiramiento de  $\text{NH}_3^+$  en el análisis por espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), evidenciando la formación de un aducto estable entre el  $\text{PbI}_2$  y el MAI con el DMSO[107].

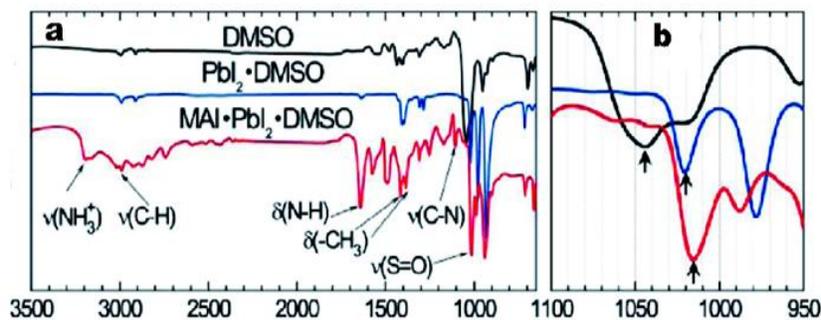


Fig. 12. Espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de (a) DMSO,  $PbI_2$ -DMSO y MAI- $PbI_2$ -DMSO, y (b) Acercamiento para las vibraciones de S=O [107].

La formación de aductos no solo depende del tipo de disolvente o sistema de disolventes que se utilice, sino también de la naturaleza ácida del precursor en la solución, ya que determina que tan estable será la fase intermedia formada y la morfología que presenten los granos de PVK[107]. Cuanto más ácido de Lewis sea un precursor la selección del sistema de disolventes debe ser más cuidadosa, puesto que una presión de vapor alta y un punto de ebullición bajo inducirá a la aceleración de la cristalización que reducirá las posibilidades de formar una nucleación por etapas[107]. En este equilibrio de solubilidad (polaridad) y las propiedades físicas de cada disolvente es donde los co-disolventes (2 o más disolventes) han demostrado un papel vital para la nucleación controlada ajustando adecuadamente la relación en volumen entre ellos[107].

La idea principal de estos sistemas de disolventes, que amplían los límites de los aductos ácido-base de Lewis, es poder potenciar el control en la formación de la fase intermedia que conduce a la formación de una buena morfología superficial, que optimiza el funcionamiento de las PSC, minimizando la presencia del fenómeno de histéresis e inclusive eliminando el tratamiento térmico para la formación de perovskita[107]. De manera general las películas de perovskita híbrida requieren de un tratamiento térmico para obtener perovskita de alta cristalinidad, resultando en algunos casos una nucleación desigual además del tiempo y gasto energético que conlleva el tratamiento[110]. Por lo que han surgido investigaciones, que apoyadas por un sistema de disolventes binario compuesto por N-metil-2-pirrolidona (NMP) como agente acomplejante y dimetilacetamida (DMAc)

## | Capítulo 2

como codisolvente de bajo punto de ebullición, permiten la preparación de películas sin la necesidad de tratamiento térmico[110]. Este sistema permite la reducción de costos y eliminar las irregularidades en la nucleación durante del tratamiento térmico permitiendo fabricar dispositivos por encima del 17% de eficiencia con una gran estabilidad[110].

- Sistema de disolventes ternario.

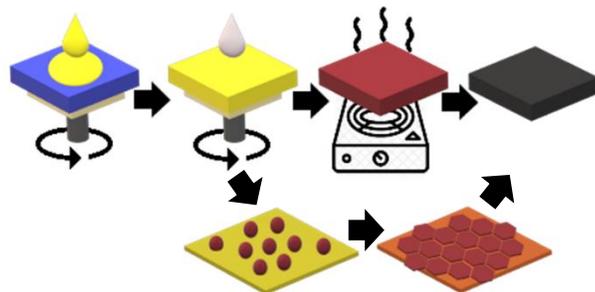
A diferencia de los sistemas de disolventes binarios, los sistemas ternarios se han utilizado más reciente y frecuentemente para producir películas de perovskita híbrida [106]. Se han desarrollado sistemas compuestos por DMSO/DMF/NMP para preparar películas densas, compactas y con granos de gran tamaño[106]. En estos sistemas tanto el NMP como el DMSO son bases donantes de Lewis por la parte del oxígeno, permitiendo la formación de aductos intermedios con el ácido de Lewis  $\text{PbI}_2$  que controlan la rápida nucleación y retardando el crecimiento de cristales[106]. En este sistema el NMP tiene más probabilidad de interactuar con el  $\text{PbI}_2$  que el DMF o el DMSO, lo que le permite formar una fase intermedia  $\text{PbI}_2$ -NMP por tener una basicidad de Lewis más fuerte[106]. Optimizada la relación del NMP en el DMSO y DMF se forman películas delgadas de perovskita híbrida mejoradas[106]. La presencia del NMP provoca la formación de una fase intermedia (aducto ácido de Lewis) que conduce a una tasa de cristalización más lenta y una nucleación más homogénea, que permite fabricar películas uniformes y compactas para lograr PSC por encima del 20% de PCE[111].

Los sistemas ternarios de codisolventes han probado ser efectivos aún en perovskitas de múltiples sustituciones ( $\text{CsFAMAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ) fabricando películas de uniformes, de alta calidad y densas a partir de la mezcla de DMF/DMSO con una pequeña cantidad de piridina[106]. La piridina posee un átomo de nitrógeno con un par de electrones solitarios, que le permite actuar como una base de Lewis, para formar un enlace de coordinación con el ácido de Lewis  $\text{PbI}_2$  que evita el crecimiento de cristales y controla la rápida nucleación[106]. La introducción de la piridina permite la pasivación de los defectos superficiales del cristal, induciendo a la formación de granos más grandes y compactos que alargan la vida útil de los portadores de carga[106]. Los dispositivos formados con este sistema ternario logran eficiencias por encima del 19%[106].

Anti-disolvente.

En atención al crecimiento de cristales de forma dispereja por efecto de los diferentes puntos de ebullición de los sistemas de disolventes en la solución precursora surge la metodología de anti-disolvente[106]. El anti-disolvente es depositado por goteo durante el recubrimiento por rotación, procedimiento que permite la formación de películas más uniformes (*Fig. 13*)[108]. La función principal del anti-disolvente es la de extraer el soluto del precursor, lo que, impulsa la formación de una fase intermedia a partir de una fuerte interacción con ellos, contribuyendo a reducir el volumen del soluto induciendo la nucleación y cristalización de la perovskita[27]. Con la característica, de que esta técnica de nucleación rápida asistida no requiere la formación de una fase intermedia estable[27]. El anti-disolvente debe ser agregado en un periodo de tiempo corto y específico (4-10 segundos después de comenzado el proceso de recubrimiento) para garantizar una película densa, compacta y homogénea, por lo que, el anti-disolvente debe estar optimizado para asegurar la adecuada extracción del o los disolventes precursores[27].

La interacción tan próxima que tiene el anti-disolvente con los disolventes y precursores de la perovskita lo obliga a cumplir con ciertas características, una de las principales sería su polaridad ya que de esta depende fuertemente la morfología y calidad final de la película[27]. Entre más fuerte sea la polaridad del anti-disolvente, más probable es que actúe como un disolvente de la parte orgánica y anti-disolvente de la inorgánica, lo que llevará a la formación de una superficie irregular, con huecos y al aumento de puntos resistivos por el exceso de la parte inorgánica en la película[27].



**Fig. 13.** Esquema del depósito del anti-disolvente por rotación.

Para la metodología de recubrimiento por rotación (*Fig. 15*), el proceso de depósito de anti-disolvente comprende tres etapas esenciales[108]. 1) En los primeros segundos del proceso (2-5s), el mayor volumen de la solución precursora es eliminada por efecto de las fuerzas centrífugas[108]. 2) En un tiempo intermedio el anti-disolvente es agregado a la película húmeda para lavar el exceso de disolvente del soluto, que gracias a su miscibilidad en los disolventes base permite eliminarlos casi en su totalidad, posibilitando que la solución alcance la sobresaturación que desencadena la formación de una fase intermedia (ej. PbI<sub>2</sub>-DMSO-MAI)[108]. 3) Por último, se aplica tratamiento térmico a la película para completar la conversión de la fase intermedia en fase perovskita[108].

La fabricación de las películas delgadas de perovskita inicia con la nucleación que tiene lugar cuando la concentración del soluto supera su solubilidad, lo que es conocido como estado de sobresaturación[108]. La nucleación puede ser alcanzada a partir de dos vías principales: nucleación homogénea y nucleación heterogénea[108]. La nucleación homogénea es el proceso de nucleación que ocurre sin la necesidad de sitios preferenciales de nucleación, en el, la energía libre total ( $\Delta G$ ) (*Ec. 2*) de una nanopartícula esférica es la suma de la energía libre superficial ( $\Delta G_S$ ) y la energía libre del bulto ( $\Delta G_B$ )[108].

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_B = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_B \text{ (Ec. 2)[108]}$$

En donde;

$r$ =es el radio de las nanopartículas esféricas

$\gamma$ =es la energía superficial entre la solución sobresaturada y la superficie cristalina.

La energía libre del bulto está definida por la siguiente ecuación (*Ec. 3*)[108]:

$$\Delta G_B = \frac{-k_B T \ln(S)}{v} \text{ (Ec. 3)[108]}$$

## | Capítulo 2

En dónde;

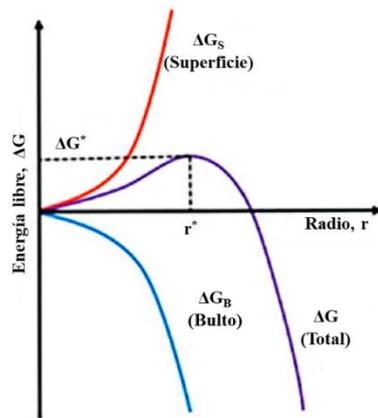
$k_B$ =constante de Boltzmann

$T$ = temperatura

$S$ =el grado de sobresaturación en la fase de solución, que se puede obtener con la concentración del soluto entre el su límite de solubilidad.

$v$ =volumen molar del núcleo

La representación gráfica correspondientes a los parámetros de  $\Delta G$ ,  $\Delta G_B$  y  $\Delta G_S$ , se muestran en la **Fig. 14**, con ella se puede concluir que si los núcleos formados tienen radios más pequeños que el radio crítico ( $r^*$ ) se disolverán nuevamente en la solución, contrario a que si son más grandes que  $r^*$  los núcleos serán termodinámicamente estables y podrán crecer más[108].



**Fig. 14.** Curvas de cambio de energía libre en función del radio de partícula ( $r$ ) para nucleación homogénea:  $\Delta G_B$ ,  $\Delta G_S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta G^*$  y  $r^*$  representan la energía libre de bulto, energía libre superficial, cambio de energía libre total, energía libre crítica para la nucleación y el radio crítico del núcleo respectivamente [5]

La nucleación heterogénea es una aproximación más cercana al mundo real, ya que en ella los núcleos se originan en áreas preferenciales como defectos, sustrato, burbujas o impurezas[108]. Cuando la solución está en contacto con el sustrato, ésta no puede mantener la forma esférica, por lo qué, la tensión superficial entre los agregados sólido y

## | Capítulo 2

líquido, sólido y cristalino, y los agregados cristalinos y el líquido se definen como  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SC}$  y  $\gamma_{CL}$  respectivamente[108]. Donde la representación entre  $\theta$  y las tres energías superficiales se puede expresar de la siguiente manera (**Ec. 4**)[108]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SL}-\gamma_{SC}}{\gamma_{CL}} \text{ (Ec. 4)[108]}$$

Si  $\theta$  tiene un valor inferior a  $\pi$ , los núcleos y los centros activos tendrían una alta afinidad, conduciendo a una barrera de energía más baja para la nucleación, modificando la energía libre del proceso de nucleación heterogénea, introduciendo un factor de corrección ( $\varphi$ ) como se describe en la **Ec. 5**[108]:

$$\Delta G_{hetero}^* = \varphi \Delta G_{homo}^* \text{ (Ec. 5)[108]}$$

Donde;

$$\varphi = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \text{ (Ec. 6)[108]}$$

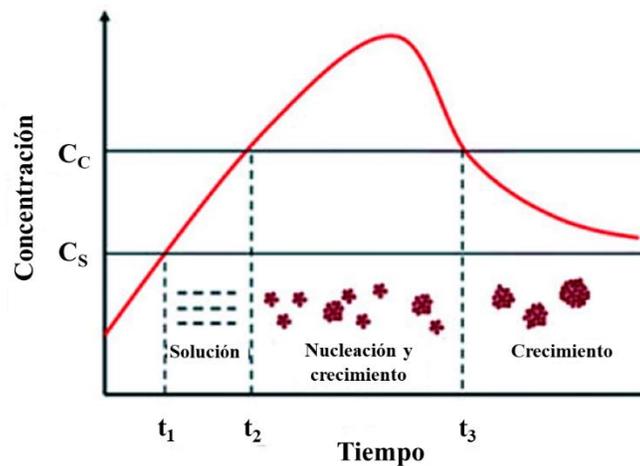
De la que se puede inferir que el valor de  $\varphi$  oscila entre 0 y 1, indicando que la nucleación homogénea ocurre en un grado de sobresaturación en la fase de solución (S) alta, mientras que la nucleación heterogénea aparece en una S baja[108].

Otro modelo para discutir el proceso de nucleación y crecimiento de cristales de perovskita es el modelo de LaMer (**Fig. 15**)[110], en él se determina la cristalización como un proceso dependiente de la tasa de evaporación del disolvente que se divide en tres etapas[110]:

- 1) Solución.
- 2) Nucleación/crecimiento
- 3) Crecimiento de cristales

## | Capítulo 2

En la etapa 1, el soluto se disuelve en su totalidad en el disolvente, por lo que no hay formación núcleos de manera espontánea por la barrera energética tan alta que se presenta[110]. En la etapa 2, la solución se va saturando gradualmente permitiendo que algunos solutos coloidales se junten para formar algunos núcleos, hasta el punto de alcanzar la concentración crítica[110]. A medida que continua la evaporación del disolvente la concentración de la solución aumenta, impulsando el crecimiento y la regeneración de los núcleos[110]. Alcanzada la concentración máxima, comienza la disminución de la concentración crítica, por efecto del consumo continuo del soluto durante el proceso de nucleación y crecimiento, punto en el que ya no se generan núcleos nuevos a partir de la solución[110]. En la etapa 3 se presenta la disminución de la concentración de saturación a medida que los núcleos crecen para ir formando los cristales[110].



**Fig. 15.** Gráfica de LaMer, que representa el cambio en la concentración de una solución precursora de perovskita en función del tiempo a una tasa constante de evaporación del disolvente [110].

Otro modelo que explica el proceso de nucleación de cristales y el crecimiento de granos es el modelo de maduración Ostwald (**Fig. 16**)[110]. Este modelo evidencia que las partículas más grandes crecerán continuamente a expensas de las partículas pequeñas, proceso que conduce a la reducción de la concentración formando granos grandes de un tamaño promedio[110].

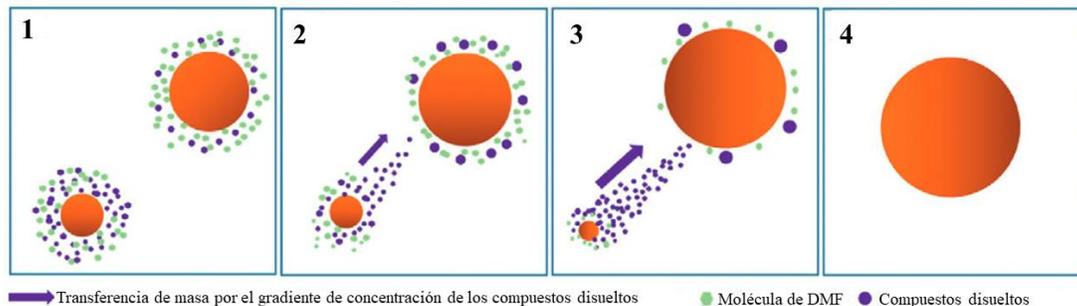


Fig. 16. Esquema del modelo de maduración de Ostwald [110].

En la formación de películas con morfología mejorada y reducción de recombinación de los portadores de carga se han estudiado diversos anti-disolvente, entre ellos: tolueno, trifluorotolueno (TFT), el éter difenílico (DPE), el éter diisopropílico (DIP) y el p-xileno (PXY), entre otros[27]. Uno de los más comúnmente utilizado es el clorobenceno (CB), el cual, diversos estudios revelan que permite fabricar películas de perovskita homogéneas y compactas, de excelentes propiedades eléctricas aún en formulación de múltiples sustituciones o en perovskitas sin plomo [25]. Sin embargo, es innegable la naturaleza tóxica del clorobenceno lo que ha impulsado la investigación de otros anti-disolventes más respetuosos con el medio ambiente y menos tóxicos[25]. Representado un gran desafío ya que un anti-disolvente debe tener como principales características un índice de polaridad baja ( $\leq 4.5$ ) y una buena miscibilidad con los disolventes precursores (ej. DMF, DMSO, etc)[27]. El CB a pesar de tener la capacidad probada de formar películas de perovskita de buena calidad aplicadas en dispositivos fotovoltaicos, tiene una miscibilidad limitada con disolventes polares como el DMF y el DMSO[27], provocando la formación de huecos en las películas, producto del disolvente que queda atrapado en la capa fotosensible, disminuyendo la eficiencia del dispositivo[27]. Diversos esfuerzos enfocados analizar la cinética de crecimiento de los cristales de perovskita con el anti-disolvente han comparado el índice de polaridad y el punto de ebullición[112], probando que es posible utilizar diferentes anti-disolventes que son más efectivos en la remoción de los disolventes de la

## | Capítulo 2

solución precursora, entre los que se encuentran los de tipo acetato, n-butanol y éter, entre otros, que son más ecológicos[18,25,27,113]. Todos estos ellos permiten la fabricación de PSE a partir de una capa absorbadora compuesta por  $\text{MAPbI}_3$  alcanzando PCE por encima del 16% en dispositivos de área pequeña y superiores al 13% en módulos de  $100\text{cm}^2$  de  $\text{FAMAI}_{3-x}\text{Br}_x$ [112].

En el empleo del anti-disolvente también es importante su tasa de aplicación, ya que su manipulación le permite la fabricación de PSC de alta PCE casi por cualquier anti-disolvente[27]. Como ya se había mencionado antes, la polaridad es una de las propiedades críticas de un anti-disolvente[27], sumado a ella, otra característica esencial es la miscibilidad del anti-disolvente con el o los disolventes de la solución precursora, que se combinan para producir un comportamiento que depende de la velocidad de depósito durante la aplicación del anti-disolvente[27]. De esta tasa de depósito dependen también el alto desempeño eléctrico de los dispositivos y la posibilidad de una gran variedad de estequiometrias de los reactivos precursores[27]. Algunos estudios revelan el efecto que tiene el tiempo de depósito del anti-disolvente en la película de perovskita en formación, mostrando que este puede regular la compleja dependencia de la composición de la dinámica de cristal-líquido y las rutas de cristalización en competencia que tienen lugar durante el momento de formación de la película delgada[27]. Con esto se ha logrado evidenciar la fuerte correlación entre el tiempo de depósito del anti-disolvente y la morfología obtenida, las propiedades físico-químicas de la película y la eficiencia final de los dispositivos donde se aplica[27], por ello, se han explorado otras variables dentro de la aplicación del anti-disolvente como: el volumen ( $50\text{-}1000\mu\text{L}$ ), temperatura, parámetros en la rotación (revoluciones por minuto, rampa de velocidad, tiempo), momento de depósito del anti-disolvente después de iniciado la rotación para el recubrimiento ( $5\text{-}30\text{s}$ ); no obstante, ninguna de estas variables ofrece una comprensión clara y de resultados consistentes, a diferencia de la duración de la aplicación del anti-disolvente (tasa de aplicación)[27].

Conforme a la tasa de aplicación podemos dividir a los anti-disolventes en tres categorías[27]: los de tiempos de aplicación corto, los de tiempo de aplicación largos y los que no muestran grandes cambios por los tiempos de aplicación. Esta categorización de los

## | Capítulo 2

anti-disolventes está relacionada con su polaridad o grado de solubilidad relativa de los componentes precursores y la miscibilidad con los disolventes de la solución precursora, que pueden ser ajustados conforme a la duración de la velocidad de aplicación[27].

En un modelo simple, al agregarse el anti-disolvente líquido sobre la solución precursora se extraen los disolventes (ej. DMF/DMSO) de la película en formación mediante difusión, durante este periodo el suministro constante del anti-disolvente sobre la capa precursora mantiene un alto gradiente de difusión, induciendo a que esta etapa sea más eficiente[27]. La separación de los disolventes de la solución precursora desencadena de manera simultánea la nucleación y la solidificación de la perovskita[27]. Durante este proceso también puede suceder la difusión de las moléculas precursoras y del o los disolventes en la capa del anti-disolvente[27], por lo que, la eficacia del anti-disolvente para sustraer los disolventes precursores, mientras se preserva la composición, es el resultado de las diferencias relativas entre las interacciones entre el material y disolventes precursores con el anti-disolvente[27].

Los anti-disolventes con tiempos de aplicación cortos son en su mayoría alcoholes (IPA, etanol, alcohol butílico, etc.), mismos que logran disolver en su totalidad a los compuestos orgánicos de la perovskita a medida que disminuye la longitud de la cadena alquílica del alcohol, además de presentar una alta miscibilidad en la mezcla de disolventes más comúnmente utilizada (DMF:DMSO)[27]. La aplicación corta con estos anti-disolventes permite formar películas densas y compactas con algo de  $\text{PbI}_2$  separado en fases en la superficie, pese a ello se forman granos de PVK relativamente grandes en toda la superficie de la película[27]. Si estos mismos anti-disolventes fueran aplicados en un tiempo largo se formarían granos de menor tamaño y aumentaría la presencia de  $\text{PbI}_2$ , además de generarse huecos a lo largo de la superficie de la película lo que también perjudica la interfaz con las capas transportadoras, reduciendo con ello la  $J_{sc}$  generada en los dispositivos [27]. La formación de residuos de  $\text{PbI}_2$ , sin importar la tasa de aplicación, sugiere que junto con los disolventes de la solución precursora el anti-disolvente también elimina una cantidad de haluros orgánicos, alterando la estequiometría de la solución[27]. Si la tasa de depósito de estos anti-disolventes fuera corta, la eliminación de los haluros orgánicos no sería tan

## | Capítulo 2

efectiva, pero sigue siendo suficiente para quitar a los disolventes de la solución, produciendo películas de buen rendimiento fotovoltaico[27].

Los anti-disolventes de tiempos de aplicación largos entre los que se encuentra el diethyl ether, m-xylene, toluene, mesitylene muestran la tendencia opuesta a los de tiempo de aplicación cortos[27]. Su aplicación en tiempos cortos produce películas de PVK con una cobertura de película deficiente que en tiempos de depósito más largos, esto posiblemente debido a la baja miscibilidad que tienen en DMF:DMSO[27], en consecuencia, al ser aplicados en tiempos de depósito cortos no tienen el tiempo suficiente para que los disolventes base de la solución precursora se difundan a través de la interfaz líquido-líquido hacia el anti-disolvente[27]. Esto lleva a la formación películas con dos áreas visiblemente marcadas, una de acabado oscuro tipo espejo y otra en color mate[27]. Por el contrario, si son aplicados en una tasa de depósito lenta, se extraerán los disolventes DMF:DMSO del huésped, dando como resultado películas de perovskita compactas y uniformes, con una menor cantidad de  $\text{PbI}_2$  de un excelente rendimiento fotovoltaico[27].

Por último, los anti-disolventes que no muestran grandes cambios por los tiempos de aplicación entre los que se encuentran el clorobenceno, el acetato de etilo, cloroformo, acetato de butilo, diclorobenceno, metoxibenceno y trifluorotoluene[27]. Estos anti-disolventes tienen el balance ideal de propiedades, por una parte, muestran una baja solubilidad para los compuestos orgánicos precursores dejando intacta la composición de la perovskita, y por otra presentan una buena miscibilidad con los disolventes de la solución precursora permitiendo el control del momento de nucleación y formación de granos[27]. Esta combinación de propiedades da como resultado la formación de películas de alta calidad, uniformes, sin huecos y con la menor cantidad de  $\text{PbI}_2$  en la superficie en comparación con los dos grupos anteriores, sin importar la duración de la aplicación del anti-disolvente[27].

Se han investigado otros parámetros y su influencia en los parámetros eléctricos de las películas resultantes, entre ellos la variación de la distancia entre la punta de la micropipeta y el sustrato al momento de aplicación del anti-disolvente[27,114]. Al no ser una variable que influye directamente en la solubilidad de los reactivos o en la miscibilidad de los disolventes no muestra cambios definidos en la PCE de las PSC donde fueron

## | Capítulo 2

aplicadas[27]. A diferencia de otras variables como el volumen del anti-disolvente, que si puede influir en la solubilidad o miscibilidad al extender o acortar el tiempo de su aplicación[27]. Al tratarse de anti-disolventes de corta y larga tasa de depósito, este cambio del volumen puede tener su efecto en la formación de las películas de PVK, y por ende en el rendimiento de las PSCs[27].

### Aditivos.

La optimización respecto a la morfología de una película y de los cristales de perovskita también es posible alcanzarlos a través de la introducción de un disolvente como aditivo. Los aditivos pueden ser aplicados en un disolvente primario, co-disolventes o en el anti-disolvente[115], y su papel va a depender de su naturaleza; unos aditivos acelerar la cristalización mientras que otros ralentizan el proceso de nucleación, otros pueden agregar propiedades mecánicas a las películas mientras otros pueden llenar vacancias en la red cristalina que mejoran la conducción y reduciendo fenómenos de recombinación[111,115–119]. Los aditivos pueden desempeñar un papel clave en los resultados deseados si se usan en una ruta de depósito apropiada combinada con disolventes primarios[115], en otras palabras, los diferentes aditivos poseen distintas fuerzas de coordinación con el disolvente principal, produciendo un acabado optimizado de las películas demostrando mejorar la eficiencia y/o la estabilidad de las PSC[120].

Un ejemplo sería el acetato de metilamonio como aditivo en la solución precursora de  $\text{PbI}_2$  empleada en la metodología por spin-coating por 2-pasos, este permitió fabricar dispositivos con estabilidad mejorada[106]. La función principal del aceto de metilamonio (AM) es de reaccionar con el  $\text{PbI}_2$  residual para producir  $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{AM})_x$ , en la primera etapa del recubrimiento por rotación, formando unos primeros cristales de perovskita que contribuyen al crecimiento de los granos en la segunda etapa de depósito[106]. Los dispositivos producidos por este método alcanzan una PCE superior al 17%, lo que posibilita la fabricación de celdas fotovoltaicas de bajo costo[106].

Otro aditivo comúnmente implementado es el ácido halogenado, como es el caso de la adición de ácido yodhídrico (HI)[107]. El HI ha sido implementado como aditivo de la solución precursora de  $\text{CsPbI}_3$ , permitiendo aumentar la solubilidad de  $\text{CsI}$  y  $\text{PbI}_2$  en DMF,

## | Capítulo 2

lo que garantiza que la perovskita compuesta por  $\text{CsPbI}_3$  alcance la fase negra a baja temperatura[107]. También se ha probado con el HCl y DMSO como aditivos de la solución precursora, en donde el DMSO permite aumentar el tamaño de grano, mientras que el HCl ralentiza la velocidad de crecimiento de los granos para obtener cristales más uniformes, así como reducir la proporción de DMSO, evitando que éste quede en exceso lo que induce a la formación de poros[107]. Las películas formadas por este sistema de aditivos resultan más uniformes y densas, que aplicadas en PSC logran eficiencias  $\approx 17\%$ , al mismo tiempo que manifiestan una mayor estabilidad frente a la humedad, radiación solar intensa y altas temperaturas, por efecto de la incorporación del HCl[107].

También se ha probado el HI y HCl como aditivos para la formación de películas compuestas por  $\text{FAPbI}_3$ , agregando estos ácidos halogenados a la solución precursora de  $\text{PbI}_2$  para la fabricación de películas por la metodología de 2-pasos[107]. El agregar estos aditivos cambia la morfología del  $\text{PbI}_2$  de barra a placas hexagonales[107], favoreciendo una mayor cobertura de la capa formada, y con ello, a la mejora en la eficiencia y estabilidad de los dispositivos finales[107].

Otro aditivo llamativo es la 4-tertbutil-Piridina (tBP) implementado en la metodología por 2-pasos en la solución precursora de  $\text{PbI}_2$ [121]. La tBP permite la formación de un aducto intermedio compuesto por tBP- $\text{PbI}_2$  en una fase posterior a la vaporización del DMF[121]. El complejo tBP- $\text{PbI}_2$  deja poros en la superficie después del tratamiento térmico aplicado a la película, mismos que pueden ser alterados cambiando la proporción de tBP en la solución precursora[121]. La formación de estos poros mejora la difusión del MAI, acelerando el tiempo de reacción para la obtención de la perovskita y reduciendo el  $\text{PbI}_2$  residual[121]. Los dispositivos fabricados bajo esta metodología muestran una eficiencia por encima del 16% en una arquitectura planar con mejora en la estabilidad[121]. De igual forma se ha probado la tBP en la metodología de 1-paso para la fabricación de perovskita  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  en una arquitectura planar[107], fabricándose películas más uniformes y compactas que mejoran la movilidad de portadores de carga y con ello la eficiencia de los dispositivos, aumentando de 11% a 15% de PCE para las celdas con tBP[107].

Asimismo, se ha probado el acetonitrilo como aditivo en la metodología de 2-pasos, mejorando la morfología de las películas con granos de mayor tamaño[100]. Este

## | Capítulo 2

incremento en las dimensiones optimizadas del grano muestra que el acetonitrilo influye en la mecánica de cristalización, y con ello, en la calidad de las películas y rendimiento de los dispositivos en los que se implementa[100].

Inclusive se ha explorado al agua desionizada ( $H_2O$ ) como aditivo de la solución precursora de las películas de  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  en DMF para la fabricación de dispositivos planares por la metodología de 1-paso[122]. Estos dispositivos llegaron a mostrar una alta calidad cristalina y resistencia a la humedad, afirmando que se generan perovskitas hidratadas ( $MAPbI_{3-x}Cl_x-H_2O$ ) resistentes a la corrosión por humedad [122], que muestran eficiencias por encima del 14% con el incremento de su estabilidad en comparación con dispositivos fabricados sin el aditivo  $H_2O$ [122]. Resultados que indican la posibilidad de fabricar PSC aún en condiciones ambientales, promoviendo su aplicación para usos comerciales.

### **Retos**

Todos estos avances le han permitido al método de fabricación de recubrimiento por rotación ser hoy la técnica más reportada para la formación de PSC de área pequeña[94], sin embargo, se desperdicia un gran volumen de la solución y de disolventes durante la rotación además de presentar poca homogeneidad de la película disminuyendo de manera exponencial del centro al borde del sustrato[96]. Estas irregularidades aumentan cuando se busca la fabricación de dispositivos de área grande[96], mismas que afectan directamente los parámetros eléctricos de las celdas[95], por lo que, esta metodología no es recomendable para su implementación a nivel comercial[95]. Sin embargo, avances recientes apuntan a la optimización del proceso para preparar películas de perovskita de gran área[96]. Algunos de estos avances proponen la rotación de la micropipeta durante el depósito del anti-disolvente[96] o del empleo de múltiples micropipetas[96], ambas propuestas enfocadas a maximizar la interacción del anti-disolvente con la película de perovskita en formación. Estas dos propuestas implementadas en la fabricación de dispositivos de área grande han logrado 17.4% de eficiencia en un área activa de  $53.64\text{cm}^2$  y 15.71% de eficiencia en un área activa de  $25\text{cm}^2$  respectivamente[96].

## | Capítulo 2

Las grandes ventajas de los dispositivos a base de perovskita híbrida son en gran medida por la presencia de los compuestos orgánicos y su naturaleza iónica en la perovskita[93], que tiene como consecuencia los mismos desafíos de estabilidad de estos compuestos. Esta inestabilidad química restringe en gran medida la comercialización de este tipo de dispositivos[93].

De las principales causas de la inestabilidad de la perovskita se encuentra la exposición al calor y la humedad[86]. Las propiedades altamente higroscópicas de los cationes de metilamonio son una fuente clave para la descomposición de los materiales de perovskita[95], ya que, en presencia de moléculas de agua la perovskita de yoduro de plomo metilamonio reacciona formando un hidrato de perovskita  $(MA)_4PbI_6 \cdot 2H_2O$ [95]. Por lo tanto, la selección de materiales con cationes menos higroscópicos es una forma poderosa de abordar este problema. En presencia de la luz la perovskita híbrida también sufre descomposición, ya que los electrones fotoexcitados en la banda de conducción se combinan con el oxígeno absorbido para formar aniones superóxido que desprotonan a los cationes metilamonio[95]. Otro problema es la estabilidad térmica del material, cuando la temperatura es igual o superior a la temperatura de transición de fase, los enlaces de plomo débiles se rompen reaccionando con los materiales portadores de cargas[95].

Además, existen relativamente pocos estudios de toxicidad sobre las PSC[13]. El argumento más evidente es respecto a la presencia del plomo en la perovskita, en la que algunas investigaciones muestran que las perovskitas de Pb son tóxicas tras la exposición directa a cultivos celulares y organismos[13], ya que, las sales de plomo son altamente solubles en agua, por lo tanto, pueden contaminar los mantos acuíferos subterráneos generando un impacto catastrófico en la salud pública[13]. Otros estudios evidencian que las sales orgánicas pueden ser tan tóxicas como el plomo[13]. Estas diferentes problemáticas, dan cada vez más importancia a los procedimientos que contemplan estrategias de encapsulación, junto con normativas estrictas para el manejo y reciclaje de este tipo de dispositivos.

### Caracterización eléctrica de Celdas Solares.

El desempeño general de un dispositivo fotovoltaico es determinado por su eficiencia, la cual se define como la relación entre la energía recibida (iluminación solar) y la energía eléctrica generada[123]. Donde la capa de perovskita (capa absorbadora) compuesta por un semiconductor tipo p-i-n (intrínseco) aprovecha una fracción de la radiación incidente, ya que parte de esta no es absorbida, otra es reflejada o transmitida[124]. La energía luminosa absorbida induce a un estado de excitación, en el qué, un  $e^-$  o más de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, dando lugar a la formación de pares electrón-hueco[124]. Dichos pares son disociados gracias a la existencia de una unión p-n, dentro de la perovskita o en las interfaces con las capas transportadores, enviando a los portadores de carga minoritarios hacia la región donde son mayoritarios, formando así una corriente eléctrica[124]. De ahí que, el máximo rendimiento posible de una celda fotovoltaica depende de sus propiedades físicas como: ancho de la banda de absorción, coeficiente de reflexión, coeficiente de absorción, espesor, etc.[124].

Las características centrales que describen el comportamiento eléctrico de un dispositivo fotovoltaico son determinadas por la curva de densidad de corriente-voltaje, el voltaje a circuito a abierto ( $V_{oc}$ ), la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), el factor de forma (FF) y la eficiencia de conversión de carga (PCE) (*Fig. 17*)[125].

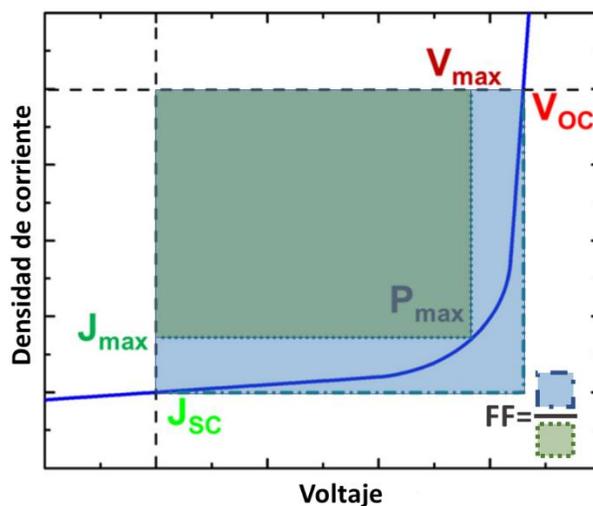


Fig. 17. Idealización de una curva J-V para un dispositivo fotovoltaico [77].

**Densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ )**

La corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) es la corriente que fluye a través del circuito externo cuando los electrodos de la celda solar están en corto circuito, esta depende de la densidad de flujo de fotones incidentes en la celda solar, la cual está determinada por el espectro de luz incidente que está estandarizado a la condición AM1.5 ( $1000\text{W}/\text{m}^2$ )[73]. El  $J_{sc}$  depende del área de la celda solar, para eliminar la dependencia del área de la celda solar con respecto a  $J_{sc}$ , a menudo se usa la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) para describir la corriente máxima entregada por una celda solar en un área determinada[73]. La corriente máxima obtenida en un dispositivo fotovoltaico depende en gran medida de sus propiedades ópticas, tales como la absorción y reflexión de la capa absorbente[73]. Para determinar la condición de cortocircuito, debemos de considerar que la densidad de corriente de recombinaciones ( $J_{rec}$ ) es igual a la densidad de corriente de saturación ( $J_0$ ) (**Ec. 7**)[73]. Por lo tanto, todos los portadores en exceso fotogenerados contribuyen a la corriente externa, así obtenemos una definición operativa de la cantidad de corriente fotogenerada ( $J_{ph}$ ): es la densidad de corriente en cortocircuito ( $J_{sc}$ ).

$$J_{ph} = J_{sc} \quad (\text{Ec. 7})[73]$$

La  $J_{ph}$  se puede aproximar mediante la **Ec. 8**, donde  $G$  es la tasa de fotogeneración,  $L_N$  y  $L_P$  son la longitud de difusión de los portadores minoritarios para electrones y huecos respectivamente, y  $W$  es el ancho de la región de agotamiento[73].

$$J_{ph} = eG(L_N + W + L_P) \quad (\text{Ec. 8})[73]$$

En ella se muestra que en el caso de un diodo ideal (ej. sin recombinación superficial) y generación uniforme, los parámetros críticos del material que determinan  $J_{ph}$  son las longitudes de difusión de los portadores minoritarios[124]. Las celdas solares a base de perovskita híbrida de yoduro de plomo metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  o  $\text{MAPbI}_3$ ) pueden

## | Capítulo 2

ofrecer, bajo un espectro AM1.5, una densidad de corriente máxima posible de 20 mA/cm<sup>2</sup>[95]. En celdas con mezcla de haluros (MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>), el J<sub>sc</sub> medido está por encima de 21.5 mA/cm<sup>2</sup>[95], mientras que los dispositivos con mezcla de cationes (FAMAPbI<sub>3</sub>) tienen un J<sub>sc</sub> superior a 23 mA/cm<sup>2</sup>[73].

### **Voltaje a circuito abierto (V<sub>oc</sub>)**

El voltaje de circuito abierto (V<sub>oc</sub>) es el voltaje máximo que puede entregar un dispositivo cuando no fluye corriente a través del circuito externo[73]. Si asumimos que la corriente neta es cero, el V<sub>oc</sub> se puede calcular así (**Ec. 9**)[73]:

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \text{ (Ec. 9)[73]}$$

Esta ecuación muestra que V<sub>oc</sub> depende de la densidad de corriente de saturación y de la densidad de corriente fotogenerada[73]. Si bien J<sub>ph</sub> generalmente tiene una pequeña variación, el efecto clave es la corriente de saturación, ya que esta puede variar en varios órdenes de magnitud[73]. La densidad de corriente de saturación, J<sub>0</sub>, depende de las recombinaciones en la celda solar, por lo tanto, una de las principales causas de la caída del V<sub>oc</sub> está asociado con las recombinaciones que se pueden presentar en el dispositivo [124,126].

### **Eficiencia de conversión de carga (PCE)**

La eficiencia de conversión de carga (PCE) es el porcentaje de energía eléctrica suministrada en el punto máximo de potencia (mp) con respecto a la energía fotónica entrante (**Ec. 10**)[124]. La potencia eléctrica (P) es un punto de operación de voltaje de la celda solar, y tiene el valor de  $P = J V$ [124]. El mp se encuentra en medio del caso extremo de baja potencia, al voltaje de máxima potencia (V<sub>mp</sub>) que debe operar la celda solar para la generación de electricidad[124]. El PCE depende de las condiciones de operación generalmente reportadas bajo un espectro terrestre de iluminación AM1.5G, que tiene una

## | Capítulo 2

potencia integrada de  $P_{in}=1\text{kWm}^{-2}=100\text{mWcm}^{-2}$ , denominada iluminación de 1 sol[124]. El PCE se incrementa cuando la  $J_{sc}$  y el  $V_{oc}$  aumentan, pero también depende críticamente del punto de máxima potencia[73]. La forma de la curva densidad de corriente-voltaje ( $J$ - $V$ ) determina a que voltaje se extraen los electrones como corriente eléctrica[73].

A bajo voltaje la extracción de portadores de carga es fácil, por lo que la corriente es determinada por el rendimiento cuántico (conversión de fotones en portadores de electrones) del absorbedor[124]. A voltajes altos se produce una corriente que es contraria a la fotocorriente, lo que induce a la disminución de la potencia paulatinamente, reduciéndose el número de electrones que es posible extraer[124]. Si este punto está cerca del  $V_{oc}$ , entonces el voltaje operacional y la corriente son mayores que si el  $V_{mp}$  ocurre a bajos voltajes, cercanos al  $V_{oc}/2$ [124]. El parámetro que identifica esta propiedad es el factor de forma (FF)[124].

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{mp}V_{mp}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (\text{Ec. 10})[73]$$

### **Factor de forma (FF)**

EL FF depende de la forma de la curva  $J$ - $V$ , definiendo el punto máximo de potencia ( $P_{max}$ ) e influyendo en la PCE de un dispositivo fotovoltaico[73]. Un FF alto permite que la caída de la corriente a alto voltaje se retrase, posibilitando la extracción de electrones a alto voltaje mientras que la corriente todavía está cerca de la  $J_{sc}$ [124]. Para un diodo ideal, la potencia aumenta linealmente a bajo voltaje, y disminuye abruptamente cuando  $V > V_{mp}$ [124]. De igual forma, un FF alto se traduce en una resistencia en serie ( $R_s$ ) baja, lo cual está relacionado con la resistencia externa de las capas de contacto selectivas o de los efectos de transporte internos[124].

Si bien la medición del fotovoltaje a circuito abierto y la fotocorriente de corto circuito es directa, la determinación del punto máximo de potencia (mp) requiere un seguimiento del punto de máxima conversión de energía[124]. Se han propuesto una variedad de aproximaciones de este tipo, una versión simplificada de esto se puede visualizar en la **Ec. 11** [73]:

$$FF = \frac{j_{mp}V_{mp}}{j_{sc}V_{oc}}(\text{Ec. 11})[73]$$

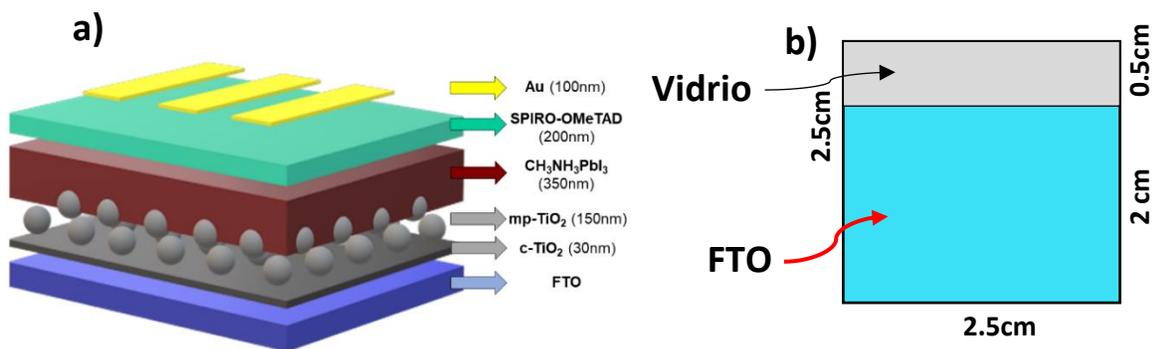
Los cuatro parámetros eléctricos ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  y  $PCE$ ) son datos importantes a considerar, pero no los únicos a tener en cuenta, puesto que existen otros factores que también influyen notablemente y que son determinantes en la utilización práctica de esta tecnología, como son la estabilidad, degradación, estado de la tecnología, precio, toxicidad, etc.[123]

## Capítulo 3. Desarrollo experimental.

### Proceso de fabricación.

La solución precursora de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  o  $\text{MAPbI}_3$ ) fue preparada en condiciones ambientales (temperatura ambiente a 23-27°C, 35-65% de humedad relativa (HR)). Se mezcló yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ , 99.999%, Lumtec), yoduro de metilamonio (MAI,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  99.5%, Lumtec) y dimetilsulfóxido (DMSO, 99.9%, Aldrich) en una proporción 1:1:1 M en 636µL de dimetilformamida (DMF, 99.8%, Aldrich) y se agitó a 600 rpm durante 2h a temperatura ambiente.

Los dispositivos fotovoltaicos se fabrican con base en una arquitectura regular mesoporosa (*Fig. 18*), de acuerdo con la siguiente metodología:



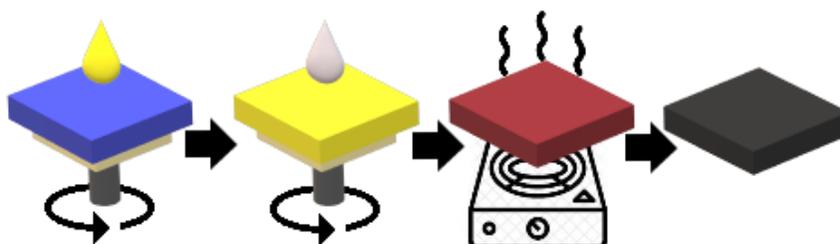
**Fig. 18.** a) Arquitectura de las celdas fotovoltaicas a base de perovskita híbrida con el espesor de cada capa. b) Sustrato rígido con capa de óxido de estaño dopada con flúor (FTO).

- a) Preparación del sustrato. Los dispositivos fabricados emplean como base un sustrato recubierto con una película conductora de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) utilizada como cátodo en la celda. Este sustrato conductor previamente es: cortado, grabado (*Fig. 18-b*), lavado (jabón, agua, acetona, isopropanol, UV) y encintado.

- b) Capa transportadora de electrones (ETL). Capa compuesta por óxido de titanio compacto (c-TiO<sub>2</sub>) y mesoporoso (mp-TiO<sub>2</sub>). La solución de c-TiO<sub>2</sub> es obtenida a partir de un proceso de SOL-GEL, mezclando: 20 mL de Isopropanol, 1.2 mL de Isopropóxido de Titanio (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti, 97% Aldrich) y 0.4 mL de Ácido Clorhídrico (HCl) sonificados por 20 min. El depósito de esta capa es mediante la técnica de spin-coating en modo estático a 3000 rpm por 30 s y posteriormente tratada a 450 °C por 30 min.

La solución de m-TiO<sub>2</sub> es elaborada a partir de pasta de TiO<sub>2</sub> (30NRD Titania Paste, Great Cell Solar) diluida en etanol (FERMONT ACS) en una relación en peso 1:5. Esta capa es depositada utilizando la técnica de spin-coating en modo estático a 4000 rpm por 30 s, tratada a 500 °C por 30 min.

- c) Capa absorbidora (Perovskita híbrida-MAPbI<sub>3</sub>). La solución de MAPbI<sub>3</sub> se depositó sobre la capa de mp-TiO<sub>2</sub> en modo estático. Tan pronto como se cubrió toda la superficie de mp-TiO<sub>2</sub> con la solución de MAPbI<sub>3</sub>, el rotor se hizo girar a 5000 rpm durante 20 segundos, seguido de la adición de anti-disolvente. El recubrimiento de MAPbI<sub>3</sub> obtenido se calentó a 100°C durante 2min para formar una película de perovskita (*Fig. 19*).



**Fig. 19.** Esquema de secuencia de pasos para la formación de la película de perovskita sobre un sustrato rígido.

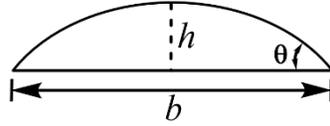
- d) Capa transportadora de huecos (HTL). Adquirido el color oscuro representativo de la película de MAPbI<sub>3</sub>, los sustratos son enfriados a temperatura ambiente y preparados para el depósito de la HTL compuesta por la solución de SPIRO-OMeTAD en una cámara de guantes (serie-830, Plas Labs). Esta solución se forma a partir de la mezcla de 60 mg de SPIRO-MeOTAD (99%, Aldrich), 750 μL de clorobenceno (99.9%, Aldrich), 21.8 μL de 4-tert-butilpiridina (96%, Aldrich) y 13.4 μL de una solución a 1.81 M de Li-TFSI (99.95%, Aldrich) disuelto en acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN 99.5%, Aldrich). disuelto en acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN 99.5%, Aldrich); la solución final de SPIRO es agitada durante 1h a 1000 rpm a temperatura ambiente. La solución resultante es depositada por la técnica de spin-coating en modo estático sobre la capa de perovskita a 2500 rpm por 30s.
- e) Contacto metálico. Una vez depositada la capa de SPIRO-MeOTAD se procede a limpiar el sustrato y prepararlo para el depósito del oro (Au) que funcionará como el ánodo dentro del dispositivo. El oro es depositado por evaporación en un espesor de 80 nm al alto vacío ( $\approx 2.6 \times 10^{-5}$  Torr).

### **Caracterización.**

Todas las caracterizaciones de películas delgadas y celdas solares se realizaron sin control de la temperatura, humedad y oxígeno. Los patrones de difracción de rayos-X (DRX) de películas de perovskita se obtuvieron en un sistema Rigaku DMax-2200 (radiación Cu-K $\alpha$  con  $\lambda=0.15406$  nm) con un ángulo de incidencia de 1.5° con un intervalo de detección de 5° a 70°. La absorbancia óptica (A), transmitancia (T) y reflectancia (R) de películas de MAPbI<sub>3</sub> se midieron en un espectrofotómetro (Shimadzu UV-1800) en el rango de longitud de onda de 300 a 1000 nm. El coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) de las películas se calculó de acuerdo con la siguiente *Ec. 12*:

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln \left( \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2} \right) \quad (\text{Ec. 12})$$

Los experimentos de fotoluminiscencia en estado estacionario (PL) se llevaron a cabo con una lente óptica Newport, un láser DPSS de 515 nm, un filtro supresor de dispersión Rayleigh y un espectrómetro Horiba iHR550 equipado con un detector CCD Synapse. La morfología de la superficie de las películas delgadas de perovskita se examinó utilizando un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM) Hitachi FE-5500. El histograma de tamaños de grano de perovskita por área examinada se midió a partir de micrografías SEM tomando una región representativa para el análisis de distribución y empleando el software ImageJ. Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FT-IR/ATR) (PerkinElmer LR64912C) para obtener los espectros FT-IR de la superficie de la perovskita en un intervalo de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ . Se midieron los ángulos de contacto de las gotas de agua en la superficie de diferentes revestimientos de perovskita apoyados una cámara convencional de 12 megapíxeles equipada con una lente macro 15x (BINDEN). En concreto, se depositaron 10  $\mu\text{L}$  de agua destilada sobre la superficie de una película de  $\text{MAPbI}_3$  y se tomó la imagen transversal de la gota de agua con la cámara. La forma de la gota se puede considerar como un casquete esférico (ver el siguiente esquema) con  $r$  como el radio de la esfera completa (no se muestra). La base ( $b$ ) y la altura ( $h$ ) de la gota se pudieron medir a través del software ImageJ. El ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre la gota de agua y la superficie de la muestra de película se calculó a partir de la siguiente ecuación (Ec. 13):



$$\text{radio } (r) = \frac{\left(\frac{b}{2}\right)^2 + h^2}{2h} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{\frac{b}{2}}{r - h}\right) \quad (\text{Ec. 14})$$

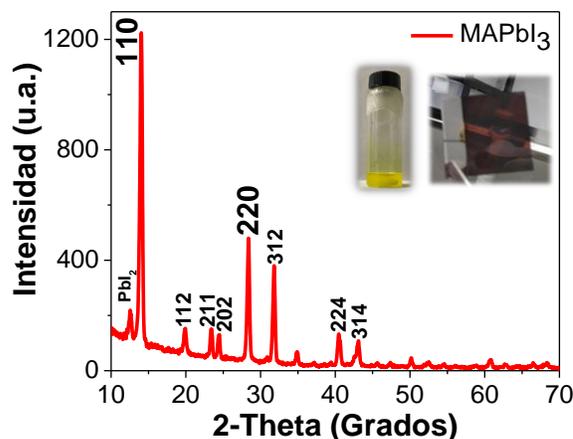
La eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares se midió en un sistema Oriel QEPVSI-B equipado con un fotodetector (71,889 Newport). Las curvas de densidad-voltaje de fotocorriente (J-V) de las PSC se midieron en un simulador solar Oriel 81,174 clase AAA equipado con AM 1.5G con un medidor de fuente Keithley 2400 como adquisidor de datos. La intensidad de la luz se calibró con una celda de referencia de Newport Si para lograr una intensidad de  $100 \text{ mW/cm}^2$  (iluminación de un sol). El área del dispositivo fue delimitada a  $0.104 \text{ cm}^2$  a través de una máscara. La dirección de escaneo de voltaje se configuró de 1.1 a -0.1 V.

Las muestras del dispositivo utilizadas para el estudio de estabilidad se almacenaron en la oscuridad en condiciones ambientales y se midieron con los mismos parámetros descritos para las caracterizaciones J-V. La temperatura y la humedad relativa (RH) de nuestro laboratorio se registraron con un higrómetro (UNI-T, UT333BT) con una precisión de temperatura de  $\pm 1^\circ\text{C}$  y una precisión de humedad de  $\pm 5\%$ . Todas las celdas solares de perovskita se probaron y almacenaron sin encapsular.

## *Capítulo 4. Celdas solares a base de perovskita híbrida ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) fabricadas en atmósfera controlada ( $\text{N}_2$ ) y en condiciones ambientales.*

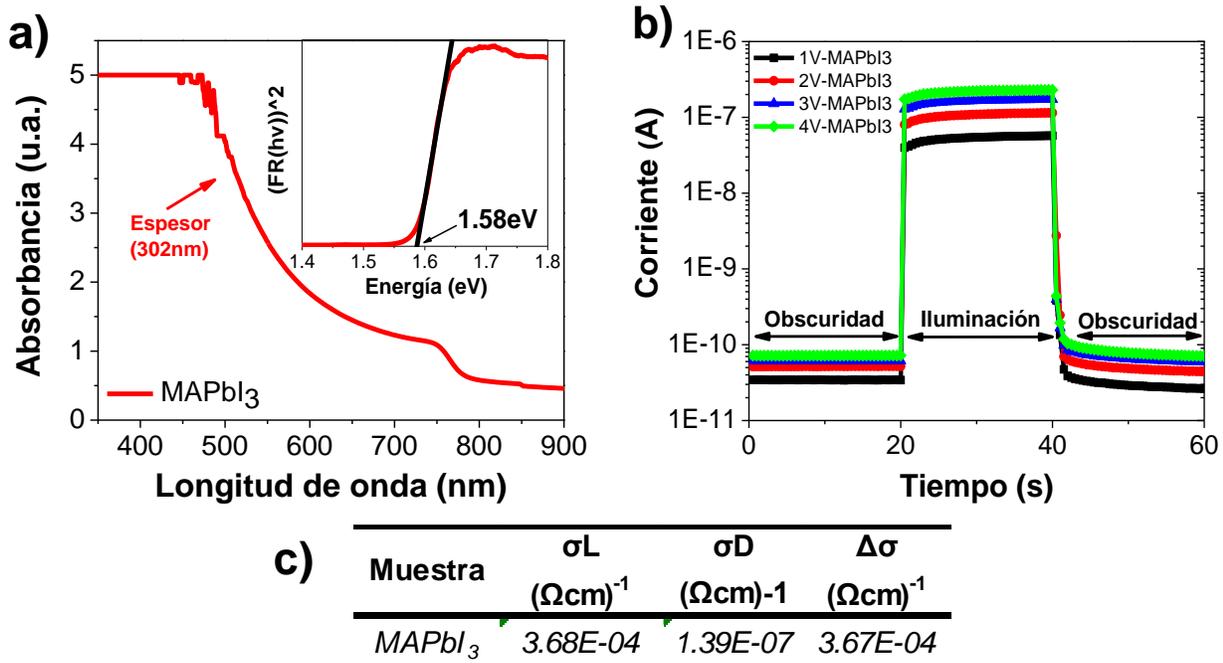
En el presente capítulo se busca establecer una metodología de trabajo para la fabricación de películas delgadas de perovskita híbrida  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  o  $\text{MAPbI}_3$ , que cumplan con las características físico-químicas de este material para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Tomando como base la metodología descrita en el capítulo 3 de este documento, respecto a la síntesis de la perovskita híbrida  $\text{MAPbI}_3$  se obtuvo una solución color amarillo (*Fig. 20*) que al depositarse y fabricar la película esta adquiere un color café/rojizo oscuro. La película delgada sintetizada fue caracterizada mediante DRX (*Fig. 20*), en la que los picos obtenidos en el difractograma confirman la formación de la perovskita compuesta por  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  o  $\text{MAPbI}_3$ , por la presencia en mayor intensidad de los picos representativos en los  $14.1^\circ$  y a  $20^\circ$ [101], correspondientes a los planos cristalinos 110 y 220 respectivamente. Adicionalmente el difractograma nos revela la presencia de otras orientaciones cristalinas en los planos: 112 a  $20^\circ$ , 211 a  $235^\circ$ , 202 a  $24.5^\circ$ , 312 a  $32^\circ$ , 224 a  $40.6^\circ$  y 314 a  $43.2^\circ$  que también son asociados con la perovskita híbrida compuesta por  $\text{MAPbI}_3$  [101], pero la presencia de estos los picos en menor intensidad a las orientaciones 110 y 220 sugiere que la película de perovskita depositada por la técnica de spin-coating en atmósfera controlada ( $\text{N}_2$ ) empleando clorobenceno como anti-disolvente no está altamente orientada con respecto al sustrato[101].



**Fig. 20.** Patrón de difracción de rayos-X de película de  $\text{MAPbI}_3$  fabricada en atmósfera controlada( $\text{N}_2$ ). Imágenes insertadas de solución precursora y película formada de  $\text{MAPbI}_3$ .

Confirmada la obtención de la estructura cristalina de la perovskita híbrida MAPbI<sub>3</sub> en la película formada, se prosiguió al estudio de sus propiedades ópticas, a través de las técnicas de UV-Vis y UV-Vis-DRS. Estas películas demuestran que el espectro electromagnético del MAPbI<sub>3</sub> absorbe en el visible entre los 350-750nm (*Fig. 21a*), en semejanza con lo ya reportado para esta composición de perovskita (MAPbI<sub>3</sub>) [13,103,127,128]. Mediante la técnica de UV-Vis-DRS y apoyados de la función de Kubelka-Munk para medir el espectro de reflectancia difusa se pudo obtener el band gap óptico de la película de MAPbI<sub>3</sub> (*Fig. 21a*), el cual tiene un valor de  $\approx 1.58\text{eV}$  que se encuentra en un intervalo de 1.5-1.6eV de lo reportado para el material [129]. Adicionalmente para este estudio se realizó la medición de fotorespuesta de la película formada, donde se busca establecer la capacidad de la perovskita de generar una corriente cuando se le incide luz blanca con una potencia de 1000 mW/cm<sup>2</sup> en un periodo de tiempo de 20s. Como se puede muestra en la *Fig. 21b*, en presencia de luz la película de MAPbI<sub>3</sub> presenta el fenómeno de fotorespuesta, y a medida que el diferencial de potencial se aumenta (1-4V) la corriente que entrega la película es mayor. Con base en los datos de fotorespuesta a 4V se calculó la conductividad eléctrica ( $\Delta\sigma$ ) (*Fig. 21c*), la cual presenta casi un orden de magnitud mayor para lo reportado del material [128].

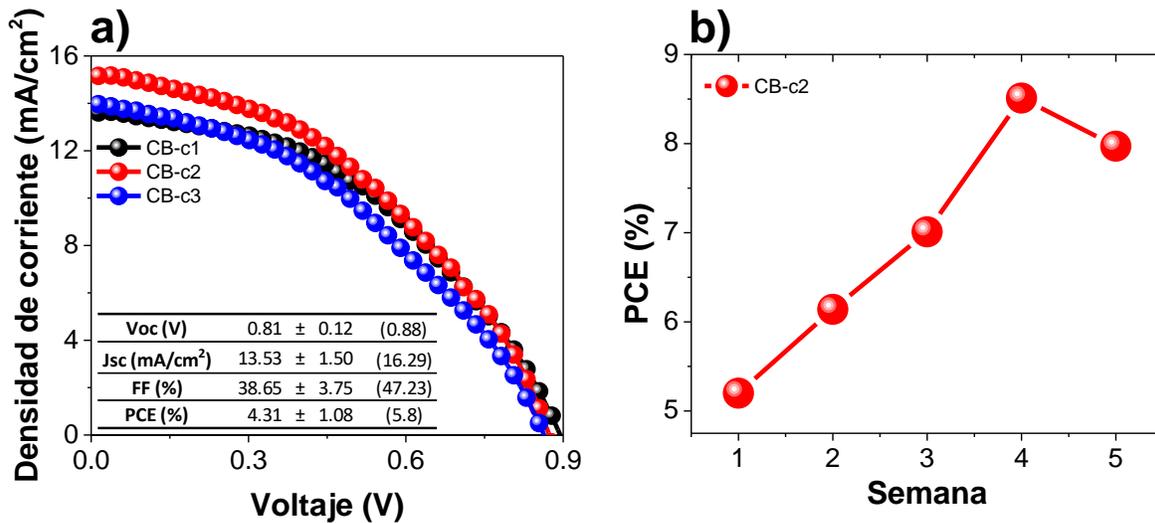


**Fig. 21.** a) Espectro de absorbancia y reflectancia difusa de una película de MAPbI<sub>3</sub>. b) Fotorespuesta de una película de MAPbI<sub>3</sub> de 1V a 4V. c) Conductividad eléctrica de una película de MAPbI<sub>3</sub> a 4V. Gráfica insertada en la Fig.20a de la determinación de la brecha de energía óptica a partir de la función de Kubelka-Munk.

## | Capítulo 4

Posteriormente se continuó con la fabricación de las celdas fotovoltaicas a base de perovskita híbrida (PSC) en atmósfera controlada ( $N_2$ ) (cámara de guantes serie-830, Plas Labs), siguiendo la metodología descrita en la sección 3 de este documento. La *Fig. 22a* muestra las curvas  $J-V$  de las mejores celdas de la prueba, la figura insertada en la *Fig. 22a* muestra el concentrado de datos de las 18 celdas medidas en las que el primer valor que aparece es el valor promedio con su desviación estándar y entre paréntesis el valor máximo obtenido dentro de la prueba. Estos dispositivos presentan una eficiencia de conversión de carga por debajo de lo reportada para celdas a base de perovskita híbrida en condiciones de fabricación similares [15], mostrando una  $J_{sc}$  de  $13.53\text{mA}/\text{cm}^2$  con un  $V_{oc}$  por debajo de los  $0.9\text{V}$  que es lo mínimo esperado para el material en esta configuración de capas. Esta caída del  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  demuestran problemas de formación de la capa absorbedora limitando la generación de portadores de carga, así como su extracción en las interfaces. A pesar de que los dispositivos fabricados poseen menores parámetros eléctricos, uno de los puntos a destacar es la homogeneidad entre celdas del mismo sustrato que se lograron obtener. Adicionalmente se pudieron detectar distintas áreas de mejora dentro del proceso de fabricación como son: los cuidados en la preparación de la solución, tasa de depósito del anti-disolvente, siendo estos vitales para lograr una película homogénea como estudios previos lo demuestran [14,15].

Como complemento para esta prueba se realizó un estudio de estabilidad, monitoreando los parámetros eléctricos de los dispositivos fabricados durante un periodo de cinco semanas (*Fig. 22b*), periodo en el que los dispositivos fueron almacenados en obscuridad con la humedad controlada ( $\approx 30\%$ ). Con esta figura se evidencia un incremento de la PCE de la mejor celda fabricada (CB-c2), logrando alcanzar hasta un  $8.51\%$ , subiendo  $3.3\%$  más que la medición en la primer semana, demostrando que no sólo la contribución por la oxidación del SPIRO ayuda en la extracción de cargas de forma más eficiente [2], sino que además, la metodología de fabricación de los dispositivos (atmósfera controlada  $N_2$ ) muy probablemente contribuyó en contrarrestar hasta por cuatro semanas la permeabilidad de la humedad hacia la perovskita que es uno de los principales mecanismos de degradación del compuesto[130].

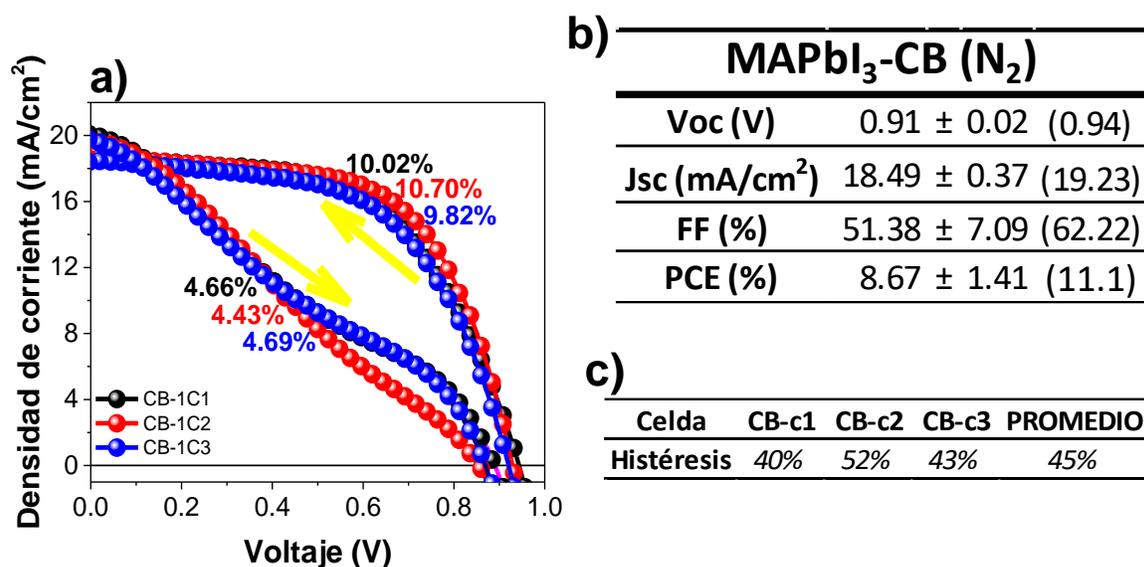


**Fig. 22.** a) Curva J-V y b) Estabilidad de PSC de MAPbI<sub>3</sub> fabricadas en atmósfera controlada (N<sub>2</sub>) empleando como anti-disolvente clorobenceno (CB). Tabla insertada (Fig.2.3a) con el concentrado de los 18 dispositivos medidos, determinando el valor promedio con su desviación estándar y valor máximo entre paréntesis por parámetro eléctrico de los dispositivos fabricados.

Después de analizar los datos de la PSC fabricadas en cámara de guantes (N<sub>2</sub>) con CB como anti-disolvente, se realizó un siguiente grupo de dispositivos en los que se aplicaron las observaciones realizadas para optimizar la fabricación de las celdas fotovoltaicas. Los mejores resultados de este siguiente grupo de muestras se concentran en la **Fig. 23**, que prueban la mejora de la PCE de los dispositivos en comparación con la prueba anterior (**Fig. 22**). Estos resultados se encuentran próximos a la media de los valores obtenidos para celdas de arquitectura y fabricación similar [94]. Los valores máximos de los parámetros eléctricos obtenidos fueron de: 0.94V, 19.23 mA/cm<sup>2</sup> y 11.1% (PCE), con un FF de más del 62%.

De manera adicional el barrido de voltaje para las mediciones de la curva J-V se realizó en ambas direcciones, de -0.1V a 1.1V (Directa) y de 1.1V a -0.1V (Reversa), esto con la finalidad de medir el fenómeno de histéresis existente en los dispositivos fabricados. En la **Fig. 23c** se muestra la histéresis medida de los dispositivos de la **Fig. 23a**, con un valor promedio de 45% entre los tres dispositivos, y en la que el Voc y el FF son los parámetros

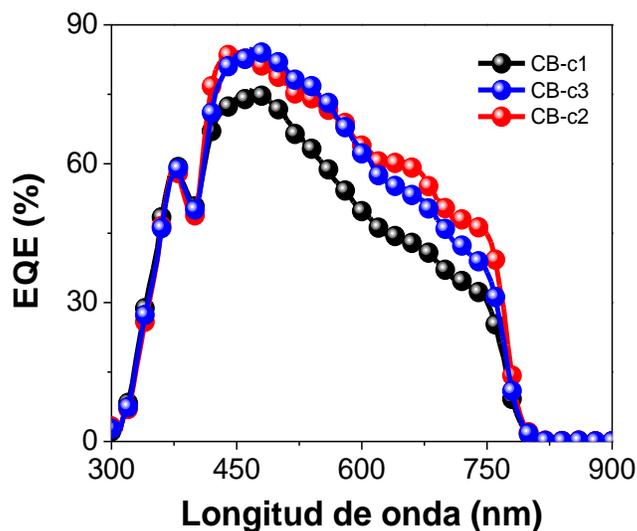
con una mayor variación respecto a la dirección de medición. Una posibilidad del porque se presenta este fenómeno es debido algún defecto interfacial con el óxido de titanio que provoca acumulación de cargas libres. Otra posibilidad sería debido al grado de libertad rotacional que presenta el catión orgánico (MA), es decir, a una orientación electro negativa o fotoinducida de este catión que bloquea las cargas libres fotogeneradas[129,131]. Estudios más recientes apuntan a una tercera posibilidad, en donde se sugiere que el origen atómico de la histéresis es el resultado de un defecto de Frenkel del yodo [132]. Debido a la migración de los iones de yodo en un sitio intersticial, creando una vacante catiónica-anión estequiométrica que induce a una acumulación de electrones, provocando un aumento en la densidad de trampas tanto en el bulto como en la superficie de la perovskita, lo que tiene su relación con la presencia del fenómeno de histéresis [132].



**Fig. 23.** a) Curva J-V medidas en dirección directa y reversa de las PSC fabricadas en atmósfera controlada (N<sub>2</sub>) con CB como anti-disolvente. b) Concentrado de los parámetros eléctricos: promedio con desviación estándar y valor máximo obtenido entre paréntesis de 15 dispositivo evaluados. c) Histéresis calculada para cada una de las PSC.

Como parte de las caracterizaciones realizadas a estos dispositivos, se midió la eficiencia cuántica externa (EQE) a la mejor celda de la prueba. Los espectros de cada uno de los

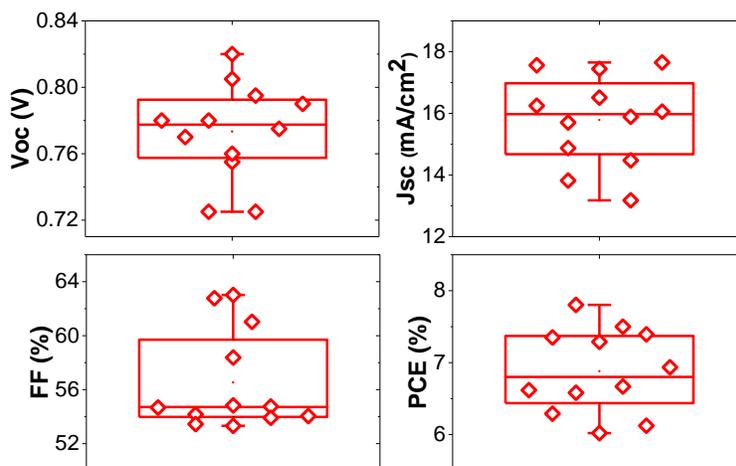
contactos se muestran en la *Fig. 24*, de la que se puede observar el porcentaje de aprovechamiento de cada longitud de onda con la que se irradia a la celda para la generación de corriente. Para los tres contactos se muestra una caída en la curva cuando las celdas son irradiadas entre los 380-420nm, esto debido a un residual de PbI<sub>2</sub> presente en la capa absorbadora[133]. También se muestra una caída en la curva entre los 500-800nm indicando algunos defectos en la interfaz con la capa transportadora de huecos (HTL) producto de una alta rugosidad de la capa absorbadora o de la formación de la HTL [14,130,134].



**Fig. 24.** Espectro de eficiencia cuántica externa de PSC (MAPbI<sub>3</sub>) fabricadas en atmósfera controlada (N<sub>2</sub>) con CB como anti-disolvente.

A pesar de los resultados obtenidos, diversas reproducciones de los dispositivos se fabricaron posteriormente sin conseguir duplicar o mejorar los parámetros eléctricos anteriormente alcanzados (*Fig. 25*). Las variaciones en el Voc que se muestran entre celdas podrían ser indicativo de problemas de formación de la capa absorbadora e interfaciales con las capas transportadoras atribuidos a la disminución en el ordenamiento de la estructura cristalina de la película de perovskita formada, provocando que las cargas libres

fotogeneradas se encuentren con más obstáculos para su extracción induciendo a su recombinación [135].

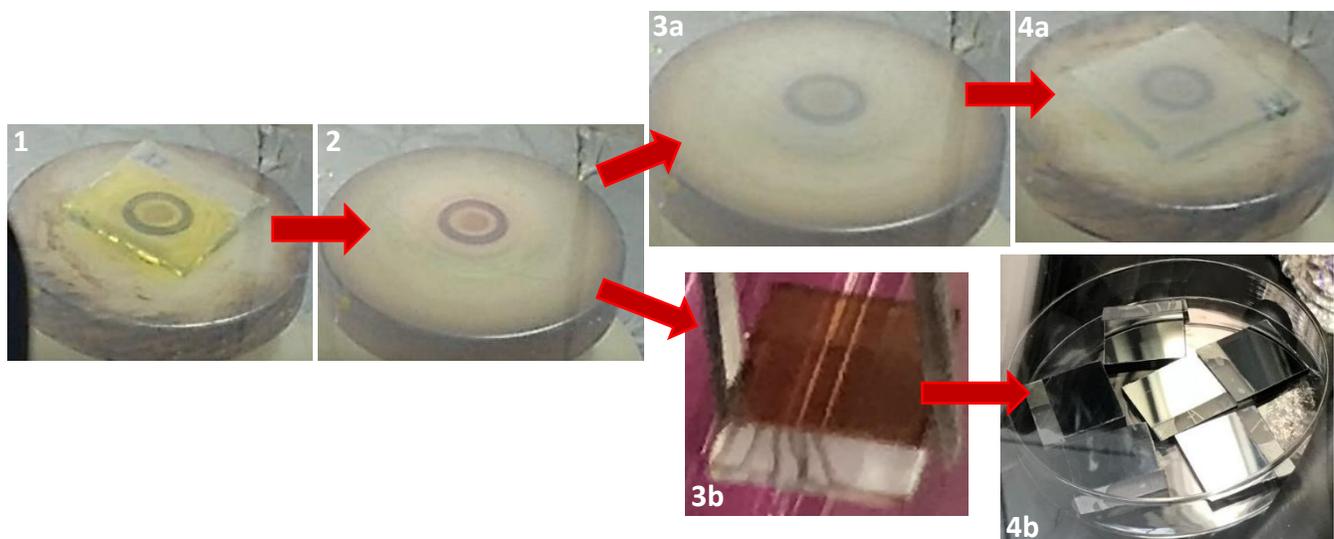


**Fig. 25.** Concentrado de parámetros eléctricos de PSC (MAPbI<sub>3</sub>) fabricadas en atmósfera controlada (N<sub>2</sub>) con CB como anti-disolvente.

A través de la observación durante el proceso de fabricación de las películas delgadas de perovskita se identificaron cambios de coloración de la película en formación durante el procedimiento de spin-coating, identificando un punto crítico para la obtención del acabado tipo espejo en las películas de perovskita. Como se muestra en la *Fig. 26* la solución de perovskita depositada sobre el sustrato conserva la coloración amarillo translúcido, una vez iniciado giro en el equipo de rotación la película comienza a tomar un tono color naranja/rosa señal del inicio del proceso de nucleación y formación de los cristales de perovskita (*Fig. 26-2*). Si la película continúa girando y no se le deposita el anti-disolvente al cabo de unos segundos se tornará de color blanco opaco (*Fig. 26-3a y 4a*), por efecto de la formación del aducto intermedio entre el DMSO-PbI<sub>2</sub>. Si el anti-disolvente es depositado posterior a la aparición de los tonos naranja/rosa y previo al color blanco opaco el resultado

será una película de tonalidad café translúcida (como se muestra en la *Fig. 26-3b*) en la que se tiene formados cristales de perovskita mayormente alineados entre sí, los cuales sólo se les debe aplicar el tratamiento térmico para finalizar su crecimiento.

Este momento crítico de depósito del anti-disolvente, aunque poco mencionado, es conocido como ventana del anti-disolvente [97,114,136]. Momento en el que es posible controlar el punto de sobresaturación de la solución y permitiendo el crecimiento de los granos de perovskita grandes, compactos y homogéneos [25,100,137].

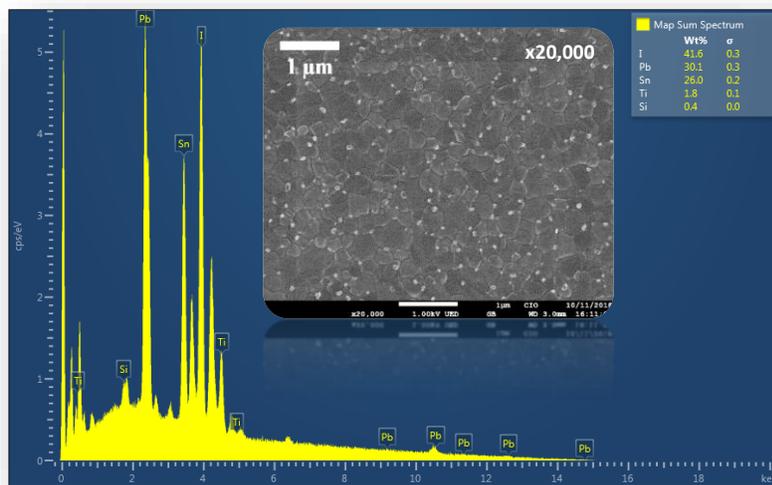


**Fig. 26.** Etapas de formación de las películas de MAPbI<sub>3</sub> con y sin anti-disolvente.

Las películas de PVK obtenidas con el anti-disolvente colocado en la adecuada ventana de depósito, se les caracterizó por SEM para observar la morfología superficial formada, y por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS), para determinar qué elementos existen en la superficie del material. En la *Fig. 27* se muestra la micrografía SEM de la superficie de la película, en que se observan la formación de los granos de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> de tamaño  $\approx 400\text{nm}$  sin presencia visible de huecos a lo largo de la superficie analizada. En el análisis por EDS (*Fig. 27*) se puede confirmar la presencia de la perovskita por los picos mayoritarios de los elementos plomo y yodo, en ella también se muestran picos

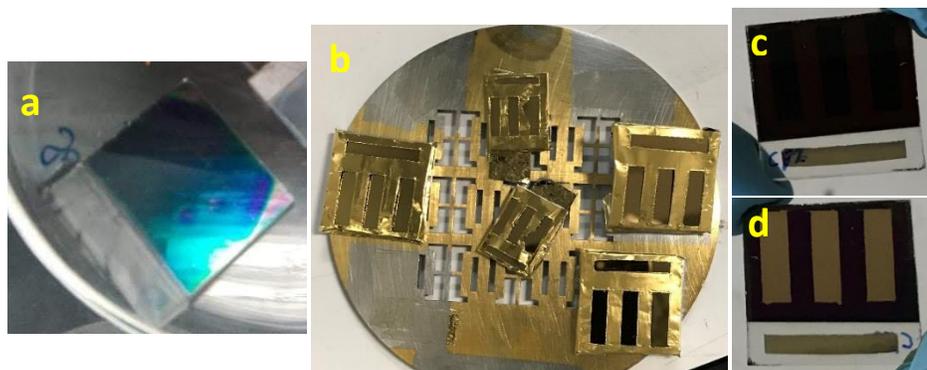
## Capítulo 4

representativos del titanio y estaño debido a que la perovskita fue depositada sobre un sustrato conductor FTO que a su vez se le había depositado  $\text{TiO}_2$  para la medición.



**Fig. 27.** EDS y micrografía superficial por microscopio óptico de barrido de película de MAPbI<sub>3</sub>.

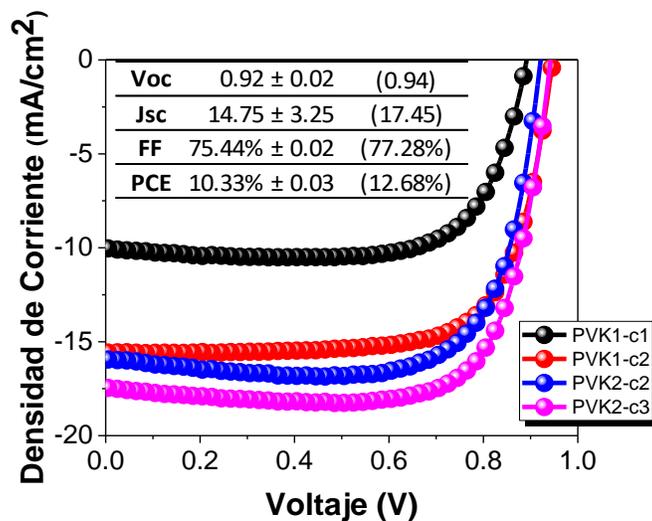
Obtenidas y caracterizadas las películas de perovskita se prosiguió con el depósito de la capa de SPIRO-OMeTAD (*Fig. 28a*) de acuerdo con el procedimiento establecido en el capítulo de desarrollo experimental de este documento, seguido del depósito del contacto metálico (Oro) para completar los dispositivos fotovoltaicos (*Fig. 28b, c y d*).



**Fig. 28.** a) PVK con SPIRO, b) PSC con la máscara para la evaporación de oro, c) vista frontal de la PSC con oro y d) vista trasera de la PSC con oro.

## Capítulo 4

A los dispositivos fabricados se les midieron los parámetros eléctricos y se determinó su curva  $J-V$ , el concentrado de estos datos se observan en la **Fig. 29**. Estos dispositivos muestran un incremento generalizado de todos los parámetros eléctricos en comparación con pruebas anteriores, siendo la  $J_{sc}$  y el FF los parámetros con una mayor mejora que en conjunto permiten fabricar PSC con una eficiencia promedio de 10.3% con una máxima de hasta 12.68%. Llama la atención no sólo que por primera vez se alcanzan dispositivos de esa PCE por la metodología de depósito por 1-paso en el grupo de trabajo, sino además la baja desviación estándar que se presenta entre parámetros eléctricos de los PSC evaluadas. Esta alta reproducibilidad entre dispositivos es atribuida a la metodología de trabajo, a la adecuada formación de la capa absorbedora y la atmósfera baja en oxígeno y humedad en la que se fabricaron, marcando así, un estándar de condiciones para la fabricación de las PSC.



**Fig. 29.** Curva  $J-V$  de PSC ( $\text{MAPbI}_3$ ) fabricadas en atmósfera controlada ( $\text{N}_2$ ) con CB como anti-disolvente.

Pese a lograr dispositivos de mayor PCE, las condiciones de trabajo para fabricar dispositivos altamente reproducibles dependen en gran medida de la atmósfera autoregenerativa de la cámara de guantes. Esto con la finalidad de no inducir a la sobresaturación de los vapores de los disolventes provenientes de la solución precursora de perovskita o del anti-disolvente, que dañan a las películas delgadas en formación. La

## | Capítulo 4

fabricación de las películas de perovskita requiere de un volumen de solución de 70-80 $\mu$ L, de los cuales una parte se pierde durante la primera etapa de giro en el spinner. El anti-disolvente CB es empleado en volúmenes que van desde los 200 $\mu$ L y hasta los 1000 $\mu$ L [27]. Estos volúmenes de anti-disolvente conforme se avanza en el proceso de fabricación dentro de la cámara de guantes exigen de una mayor auto-regeneración del gas de trabajo, con ello, los costos de operación aumentan por el consumo del N<sub>2</sub> y de mantenimiento del equipo (sensores y filtro), convirtiendo al CB en un primer candidato para su sustitución dentro del proceso de fabricación de las PSC.

Dentro de las opciones probadas, el AE es uno de los que reporta ser un adecuado sustituto del CB como anti-disolvente [20]. El empleo del AE en el proceso de fabricación de PSC no sólo mejora la PCE de los dispositivos elaborados, sino además reduce la toxicidad del proceso de fabricación al eliminar al CB que presenta cualidades cancerígenas. Debido a los dos e<sup>-</sup> libres que quedan del oxígeno y los metilos que componen a la molécula de AE, ésta tiene mayor posibilidad de enlace con el DMF, DMSO o GBL lo que permite retirarlos utilizando un menor volumen del anti-disolvente, haciendo del AE una opción más eficiente para la fabricación de PSC por el método de 1-paso por spin-coating.

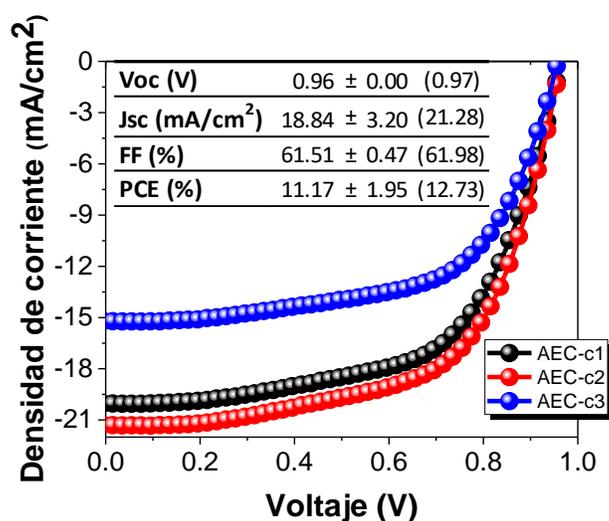
Una primera introducción del AE como anti-disolvente al proceso de fabricación de PSC (*Fig. 30*) bajo atmósfera controlada (N<sub>2</sub>) dio como resultado dispositivos en corto circuito, posiblemente por efecto de saturación de humedad al emplear un reactivo sin ningún control de almacenamiento. Lo que nos lleva a pensar, que gran parte del volumen del anti-disolvente depositado en el momento de formación de las películas de perovskita contenía agua, provocando a su degradación.



<b>Voc (V)</b>	0.56	0.55
<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.0014	0.0002
<b>FF (%)</b>	47.07	25.91
<b>PCE (%)</b>	0.04	0.003

**Fig. 30** PSC (MAPbI<sub>3</sub>) fabricadas en atmósfera controlada (N<sub>2</sub>) con acetato de etilo (AE) como anti-disolvente.

La modificación de la metodología de manejo y almacenamiento para garantizar el menor volumen de agua posible contenido en el AE permitió la fabricación de PSC con un desempeño eléctrico mayor y consistente. La *Fig. 31* muestra el efecto que la contención de la humedad en el AE tiene sobre las películas delgadas de perovskita híbrida ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) aplicadas en dispositivos fotovoltaicos, alcanzando PCE promedio de 11.17%, con una máxima de 12.73% que superan inclusive a las máximas obtenidas con el anti-disolvente CB (*Fig. 29*).

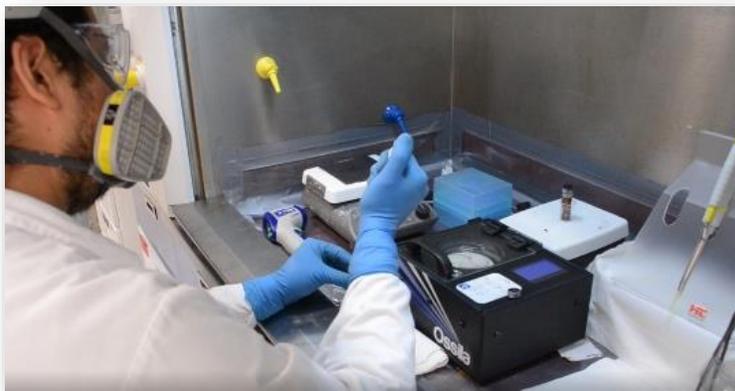


**Fig. 31.** Curva J-V de PSC ( $\text{MAPbI}_3$ ) fabricadas en atmósfera controlada ( $\text{N}_2$ ) con AE como anti-disolvente después de aplicar mejoras del proceso de fabricación.

Los resultados en dispositivos con el AE como anti-disolvente en una atmósfera controlada ( $\text{N}_2$ ) con una humedad relativa  $\leq 15\%$ , junto con las limitantes de la cámara de guantes en la que se trabaja nos motivaron a explorar la fabricación de las PSC bajo condiciones ambientales. Algunos reportes sustentan que los anti-disolventes tipo acetato permiten la fabricación de dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita híbrida bajo una humedad relativa (HR) de hasta el 70% [18], argumentando que su bajo punto de ebullición ( $77^\circ\text{C}$ ) y su alta miscibilidad en agua le permiten retirar de forma más eficiente a los disolventes precursora, así como absorber la humedad circundante, protegiendo a la película de PVK en

## | Capítulo 4

formación [138]. Esta propiedad de absorción de la humedad circundante del AE es la misma que pensamos benefició a los dispositivos de la *Fig. 31*, y que de ejecutarse bajo la nueva metodología de almacenamiento y manejo del AE, se podrán igualar los desempeños eléctricos alcanzadas bajo condiciones ambientales. Conforme a estos, se quiso estudiar el efecto de la síntesis de películas delgadas de  $\text{MAPbI}_3$  bajo condiciones ambientales empleando como anti-disolvente AE, para su implementación en celdas fotovoltaicas. Los dispositivos fabricados en condiciones ambientales se realizaron en la campana del laboratorio, con el extractor encendido, registrando la humedad relativa (HR) en un valor  $\approx 48\%$  (*Fig. 32*).



**Fig. 32.** Campana de trabajo con el arreglo de equipos para el depósito de la perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  bajo condiciones ambientales ( $\text{HR} \geq 48\%$ ).

El concentrado de los parámetros eléctricos y las curvas  $J$ - $V$  obtenidas para los dispositivos fabricados bajo estas condiciones se encuentra en la *Fig. 33*. Estas celdas muestran poca homogeneidad entre sí, sin embargo, los parámetros eléctricos máximos (0.95V,  $17.08\text{mA}/\text{cm}^2$ , FF de 56.04% y PCE de 8.27%) se encuentran dentro del intervalo de desempeño eléctrico para dispositivos fabricados bajo la misma metodología, pero en atmósfera controlada ( $\text{N}_2$ ). La curva  $J$ - $V$  de estos dispositivos presentan una caída repentina 0.1 y 0.7V, indicativo de algunos problemas de interfaz que de optimizarse se estarían mejorando los parámetros eléctricos alcanzados.

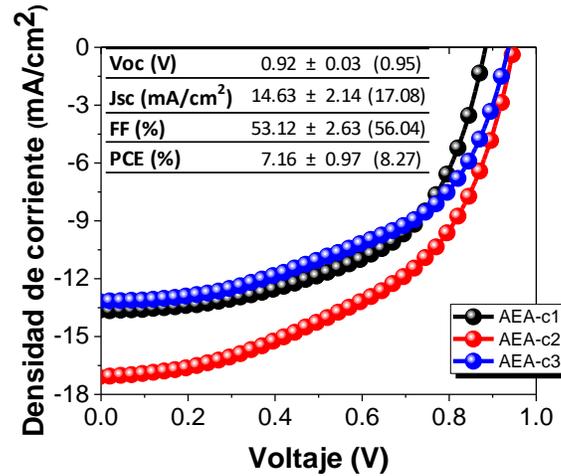


Fig. 33. Curva J-V de PSC (MAPbI<sub>3</sub>) fabricadas en condiciones ambientales (HR=47%, T=24.5°C) con AE como anti-disolvente.

Para finalizar, se fabricaron PSC en las que la totalidad del proceso fue llevado bajo condiciones de temperatura y humedad ambiental (Fig. 34), incluida la HTL formada por SPIRO-OMeTAD que hasta el momento es la única capa que siempre se ha fabricado bajo atmósfera controlada (N<sub>2</sub>). En estos dispositivos se observa la reducción del Voc y la Jsc que presentaron valores promedio de 0.82V y 3.75mA/cm<sup>2</sup> respectivamente. La caída principalmente del Voc está relacionado con problemas de interfaz muy probablemente con la HTL. Esta capa compuesta por el polímero SPIRO-OMeTAD y la sal de litio añadida como aditivo para promover la conducción del SPIRO-OMeTAD [139], es susceptible a la degradación en presencia de alta humedad [140]. Humedad que pudo haber absorbido al momento de fabricación de la capa por la cualidad higroscópicas que poseen los reactivos que la componen, lo que explicaría la forma de tipo “S” de las curvas J-V obtenidas.

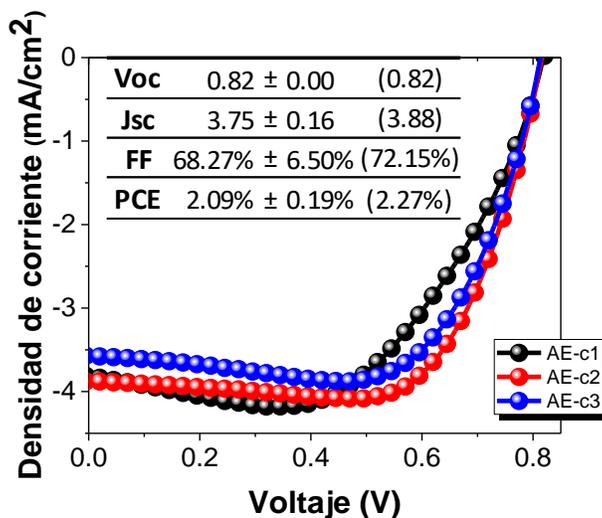


Fig. 34. Curva J-V de PSC (MAPbI<sub>3</sub>) fabricadas en condiciones ambientales (HR=45%, T=25°C) con AE como anti-disolvente.

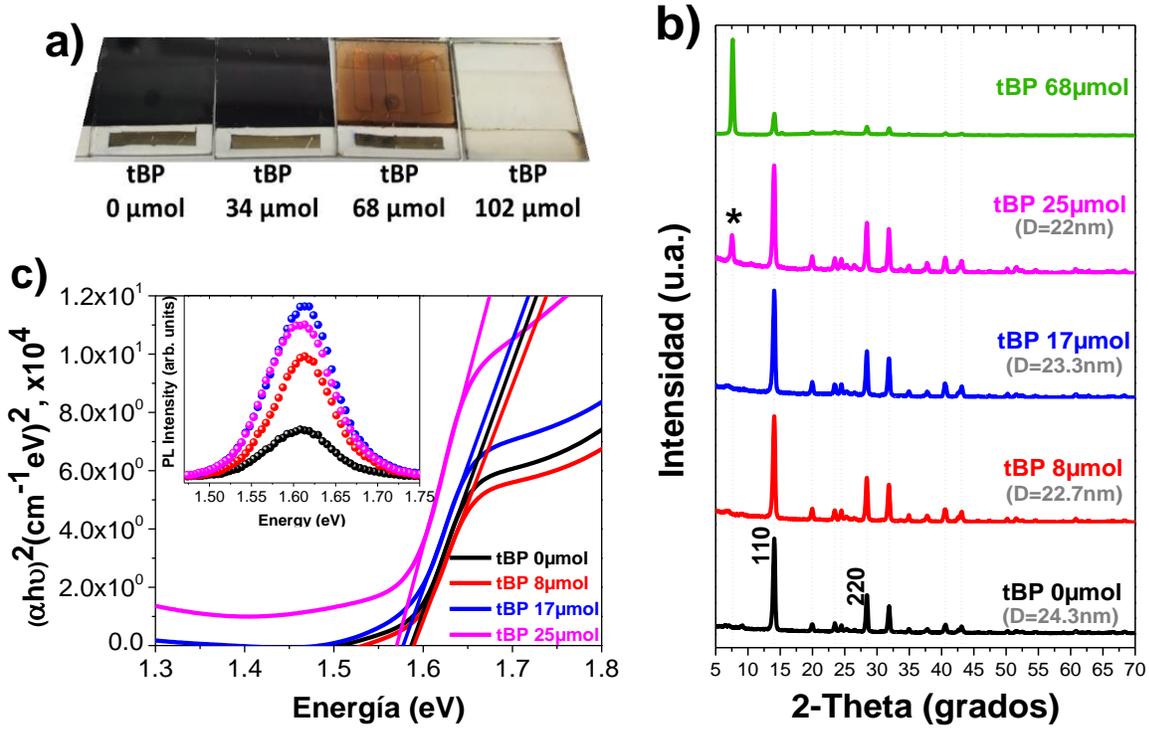
En el mundo, pero principalmente dentro del grupo de trabajo hay muchas áreas de oportunidad respecto a la manufactura de PSC en condiciones menos rigurosas de fabricación. En los próximos capítulos se estarán abordando otras alternativas dentro de la ingeniería de disolvente, focalizadas al desarrollo de este tipo de dispositivos en alta humedad, mejorando sus propiedades físico-químicas.

## *Capítulo 5. Fabricación de celdas solares de perovskita híbrida en condiciones ambientales con la mezcla de anti-disolvente de acetato de etilo con 4-Tertbutil-Piridina*

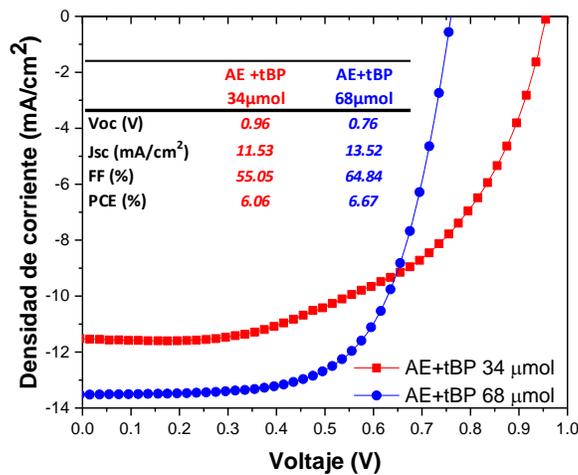
---

Establecida una metodología de manejo de reactivos, síntesis y formación de capa absorbadora y transportadoras, se continuó con el estudio de la mezcla de AE con tBP como anti-disolvente para la fabricación de PSE a base de MAPbI<sub>3</sub> preparadas por el método de deposición en 1-paso. Las películas se prepararon fuera de la cámara de guantes a temperatura ambiente (23-27 °C) bajo alta humedad relativa (60%). Para optimizar la concentración de tBP, las películas delgadas de perovskita se prepararon con diferente concentración de tBP en AE y las películas de perovskita resultantes se usaron para preparar PSC sin encapsula.

La *Fig. 35a* muestra las imágenes de películas delgadas de perovskita preparadas con 0, 34, 68 y 102 μmol de tBP en el anti-disolvente AE. El color de la película delgada de perovskita cambia de oscuro a ser más transparente a medida que aumenta la cantidad de tBP en el AE. Las películas de 0 a 34 μmol de tBP muestran un color oscuro típico de perovskita, conforme se aumenta la cantidad de aditivo (68 μmol) las películas adquieren un color mucho más claro, hasta ser completamente traslúcida (102 μmol). Dado que la tBP es un disolvente polar de alta temperatura de ebullición, podría interactuar con el PbI<sub>2</sub> y MAI, manteniéndolos separados en la solución a medida que aumenta la proporción de tBP en el anti-disolvente, evitando la formación de perovskita. Las celdas solares con películas de perovskita de 34 y 68 μmol de tBP mostraron un pobre desempeño fotovoltaico (*Fig. 36*), por lo que las posteriores películas de perovskita se hicieron con menor cantidad de aditivo: 8, 17 y 25 μmol de tBP en el AE.



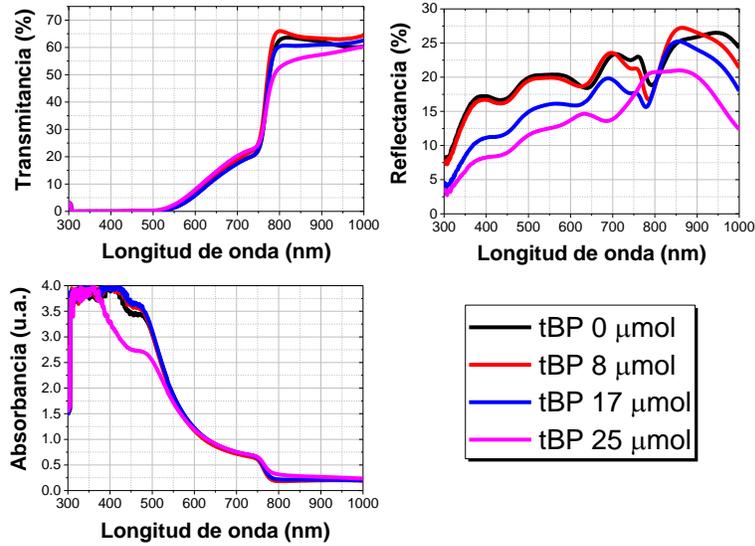
**Fig. 35.** a) Imagen de películas de PVK ( $\text{MAPbI}_3$ ) con 0, 34, 68 y  $102 \mu\text{mol}$  de tBP en el anti-disolvente acetato de etilo (AE). b) Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de la perovskita híbrida ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) con 0, 8, 17 y  $25 \mu\text{mol}$  de tBP como aditivo en el anti-disolvente. D es el valor del tamaño de grano calculado de acuerdo con el plano cristalino (110). c) Gráfica de Tauc y espectros de fotoluminiscencia (PL) (insertada) de películas  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  con 0, 8, 17 y  $25 \mu\text{mol}$  de tBP como aditivo en el anti-disolvente acetato de etilo (AE).



**Fig. 36.** Curvas J-V de dispositivos basados en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabricados con 34 y  $68 \mu\text{mol}$  de tBP en AE como anti-disolvente.

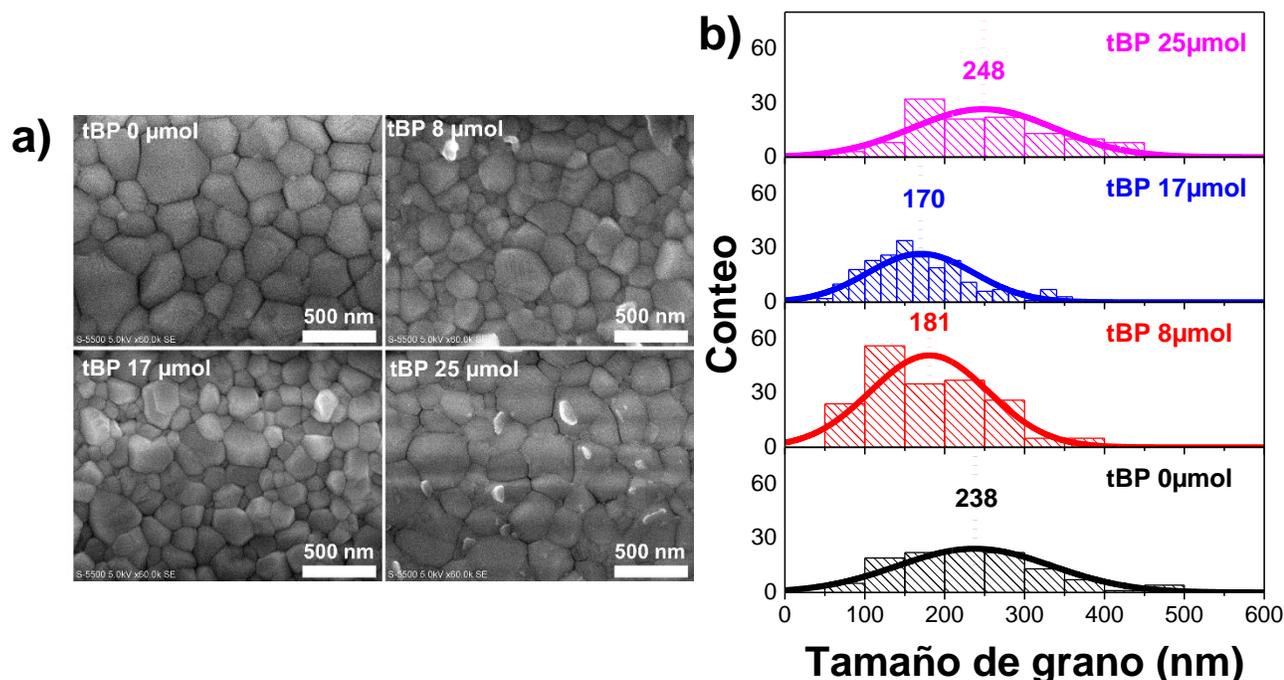
## | Capítulo 5

Los patrones de DRX de estas tres películas de perovskita con y sin tBP (muestra de referencia) confirman la formación de la fase cristalina de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  por los fuertes picos en los  $14.1^\circ$  y  $27^\circ$ , correspondientes a los planos cristalinos (110) y (220) (*Fig. 35b*) [4,141], así como otras orientaciones cristalográficas en:  $9.96^\circ$  (112),  $23.48^\circ$  (211),  $24.5^\circ$  (202),  $31.82^\circ$  (310) y  $40.56^\circ$  (224) [101]. Para fines de comparación, el patrón de DRX de la prueba con 68  $\mu\text{mol}$  de tBP también se incluye en la *Fig. 35b*, que da una intensidad mucho menor del pico principal en (110) con respecto a otras muestras, y exhibe pico intenso de difracción a  $7.54^\circ$ , originado por la coordinación de  $\text{Pb}^{2+}$  con la tBP [121,142]. Observamos que todas las películas de perovskita formadas con el aditivo tBP muestran la disminución de la intensidad del pico principal a  $14.1^\circ$  en comparación con la muestra de referencia. El tamaño de cristal (D) de las muestras, calculado a partir del plano (110) con la ecuación de Scherrer [143], disminuye con la cantidad de tBP, pasando de 24.3nm para la muestra de referencia a un intervalo entre 22 y 23.3nm para aquellas elaboradas con el aditivo (*Fig. 35b*). La adición de la tBP modifica los espectros de absorción óptica de las películas delgadas de perovskita (*Fig. 37*), incluidos los valores de brecha de energía (*Fig. 35c*), que disminuye ligeramente a medida que aumenta la cantidad de aditivo. Además, se observa en el recuadro insertado de la *Fig. 35c* que la adición del aditivo tBP da como resultado un aumento en la intensidad de las señales de fotoluminiscencia (PL) de las muestras de perovskita. El aumento de la señal PL se relaciona comúnmente con la disminución de los centros de recombinación no radiativa [144]. La mejora en la intensidad de la fotoluminiscencia podría atribuirse a un efecto de pasivación que proviene del acoplamiento del tBP a los granos de la película de perovskita, como demostrará FT-IR.



**Fig. 37.** Caracterización por UV-Vis de películas de perovskita elaboradas con 0, 8, 17 y 25  $\mu\text{mol}$  de tBP en el anti-disolvente.

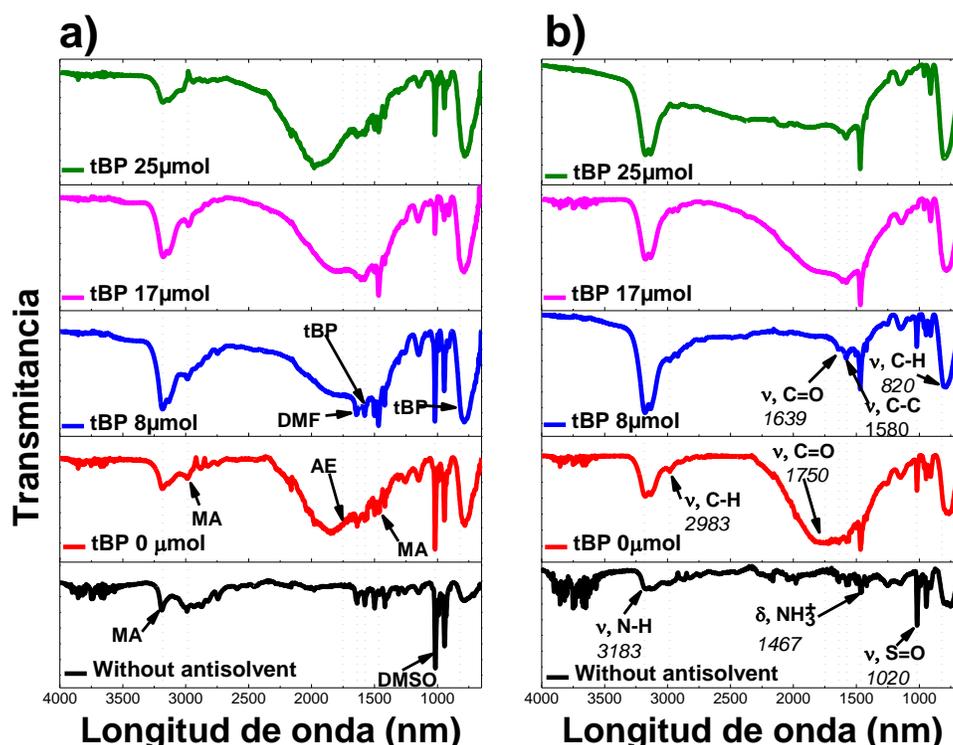
Las micrografías SEM de las películas delgadas de perovskita con diferente concentración de tBP en AE se muestran en la *Fig. 38a*, a partir de la cual se obtiene la distribución del tamaño de grano para cada muestra (*Fig. 38b*). Se observa que el tamaño medio de grano disminuye a medida que aumenta la cantidad de aditivo, pasando de 238nm (muestra de referencia (0  $\mu\text{mol}$  de tBP), a 181nm (8  $\mu\text{mol}$  de tBP) y 170nm (17  $\mu\text{mol}$  de tBP). Al mismo tiempo, se reduce la distribución del tamaño de grano y se da un número de conteo mayor a los valores promedio del tamaño de grano. Esto sugiere que se produce una distribución de tamaño de grano más homogénea en la película delgada de perovskita mediante la adición de una pequeña cantidad de tBP.



**Fig. 38. a)** Vista superior de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de películas delgadas de perovskita con 0 μmol, 8 μmol, 17 μmol y 25 μmol de tBP en el AE. **b)** Histogramas de tamaño de grano de las imágenes de la figura 3.5a.

Una cantidad mayor del aditivo, como 25 μmol, revertiría el efecto, como se observa en la *Fig. 38b*, posiblemente debido a la formación del compuesto  $\text{PbI}_2\text{-tBP}$  (*Fig. 38b*). Los efectos de la adición de tBP sobre la química de la superficie de las películas de perovskita se pueden observar mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). La *Fig. 39* muestra los espectros FT-IR de las películas sin el anti-disolvente AE y con AE-tBP, antes (*Fig. 39a*) y después del tratamiento térmico (*Fig. 39b*) a 100°C durante 2 min. La posición y la asignación de bandas de los espectros se concentran en la *Tabla 1*. Las vibraciones de estiramiento de N–H y C–H alrededor de los 3183 y 2983  $\text{cm}^{-1}$  [42, 43, 47] están presentes en todas las muestras de película, independientemente del tratamiento térmico y la adición de tBP, lo que sugiere la presencia de iones de metilamonio ( $\text{MA}^+$  o  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) en todas las muestras. Además, la intensidad de la banda N–H aumenta con la cantidad de aditivo, lo que indica que las moléculas de tBP permanecieron en la superficie de las películas de perovskita. Por otro lado, para las películas sin tratamiento térmico, la

presencia de los disolventes DMF y DMSO se identifica mediante las bandas a 1639 y 1020  $\text{cm}^{-1}$  [15,145,146], respectivamente. La DMF residual es eliminada en gran parte con el tratamiento térmico aplicado de 100°C, ratificando la efectividad del AE para extraer los disolventes precursores. En el caso del DMSO, sin embargo, no se puede eliminar por completo mediante tratamiento térmico (*Fig. 39b*), y la intensidad de esta banda disminuye con la cantidad de tBP.



**Fig. 39.** Espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) de las películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sin anti-disolvente y con 0, 8, 17 y 25  $\mu\text{mol}$  de tBP en AE, **a)** antes y **b)** después del tratamiento térmico a 100 °C por 2 minutos.

Los altos puntos de ebullición de DMSO y tBP, 189°C y 196.5°C respectivamente, son la razón por la que están presentes en la superficie de las películas de perovskita y sugieren la posibilidad de formación de un aducto intermedio  $\text{PbI}_2\text{-DMSO-tBP-MAI}$  [4,15,21,23,111]. Este aducto podría impedir levemente el crecimiento de cristales y el desarrollo del grano ya que la cantidad de aditivo tBP es pequeña, 8 o 17  $\mu\text{mol}$  en AE. Se sugiere una

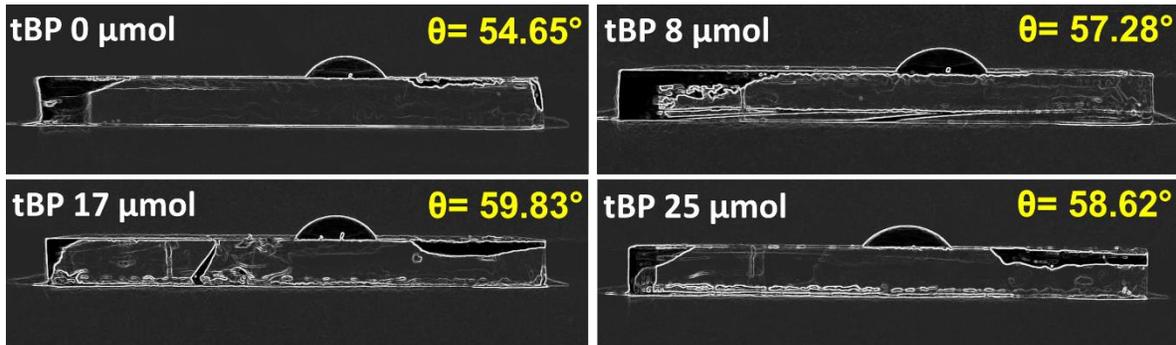
observación similar en la Ref. [23,147] con clorobenceno como anti-disolvente y tBP como aditivo. Finalmente, las películas de perovskita con 25  $\mu\text{mol}$  de tBP muestran, como se esperaba, una vibración muy fuerte de las bandas N–H, C=C y N–H del complejo  $\text{PbI}_2$ -tBP o MA-tBP [121,145–147].

Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Grupo Funcional	Ref.	Compuesto
3183	$\text{NH}_3^+$ , $\nu_{as}$	Amina	[145]	MA/tBP
3136	$\text{NH}_3^+$ , $\nu_s$	Amina	[145]	MA/tBP
2983	C-H, $\nu$	Alifático	[146] (pg. 47)	MA
1750	C=O, $\nu$	Ester Alifático	[146] (pg. 77)	AE
1639	C=O, $\nu$	Carbonilo	[15,146] (pg. 86)	DMF
1580	C=C, anillo $\nu$	Heterociclo	[121,146,147] (pg. 83)	tBP
1467	$\text{NH}_3^+$ , $\delta_s$	Amina	[145]	MA
1419	$\text{CH}_3$ , $\delta_{as}$	Metilo	[145]	MA
1020	S=O, $\nu$	Sulfóxido	[146] (pg. 86)	DMSO
945	C-N, $\nu$	Amina Primaria	[145]	MA
911	$\text{H}_3\text{C-NH}_3^+$ , $\rho$	Amina	[145]	MA
820	C-H, $\delta$	Heterociclo	[121,146,147] (pg. 83)	tBP

**Tabla 1.** Asignaciones de bandas infrarrojas de películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabricadas con AE y la mezcla de AE con tBP como anti-disolvente.

La presencia de tBP en la superficie de las películas delgadas de perovskita también debería afectar su humectabilidad superficial. Los ángulos de contacto de las gotas de agua destilada en las películas delgadas de perovskita se muestran en la **Fig. 40**. Las medidas

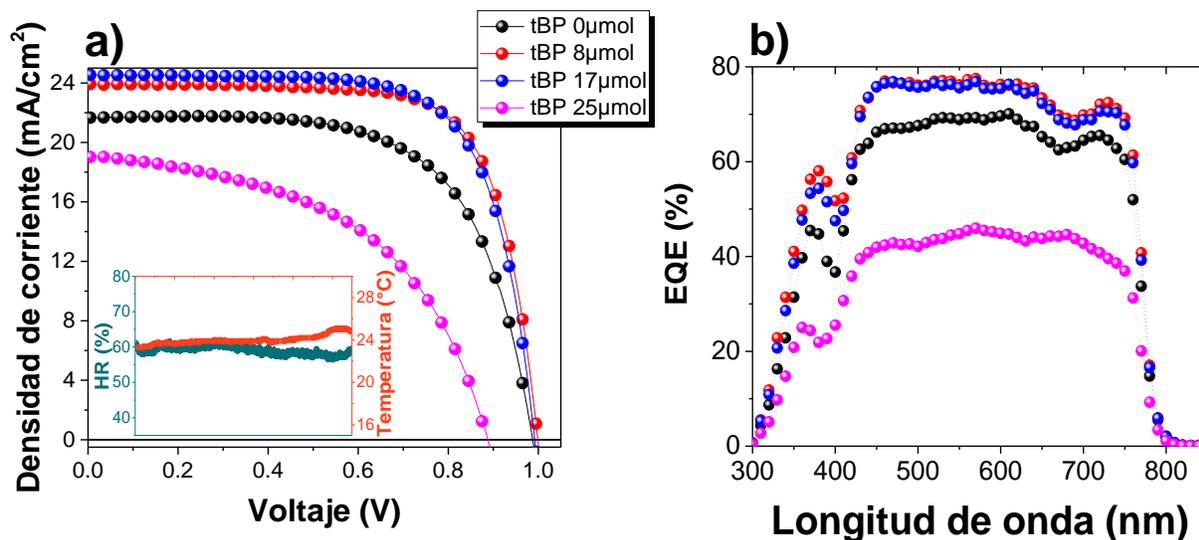
indican el aumento del ángulo de contacto con la adición de la tBP, de  $54.65^\circ$  sin tBP a  $57.28^\circ$ –  $59.83^\circ$  con tBP, confirmando que la hidrofobicidad de las películas de perovskita se ha incrementado con la adición de la tBP.



**Fig. 40.** Ángulo de contacto de una gota de agua destilada sobre las películas de perovskita con 0, 8, 17 y 25  $\mu\text{mol}$  de tBP en AE.

La **Fig. 41a** muestra las mejores curvas de densidad de fotocorriente contra voltaje aplicado ( $J$ - $V$ ) de las celdas solares, basadas en las películas delgadas de perovskita preparadas con 0, 8, 17 y 25  $\mu\text{mol}$  de tBP en AE en condiciones ambientales a temperatura ambiente de  $\approx 25^\circ\text{C}$  y humedad relativa (HR) de  $\approx 60\%$ . Los parámetros eléctricos de los cuatro tipos de PSC se resumen en la **Tabla 2** con los valores estadísticos sobre 15 muestras de celdas. Observamos el aumento de todos los parámetros eléctricos de los dispositivos con la adición de 8 o 17  $\mu\text{mol}$  de tBP en AE. El Voc promedio de los dispositivos mejoran de 0.97 V a 1.01 V, Jsc de 21.45 a 24.26  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , FF de 0.65% a 0.71, lo que lleva a un aumento de la PCE de 13.65 a 17.14%. Al mismo tiempo, la resistencia en serie disminuye y la resistencia en paralelo aumenta en los mismos dispositivos (**Fig. 42**). Para dispositivos con 25  $\mu\text{mol}$  de tBP hay una disminución tanto en Voc como en Jsc, lo que a su vez provoca una disminución en el FF y la PCE, marcando un límite en la cantidad de tBP como aditivo en el AE anti-disolvente. En la **Tabla 2** destaca la baja desviación de los datos de las celdas con 8 y 17  $\mu\text{mol}$  de tBP, sugiriendo una alta reproducibilidad de las películas de perovskita con la adición de una pequeña cantidad de tBP en el anti-disolvente AE. Para confirmar la repetibilidad de las mediciones  $J$ - $V$  obtenidas de nuestro simulador solar, se probaron las celdas solares de 6 meses de antigüedad en un simulador solar Sciencetech (Londres,

Ontario, Canadá). Los dispositivos probados mostraron valores fotovoltaicos similares en dos simuladores solares, como se puede ver en la *Tabla 3*, ratificando la mejora de los parámetros eléctricos por la adición de una pequeña cantidad de tBP como aditivo del anti-disolvente AE.



**Fig. 41.** a) Curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V) y b) espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabricadas con 0, 8, 17 y 25  $\mu\text{mol}$  de tBP en AE como anti-disolvente. Recuadro de la Figura 42 (a): humedad relativa (HR) y temperatura ambiente registradas durante la preparación de las películas delgadas de perovskita.

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	PCE (%)
AE	$0.97 \pm 0.02$ (0.99)	$21.45 \pm 0.31$ (21.65)	$65.36 \pm 0.46$ (65.87)	$13.65 \pm 0.38$ (13.93)
tBP 8 $\mu\text{mol}$	$1.01 \pm 0.01$ (1.02)	$23.68 \pm 0.30$ (23.9)	$71.49 \pm 1.17$ (72.84)	$17.07 \pm 0.35$ (17.41)
tBP 17 $\mu\text{mol}$	$1.00 \pm 0.01$ (1.01)	$24.26 \pm 0.25$ (24.54)	$70.89 \pm 0.29$ (71.07)	$17.14 \pm 0.20$ (17.27)
tBP 25 $\mu\text{mol}$	$0.83 \pm 0.06$ (0.89)	$18.13 \pm 0.89$ (19.05)	$53.75 \pm 2.95$ (55.66)	$8.02 \pm 0.48$ (8.53)

**Tabla 2.** Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  con 0, 8, 17 y 25  $\mu\text{mol}$  de tBP en el AE anti-disolvente, preparado a  $\approx 25^\circ\text{C}$  y  $\text{HR} \approx 60\%$ . Valores máximos entre paréntesis. Datos de derivación sobre 15 muestras de celdas.

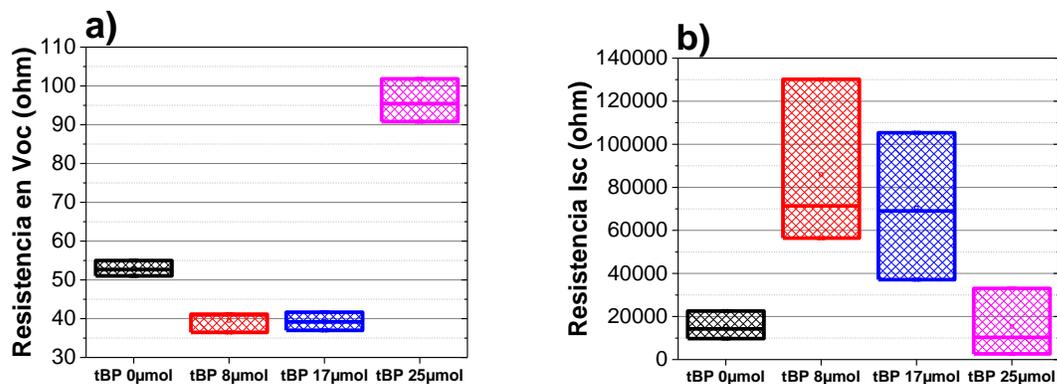


Fig. 42. a) Resistencia en serie (resistencia Isc) y b) Resistencia en paralelo (resistencia Voc) de las celdas solares con 0, 8, 17 y 25  $\mu\text{mol}$  de tBP en el AE como anti-disolvente.

Parámetros eléctricos	tBP 0 $\mu\text{mol}$		tBP 8 $\mu\text{mol}$		tBP 17 $\mu\text{mol}$		tBP 25 $\mu\text{mol}$	
	Oriel*	Sciencetec <sup>#</sup>	Oriel*	Sciencetec <sup>#</sup>	Oriel*	Sciencetec <sup>#</sup>	Oriel*	Sciencetec <sup>#</sup>
Voc (V)	0.91	0.88	0.99	0.97	0.97	0.95	0.74	0.75
Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	21.03	20.65	22.42	22.99	22.67	22.19	10.47	10.08
FF (%)	51.60	53.01	61.27	61.05	60.65	57.17	43.74	44.81
PCE (5)	9.86	9.58	13.56	13.66	13.37	12.05	3.44	3.38

\*Oriel: se refiere a nuestro simulador (Oriel 81174 clase AAA)

<sup>#</sup>Sciencetec: se refiere al simulador (Sciencetec) de un laboratorio independiente.

Tabla 3. Comparación de los parámetros eléctricos, obtenidos en dos simuladores solares diferentes, de las celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (AE+tBP 0, 8, 17 25 $\mu\text{mol}$ ) almacenadas en condiciones de humedad y temperatura ambiente en obscuridad durante 6 meses después de su fabricación.

Los espectros de EQE de las celdas fotovoltaicos anteriores se muestran en la Fig. 41b, que confirman la mejora del rendimiento fotovoltaico de los dispositivos tBP 8  $\mu\text{mol}$  y tBP 17  $\mu\text{mol}$ . Se ha observado una pequeña caída entre 400 y 420nm en estas curvas EQE para todos los dispositivos, ya asociada anteriormente con un exceso de yoduro de plomo sin reaccionar en la película [133]. Podríamos eliminarlo aumentando la cantidad de MAI en la solución precursora, pero eso condujo a un exceso de MAI, que tuvo como resultado una reducción del Voc y la eficiencia en las celdas (Fig. 43).

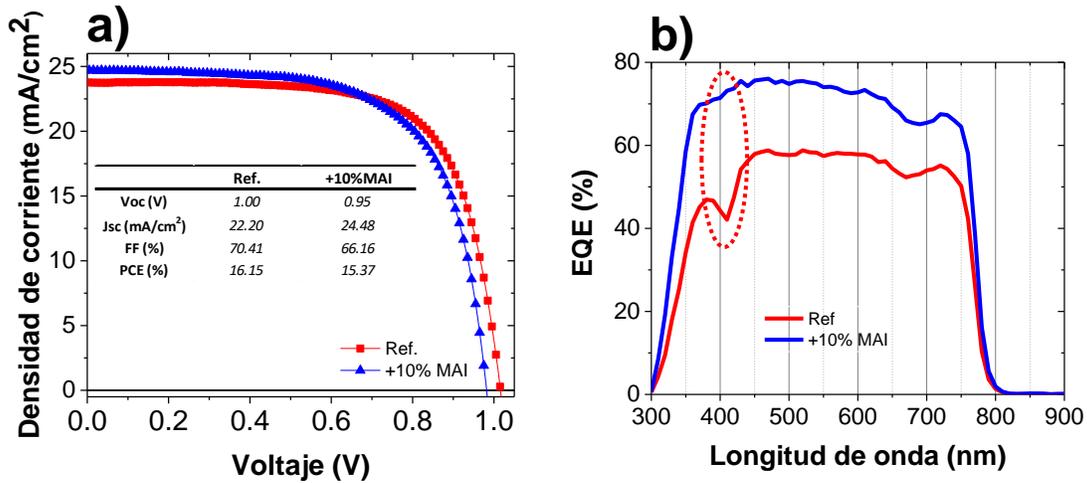


Fig. 43 a) Curvas J-V y b) EQE de las celdas de perovskita fabricadas con la relación molar 1:1:1 de MAI:PbI<sub>2</sub>:DMSO y con un exceso de 10% de MAI en la solución precursora de perovskita.

Por otro lado, se observó el fenómeno de histéresis en los dispositivos (Fig. 44), probablemente debido a la interfaz no optimizada entre el TiO<sub>2</sub> y la perovskita que retrasa el transporte de carga en una dirección [118]. A pesar de ello, la adición de tBP reduce el factor de histéresis [118] (Ec. 15) de 27% para dispositivos con AE a 19% con la adición de tBP 8 μmol en el anti-disolvente, fenómeno que no se cumple en proporciones más grandes del aditivo al medirse un factor de histéresis de 33% con 17μmol de tBP y 38% con 25μmol de tBP.

$$Histéresis = \frac{(PCE_{Inverso} - PCE_{Directo})}{PCE_{Inverso}} \quad (Ec. 15)[118]$$

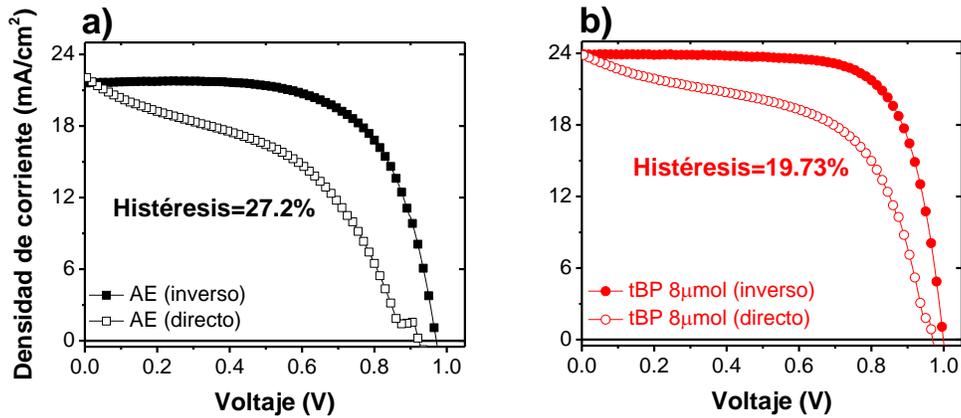
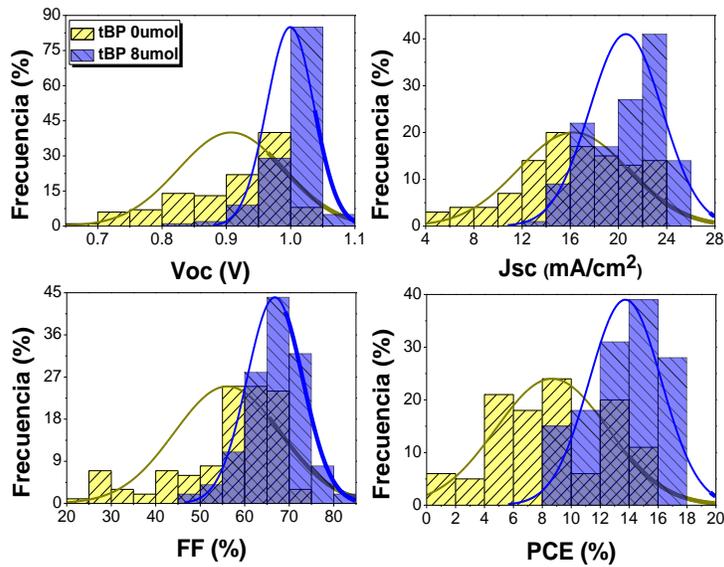


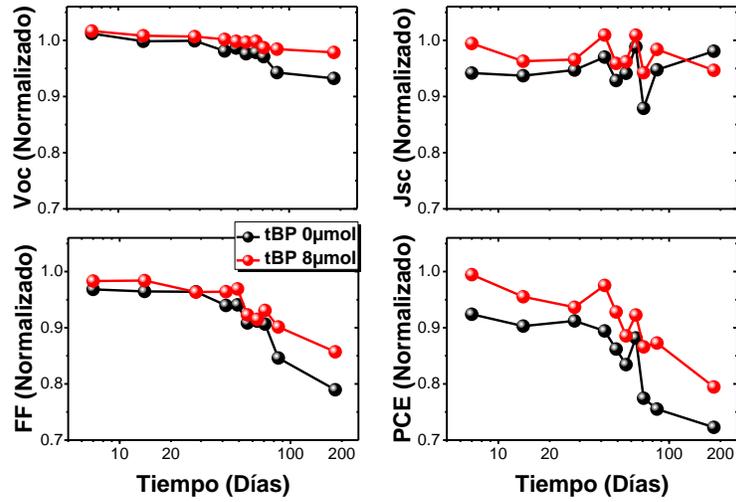
Fig. 44. Curvas J-V de las celdas solares de perovskita con anti-disolvente a) AE y b) AE+tBP 8 $\mu$ mol bajo escaneos de voltaje directo e inverso.

Se fabricó una mayor cantidad de muestras de los dispositivos en las mismas condiciones anteriormente mencionadas, con la finalidad de confirmar el efecto de la adición de tBP en la mejora del rendimiento de las celdas solares, seleccionándose el anti-disolvente de referencia (AE) y la mezcla de AE con 8 $\mu$ mol de tBP por haber presentado las celdas de mayor PCE. La *Fig. 45* exhibe los cuatro parámetros fotovoltaicos de 111 dispositivos fabricados con AE y 131 dispositivos fabricados con AE más 8 $\mu$ mol de tBP. A partir de estos datos, se confirma que el desempeño eléctrico de los PSC se mejora mediante la aplicación del anti-disolvente AE+tBP; el valor promedio de Voc se incrementa de 0.91 a 0.99 V, Jsc de 16.26 a 20.61 mA/cm<sup>2</sup>, FF de 0.56 a 0.66 y la PCE de 8.66 a 13.73%. Entre las 131 PSC fabricadas con AE+8 $\mu$ mol de tBP, más del 55% muestran eficiencias superiores al 16%, lo que confirma la reproducibilidad de las muestras de PSC.

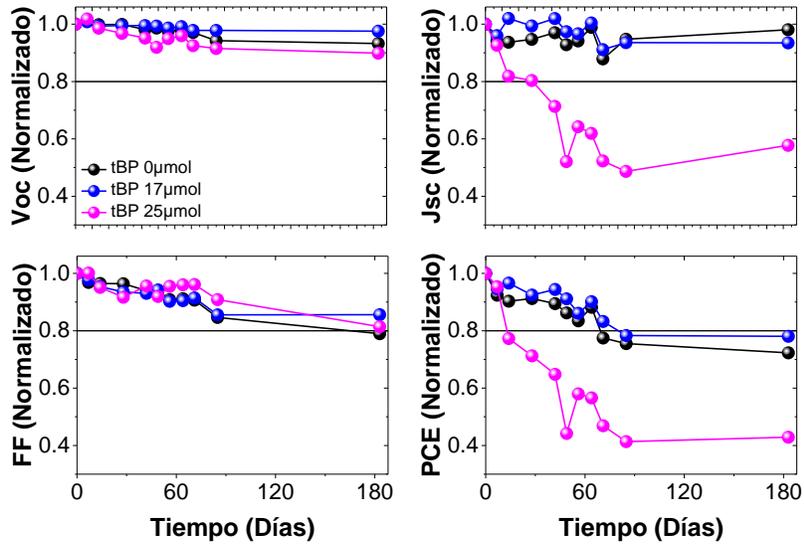


**Fig. 45.** Distribución de la cantidad (frecuencia) de celdas solares de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabricadas bajo condiciones ambientales de HR 35-65% y temperatura ambiente 23-27 °C con 0 y 8  $\mu\text{mol}$  de tBP en el anti-disolvente AE. Este estudio incluyó el análisis de más de 80 muestras de celdas solares de perovskita sin el aditivo tBP (0 tBP) y más de 100 celdas con tBP (8  $\mu\text{mol}$ ) en el anti-disolvente AE.

La estabilidad de nuestras celdas de perovskita se monitoreó durante 6 meses. La **Fig. 46** muestra los parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo de almacenamiento para aquellos dispositivos fabricados AE y la mezcla de AE con 8  $\mu\text{mol}$  de tBP como anti-disolvente. La **Fig. 47** muestra la misma información para aquellas celdas preparadas con 17 y 25  $\mu\text{mol}$  de tBP en AE. Todos los valores de la **Fig. 46** y la **Fig. 47** fueron promedios sobre 3 muestras de celdas. Se observa que los dispositivos con 8  $\mu\text{mol}$  de tBP conservan aproximadamente el 80% de PCE inicial después de 180 días de almacenamiento, y los fabricados sólo con AE retienen aproximadamente el 72% de su PCE inicial después del mismo período de almacenamiento. La mayor eficiencia alcanzada fue de 18.04% en dispositivos con 8  $\mu\text{mol}$  de tBP en AE. También se observa que, independientemente de la cantidad de tBP que se utilice, el FF se ve afectado principalmente durante el tiempo de almacenamiento, seguido de Voc y Jsc. La PCE promedio en dispositivos con 25  $\mu\text{mol}$  de tBP cae por debajo del 50% de su valor inicial después de 180 días de almacenamiento (**Fig. 47**), lo que sugiere una perovskita muy inestable en esos dispositivos.

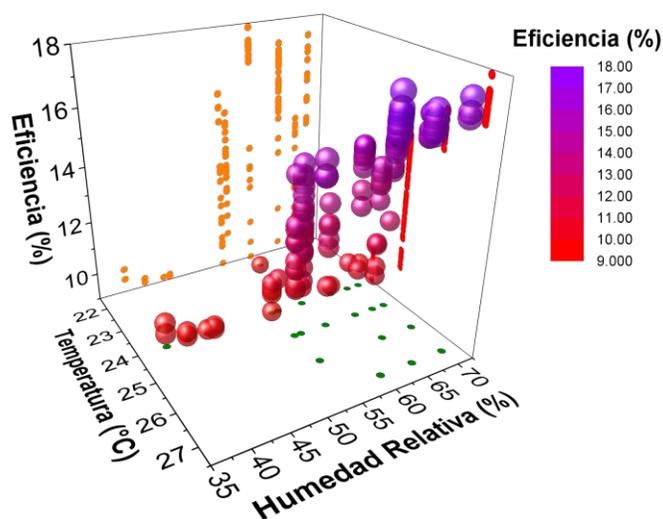


**Fig. 46.** Parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo de almacenamiento de las celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  con 0  $\mu\text{mol}$  y 8  $\mu\text{mol}$  de tBP en el anti-disolvente AE. Las celdas preparadas se almacenaron en la oscuridad en condiciones ambientales de humedad relativa (HR) 35-65% y a temperatura ambiente 23-27 °C. Los valores normalizados fueron promedios sobre 3 muestras de celdas.



**Fig. 47.** Parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo las celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  con 0, 17 y 25  $\mu\text{mol}$  de tBP en AE como anti-disolvente bajo almacenamiento. Los dispositivos se almacenaron en oscuridad en condiciones ambientales de humedad relativa (HR) 35-65% y a temperatura ambiente 23-27°C. Los valores normalizados fueron promedios sobre 3 muestras de celdas.

La **Fig. 48** muestra la influencia de las condiciones ambientales, con una humedad relativa (HR) de 35-65% y una temperatura ambiente (T) de 23-27 ° C, en las 131 muestras de dispositivos fotovoltaicos preparadas con AE+8 $\mu$ mol de tBP. Los dispositivos con mejor desempeño eléctrico fueron los fabricados con una HR de aproximadamente el 60% a una temperatura de entre 25 y 27°C, y las celdas preparadas a una temperatura y una HR más bajas dan eficiencias más bajas. Gong *et al.* consideran que es beneficioso tener un cierto contenido de agua en la solución precursora de perovskita para mejorar la cristalización y la cobertura de la superficie, dando como resultado un incremento de la PCE [148]. Según nuestros resultados, parece que tanto la temperatura ambiente como la humedad relativa afectan los parámetros eléctricos de las celdas solares de perovskita, pero se requiere más investigación para explicar tal fenómeno.



**Fig. 48.** Eficiencias de las celdas solares de perovskita, preparadas mediante el proceso de 1-paso con AE como anti-disolvente y tBP como aditivo de AE, en función de la humedad relativa y la temperatura ambiente.

De manera complementaria se realizaron PSC en una arquitectura planar (sin capa mesoporosa), estas celdas fueron hechas empleando una capa de TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>) como ETL y de SPIRO-OMeTAD como HTL. La capa de perovskita híbrida fue formada por MAPbI<sub>3</sub> utilizando la mezcla de AE+8 $\mu$ mol de tBP como anti-disolvente bajo condiciones de humedad relativa (HR $\approx$ 54%) y temperatura (T $\approx$ 30°C) ambientales.

El resultado de estas pruebas muestra valores máximos de PCE de hasta 15.52% en las celdas planares (Fig. 49). La diferencia más resaltante radica en el aumento de la dispersión de los valores obtenidos en las celdas planares, como efecto de una baja homogeneidad en la capa de TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>). Esta baja calidad de la c-TiO<sub>2</sub> logra mitigarla la capa mesoporosa (mp-TiO<sub>2</sub>) permitiendo una mayor reproducibilidad entre dispositivos. A pesar de la poca reproducibilidad entre celdas con arquitectura planar, el resultado obtenido invita a continuar estudiando este tipo de dispositivos que permiten la fabricación de PSC de alta eficiencia en condiciones de humedad y temperatura ambiente, reduciendo costos y tiempos de producción.

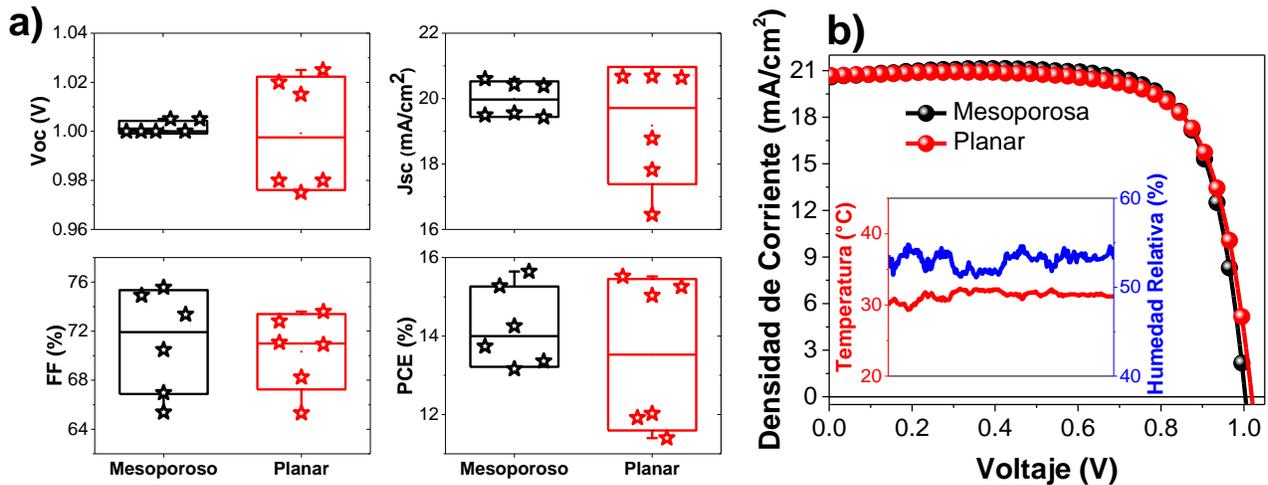
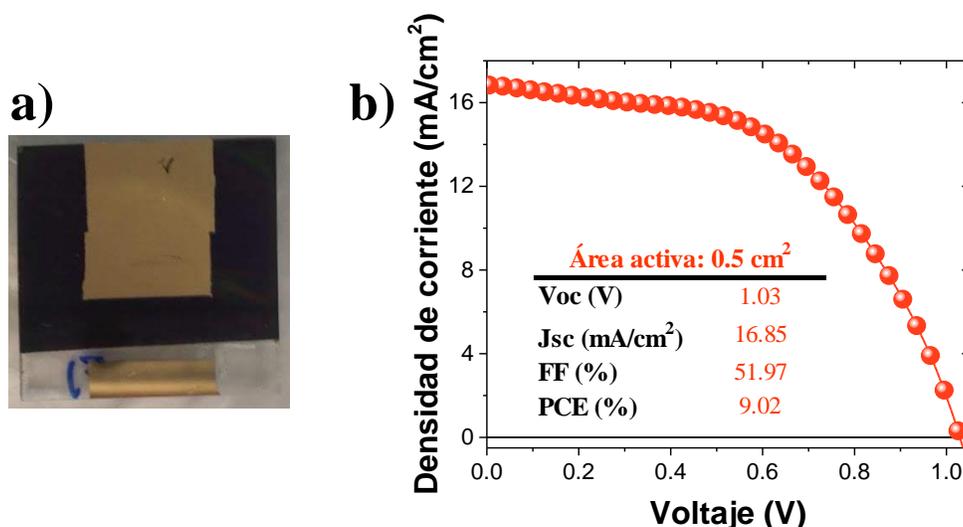


Fig. 49. a) Parámetros eléctricos y b) Curva  $J$ - $V$  de PSC (MAPbI<sub>3</sub>) fabricadas en condiciones ambientales (HR=54%, T=30°C) en arquitectura planar y mesoporosa.

Finalmente, se fabricó una celda solar a base de perovskita híbrida con un área activa mayor (0.5 cm<sup>2</sup>) también bajo condiciones ambientales ( $\approx 25^\circ\text{C}$ , HR $\approx 60\%$ ) con la mezcla de AE+8 $\mu\text{mol}$  de tBP como anti-disolvente, como se muestra en la Fig. 50. El Voc de este dispositivo es muy similar al de las celdas de área más pequeña, lo que confirma nuevamente el beneficio de usar AE+tBP como anti-disolvente para la preparación de película delgada de perovskita. Sin embargo, el Jsc disminuye notablemente desde una media superior a 20mA/cm<sup>2</sup> a un valor de 16.85 mA/cm<sup>2</sup>, así como el FF. Se necesitan más

estudios para determinar las mejores condiciones de fabricación para mejorar los valores de  $J_{sc}$  y FF de las PSC de área grande.



**Fig. 50 a)** Imagen de una celda solar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  vista desde el contacto metálico con un área activa de  $0.5 \text{ cm}^2$  y **b)** Curva  $J$ - $V$  de la celda solar basada en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  de  $0.5 \text{ cm}^2$  (izquierda) fabricada en condiciones de aire de  $\approx 25^\circ\text{C}$  y  $\text{HR} \approx 60\%$  con  $\text{AE} + 8 \mu\text{mol}$  de tBP como anti-disolvente.

En resumen, se ha reportado que la tBP como aditivo del anti-disolvente [147] o de la solución precursora [23,121,149] para producir películas delgadas de perovskita sobre capa con una estructura mesoporosa o compacta de  $\text{TiO}_2$  [23,121,147,149]. Todos ellos reportan tamaños de grano de perovskita más grandes (no es necesario una distribución de tamaño de grano más uniforme), una superficie de perovskita más compacta e hidrofóbica y PSC más eficientes en comparación con aquellos sin tBP. La PCE más alta (17.42%) con la mayor estabilidad de las PSC durante 30 días se reporta en las PSC preparadas con CB como anti-disolvente y tBP como aditivo en condiciones inertes [147], y las mejores PSC preparadas en condiciones ambientales reportan un 12.62% como la mejor eficiencia y una estabilidad de 7 días [121]. En comparación con estos informes, nuestros resultados muestran una mayor PCE récord (18.01%), una mayor reproducibilidad de la eficiencia de la celda (más de 60 celdas con eficiencias superiores al 16%) y una mayor estabilidad en el

## | Capítulo 5

aire durante 180 días de las PSC que contienen el compuesto de perovskita más simple, MAPbI<sub>3</sub>, preparado en condiciones ambientales con una HR más alta ( $\approx 60\%$ ).

El mecanismo de mejora del rendimiento fotovoltaico mediante la adición de tBP en AE debe estar relacionado con la etapa inicial de formación de perovskita. El AE se considera un disolvente no polar que tiene como principal función eliminar los disolventes polares de la solución precursores de perovskita, DMF (índice de polaridad=6.4) y DMSO (índice de polaridad=7.2). Sin embargo, su índice de polaridad (4.3) está muy cerca del disolvente polar ( $> 4.5$ ), lo que ayuda en gran medida a que la tBP polar dispersarse uniformemente en el AE y, más adelante, en la perovskita formada. Tan pronto como el AE y la tBP se dejan caer en el recubrimiento precursor de perovskita bajo rotación, cada uno de ellos toma su función respectiva: AE elimina DMF y DMSO, y tBP (con la temperatura de ebullición más alta entre todos los disolventes) forma complejos con el compuesto iónico PbI<sub>2</sub> para controlar la formación espontánea de perovskita después de la eliminación de DMF y DMSO. En consecuencia, con la adición de tBP, se forman cristales y granos más pequeños de perovskita con una distribución de tamaño de grano más uniforme, lo que conduce a una superficie más compacta. Una morfología más compacta de películas delgadas de perovskita debería reducir la fuga de corriente y, como resultado, aumentar la resistencia en paralela y el FF, como se observa en este capítulo. Por otro lado, observamos que las moléculas de tBP permanecen en la superficie de la perovskita después del tratamiento térmico. Se informa que la presencia de tBP hace que la superficie de la perovskita sea un semiconductor más tipo p, lo que conduce a la flexión del nivel de energía en la interfaz con Spiro-OMeTAD, favoreciendo el proceso de extracción huecos [150]. Esto podría explicar la mejora de Voc y Jsc en nuestros dispositivos.

## *Capítulo 6. El efecto de diferentes sales (MAX o FAX, X=I, Br o Cl) en el anti-disolvente isopropanol para el desarrollo de celdas solares a base de perovskita híbrida fabricadas en condiciones ambientales*

---

En virtud de reducir el impacto ambiental y daño a la salud del proceso de fabricación de las PSC se exploró el uso de otro anti-disolvente. Como previamente se discutió, el anti-disolvente representa el  $\approx 75\%$  del total de los disolventes empleados en el proceso de fabricación de PSC, convirtiéndolo en el candidato idóneo a optimizar.

La selección de un anti-disolvente debe tener entre sus principales consideraciones la miscibilidad que posea con los disolventes precursores, ya que de la efectividad y velocidad de extracción dependerá la calidad de la película formada. Otra característica importante es su polaridad, de manera regular se toma a la constante dieléctrica como la propiedad macroscópica de un disolvente para definir su polaridad. Sin embargo, la constante dieléctrica solo describe la capacidad de un disolvente para separar cargas eléctricas y orientar sus moléculas dipolares [151]. La suma total de las interacciones entre las moléculas de soluto y disolvente es mucho más extensa y complicada: además de las interacciones inespecíficas coulombicas, direccionales, inductivas y de dispersión, también existen enlaces de hidrógeno específicos, donantes de pares de electrones, aceptores de pares de electrones e interacciones solvofóbicas [151]. Por ello, es posible tomar la polaridad del disolvente como la capacidad de solvatación total de un disolvente, que a su vez está determinada por la suma de todas las propiedades moleculares responsables de las interacciones entre el disolvente y el soluto [151,152].

La polaridad del disolvente se describe mucho mejor mediante parámetros de disolvente empíricos microscópicos moleculares derivados de procesos de referencia adecuados dependientes del disolvente [151,152]. En este caso, las moléculas de disolvente individuales que rodean los iones o dipolos del soluto de referencia se disponen en una capa de solvatación suelta o apretada, derivando en numerosas propuestas de escalas de polaridad de disolventes [151,152]. En virtud de su solvatocromismo negativo excepcionalmente grande, los tintes de betaína N-fenolato de piridinio de ion híbrido fueron introducidos por Reichardt et al. en 1963 como indicadores de polaridad de los disolvente,

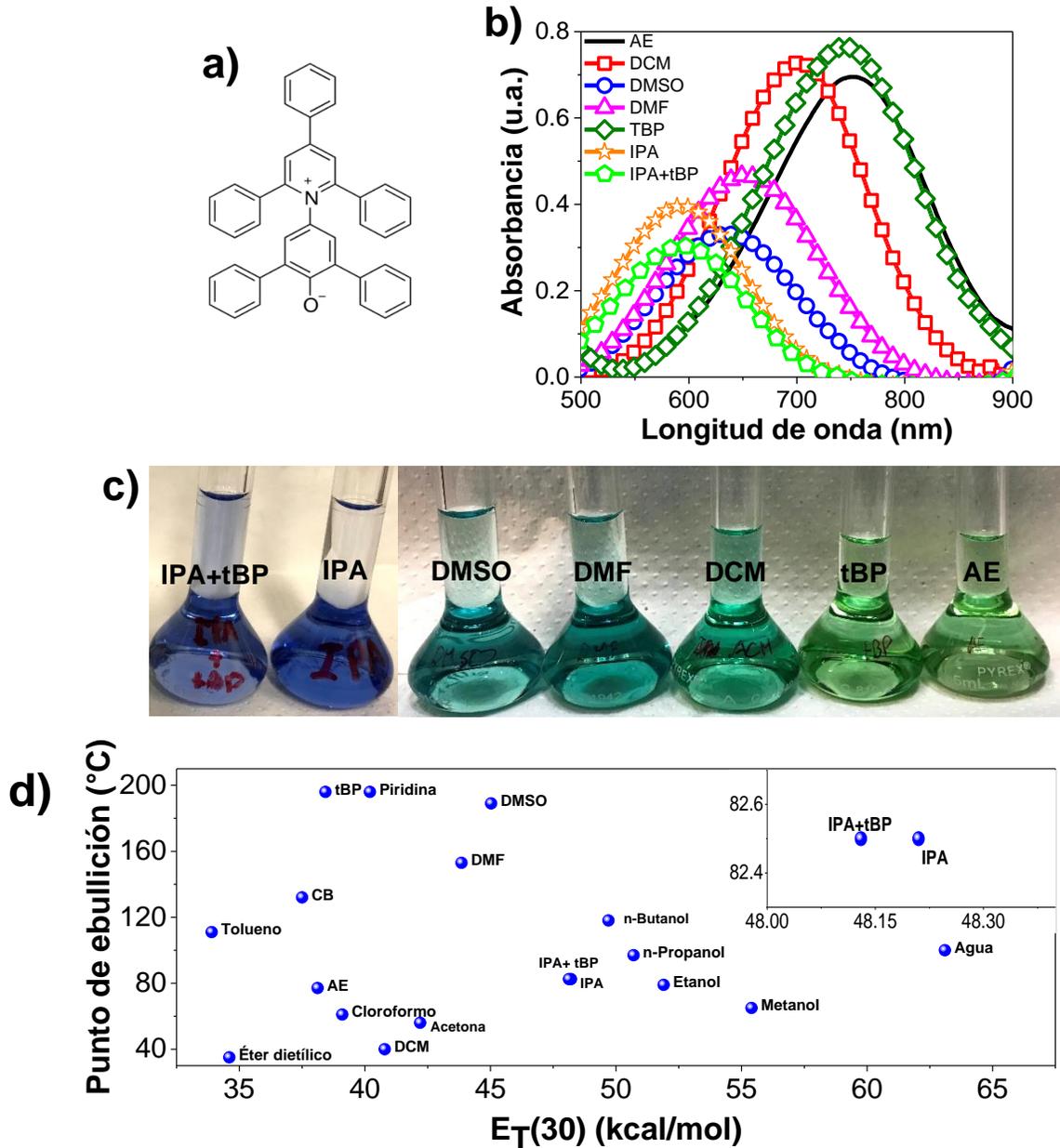
## | Capítulo 6

lo que superó algunas limitaciones prácticas de otros tintes solvatocrómicos [153]. Dado que su banda de absorción solvatocrómica de longitud de onda larga se encuentra dentro de la región visible del espectro, a menudo se puede hacer incluso una estimación visual de la polaridad del disolvente con estos colorantes de betaína [153]. Los valores de  $E_T(30)$ , derivados empíricamente de mediciones solvatocrómicas, se definen simplemente como las energías de transición molar ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ kcal}=4.184 \text{ kJ}$ ) del colorante de betaína estándar (*Fig. 51a*), medidas en disolventes de diferentes polaridades a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) y presión normal (1 bar), de acuerdo con la *Ec. 16*:

$$E_T(30)[\text{kcal mol}^{-1}] = \frac{28,591}{\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]} \quad \text{Ec. 16 [151,152]}$$

donde  $\lambda_{\text{max}}$  es la longitud de onda del máximo de la banda de absorción de transferencia de carga intramolecular de longitud de onda larga del colorante de betaína [153] (*Fig. 51b y c*). En la que, de acuerdo con la *Ec. 16*, los valores altos de  $E_T(30)$  corresponden a una alta polaridad del disolvente.

La *Fig. 51d* muestra una gráfica comparativa que se realizó entre la polaridad ( $E_T(30)$ ) calculado para diferentes disolventes aplicados en la metodología de fabricación de PSC por 1-paso y su punto de ebullición reportado.



**Fig. 51.** a) Estructura molecular del colorante de betaína N-fenolato de piridinio [153]. b) Medición de la absorbancia UV-Vis de diferentes disolventes mezclados con la betaína N-fenolato de piridinio. c) Fotografía de diferentes disolventes mezclados con la betaína N-fenolato de piridinio. d) Gráfica comparativa del punto de ebullición contra el índice de polaridad de Reichardt's de una serie de disolventes comunes.

EL Alcohol Isopropílico o Isopropanol (IPA) con una presión de vaporización de 45.4 mmHg a 25°C, un punto de ebullición de 82°C y una miscibilidad en agua de 100 %m/m le permite ser altamente volátil, no dejar rastros ni residuos; convirtiéndolo así, en una opción muy interesante para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita híbrida en condiciones ambientales. Pese a la capacidad probada del IPA para remover al

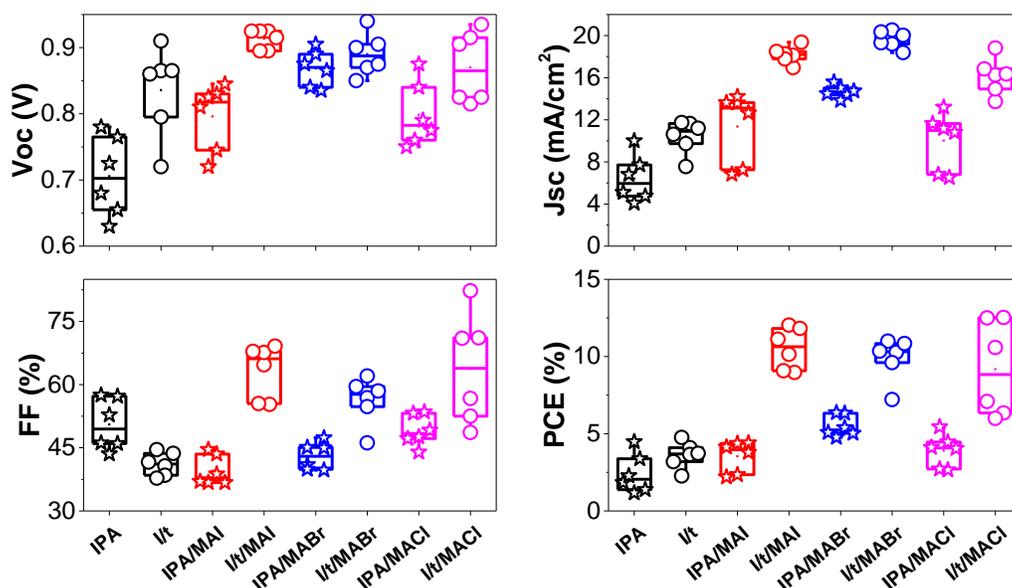
DMF:DMSO y de formar dispositivos eficientes, no preservar de manera idónea la composición de la perovskita [27]. Debido a su índice de polaridad tan alto ( $E_{T30}=48.2$ ), las películas formadas con este anti-disolvente como base presentan un residual de  $PbI_2$ , comparado con otros anti-disolventes [27], lo que sugiere que el IPA actúa como un disolvente de la parte orgánica y un anti-disolvente de la parte inorgánica en la perovskita.

Con este antecedente, el planteamiento de este capítulo se centra desarrollar una vía para aumentar las propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$  fabricados en condiciones ambientales bajo la metodología de depósito de 1-paso, a partir del Isopropanol (IPA) mezclado con haluros de metilamonio (MAI, MABr o MACl) o de formamidinio (FAI, FABr y FACl) como anti-disolvente.

La **Fig. 52** muestra el concentrado los parámetros eléctricos obtenidos de las celdas solares a base de perovskita híbrida (PSC) fabricadas con el anti-disolvente IPA e IPA con MAX ( $X=I, Br$  o  $Cl$ ) en una concentración de  $2mg/mL$ , en condiciones de HR  $>40\%$  y una temperatura de  $>24^\circ C$ . Donde los dispositivos fabricados únicamente con IPA alcanzan una PCE máxima de  $4.48\%$  en comparación con los fabricados con el aditivo MAI, MABr o MACl en el IPA, en los que se alcanza máximas de  $4.4\%$ ,  $6.35\%$  y  $5.45\%$  respectivamente. La baja PCE lograda en los dispositivos con IPA es esperada debido a su índice de polaridad tan alto ( $E_{T30}=48.2$ ), el cual está casi 5 puntos por encima de la dimetilformamida ( $E_{T30}=43.8$ ) por lo cual tiene la capacidad de remover fácilmente la parte orgánica de la perovskita afectando directamente al Voc y la Jsc de los dispositivos. Efecto contrario en las celdas con MAX en el IPA donde se incrementa más del doble la Jsc promedio y se ganan hasta  $0.2V$  en el Voc. Sumado a eso, las variaciones en los parámetros eléctricos por efecto del haluro empleado (I, Br o Cl) invitan a pensar que parte de ellos se acoplan a la estructura cristalina de la perovskita, favoreciendo a la capa absorbidora lo que permiten mejorar el rendimiento eléctrico de los dispositivos. Pese a no ser celdas de alto rendimiento eléctrico es llamativo el poder fabricar dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita híbrida en condiciones ambientales a partir de un anti-disolvente base con un índice de polaridad  $10 kcal/mol$  más que sustancias como el clorobenceno (CB) o el acetato de etilo (AE) que también son empleados como anti-disolventes [27,113]. Aun con un incremento en el Voc y la Jsc, los dispositivos muestran un FF bajo producto de posibles

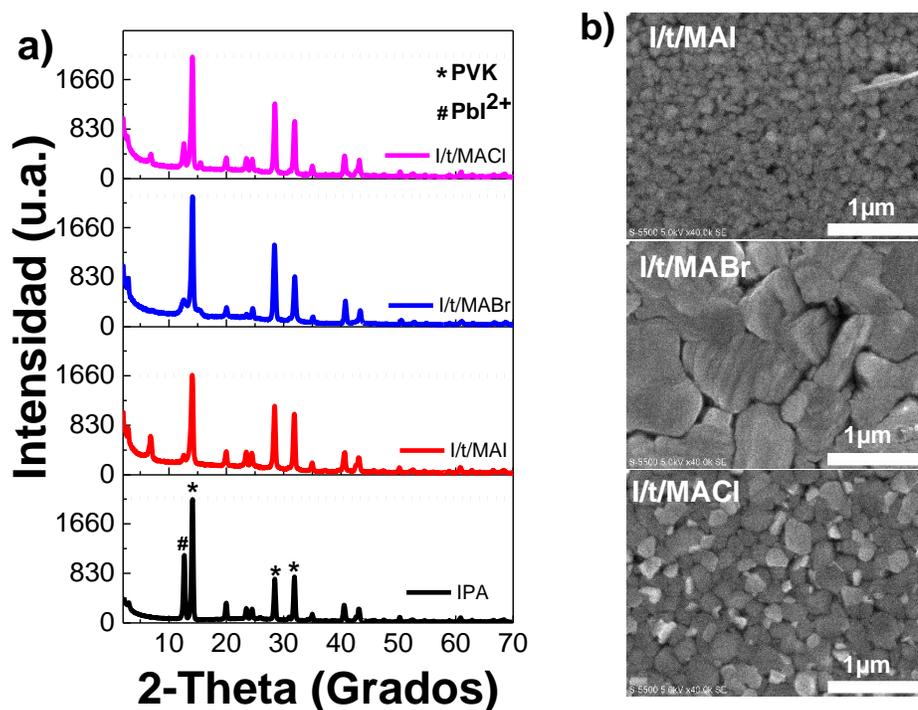
defectos superficiales de la película de perovskita e interfaciales con las capas transportadoras.

Estos defectos interfaciales quisimos mitigarlos a partir de incorporar a la 4-Tertbutil-Piridina (tBP) al anti-disolvente. La tBP que ha probado ser benéfica en la fabricación de PSC en condiciones de alta humedad [154] mejorando entre otras cosas el FF de los dispositivos debido a un residual de la tBP que queda en la superficie de la perovskita, optimizando la interfaz con la capa transportadora de huecos (HTL) [23,147,155]. El concentrado de estos dispositivos se puede analizar también en la *Fig. 52*, en un comparativo entre dispositivos con tBP y a los de la prueba anterior (sin tBP). Con ello es posible observar el claro efecto que tiene la tBP al incrementar el Voc y la Jsc de las celdas medidas, aumentando la PCE promedio de estos dispositivos de 2.42% en dispositivos sin la tBP a 3.62%. La mejora más relevante se percibe en los dispositivos con la mezcla de anti-disolvente de IPA+tBP+MACl (*Fig. 52*) que logra valores promedio de FF de entre 56.31% al 63.71% con una máxima de 82.28% y que alcanzan una PCE máxima de 12.53% en dispositivos fabricados con una HR>57%.



**Fig. 52.** Concentrado de los parámetros eléctricos de las PSC fabricadas con diferentes anti-disolvente. Los dispositivos fabricados con IPA e IPA con MAX (X=I, Br o Cl) son las gráficas de caja con una estrella como símbolo, y su etiqueta comienza con la palabra IPA. Los dispositivos fabricados con IPA+tBP e IPA+tBP con MAX (X=I, Br o Cl) son las gráficas de caja con un círculo como símbolo, y su etiqueta comienza con la palabra I/t.

El incremento general de los parámetros eléctricos puede estar fuertemente relacionado con la disminución del pico en los  $12.6^\circ$  presente en el patrón de difracción de rayos-X (DRX) de la película de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabricadas solo con IPA como anti-disolvente (**Fig. 53a**) relacionado con  $\text{PbI}_2$  [143]. Los patrones de DRX de las muestras con MABr o MACl no sólo muestran un incremento en el pico principal de la perovskita en los  $14.1^\circ$  sino también el aumento del pico en los  $27^\circ$  y la disminución del pico a  $31.8^\circ$ .

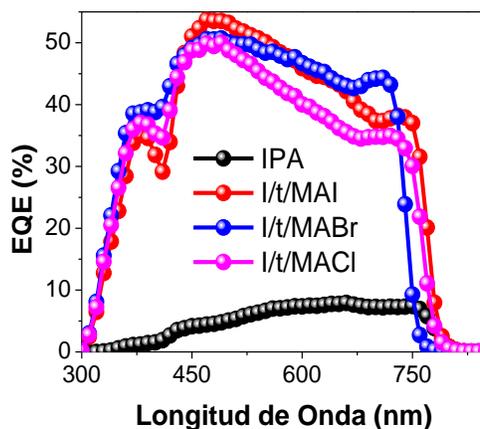


**Fig. 53. a)** DRX de películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabricadas con IPA, IPA+tBP+MAI (I/t/MAI), IPA+tBP+MABr (I/t/MABr) e IPA+tBP+MACl (I/t/MACl) como anti-disolvente. **b)** Micrografías superficiales SEM con un aumento a 40k de películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabricadas con I/t/MAI, I/t/MABr e I/t/MACl como anti-disolvente.

Dentro de los dispositivos con IPA+tBP+MAX como anti-disolvente, la  $J_{sc}$  más alta obtenida fue con el haluro bromo (Br) que a su vez presenta el FF más bajo. El aumento de la corriente en estas celdas puede tener su correlación con un aumento del tamaño que grano en comparación con las otras dos mezclas de anti-disolvente, como lo evidencian las micrografías SEM de la superficie de las películas (**Fig. 53b**). Este incremento del tamaño

de grano favorecerá la conducción al disminuir las fronteras entre ellos, permitiendo un aumento de la corriente, pese a ello, los granos formados presentan poca homogeneidad y poca compactación lo que complicaría una adecuada conexión entre la capa absorbidora y la capa transportadora de huecos (HTL).

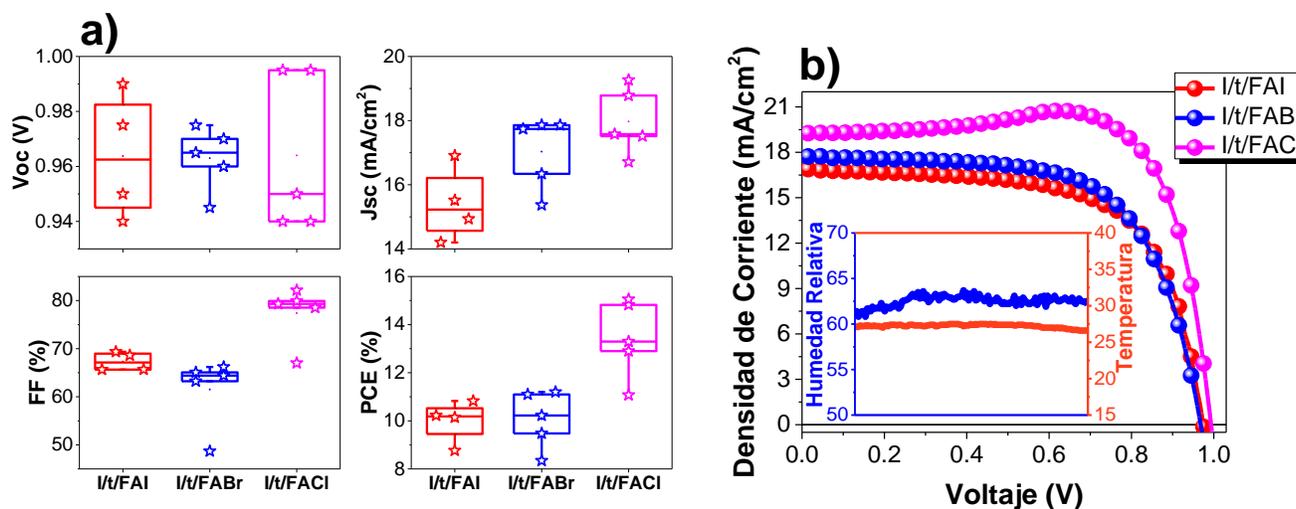
Las variaciones en los dispositivos producto del haluro empleado en la mezcla de anti-disolvente IPA+tBP+MAX (X=I, Br o Cl), también son perceptibles en los espectros de EQE de la *Fig. 54*. En el que se muestra como el punto de absorción para la conversión de fotones en portadores de carga tiene un ligero desplazamiento hacia el azul del espectro electromagnético en los dispositivos con bromo o cloro como haluros. Pese al claro mejoramiento de los dispositivos en comparación con los fabricados solo con IPA como anti-disolvente, también es evidente que existe áreas de mejora principal en la interfaz con la HTL por la caída tan pronunciada que presentan los espectros EQE después de los 470nm.



**Fig. 54.** EQE de las PSC fabricadas con IPA, IPA+tBP+MAI (I/t/MAI), IPA+tBP+MABr (I/t/MABr) e IPA+tBP+MACl (I/t/MACl) como anti-disolvente.

Estas variaciones en las propiedades físico-químicas invitan a pensar que parte del haluro Br o Cl, que se añade a partir del anti-disolvente, se acopla a la estructura cristalina de las de las películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , convirtiendo a esta innovación en una posible opción para

la sustitución parcial de anión o del catión monovalente en la perovskita. Basándonos en estos resultados se propuso estudiar el efecto del formamidinio ( $\text{CH}_5\text{N}_2$  o FA) con yodo, bromo o cloro en IPA+tBP como mezcla ternaria de anti-disolvente. La *Fig. 55a* concentra los parámetros eléctricos de los dispositivos con 2 mg/mL FAX (X=I, Br o Cl) en IPA con tBP, en ella se observan PCE promedio de 9.98%, 10.1% y 13.43% para las PSC con FAI, FABr y FACl respectivamente, alcanzando un valor máximo de 15.05% para los dispositivos con el haluro Cl en la mezcla de anti-disolvente.



**Fig. 55.** a) Parámetros eléctricos y b) curvas  $J$ - $V$  de las PSC con IPA+tBP+FAI (I/t/FAI), IPA+tBP+FABr (I/t/FABr) y IPA+tBP+FACl (I/t/FACl) como anti-disolvente tratadas térmicamente a 100°C por 2min.

Junto con el incremento de los parámetros eléctricos en estos dispositivos se identificó un aumento de la intensidad del pico principal de la perovskita en los 14.1° para las películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  con Br y Cl como haluros del FAX (*Fig. 56a*). Películas que a su vez son las que presentan los tamaños de grano más grandes (*Fig. 56b*) en comparación con las fabricadas con yoduro de formamidinio en el anti-disolvente. De manera adicional se perciben cambios en los espectros de absorción de las tres películas fabricadas con FAI, FABr y FACl respectivamente (*Fig. 56c*), sin embargo, a pesar de haber variación en la

banda de absorción respecto a lo reportado para una película de MAPbI<sub>3</sub> [156], la presencia del formamidinio debería provocar un desplazamiento hacia la derecha del espectro de absorción [157]. Este desplazamiento hacia el rojo que no se presenta puede tener su relación con la temperatura con la que fueron tratadas las películas después del proceso de formación (100°C por 2min.) que es inferior a los 140°C necesarios reportados para alcanzar la cristalización del FA [158,159].

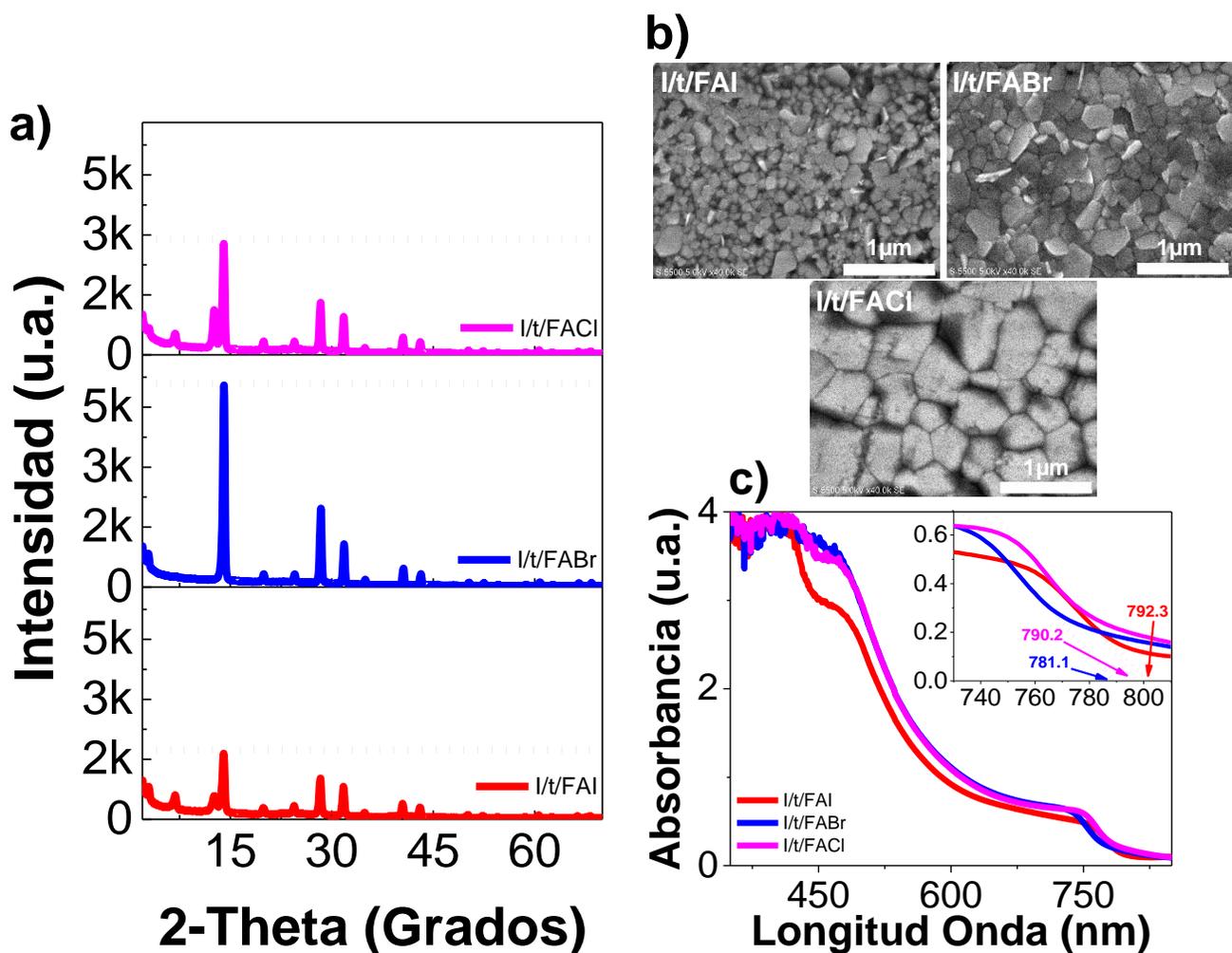
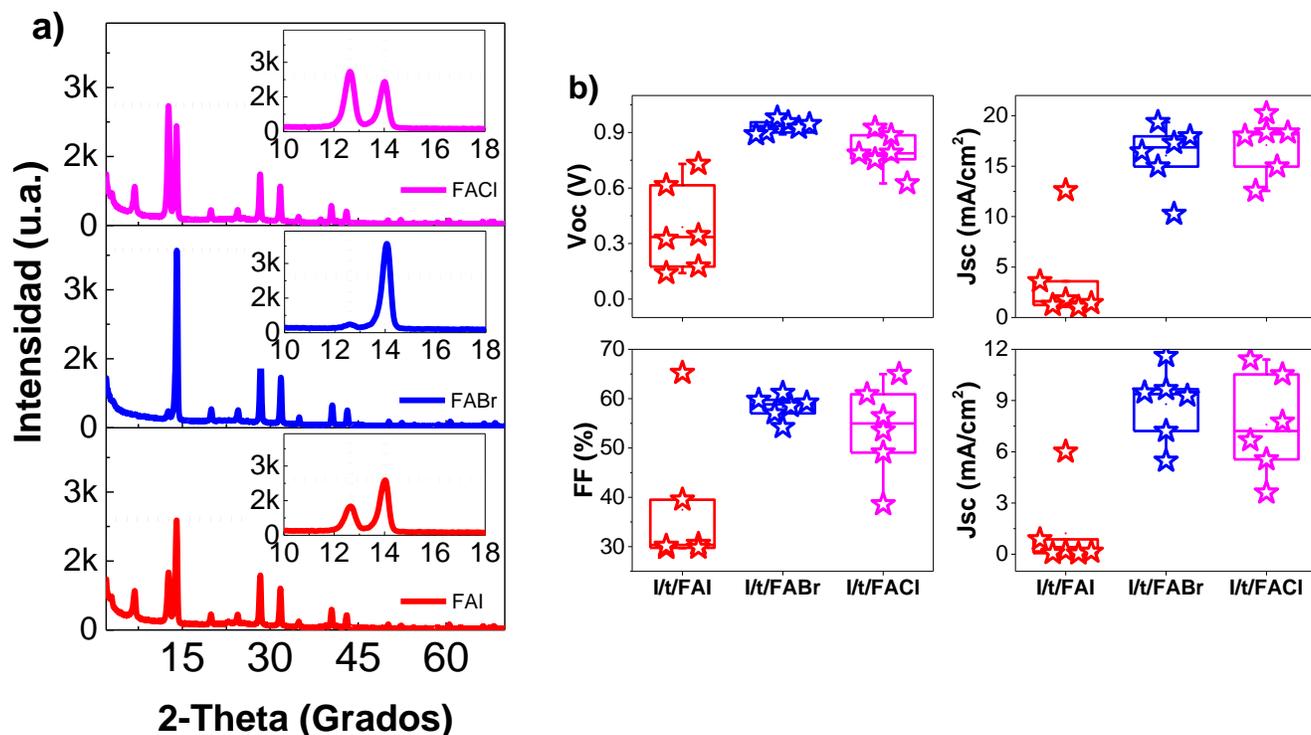


Fig. 56. a) Patrones de DRX, b) espectros de absorción y c) micrografías SEM superficiales a 40k de aumento de películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> con I/t/FAI, I/t/FABr e I/t/FACl como anti-disolvente, tratadas térmicamente a 100°C por 2min.

Con el objetivo de lograr la cristalización del formamidinio se fabricaron películas con la mezcla de anti-disolvente de 2mg/mL de FAX (X=I, Br o Cl) en IPA+tBP, tratadas térmicamente a 140°C por 2min. A pesar de este incremento de la temperatura de secado los patrones de DRX de estas películas (*Fig. 57a*) no muestran algún pico o corrimiento del pico principal hacia los 13.8° característicos de la perovskita de FAPbI<sub>3</sub> [160], esto posiblemente debido a la cantidad tan reducida de FA (1.004e<sup>-2</sup>mmol) que es agregada en los 110μL de anti-disolvente que son requeridos para la formación de las películas delgadas de perovskita.

Lo que si muestran los patrones de DRX (*Fig. 57a*) es la reducción en intensidad del pico principal de la perovskita de MAPbI<sub>3</sub> en los 14.1°, así como el aumento en intensidad del pico en los 12.6° asociado con el Pb<sup>2+</sup>. Este pronunciamiento del pico asociado con el plomo se relaciona con la evaporación del metilamonio, ya que, la temperatura del tratamiento térmico excede los 120°C[28], provocando un residual de plomo sin reaccionar sobre la superficie de la película fabricada. Este daño por el incremento de temperatura afecta en diferente proporción a las películas formadas dependiendo del haluro que acompaña al FAX (X=I, Br, o Cl) en la mezcla de anti-disolvente con IPA+tBP. La afectación que se presenta en menor intensidad con el bromuro de formamidinio, esto debido a la característica ya reportada del Br de mejorar la resistencia térmica de las películas de perovskita.

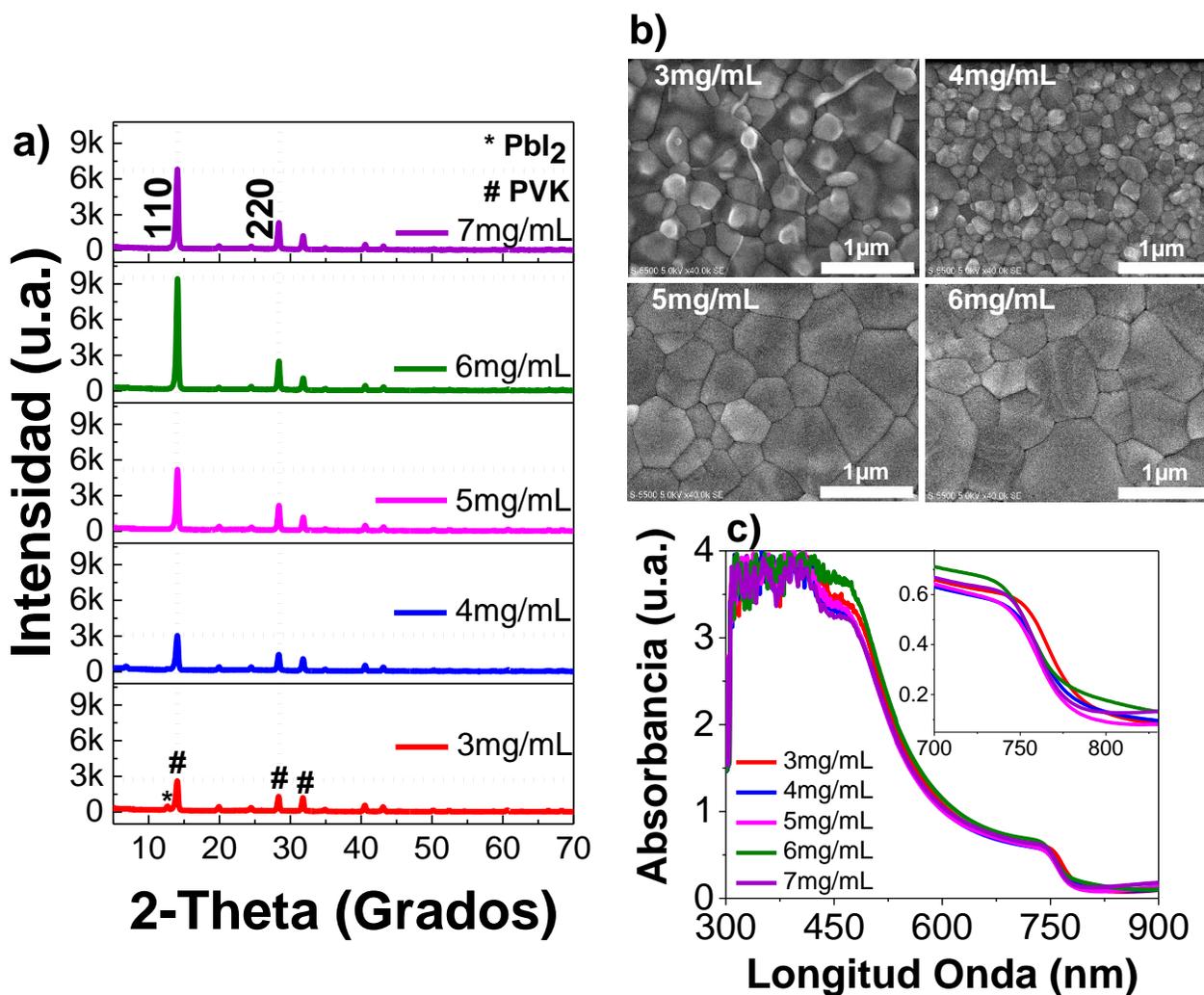
Las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> sintetizadas en condiciones ambientales (HR>60%, T>25°C) con la mezcla de anti-disolvente IPA+tBP+FAX (X=I, Br o Cl) y tratadas térmicamente a 140°C por 2min fueron utilizadas para fabricar PSC. En la *Fig. 57b* se concentran los parámetros eléctricos de estos dispositivos, en las que se puede percibir la reducción del Voc y el FF en comparación con los fabricados con las películas tratadas a 100°C (*Fig. 56a*). El decremento de ambos parámetros se les puede asociar con el aumento de la presencia del Pb<sup>2+</sup> [143] que limita la generación de portadores de carga y su transporte, reduciendo el potencial eléctrico de los dispositivos.



**Fig. 57.** a) Patrones de DRX y b) Concentrado de parámetros eléctricos de PSC fabricadas en condiciones ambientales con IPA+tBP+FAI (I/t/FAI), IPA+tBP+FABr (I/t/FABr) y IPA+tBP+FAcI (I/t/FAcI) como anti-disolvente, tratadas térmicamente a 140°C por 2min.

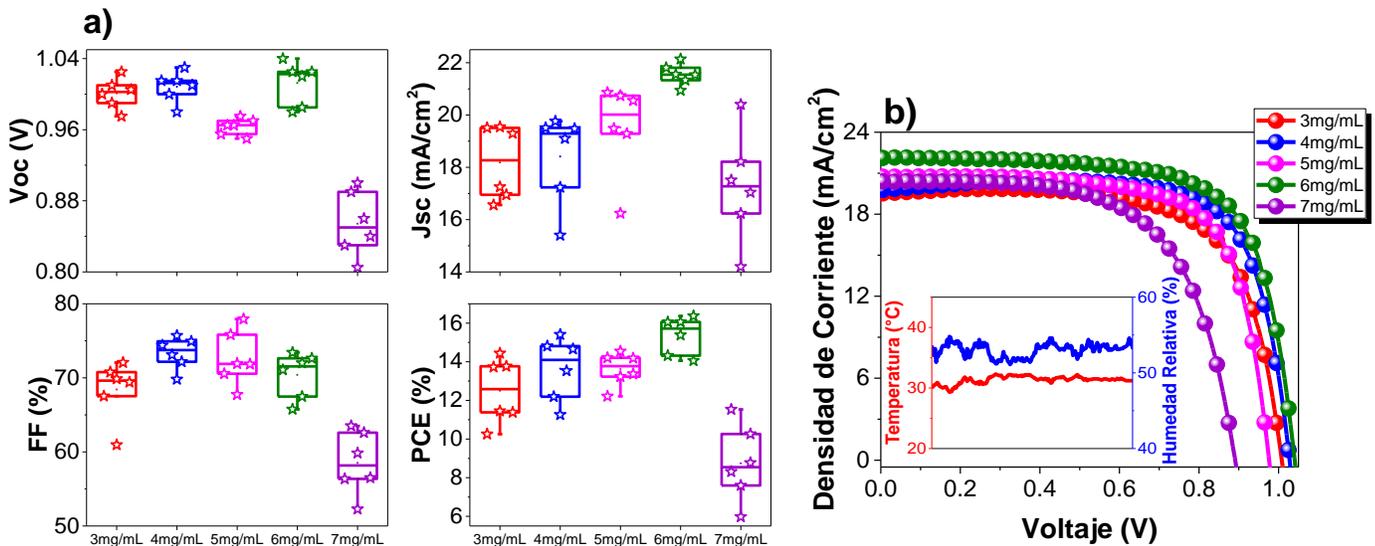
Identificado las sales que aumentan más los parámetros eléctricos de las PSC (FABr y FAcI) se propuso variar su concentración en el anti-disolvente IPA+tBP. El primer grupo de estudio fue respecto al FABr en concentraciones de 3, 4, 5, 6 y 7mg/mL. El aumento de la concentración del FABr tiene como consecuencia un incremento en la intensidad del pico en el plano cristalino 110 y 220. De manera opuesta el pico en los 12.6° relacionado con el  $Pb^{2+}$ , se ve disminuido conforme aumenta la concentración de FABr en el anti-disolvente (*Fig. 58a*). Para la formulación de la perovskita en una relación 1:1:1 molar (MAI:PbI<sub>2</sub>:DMSO) disuelta en DMF, se tiene detectado que existe plomo sin reaccionar en las películas delgadas fabricadas [154]. Este residual de plomo interactúa con la sal añadida al anti-disolvente [19] dando lugar a la formación de la perovskita FAMAPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub>, alcanzando una intensidad máxima en la concentración de 6mg/mL de FABr en IPA+tBP. Este aumento de la cristalinidad favorece la formación de granos como se observa en la

*Fig. 58b*, en la que no solo aumenta el tamaño de grano, sino que también la superficie es más compacta y homogénea. De igual forma se detecta un ligero corrimiento hacia el azul de los espectros de absorbanza de UV-Vis (*Fig. 58c*) conforme aumenta la concentración de FABr en el anti-disolvente, esto principalmente por efecto del bromo que tiende a aumentar la brecha de energía [28].



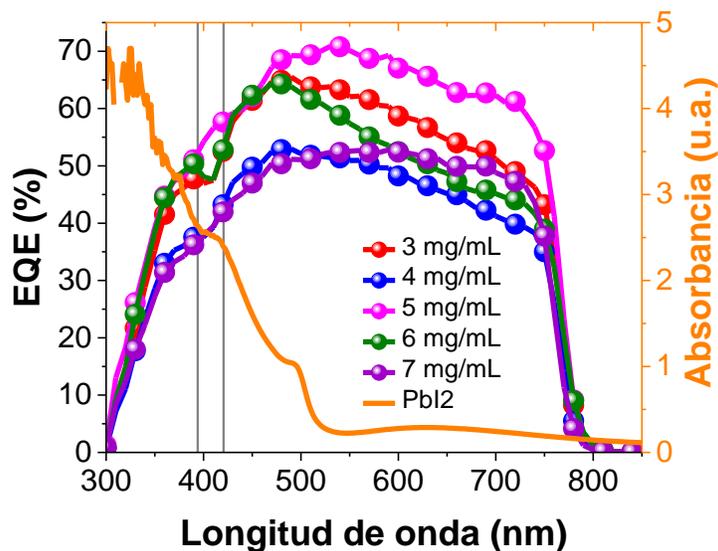
**Fig. 58.** a) Patrones de DRX, b) micrografías superficial SEM a 40k de aumentos y c) espectros de absorbanza UV-Vis de películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> fabricadas en condiciones ambientales con IPA+BP+FABr como anti-disolvente en concentraciones de 3, 4, 5, 6 y 7mg/mL (tratamiento térmico a 100°C por 2min).

Las películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sintetizadas con diferentes concentraciones de FABr (3, 4, 5, 6 y 7mg/mL) en el anti-disolvente IPA+tBP fueron implementadas para fabricar PSC bajo condiciones ambientales ( $\text{HR}>50\%$ ,  $T>30^\circ\text{C}$ ). Al igual que el aumento en la cristalinidad y el tamaño de grano, los parámetros eléctricos de estos dispositivos van en incremento conforme se aumenta la concentración del FABr en el anti-disolvente (*Fig. 59*), alcanzando una máxima en  $V_{oc}$  de 1.04V y  $J_{sc}$  de  $22.14\text{mA}/\text{cm}^2$  para la concentración de 6mg/mL lo que permite fabricar dispositivos de una eficiencia promedio de 15.37% y una máxima de 16.37%. El incremento en los parámetros eléctricos a medida que se incrementa la concentración de FABr no solo tiene su correlación con una mejor formación de la película delgada de perovskita como se ven en las micrografías SEM (*Fig. 58b*), sino también con la optimización de las interfaces con la capa conductora de huecos (HTL). Esta mejora de la interfaz con la HTL puede estar optimizada también por la implementación de la tBP como anteriormente ha sido reportado [21,150], lo que a su vez permite que el FF promedio de los dispositivos tenga valores por encima del 70%. El incremento en los parámetros eléctricos encuentra su límite máximo de funcionamiento en la concentración de 6mg/mL para posteriormente reducirse, cayendo de manera generalizada todos los valores eléctricos de los dispositivos.



**Fig. 59.** a) Parámetros eléctricos y b) curvas J-V de películas delgadas de  $\text{MAPbI}_3$  fabricadas en condiciones ambientales con IPA+tBP+FABr como anti-disolvente en concentraciones de 3, 4, 5, 6 y 7mg/mL (tratamiento térmico a  $100^\circ\text{C}$  por 2min).

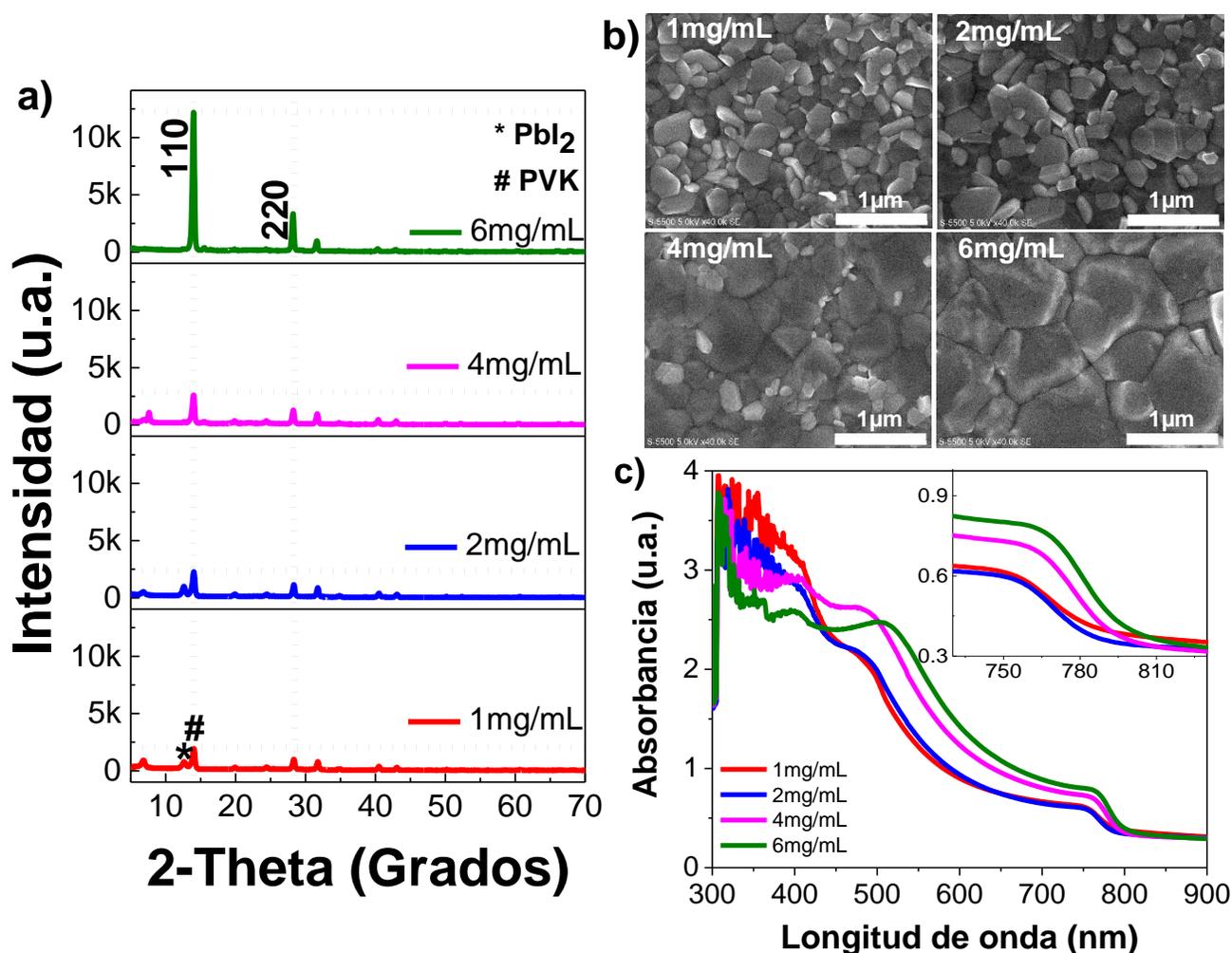
Para complementar, se realizó la caracterización por eficiencia cuántica externa (EQE) para las PSC con IPA+tBP+FABr como anti-disolvente en concentraciones de 3, 4, 5, 6 y 7mg/mL (*Fig. 60*). En ella se muestra la mejora y medida del desempeño de los dispositivos, lo interesante a analizar es el incremento que se dan en las curvas entre los 395 y 420nm. La caída en este punto ya anteriormente había sido relacionada con un exceso de  $Pb^{2+}$  que existe en la superficie de las películas [161], por lo que la reducción de esta caída podría ser indicativo de la formación de perovskita  $FAPbI_{3-x}Br_x$ . Wenzhan Xu *et al.* reportan un efecto similar donde llega a crecer perovskita nueva entre otros granos de perovskita, por efecto del MABr en el anti-disolvente etanol [19].



**Fig. 60.** Gráfica de doble eje con las eficiencias cuánticas externas (EQE) de PSCs fabricadas en condiciones ambientales con IPA+tBP+FABr como anti-disolvente en concentraciones de 3, 4, 5 y 6mg/mL (tratamiento térmico a 100°C por 2min); y curva de absorbancia UV-Vis de película de yoduro de plomo  $PbI_2$ .

De manera semejante se realizó la optimización de la concentración del FACL en el anti-disolvente IPA+tBP en concentraciones de 1, 2, 4 y 6mg/mL para la fabricación de películas delgadas de  $CH_3NH_3PbI_3$  en condiciones ambientales. Los patrones de difracción por rayos-X de estas películas (*Fig. 61a*) revelan un incremento del pico principal de la perovskita en los  $14.1^\circ$  (110) conforme se incrementa la proporción de FACL en el anti-

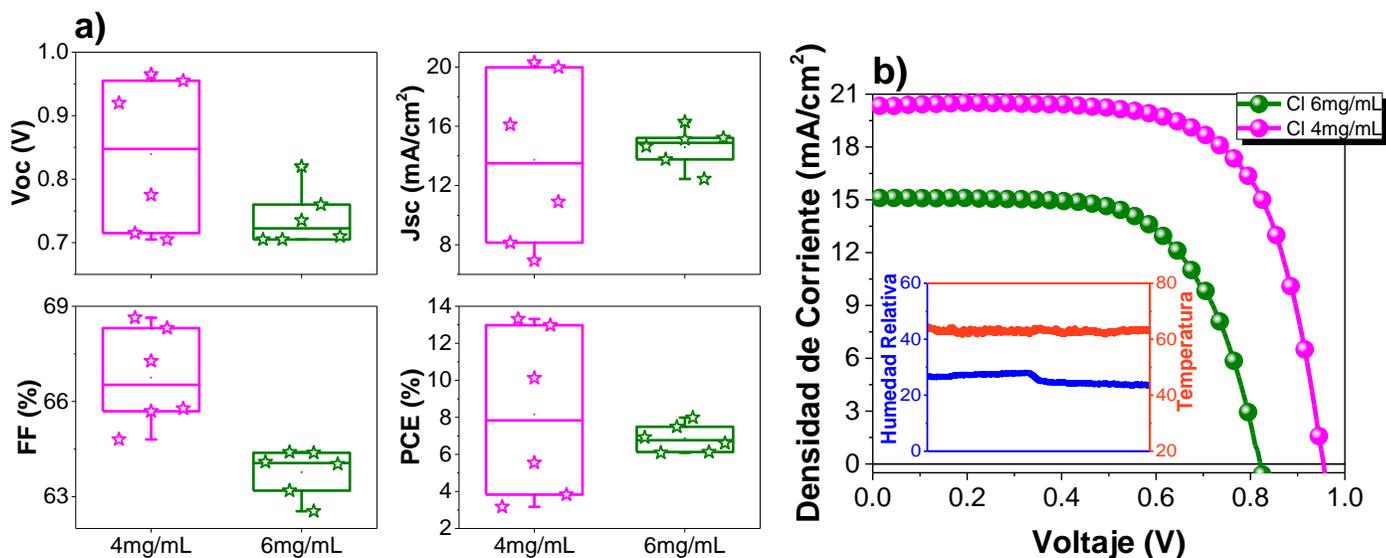
disolvente, puntualizando que son los picos de mayor intensidad hasta el momento obtenidos, en comparación con las otras sales con los haluros yodo o bromo. De manera complementaria se percibe el crecimiento favorecido del plano cristalino 220 para las muestras con 4 y 6mg/mL de FACl en anti-disolvente IPA+tBP. Este incremento en la intensidad en los picos 110 y 220 conforme aumenta la concentración de FACl tiene la misma correlación en el tamaño de grano formado como se muestra en la *Fig. 61b*, llegando a formar granos con tamaño de  $\approx 1\mu\text{m}$ .



**Fig. 61.** a) Patrones DRX, b) absorbancia UV-Vis y c) micrografías SEM superficiales a 40k de aumento de películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabricadas en condiciones ambientales con IPA+tBP+FACl como anti-disolvente en concentraciones de 1, 2, 4 y 6mg/mL.

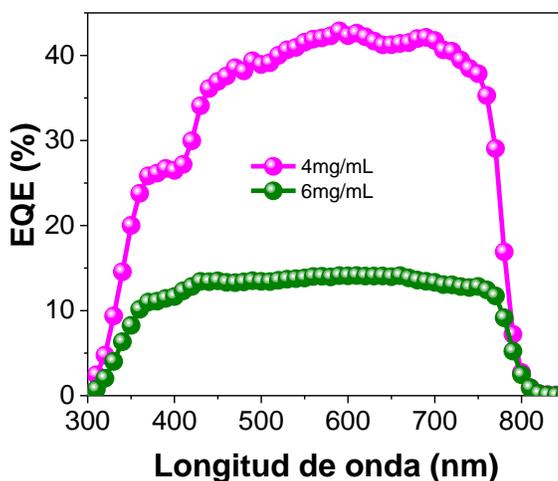
De igual forma, se exhibe la presencia del pico relacionado con el  $\text{PbI}_2$  en las concentraciones más bajas que disminuye su intensidad para las muestras de mayor concentración (4 y 6mg/mL). Otro fenómeno percibido es el ligero desplazamiento hacia el rojo de las curvas de absorbancia UV-Vis (*Fig. 61c*). A pesar de que el haluro de trabajo es cloro (Cl) y que éste debería de aumentar la brecha de energía de las películas formadas [162–165], la absorción en ellas se puede estar viendo incrementada por la presencia del formamidinio en la estructura cristalina y el aumento del tamaño de grano formado.

Las películas sintetizadas con 4 y 6mg/mL de FAcI en el anti-disolvente IPA+tBP fueron empleadas para la fabricación de PSC en condiciones ambientales. Pese a la mejora ya mencionada de estas películas, los parámetros eléctricos obtenidos de las PSC (*Fig. 62a*) no superan a los valores obtenidos en los dispositivos con FABr en el anti-disolvente. No obstante, estos dispositivos logran eficiencias promedio por encima del 7%, alcanzando una máxima de 13.32% en la concentración de 4mg/mL, aunque es la concentración que presenta la mayor dispersión entre dispositivos. Importante a destacar, que para ambas concentraciones las curvas *J-V* (*Fig. 62b*) mantienen una forma cuadrática hasta el voltaje medio, para después caer con cierta inclinación, misma que se ve más pronunciada para la concentración de 6mg/mL.



**Fig. 62.** a) Parámetros eléctricos y b) Curvas *J-V* de PSC fabricadas en condiciones ambientales (HR>60%, T>25°C) con IPA+tBP+FAcI como anti-disolvente en concentraciones de 4 y 6mg/mL.

Para finalizar se realizó la caracterización por EQE (*Fig. 63*) de las PSC con 4 y 6mg/mL de FACl en el anti-disolvente IPA+Tbp. En ella se afirma la reducción del residual de  $PbI_2$  en las películas por la disminución de la caída de las curvas entre los 388 y 412nm, por efecto de la conversión del  $PbI_2$  residual en la superficie con el FACl que se agrega en el anti-disolvente dando lugar a la formación de la perovskita  $FAPbI_{3-x}Cl_x$ . Lo que a su vez permite la optimización de la interfaz que se ve reflejado en el levantamiento de la curva EQE en la concentración de 4mg/mL de FACl, entre los 500 y 800nm.



**Fig. 63.** Eficiencia cuántica externa (EQE) de PSC fabricadas con 2 y 4mg/mL de FACl en IPA+tBP como anti-disolvente.

## *Capítulo 7. Conclusiones y perspectivas futuras.*

---

### **Conclusiones**

El proceso aquí presentado abarcó la preparación del sustrato, la forma de depósito de las capas transportadoras, preparación y depósito de la capa absorbadora. Los dispositivos fabricados en atmósfera controlada ( $N_2$ ) y con clorobenceno (CB) como anti-disolvente, tienen como resultado valores máximos de los parámetros eléctricos obtenidos fueron de: 0.94V, 19.23 mA/cm<sup>2</sup> y 11.1% (PCE), con un factor de forma de más del 62%. La medición de EQE muestra una caída en la curva entre los 500 y 800nm indicando algunos defectos en la interfaz con la capa transportadora de huecos (HTL) o propios de la formación dicha capa compuesta por SPIRO-OMeTAD. Estos dispositivos muestran una histéresis con un valor promedio de 45%, con una estabilidad por hasta 4 semanas, periodo en el que los dispositivos fueron almacenados en oscuridad con la humedad controlada ( $\approx 30\%$ ). Estabilidad que atribuimos a la metodología de fabricación de los dispositivos (atmósfera controlada  $N_2$ ) que muy probablemente contribuyó en contrarrestar permeabilidad de la humedad hacia la perovskita que es el principal mecanismo de degradación del compuesto[130], pero se requieren más estudios al respecto.

Los resultados obtenidos fueron un punto de partida dentro del grupo de trabajo con valores por debajo de la media esperada para esta formulación y esta arquitectura, junto con una baja reproducibilidad entre dispositivos. Apoyado de la observación se encontró que la reproducibilidad entre dispositivos depende, entre otros factores, de tres variables clave: la ventana, volumen y tiempo de depósito del anti-disolvente, valores que se encontraron entre 7-9s, 400 $\mu$ L y 4-6s, respectivamente. Con estos tres puntos es posible la obtención del acabado tipo espejo en las películas de perovskita, permitiendo el crecimiento de los granos de perovskita grandes, compactos y homogéneos. Las PSC fabricadas con estas películas muestran un incremento de todos los parámetros eléctricos, siendo la  $J_{sc}$  y el FF los parámetros con una mayor mejora, que en conjunto permiten fabricar PSC con una PCE promedio de 10.3% y una máxima de hasta 12.68%, además de una mayor reproducibilidad entre ellos.

Otra variable determinante que se detectó en el proceso de fabricación para lograr dispositivos de alta eficiencia y reproducibles fue la atmósfera auto regenerativa de la cámara de guantes que evita la sobresaturación de los vapores de los disolventes precursores y del anti-disolvente. De este último, se calculó que representa  $\approx 75\%$  de los disolventes utilizados en el proceso de fabricación, por lo que, aumentar su eficacia es vital para la reducción de costos dentro del proceso de elaboración. El AE como anti-disolvente nos permitió reducir el volumen de este, de 400  $\mu\text{L}$  a 150 $\mu\text{L}$ , lo que puede tener su correlación con los dos  $e^-$  libres que quedan del oxígeno y los metilos que componen a la molécula de AE. Durante su implementación se encontró que para garantizar su fiabilidad como anti-disolvente se debe de tener cuidado de que no absorba en exceso agua que llegue a entrar en contacto directo con la perovskita en formación. Este control de la humedad se sugiere desde la adquisición del reactivo que cuente con la cualidad de anhidro, y el uso de un agente desecante. El AE empleado como anti-disolvente bajo estas condiciones permite la fabricación de películas delgadas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  bajo una atmósfera controlada ( $\text{N}_2$ ), que aplicadas en dispositivos fotovoltaicos tienen como resultado un incremento de los parámetros eléctricos, mostrando eficiencias promedio de 11.17, con una máxima de 12.73% que superan inclusive a las máximas obtenidas con el anti-disolvente CB. Esta misma característica de absorción de agua que posee el AE (100% $\text{m/m}$ ) puede ser aprovechada para la formación de películas de perovskita en proceso de fabricación con humedad relativa (HR)  $\approx 40\%$  [166]. Pese a que los parámetros eléctricos de las películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabricadas con una HR  $\approx 48\%$  en las que se empleó AE exhiben poca homogeneidad entre sí, los parámetros eléctricos máximos en estos dispositivos (0.95V, 17.08 $\text{mA/cm}^2$ , FF de 56.04% y PCE de 8.27%) logran estar a la par de dispositivos fabricados bajo la misma metodología en atmósfera controlada ( $\text{N}_2$ ).

La adición de un aditivo como es el caso de la 4-Tertbutil-Piridina (tBP) logra potenciar la capacidad como anti-disolvente del AE, demostrando que se pueden preparar películas delgadas de perovskita híbrida eficientes y estables en condiciones ambientales con AE y una pequeña cantidad de tBP como anti-disolvente. La presencia de tBP en el compuesto de perovskita aumenta la hidrofobicidad de la superficie de  $\text{MAPbI}_3$ , lo que beneficia su estabilidad en el aire. Las celdas solares de perovskita fabricadas con 8 y 17 $\mu\text{mol}$  de tBP en AE muestran una alta reproducibilidad y buen rendimiento fotovoltaico, alcanzando una

PCE máxima del 18.04%. La mejora constante en los parámetros eléctricos de 131 dispositivos hace que la mezcla de AE+tBP sea una buena opción para la fabricación de celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en condiciones ambientales: humedad relativa del 35 al 65% y temperatura ambiente de 23 a 27°C. La preparación de perovskita propuesta con un aditivo hidrófobo en el anti-disolvente en condiciones ambientales permitiría la posible escalabilidad del proceso de fabricación de celdas solares de perovskita en arquitectura planar o mesoporosa en el futuro.

En un segundo proyecto, donde asumimos una mayor responsabilidad ambiental y la consideración de la seguridad del operador, se propuso un anti-disolvente menos tóxico a partir de un disolvente de menor punto de ebullición y con mayor miscibilidad en agua y en los disolventes precursores, como es el caso del alcohol isopropílico (IPA) mezclado con una sal haloidea como aditivo. Demostrándose que es posible utilizar el IPA como anti-disolvente para la formación de películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  bajo condiciones ambientales de alta humedad relativa (>50%) al agregar una pequeña cantidad de MAX o FAX (X=I, Br o Cl). Los dispositivos fabricados con estas películas mostraron una mayor eficiencia de 6.5% para las fabricadas con la mezcla IPA+MABr en comparación con las fabricadas sólo con IPA (4.6%). De igual forma se logró incrementar la PCE por encima del 10% cuando se emplea una mezcla de anti-disolvente de IPA+MAX (X=I, Cl o Br) con una pequeña cantidad de tBP.

Por otro lado, el empleo como anti-disolvente de la combinación de IPA con FAX y tBP generó dispositivos de hasta 16.37% de eficiencia, aun cuando éstos fueron fabricados con una  $\text{HR} \approx 60\%$ . Donde la presencia de un haluro distinto (I, Br o Cl) tiene influencia en la formación de la perovskita (tamaño de grano y homogeneidad de la película), así como en cada uno de los parámetros eléctricos de los dispositivos fabricados debido a la presencia de un haluro distinto (I, Br o Cl). De igual forma se percibe el incremento en la absorbancia de estas películas por efecto del acoplamiento del formamidinio (FA) a la estructura cristalina, aún con un tratamiento térmico para terminar de formar a la película delgada de perovskita inferior a 140°C. Concluimos que los resultados permiten una ruta prometedora para la fabricación de PSC en condiciones de humedad y temperatura ambiente, así mismo haber logrado la sustitución parcial del catión monovalente y del anión, en la estructura de la perovskita, permitiendo el incremento del desempeño eléctrico de los dispositivos.

Ambos proyectos nos enseñaron los pros y contras respecto a la fabricación de este tipo de dispositivos en condiciones ambientales, lo inherente al control de la humedad en reactivos y soluciones, preparación de soluciones y las condiciones peculiares para su depósito, entre otras cosas.

El anti-disolvente y los aditivos son sin duda un actor clave para lograr la tan deseada comercialización de las celdas a base de perovskita en un futuro cercano. Se ha avanzado mucho en lograr PCE cada vez más altas, en aumentar la estabilidad en presencia del calor y la humedad de los dispositivos, en la búsqueda de materiales de menor costo y menos contaminantes, pero aún quedan áreas de oportunidad por resolver. Entre ello, poder describir el proceso de cristalización a partir de algún modelo que abarque todo tipo de perovskita principalmente con anti-disolvente. También es vital avanzar en anti-disolventes y aditivos que permitan reducir la velocidad de reacción y suprimir el proceso de oxidación que sucede en perovskitas de estaños ( $\text{Sn}^{2+}$ ) que se atribuye a los haluros de estaño que tienen una mayor acidez de Lewis que los de plomo, así como a la alta oxidación del  $\text{Sn}^{2+}$ .

Por último, es importante recalcar que la consistencia de los datos aquí reportados nos ha permitido garantizar la adecuada formación de las películas de perovskita híbrida en su formulación más básica ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) sin los requerimientos estrictos de una cámara de guantes y con resultados altamente reproducibles. Lo que permite, no solo a este grupo de trabajo, poder enfocar los esfuerzos de innovación a la mejora de otras capas transportadoras o la optimización de interfaces que se sabe rigen el alto desempeño eléctrico en las celdas de perovskita híbrida, lo que esperamos acerque un poco más a esta tecnología a sus objetivos finales a partir de dispositivos menos contaminantes, con condiciones de trabajo menos robustas y con un daño menor o nulo a la salud, que contribuyan a mitigar el cambio climático.

### **Perspectivas Futuras**

De bajo costo de fabricación, con materias primas abundantes y con una alta tolerancia de defectos las celdas solares a base de perovskita híbrida empiezan a tomar cada vez más participación en la generación de energía eléctrica limpia mundial. Hoy en día ya se están aplicando estos avances en algunas pruebas espaciales[167], mismo punto de partida donde hace más de 70 años las celdas solares de silicio comenzaron su camino comercial. Sus principales retos para alcanzar la comercialización como la estabilidad que busca ser abordada principalmente a partir de la sustitución múltiple en la estructura química de la perovskita o a partir del encapsulamiento. En la toxicidad los principales trabajos se enfocan en la sustitución del catión divalente y en la sustitución de los disolventes precursores. Ambos enfoques han presentado grandes avances cuando la fabricación fue llevada en condiciones controladas lo cual es una perspectiva que limita a los participantes e innovaciones para esta tecnología. La perovskita híbrida es un compuesto formado por reactivos altamente higroscópicos, por lo que, es imperativo el basarse en un proceso que garantice su adecuada formación, así como su acoplamiento con las capas transportadoras que conforman el dispositivo.

En este trabajo se ha planteado y demostrado la aplicación de un anti-disolvente y aditivos para no solo mejorar el desempeño eléctrico de las PSC, sino también para aumentar su estabilidad. Durante el mismo se han tenido y superado diversos obstáculos, recorriéndose muchos caminos en búsqueda de la innovación. Algunos de estos pasos han dado resultados consistentes como los aquí reportados, y otros han quedado para el futuro desarrollo de esta tecnología. Entre los próximos caminos que veo importantes a explorar se encuentra:

- ❖ Disolución de sales haloideas en isopropanol (IPA) para agregarlas a una mezcla de acetato de AE como anti-disolvente base. La reactividad tan alta del IPA lo convierte en un candidato complejo como anti-disolvente, ya que tiende a disolver la parte orgánica de la perovskita, induciendo a un exceso de plomo en la superficie de las películas formadas. Pese a ello, su gran miscibilidad en agua y con los disolventes precursores, adicionado a su baja toxicidad, lo convertirían en un excelente aditivo en conjunto con las sales haloideas que ayuden a la cristalización de la perovskita, mejorando la estabilidad de los dispositivos.

- ❖ Sustitución del acetonitrilo en la solución de SPIRO-OMeTAD. Hasta el día de hoy, una de las capas con mejores resultados como HTL en la arquitectura regular de las celdas a base de perovskita es la de SPIRO-OMeTAD. El problema es que requiere de agentes oxidantes (tBP y LiTFSI) para mejorar su conductividad. Para ser utilizado en el SPIRO-OMeTAD la sal de litio (LiTFSI) se disuelve en acetonitrilo, y estos dos compuestos son altamente higroscópicos. Por lo que, para no afectar la formación de la HTL y el desempeño eléctrico de la celda los reactivos, la preparación de la solución y su depósito debe ser hecho en atmósfera controlada. A razón de poder eliminar los altos costos que implican una cámara de guantes, se prone la sustitución del acetonitrilo por metanol para la síntesis del SPIRO-OMeTAD en condiciones ambientales para la fabricación de la HTL en dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita híbrida. Donde el metanol permitirá retirar la mayor cantidad de humedad posible de la solución, en el que, su bajo punto de ebullición evitará que la humedad se quede en la superficie previendo la formación de los “cometas” en la misma.
- ❖ La formación de una ETL en arquitectura regular mesoporosa en un solo horneado. Dentro del proceso de fabricación también se buscan hacer optimizaciones, entre las que podemos encontrar la integración de la capa compacta y mesoporosa de la ETL en un único tratamiento térmico. Actualmente la ETL la formamos a partir de una capa compacta de  $\text{TiO}_2$  que depositada por spin-coating sobre el sustrato y que es tratado térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  por 30min, para posteriormente enfriar el sustrato (proceso que lleva 12 a 24h). Subsecuentemente se deposita la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  sobre la capa compacta también por spin-coating, y es tratada térmicamente a  $500^\circ\text{C}$  por 30min. Esta propuesta contempla depositar la capa compacta y a continuación la capa mesoporosa para tratarlas en un único tratamiento térmico que nos permita no solo tener un ahorro energético y de tiempos al eliminar una etapa del proceso, sino además, mejorar la interfaz entre estas dos capas al inducir al cambio de fase del  $\text{TiO}_2$  amorfo a anatasa en conjunto.
- ❖ PSC de área grande. Como se ha mencionado antes, uno de los puntos más importantes a trabajar es el escalamiento de las celdas a base de perovskita. En la actualidad los mayores récords de eficiencia son reportados para celdas de área

pequeña ( $\approx 0.1\text{cm}^2$ ), pero estas áreas están muy lejos de ser algo comercialmente funcional. El escalamiento en las PSC es particularmente difícil en cuestiones de control de cristalización y homogenización de una película formada. De manera general se han utilizado otros métodos de depósito para la fabricación de celdas de área grande (roll to roll, screen printing, etc.). Excluyendo al recubrimiento por rotación (spin-coating), teniendo como principal argumento que la dispersión del anti-disolvente no alcanza a cubrir adecuadamente toda la superficie limitando la extracción de los disolventes precursores lo que tiene como resultado una baja homogeneidad en la formación de la película. En atención a esto, han surgido algunos avances respecto a la metodología de spin-coating para la formación de celdas de área grande, en la que se emplean múltiples micropipetas para el depósito del anti-disolvente. Las películas de perovskita fabricadas con múltiples micropipetas y aplicadas en dispositivos fotovoltaicos obtienen eficiencias por encima del 15% con un área activa de  $25\text{cm}^2$ . Las limitaciones actuales en estos avances radican principalmente en que el depósito del anti-disolvente se reporta de manera manual, además de no mencionar la implementación de algún aditivo y su influencia en celdas de área grande. Por lo que esta propuesta se enfoca en la implementación del dispositivo del Ing. Guillermo Ramírez Zúñiga del IER-UNAM para el depósito automatizado del anti-disolvente, empleando múltiples micropipetas para la fabricación de PSC de área grande.

## *Bibliografia*

---

- [1] M. Emoto 1943-2014, *The hidden messages in water*, Hillsboro, Or. : Beyond Words Pub. ; [Emeryville, CA] : Distributed to the trade by Publishers Group West, [2004] ©2004, n.d. <https://search.library.wisc.edu/catalog/999975388902121>.
- [2] H.S. Jung, N.G. Park, Perovskite solar cells: From materials to devices, *Small*. 11 (2015) 10–25. doi:10.1002/sml.201402767.
- [3] [6]Best-Research-Cell-Efficiencys.20191106.Pdf, (n.d.).
- [4] M. Jung, S.G. Ji, G. Kim, S. Il Seok, Perovskite precursor solution chemistry: From fundamentals to photovoltaic applications, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2011–2038. doi:10.1039/c8cs00656c.
- [5] J. Zhang, S. Li, P. Yang, W. Liu, Y. Liao, Enhanced stability of lead-free perovskite heterojunction for photovoltaic applications, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 4378–4386. doi:10.1007/s10853-017-1890-z.
- [6] D.B. Mitzi, K. Chondroudis, C.R. Kagan, Design, Structure, and Optical Properties of Organic–Inorganic Perovskites Containing an Oligothiophene Chromophore, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6246–6256. doi:10.1021/ic991048k.
- [7] P.P. Boix, S. Agarwala, T.M. Koh, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, Perovskite solar cells: Beyond methylammonium lead iodide, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 898–907. doi:10.1021/jz502547f.
- [8] D. Wang, M. Wright, N.K. Elumalai, A. Uddin, Stability of perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 147 (2016) 255–275. doi:10.1016/j.solmat.2015.12.025.
- [9] H.S. Kim, J.Y. Seo, N.G. Park, Material and Device Stability in Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem*. 9 (2016) 2528–2540. doi:10.1002/cssc.201600915.
- [10] T.A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A.A. Dubale, B.-J. Hwang, Organometal halide perovskite solar cells:

## **Bibliografia**

- degradation and stability, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 323–356.  
doi:10.1039/C5EE02733K.
- [11] T. Fujihara, S. Terakawa, T. Matsushima, C. Qin, M. Yahiro, C. Adachi, Fabrication of high coverage  $\text{MASnI}_3$  perovskite films for stable, planar heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 1121–1127. doi:10.1039/C6TC05069G.
- [12] M. Wang, Y. Feng, J. Bian, H. Liu, Y. Shi, A comparative study of one-step and two-step approaches for  $\text{MAPbI}_3$  perovskite layer and its influence on the performance of mesoscopic perovskite solar cell, *Chem. Phys. Lett.* 692 (2018) 44–49. doi:10.1016/j.cplett.2017.12.012.
- [13] M. Saliba, J.P. Correa-Baena, M. Grätzel, A. Hagfeldt, A. Abate, Perovskite Solar Cells: From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 2554–2569. doi:10.1002/anie.201703226.
- [14] Y. Zhao, K. Zhu, Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 4175–4186.  
doi:10.1021/jz501983v.
- [15] Y.K. Ren, S.D. Liu, B. Duan, Y.F. Xu, Z.Q. Li, Y. Huang, L.H. Hu, J. Zhu, S.Y. Dai, Controllable intermediates by molecular self-assembly for optimizing the fabrication of large-grain perovskite films via one-step spin-coating, *J. Alloys Compd.* 705 (2017) 205–210. doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.035.
- [16] W. Zhu, C. Bao, Y. Wang, F. Li, X. Zhou, J. Yang, B. Lv, X. Wang, T. Yu, Z. Zou, Coarsening of one-step deposited organolead triiodide perovskite films via Ostwald ripening for high efficiency planar-heterojunction solar cells, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 7856–7865. doi:10.1039/C6DT00900J.
- [17] M. Saliba, J.P. Correa-Baena, C.M. Wolff, M. Stollerfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher, A. Abate, How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures, *Chem. Mater.* 30 (2018) 4193–4201.  
doi:10.1021/acs.chemmater.8b00136.
- [18] F. Yang, G. Kapil, P. Zhang, Z. Hu, M.A. Kamarudin, T. Ma, S. Hayase,

## | Bibliografia

- Dependence of Acetate-Based Antisolvents for High Humidity Fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Devices in Ambient Atmosphere, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 16482–16489. doi:10.1021/acsami.8b02554.
- [19] W. Xu, Y. Gao, W. Ming, F. He, J. Li, X.H. Zhu, F. Kang, J. Li, G. Wei, Suppressing Defects-Induced Nonradiative Recombination for Efficient Perovskite Solar Cells through Green Antisolvent Engineering, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–10. doi:10.1002/adma.202003965.
- [20] T. Bu, L. Wu, X. Liu, X. Yang, P. Zhou, X. Yu, T. Qin, J. Shi, S. Wang, S. Li, Z. Ku, Y. Peng, F. Huang, Q. Meng, Y.B. Cheng, J. Zhong, Synergic Interface Optimization with Green Solvent Engineering in Mixed Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–10. doi:10.1002/aenm.201700576.
- [21] Y.H. Wu, X.Q. Shi, X.H. Ding, Y.K. Ren, T. Hayat, A. Alsaedi, Y. Ding, P. Xu, S.Y. Dai, Incorporating 4-tert-Butylpyridine in an Antisolvent: A Facile Approach to Obtain Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 3602–3608. doi:10.1021/acsami.7b16912.
- [22] S.N. Habisreutinger, N.K. Noel, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Investigating the Role of 4-Tert Butylpyridine in Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601079. doi:10.1002/aenm.201601079.
- [23] G. Dong, J. Ha, Y. Yang, L. Qiu, R. Fan, W. Zhang, L. Bai, W. Gao, M. Fu, 4-Tert butylpyridine induced MAPbI<sub>3</sub> film quality enhancement for improving the photovoltaic performance of perovskite solar cells with two-step deposition route, *Appl. Surf. Sci.* 484 (2019) 637–645. doi:10.1016/j.apsusc.2019.04.069.
- [24] X. Liu, X. Xia, Q. Cai, F. Cai, L. Yang, Y. Yan, T. Wang, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with weak hysteresis fabricated via bar coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 159 (2017) 412–417. doi:10.1016/j.solmat.2016.09.046.
- [25] J. Liu, N. Li, J. Jia, J. Dong, Z. Qiu, S. Iqbal, B. Cao, Perovskite films grown with green mixed anti-solvent for highly efficient solar cells with enhanced stability, *Sol.*

## **| Bibliografía**

- Energy. 181 (2019) 285–292. doi:10.1016/j.solener.2019.02.020.
- [26] D. Prochowicz, M.M. Tavakoli, A. Solanki, T.W. Goh, K. Pandey, T.C. Sum, M. Saliba, P. Yadav, Understanding the effect of chlorobenzene and isopropanol anti-solvent treatments on the recombination and interfacial charge accumulation in efficient planar perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 14307–14314. doi:10.1039/c8ta03782e.
- [27] A.D. Taylor, Q. Sun, K.P. Goetz, Q. An, T. Schramm, Y. Hofstetter, M. Litterst, F. Paulus, Y. Vaynzof, A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1–11. doi:10.1038/s41467-021-22049-8.
- [28] M.I.H. Ansari, A. Qurashi, M.K. Nazeeruddin, Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 35 (2018) 1–24. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002.
- [29] Evidence | Facts – Climate Change: Vital Signs of the Planet, (n.d.). <https://climate.nasa.gov/evidence/> (accessed March 9, 2022).
- [30] Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, Calentamiento Global de 1,5 °C2, 2019. [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/09/IPCC-Special-Report-1.5-SPM\\_es.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/09/IPCC-Special-Report-1.5-SPM_es.pdf).
- [31] Nuevo informe del IPCC alerta sobre vulnerabilidad al cambio climático | Futuro Verde, (n.d.). <https://futuroverde.org/2022/02/nuevo-informe-del-ipcc-alerta-sobre-vulnerabilidad-al-cambio-climatico/> (accessed March 16, 2022).
- [32] C. de E. para el D.R.S. y la S. Alimentaria, El cambio climático y el sector rural, 2020.
- [33] INEEC, Comunicación Nacional INVENTARIO NACIONAL DE EMISIONES DE GASES Y COMPUESTOS DE EFECTO INVERNADERO 1990-2015, 2018. [www.gob.mx/inecc](http://www.gob.mx/inecc) (accessed November 6, 2022).
- [34] S. de M.A. y R. Naturales, Programa Especial de Cambio Climático 2021-2024, México, 2021.

## | Bibliografía

- [35] OMS | Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), WHO. (2017).
- [36] Energía - Desarrollo Sostenible, (n.d.).  
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/> (accessed March 18, 2022).
- [37] SENER, Infraestructura del Sistema Eléctrico Nacional, Prodesen 2019-2033. 53 (2019) 1689–1699.
- [38] A.P. Talayero Navales, E. Telmo Martínez, A.A. Bayod, *Energía eólica*, (2008) 302.
- [39] E. Martínez Mendoza, L.A. Rivas Tovar, P.S. Vera Martínez, The wind energy between Mexico and Spain, *Perfiles Latinoam.* 27 (2019) 1–21.  
doi:10.18504/pl2753-002-2019.
- [40] R.Q. Gonz, L. Estefan, Q. Gonz, *Energía mareomotriz : potencial energético y medio ambiente*, 18 (2015) 121–134.
- [41] C.A. De la Fuente Melo, *Energía Del Océano*, 2017.
- [42] J.F. Sanz Osorio, C. Almecija, *ENERGIA HIDROELECTRICA: energías renovables*, (2008) 402.  
<http://www.digitaliapublishing.com.bd.univalle.edu.co/a/6343/energia-hidroelectrica---energias-renovables> (accessed March 19, 2022).
- [43] A.A. Palacios-Fonseca et. al., *Infraestructura Hidroeléctrica Actual de México*, 2017.
- [44] E. Santoyo, R. Barragan, *Energía Geotérmica.pdf.pdf*, *Ciencia.* (2010) 40–51.  
[https://www.amc.edu.mx/revistaciencia/images/revista/61\\_2/PDF/EnergiaGeotermica.pdf](https://www.amc.edu.mx/revistaciencia/images/revista/61_2/PDF/EnergiaGeotermica.pdf).
- [45] *Tesis biomasa.pdf*, (n.d.).
- [46] ¿Qué es la energía nuclear? - Foro Nuclear, (n.d.).  
<https://www.foronuclear.org/descubre-la-energia-nuclear/que-es-la-energia-nuclear/> (accessed March 21, 2022).
- [47] *La energía nuclear - CSN*, (n.d.). <https://www.csn.es/la-energia-nuclear> (accessed March 21, 2022).

## | Bibliografía

- [48] M.F. Peña Rodríguez, Ventajas y Desventajas del Uso de la Energía Nuclear, *Debate Soc.* 21 (2010) 1–27. <http://www.cie.unam.mx/~rbb/ERyS2013-1/nuclear/Maria-Fernanda-Pena-Rodriguez.pdf>.
- [49] El Gobierno de México avanza en la política energética para garantizar a la población el acceso a los servicios básicos de energía | Secretaría de Energía | Gobierno | [gob.mx](http://gob.mx), (n.d.). <https://www.gob.mx/sener/articulos/el-gobierno-de-mexico-avanza-en-la-politica-energetica-para-garantizar-a-la-poblacion-el-acceso-a-los-servicios-basicos-de-energia> (accessed March 21, 2022).
- [50] M.G. YAÑEZ-CRUZ, Generación de hidrógeno mediante ruptura fotocatalítica del agua: estrategias para mejorar su producción y uso del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoestructurado, *Proc. Ciencias Multidiscip.* (2020) 56–72. doi:10.35429/p.2020.4.56.72.
- [51] H. Bian, D. Li, J. Yan, S. (Frank) Liu, Perovskite – A wonder catalyst for solar hydrogen production, *J. Energy Chem.* 57 (2021) 325–340. doi:10.1016/j.jechem.2020.08.057.
- [52] A. Energética, Hidrógeno verde en México : el potencial de la transformación, *Coop. Alem.* (2021).
- [53] P. Sarmiento Martínez, *Energía solar : aplicaciones e ingeniería.*, Cuarta edi, Ediciones Universitarias de Valparaíso, 2009. <http://pbidi.unam.mx:8080/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat02025a&AN=lib.MX001002104666&lang=es&site=eds-live>.
- [54] *Energía solar* | PVEducation, (n.d.). <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/energía-solar> (accessed March 29, 2022).
- [55] K. Seyboth, P. Eickemeier, P. Matschoss, G. Hansen, S. Kadner, S. Scholomer, Z. Timm, C. von Stechow, *Fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático*, 2011. [https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/srren\\_report\\_es.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/srren_report_es.pdf).
- [56] A. Creus Solé, *Energía termosolar.*, Ediciones CEYSA, 2010. <http://pbidi.unam.mx:8080/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct>

## **| Bibliografía**

=true&db=cat02025a&AN=lib.MX001001938500&lang=es&site=eds-live.

- [57] Central termosolar Agua Prieta II – 14 MW, (n.d.).  
<http://www.abengoa.com.mx/web/es/areas-de-actividad/ingenieria-y-construccion-industrial/energia-renovable/obra/Central-termosolar-Agua-Prieta-II-14-MW/>  
(accessed March 29, 2022).
- [58] La promesa de la energía solar: Estrategia energética para reducir las emisiones de carbono en el siglo XXI | Naciones Unidas, (n.d.).  
<https://www.un.org/es/chronicle/article/la-promesa-de-la-energia-solar-estrategia-energetica-para-reducir-las-emisiones-de-carbono-en-el> (accessed April 12, 2022).
- [59] L. García de Fonseca, M. Parikh, R. Manghani, Evolución futura de costos de las energías renovables y almacenamiento en América Latina, Banco Interam. Desarro. (2019) 235. <https://publications.iadb.org/es/evolucion-futura-de-costos-de-las-energias-renovables-y-almacenamiento-en-america-latina>.
- [60] Key electricity trends 2020 – Analysis - IEA, (n.d.).  
<https://www.iea.org/articles/key-electricity-trends-2020> (accessed April 12, 2022).
- [61] J. Chase, View from the Solar Industry: We Don't Need COP26 to Shine, But What Should We Worry About?, *Joule*. 6 (2022) 495–497.  
doi:10.1016/j.joule.2022.01.013.
- [62] Energía solar en México: su potencial y aprovechamiento – CIEP, (n.d.).  
<https://ciep.mx/energia-solar-en-mexico-su-potencial-y-aprovechamiento/> (accessed April 12, 2022).
- [63] Energy & Commerce | Potencial de la energía solar en México, (n.d.).  
<https://energyandcommerce.com.mx/energia-solar-mexico/> (accessed April 12, 2022).
- [64] L. Frass, L. Partain, *Solar Cells and Their Applications Wiley Series in Microwave and Optical Engineering*, 2010.
- [65] G. Richhariya, A. Kumar, Samsheer, *Solar cell technologies*, Elsevier Inc., 2020.  
doi:10.1016/b978-0-12-819610-6.00002-8.

## **| Bibliografía**

- [66] History of Solar Energy, (n.d.). <https://www.solarreviews.com/blog/the-history-of-solar-energy-timeline> (accessed April 16, 2022).
- [67] O.K. Simya, P. Radhakrishnan, A. Ashok, K. Kavitha, R. Althaf, Engineered nanomaterials for energy applications, *Handb. Nanomater. Ind. Appl.* (2018) 751–767. doi:10.1016/B978-0-12-813351-4.00043-2.
- [68] Silicon Solar Cells, (n.d.). <http://large.stanford.edu/courses/2015/ph240/zhao-a1/> (accessed April 24, 2022).
- [69] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart.pdf, 2021. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>.
- [70] M. Imamzai, M. Aghaei, Y.H. Thayoob, A Review on Comparison between Traditional Silicon Solar Cells and Thin-Film CdTe Solar Cell, *Proc. Natl. Grad. Conf. 2012* (2011) 8–10.
- [71] Solaronix - Solar Cells, (n.d.). <https://www.solaronix.com/solarcells/> (accessed April 25, 2022).
- [72] P. Gutiérrez, M. Rivera, J. Luis, Fuente alterna de energía renovable : Celdas solares orgánicas Alternative source of renewable energy : Organic solar cells, *Entreciencias*. 1 (2013) 19–29. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=457645123003%0ACómo>.
- [73] K. Jäger, O. Isabella, A.H.M. Smets, R.A.C.M.M. van Swaaij, M. Zeman, *Solar Energy: Fundamentals, Technology, and Systems*, Delft, 2014.
- [74] P. Kumar, *Solar Cells and Their Generations*, in: *Org. Sol. Cells*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, 2016: pp. 1–53. doi:10.1201/9781315370774-2.
- [75] Y. Li, W. Huang, D. Zhao, L. Wang, Z. Jiao, Q. Huang, P. Wang, M. Sun, G. Yuan, Recent Progress in Organic Solar Cells: A Review on Materials from Acceptor to Donor, *Molecules*. 27 (2022). doi:10.3390/molecules27061800.
- [76] F. Sani, S. Shafie, H. Lim, A. Musa, Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic

## | Bibliografia

- Halide Perovskite Solar Cells: A Review, *Materials* (Basel). 11 (2018) 1008. doi:10.3390/ma11061008.
- [77] Y. Zhou, F. Lu, T. Fang, D. Gu, X. Feng, T. Song, W. Liu, A brief review on metal halide perovskite photocatalysts: History, applications and prospects, *J. Alloys Compd.* 911 (2022) 165062. doi:10.1016/j.jallcom.2022.165062.
- [78] A History of Perovskite Solar Cells, (n.d.). <https://blog.bccresearch.com/a-history-of-perovskite-solar-cells> (accessed May 8, 2022).
- [79] D. Weber, C. Perovskite,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$  ( $x = 0-3$ ), ein Sn (II) -System mit kubischer Perowskitstruktur, *Zeitschrift Für Naturforsch. B.* 33 (1978) 862–865.
- [80] J.S. Yeo, Y. Jeong, Pathway toward market entry of perovskite solar cells: A detailed study on the research trends and collaboration networks through bibliometrics, *Energy Reports.* 6 (2020) 2075–2085. doi:10.1016/j.egyr.2020.07.029.
- [81] C.L.C. Ellis, E. Smith, H. Javid, G. Berns, D. Venkataraman, Ion migration in hybrid perovskites, Elsevier Inc., 2018. doi:10.1016/B978-0-12-812915-9.00006-X.
- [82] T. Ibn-Mohammed, S.C.L. Koh, I.M. Reaney, A. Acquaye, G. Schileo, K.B. Mustapha, R. Greenough, Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 1321–1344. doi:10.1016/j.rser.2017.05.095.
- [83] T. Marimuthu, R. Yuvakkumar, P.S. Kumar, D.V.N. Vo, X. Xu, G. Xu, Two-dimensional hybrid perovskite solar cells: a review, *Environ. Chem. Lett.* 20 (2022) 189–210. doi:10.1007/s10311-021-01306-8.
- [84] P. Basumatary, P. Agarwal, A short review on progress in perovskite solar cells, *Mater. Res. Bull.* 149 (2022) 111700. doi:10.1016/j.materresbull.2021.111700.
- [85] Z. Yi, N.H. Ladi, X. Shai, H. Li, Y. Shen, M. Wang, Will organic-inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications?, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 1276–1289. doi:10.1039/c8na00416a.
- [86] K. Frohna, S.D. Stranks, *Hybrid perovskites for device applications*, 2nd ed.,

## | Bibliografia

- Elsevier Ltd., 2019. doi:10.1016/b978-0-08-102284-9.00007-3.
- [87] X. Chen, H. Zhou, H. Wang, 2D/3D Halide Perovskites for Optoelectronic Devices, *Front. Chem.* 9 (2021) 1–17. doi:10.3389/fchem.2021.715157.
- [88] E. Elahi, G. Dastgeer, A.S. Siddiqui, S.A. Patil, M.W. Iqbal, P.R. Sharma, A review on two-dimensional (2D) perovskite material-based solar cells to enhance the power conversion efficiency, *Dalt. Trans.* 51 (2022) 797–816. doi:10.1039/d1dt02991f.
- [89] C. Liu, W. Li, J. Fan, Y. Mai, A brief review on the lead element substitution in perovskite solar cells, *J. Energy Chem.* 27 (2018) 1054–1066. doi:10.1016/j.jechem.2017.10.028.
- [90] F.J. Iftikhar, Q. Wali, S. Yang, Y. Iqbal, R. Jose, S. Munir, I.A. Gondal, M.E. Khan, Structural and optoelectronic properties of hybrid halide perovskites for solar cells, *Org. Electron.* 91 (2021) 106077. doi:10.1016/j.orgel.2021.106077.
- [91] Y. Wang, Y. Liu, S. Cao, J. Wang, A review on solution-processed perovskite/organic hybrid photodetectors, *J. Mater. Chem. C.* 9 (2021) 5302–5322. doi:10.1039/d1tc00643f.
- [92] M. Madi, M. Tahir, S. Tasleem, Advances in structural modification of perovskite semiconductors for visible light assisted photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to renewable solar fuels: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106264. doi:10.1016/j.jece.2021.106264.
- [93] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, Y. Tu, Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives, *J. Nanomater.* 2018 (2018). doi:10.1155/2018/8148072.
- [94] Ç. Odabaşı Özer, R. Yıldırım, Performance analysis of perovskite solar cells in 2013–2018 using machine-learning tools, *Nano Energy.* 56 (2019) 770–791. doi:10.1016/j.nanoen.2018.11.069.
- [95] P. Gao, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2448–2463. doi:10.1039/C4EE00942H.

## | Bibliografia

- [96] D. Li, D. Zhang, K.S. Lim, Y. Hu, Y. Rong, A. Mei, N.G. Park, H. Han, A Review on Scaling Up Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021). doi:10.1002/adfm.202008621.
- [97] M. Yang, Z. Li, M.O. Reese, O.G. Reid, D.H. Kim, S. Siol, T.R. Klein, Y. Yan, J.J. Berry, M.F.A.M. Van Hest, K. Zhu, Perovskite ink with wide processing window for scalable high-efficiency solar cells, *Nat. Energy.* 2 (2017) 1–9. doi:10.1038/nenergy.2017.38.
- [98] Y.S. Jung, K. Hwang, Y.J. Heo, J.E. Kim, D. Lee, C.H. Lee, H.I. Joh, J.S. Yeo, D.Y. Kim, One-Step Printable Perovskite Films Fabricated under Ambient Conditions for Efficient and Reproducible Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 27832–27838. doi:10.1021/acsami.7b05078.
- [99] X. Liu, X. Xia, Q. Cai, F. Cai, L. Yang, Y. Yan, T. Wang, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with weak hysteresis fabricated via bar coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 159 (2017) 412–417. doi:10.1016/j.solmat.2016.09.046.
- [100] M. Jung, S.G. Ji, G. Kim, S. Il Seok, Perovskite precursor solution chemistry: From fundamentals to photovoltaic applications, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2011–2038. doi:10.1039/c8cs00656c.
- [101] M.R. Leyden, L.K. Ono, S.R. Raga, Y. Kato, S. Wang, Y. Qi, High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 18742–18745. doi:10.1039/C4TA04385E.
- [102] M.D. Tyona, A theoretical study on spin coating technique, *Adv. Mater. Res.* 2 (2013) 195–208. doi:10.12989/amr.2013.2.4.195.
- [103] J.-H. Im, H.-S. Kim, N.-G. Park, Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , *APL Mater.* 2 (2014) 081510. doi:10.1063/1.4891275.
- [104] N.J. Jeon, J.H. Noh, Y.C. Kim, W.S. Yang, S. Ryu, S. Il Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nat. Mater.* 13

## **| Bibliografia**

- (2014) 897–903. doi:10.1038/nmat4014.
- [105] E. Rezaee, W. Zhang, S.R.P. Silva, Solvent Engineering as a Vehicle for High Quality Thin Films of Perovskites and Their Device Fabrication, *Small*. 17 (2021) 1–18. doi:10.1002/sml.202008145.
- [106] R. Liu, K. Xu, Solvent engineering for perovskite solar cells: A review, *Micro Nano Lett.* 15 (2020) 349–353. doi:10.1049/mnl.2019.0735.
- [107] Z. Arain, C. Liu, Y. Yang, M. Mateen, Y. Ren, Y. Ding, X. Liu, Z. Ali, M. Kumar, S. Dai, Elucidating the dynamics of solvent engineering for perovskite solar cells, *Sci. China Mater.* 62 (2019) 161–172. doi:10.1007/s40843-018-9336-1.
- [108] C. Chen, J. Gao, S.-P. Feng, The strategies for widening processing windows for perovskite solar cells: a mini review on the role of solvent/antisolvent, *Int. Mater. Rev.* (2022) 1–22. doi:10.1080/09506608.2022.2077030.
- [109] J.C. Hamill, J. Schwartz, Y.L. Loo, Influence of Solvent Coordination on Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Formation, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 92–97. doi:10.1021/acseenergylett.7b01057.
- [110] L. Chao, T. Niu, W. Gao, C. Ran, L. Song, Y. Chen, W. Huang, Solvent Engineering of the Precursor Solution toward Large-Area Production of Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.* 33 (2021) 1–23. doi:10.1002/adma.202005410.
- [111] T. Wu, J. Wu, Y. Tu, X. He, Z. Lan, M. Huang, J. Lin, Solvent engineering for high-quality perovskite solar cell with an efficiency approaching 20%, *J. Power Sources*. 365 (2017) 1–6. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.08.074.
- [112] L. Wang, X. Wang, L.L. Deng, S. Leng, X. Guo, C.H. Tan, W.C.H. Choy, C.C. Chen, The mechanism of universal green antisolvents for intermediate phase controlled high-efficiency formamidinium-based perovskite solar cells, *Mater. Horizons*. 7 (2020) 934–942. doi:10.1039/c9mh01679a.
- [113] J. Chen, J. Ren, Z. Li, H. Wang, Y. Hao, Mixed antisolvents assisted treatment of perovskite for photovoltaic device efficiency enhancement, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 56 (2018) 59–67. doi:10.1016/j.orgel.2018.01.009.

## | Bibliografia

- [114] X. Kong, Y. Jiang, Z. Li, Y. Zhou, Z. Xu, C. Cong, X. Gao, X. Lu, G. Zhou, J.M. Liu, K. Kempa, J. Gao, Highly Reproducible Fabrication of Perovskite Films with an Ultrawide Antisolvent Dripping Window for Large-Scale Flexible Solar Cells, *Sol. RRL*. 5 (2021) 1–8. doi:10.1002/solr.202000646.
- [115] H. Zhang, X. Ji, H. Yao, Q. Fan, B. Yu, J. Li, Review on efficiency improvement effort of perovskite solar cell, *Sol. Energy*. 233 (2022) 421–434. doi:10.1016/j.solener.2022.01.060.
- [116] Y.J. Kang, S.I. Na, Multi-site passivation-based antisolvent additive engineering with gradient distribution for superior triple cation P-I-N perovskite solar cells, *Nano Energy*. 97 (2022) 107193. doi:10.1016/j.nanoen.2022.107193.
- [117] P. Zhao, W. Yin, M. Kim, M. Han, Y.J. Song, T.K. Ahn, H.S. Jung, Improved carriers injection capacity in perovskite solar cells by introducing A-site interstitial defects, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 7905–7911. doi:10.1039/c7ta01203a.
- [118] Z. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M.M. Maitani, R. Jono, T.N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, H. Segawa, Hysteresis-free perovskite solar cells made of potassium-doped organometal halide perovskite, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–7. doi:10.1038/s41598-017-12436-x.
- [119] M. Abdi-Jalebi, Z. Andaji-Garmaroudi, S. Cacovich, C. Stavrakas, B. Philippe, J.M. Richter, M. Alsari, E.P. Booker, E.M. Hutter, A.J. Pearson, S. Lilliu, T.J. Savenije, H. Rensmo, G. Divitini, C. Ducati, R.H. Friend, S.D. Stranks, Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation, *Nature*. 555 (2018) 497–501. doi:10.1038/nature25989.
- [120] Y. Ahmed, B. Khan, M. Bilal Faheem, K. Huang, Y. Gao, J. Yang, Organic additives in all-inorganic perovskite solar cells and modules: from moisture endurance to enhanced efficiency and operational stability, *J. Energy Chem.* 67 (2022) 361–390. doi:10.1016/j.jechem.2021.09.047.
- [121] C. Liu, W. Ding, X. Zhou, J. Gao, C. Cheng, X. Zhao, B. Xu, Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Prepared in Ambient Air Based on Surface-Modified

## | Bibliografía

- Perovskite Layer, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 6546–6553.  
doi:10.1021/acs.jpcc.7b00847.
- [122] T. He, Z. Liu, Y. Zhou, H. Ma, The stable perovskite solar cell prepared by rapidly annealing perovskite film with water additive in ambient air, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 176 (2018) 280–287. doi:10.1016/j.solmat.2017.12.015.
- [123] L. Jutglar Banyeres, *Generación de Energía Solar Fotovoltaica*, (2012).  
<https://www.digitaliapublishing.com/a/17226>.
- [124] J. Bisquert, *The physics of solar cells: Perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals*, 2017. doi:10.1201/b22380.
- [125] A.D. Printz, D.J. Lipomi, Competition between deformability and charge transport in semiconducting polymers for flexible and stretchable electronics, *Appl. Phys. Rev.* 3 (2016). doi:10.1063/1.4947428.
- [126] J. Vollbrecht, V. V. Brus, Effects of recombination order on open-circuit voltage decay measurements of organic and perovskite solar cells, *Energies.* 14 (2021) 1–17. doi:10.3390/en14164800.
- [127] Y. Shi, Y. Xing, Y. Li, Q. Dong, K. Wang, Y. Du, X. Bai, S. Wang, Z. Chen, T. Ma,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  in planar or mesoporous perovskite solar cells: Comprehensive insight into the dependence of performance on architecture, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 15868–15873. doi:10.1021/acs.jpcc.5b02784.
- [128] Y. Kumar, E. Regalado-Pérez, A.M. Ayala, N.R. Mathews, X. Mathew, Effect of heat treatment on the electrical properties of perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 10–17. doi:10.1016/j.solmat.2016.04.055.
- [129] J. Berry, T. Buonassisi, D.A. Egger, G. Hodes, L. Kronik, Y.L. Loo, I. Lubomirsky, S.R. Marder, Y. Mastai, J.S. Miller, D.B. Mitzi, Y. Paz, A.M. Rappe, I. Riess, B. Rybtchinski, O. Stafsudd, V. Stevanovic, M.F. Toney, D. Zitoun, A. Kahn, D. Ginley, D. Cahen, *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites (HOIPs): Opportunities*

## | Bibliografía

- and Challenges, *Adv. Mater.* 27 (2015) 5102–5112. doi:10.1002/adma.201502294.
- [130] M.I. Asghar, J. Zhang, H. Wang, P.D. Lund, Device stability of perovskite solar cells – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77 (2017) 131–146. doi:10.1016/j.rser.2017.04.003.
- [131] W. Li, Z. Wu, J. Wang, A.A. Elzatahry, D. Zhao, A perspective on mesoporous TiO<sub>2</sub> materials, *Chem. Mater.* 26 (2014) 287–298. doi:10.1021/cm4014859.
- [132] D.Y. Son, S.G. Kim, J.Y. Seo, S.H. Lee, H. Shin, D. Lee, N.G. Park, Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 1358–1364. doi:10.1021/jacs.7b10430.
- [133] P.M. Moreno-Romero, A.N. Corpus-Mendoza, M.A. Millán-Franco, C.A. Rodríguez-Castañeda, D.M. Torres-Herrera, F. Liu, H. Hu, Roughness and structural modification of PbI<sub>2</sub> thin films by isopropanol treatment to improve methylammonium lead halide formation and solar cell efficiency, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 17491–17503. doi:10.1007/s10854-019-02100-7.
- [134] F.M. Rombach, S.A. Haque, T.J. Macdonald, Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 5161–5190. doi:10.1039/d1ee02095a.
- [135] S. Reichert, K. Goetz, C. Wöpke, Y. Vaynzof, C. Deibel, Open-Circuit Voltage Limitation by Surface Recombination in Perovskite Solar Cells, (2020). <http://arxiv.org/abs/2012.08953>.
- [136] M. Li, Y.M. Xie, X. Xu, Y. Huo, S.W. Tsang, Q.D. Yang, Y. Cheng, Comparison of processing windows and electronic properties between CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite fabricated by one-step and two-step solution processes, *Org. Electron.* 63 (2018) 159–165. doi:10.1016/j.orgel.2018.09.011.
- [137] M.S. Jamal, M.S. Bashar, A.K.M. Hasan, Z.A. Almutairi, H.F. Alharbi, N.H. Alharthi, M.R. Karim, H. Misran, N. Amin, K. Bin Sopian, M. Akhtaruzzaman, Fabrication techniques and morphological analysis of perovskite absorber layer for high-efficiency perovskite solar cell: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 98

## | Bibliografia

- (2018) 469–488. doi:10.1016/j.rser.2018.09.016.
- [138] M. Younas, T.A. Kandel, A. Rinaldi, Q. Peng, A.A. Al-Saadi, Ambient-environment processed perovskite solar cells: A review, *Mater. Today Phys.* 21 (2021) 100557. doi:10.1016/j.mtphys.2021.100557.
- [139] G.W. Kim, G. Kang, M. Malekshahi Byranvand, G.Y. Lee, T. Park, Graded Mixed Hole Transport Layer in a Perovskite Solar Cell: Improving Moisture Stability and Efficiency, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 27720–27726. doi:10.1021/acsami.7b07071.
- [140] J. Zou, J. Wu, W. Sun, M. Zhang, X. Wang, P. Yuan, Q. Zhu, J. Yin, X. Liu, Y. Yang, Solvent engineering of LiTFSI towards high-efficiency planar perovskite solar cells, *Sol. Energy.* 194 (2019) 321–328. doi:10.1016/j.solener.2019.10.067.
- [141] L. Etgar, The merit of perovskite's dimensionality; can this replace the 3D halide perovskite?, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 234–242. doi:10.1039/C7EE03397D.
- [142] Y. Shi, X. Wang, H. Zhang, B. Li, H. Lu, T. Ma, C. Hao, Effects of 4-tert-butylpyridine on perovskite formation and performance of solution-processed perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 22191–22198. doi:10.1039/c5ta05988g.
- [143] T.J. Jacobsson, J.P. Correa-Baena, E. Halvani Anaraki, B. Philippe, S.D. Stranks, M.E.F. Bouduban, W. Tress, K. Schenk, J. Teuscher, J.E. Moser, H. Rensmo, A. Hagfeldt, Unreacted PbI<sub>2</sub> as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 10331–10343. doi:10.1021/jacs.6b06320.
- [144] X. Fu, K.J. Weber, T.P. White, Characterization of trap states in perovskite films by simultaneous fitting of steady-state and transient photoluminescence measurements, *J. Appl. Phys.* 124 (2018) 073102. doi:10.1063/1.5029278.
- [145] T. Glaser, C. Müller, M. Sendner, C. Krekeler, O.E. Semonin, T.D. Hull, O. Yaffe, J.S. Owen, W. Kowalsky, A. Pucci, R. Lovrinčić, Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites, *J. Phys. Chem.*

## | Bibliografia

- Lett. 6 (2015) 2913–2918. doi:10.1021/acs.jpcelett.5b01309.
- [146] H.S. Barbara, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2004.
- [147] Y.H. Wu, X.Q. Shi, X.H. Ding, Y.K. Ren, T. Hayat, A. Alsaedi, Y. Ding, P. Xu, S.Y. Dai, Incorporating 4-tert-Butylpyridine in an Antisolvent: A Facile Approach to Obtain Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 3602–3608. doi:10.1021/acsami.7b16912.
- [148] X. Gong, M. Li, X.B. Shi, H. Ma, Z.K. Wang, L.S. Liao, Controllable Perovskite Crystallization by Water Additive for High-Performance Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 6671–6678. doi:10.1002/adfm.201503559.
- [149] T. Shi, Yantao; Wang, Xiangyuan; Zhang, Hong; Li, Bo; Lu, Huilan; Hao, Ce; Ma, Effects of 4-tert-butylpyridine on perovskite formation and performance of solution-processed perovskite solar cells, (2015) 22191–22198. doi:10.1039/c5ta05988g.
- [150] S.N. Habisreutinger, N.K. Noel, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Investigating the Role of 4-Tert Butylpyridine in Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017). doi:10.1002/aenm.201601079.
- [151] C. Reichardt, Empirical Parameters of Solvent Polarity as Linear Free-Energy Relationships, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 18 (1979) 98–110. doi:10.1002/anie.197900981.
- [152] C. Reichardt, Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2319–2358. doi:10.1021/cr00032a005.
- [153] F. Shakerizadeh-Shirazi, B. Hemmateenejad, A.M. Mehranpour, Determination of the empirical solvent polarity parameter ET(30) by multivariate image analysis, *Anal. Methods*. 5 (2013) 891–896. doi:10.1039/c2ay26185e.
- [154] C.F. Arias-Ramos, Y. Kumar, P.G. Abrego-Martínez, H. Hu, Efficient and stable hybrid perovskite prepared at 60% relative humidity with a hydrophobic additive in anti-solvent, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 215 (2020) 110625. doi:10.1016/j.solmat.2020.110625.

## | Bibliografía

- [155] S.N. Habisreutinger, N.K. Noel, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Investigating the Role of 4- Tert Butylpyridine in Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601079. doi:10.1002/aenm.201601079.
- [156] C. Roldán-Carmona, P. Gratia, I. Zimmermann, G. Grancini, P. Gao, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, High efficiency methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: The relevance of non-stoichiometric precursors, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3550–3556. doi:10.1039/c5ee02555a.
- [157] H. Zhang, J. Shi, J. Dong, X. Xu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, A repeated interdiffusion method for efficient planar formamidinium perovskite solar cells, *J. Energy Chem.* 24 (2015) 707–711. doi:10.1016/j.jechem.2015.10.017.
- [158] Y. Zhao, H. Tan, H. Yuan, Z. Yang, J.Z. Fan, J. Kim, O. Voznyy, X. Gong, L.N. Quan, C.S. Tan, J. Hofkens, D. Yu, Q. Zhao, E.H. Sargent, Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1607. doi:10.1038/s41467-018-04029-7.
- [159] S. Lv, S. Pang, Y. Zhou, N.P. Padture, H. Hu, L. Wang, X. Zhou, H. Zhu, L. Zhang, C. Huang, G. Cui, One-step, solution-processed formamidinium lead trihalide (FAPbI<sub>(3-x)</sub>Cl<sub>x</sub>) for mesoscopic perovskite–polymer solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 19206–19211. doi:10.1039/C4CP02113D.
- [160] F.F. Targhi, Y.S. Jalili, F. Kanjouri, MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties, *Results Phys.* 10 (2018) 616–627. doi:10.1016/j.rinp.2018.07.007.
- [161] P.M. Moreno-Romero, A.N. Corpus-Mendoza, M.A. Millán-Franco, C.A. Rodríguez-Castañeda, D.M. Torres-Herrera, F. Liu, H. Hu, Roughness and structural modification of PbI<sub>2</sub> thin films by isopropanol treatment to improve methylammonium lead halide formation and solar cell efficiency, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 17491–17503. doi:10.1007/s10854-019-02100-7.
- [162] A.N. Cho, N.G. Park, Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem.* 10 (2017) 3687–3704. doi:10.1002/cssc.201701095.

## | Bibliografia

- [163] K. Hong, Q. Van Le, S.Y. Kim, H.W. Jang, Low-dimensional halide perovskites: review and issues, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 2189–2209. doi:10.1039/C7TC05658C.
- [164] A. Toshniwal, V. Kheraj, Development of organic-inorganic tin halide perovskites: A review, *Sol. Energy*. 149 (2017) 54–59. doi:10.1016/j.solener.2017.03.077.
- [165] P. Tonui, S.O. Oseni, G. Sharma, Q. Yan, G. Tessema Mola, Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91 (2018) 1025–1044. doi:10.1016/j.rser.2018.04.069.
- [166] F. Yang, G. Kapil, P. Zhang, Z. Hu, M.A. Kamarudin, T. Ma, S. Hayase, Dependence of Acetate-Based Antisolvents for High Humidity Fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Devices in Ambient Atmosphere, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 16482–16489. doi:10.1021/acsami.8b02554.
- [167] Space Mission Tests NREL Perovskite Solar Cells | News | NREL, (n.d.). [https://www.nrel.gov/news/features/2021/space-mission-tests-nrel-perovskite-solar-cells.html?utm\\_source=NREL+News&utm\\_campaign=bf02710ced-EMAIL\\_CAMPAIGN\\_2018\\_12\\_04\\_07\\_35\\_COPY\\_01&utm\\_medium=email&utm\\_term=0\\_807f77e7f4-bf02710ced-282459229](https://www.nrel.gov/news/features/2021/space-mission-tests-nrel-perovskite-solar-cells.html?utm_source=NREL+News&utm_campaign=bf02710ced-EMAIL_CAMPAIGN_2018_12_04_07_35_COPY_01&utm_medium=email&utm_term=0_807f77e7f4-bf02710ced-282459229) (accessed September 26, 2022).

## *Producción científica*

---

### **Artículos científicos.**

“Efficient and stable hybrid perovskite prepared at 60% relative humidity with a hydrophobic additive in anti-solvent” C. F. Arias-Ramos, Y. Kumar, P. G. Abrego-Martínez, and H. Hu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 215, p. 110625, Sep. 2020.

“Study of DMSO concentration on the optical and structural properties of perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and its use in solar cells” F. Robles Montes, C. Rosiles-Perez, C. F. Arias-Ramos, H. Hu, J. L. Sosa Sánchez, and A. E. Jiménez González; *J. Solid State Chem.*, vol. 312, p. 123158, Aug. 2022.

### **Solicitud de patente.**

“Método para obtener una película a base de perovskita híbrida para ser utilizada en celdas solares, y producto obtenido con el mismo”; Inventores: Carlos Fabián Arias Ramos y Hailin Zhao Hu. *Número de solicitud ante el IMPI: MX/a/2021/004559*. Fecha: 21 de abril de 2021.

### **Divulgación científica.**

“Ciencia del bienestar-Primera parte”, D. K. Becerra-Paniagua, C. F. Arias-Ramos, and A. Hernández-Granados, *La unión de Morelos*, Cuernavaca, Mor., pp. 19–20, 27-Apr-2017

“Ciencia del bienestar-Segunda parte”, C. F. Arias-ramos, D. K. Becerra-Paniagua, and A. Hernández-Granados, *La unión de Morelos*, Cuernavaca, Mor., pp. 16–17, 04-May-2020.

“Celdas solares de perovskita híbrida”, A. Hernández-Granados, C. F. Arias-Ramos, D. K. Becerra-Paniagua, H. Zhao Hu, and M. Horacio, *Revista de Energías Renovables-ANES*, Vol. 43, CDMX, pp. 23–25, 2021.

“Fotocatálisis para la producción de combustibles solares”, D. K. Becerra-Paniagua, S. Torres-Arellano, R. B. Domínguez-Espíndola, C. F. Arias-Ramos, and P. J. Sebastian, *Revista de Energías Renovables-ANES*, vol. 45, CDMX, pp. 14–19, 2022.

### **Congresos.**

Participación en la modalidad de poster en el congreso internacional Next Generation Solar Energy LatAm (9-11 diciembre 2021), con los trabajos:

- ❖ El efecto de diferentes sales (MAX o FAX, X=I, Br o Cl) como aditivo del anti-disolvente isopropanol en el desarrollo de celdas solares fotovoltaicas a base de perovskita híbrida fabricadas en condiciones ambientales.
- ❖ Efecto de tensoactivos como aditivos en el anti-disolvente para desarrollar celdas solares fotovoltaicas de perovskita híbrida fabricadas en condiciones ambientales.
- ❖ Composito P3HT-Grafeno en celdas solares de perovskita.
- ❖ Tratamiento por plasmas de estructuras mesoporosas de TiO<sub>2</sub> para aplicaciones en celdas solares de tercera generación.
- ❖ Investigación y desarrollo de un fotosupercapacitor formado por una celda solar de perovskita y un supercapacitor en estado sólido.

### **Talleres.**

Participación como tallerista del “curso intensivo de fabricación de celdas solares de perovskita híbrida”, impartido del 3 al 7 de junio de 2019 en el Instituto de Energías Renovables-UNAM.

Participación como tallerista del curso “Investiga, fabrica y evalúa tu celda solar”, impartido el 24 enero de 2019 en el Instituto de Energías Renovables-UNAM.