



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA EN ENERGÍA

**NANOINGENIERÍA INTERFACIAL PARA CELDAS SOLARES
HÍBRIDAS DE PEROVSKITA**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA EN ENERGÍA**

PRESENTA

ING. JAIRO ANDRÉS ERASO NARVÁEZ

TUTOR

**DR. OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM**

TEMIXCO, MORELOS, MAYO DE 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.

JURADO ASIGNADO

Presidente:	DRA. RINCÓN GONZÁLEZ MARINA ELIZABETH
Secretario:	DR. MUÑIZ SORIA JESÚS
1er. Vocal:	DR. JARAMILLO QUINTERO OSCAR ANDRÉS
2do. Vocal:	DR. SANTANA RODRÍGUEZ GUILLERMO
3er. Vocal:	DR. CALVA YÁÑEZ JULIO CÉSAR

LUGAR EN DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM)

TUTOR DE TESIS

DR. OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO

FIRMA

A Dios,

Porque siempre veo tus milagros en mi vida, nunca me sueltas y no me dejas desfallecer.

A mis padres Jairo y Cristina,

Por su amor incondicional que sobrepasa límites. Los amo con mi vida.

A mi hermano David,

Porque sé que puedo contar contigo en los momentos difíciles.

A mis abuelitas Esperanza y Rita,

Porque con sus oraciones y su amor me dan el impulso para seguir adelante.

A Valentina,

Porque cada día estás a mi lado con tu apoyo y con tu amor. Te amo.

A México,

Por ser el país que me abrió las puertas para brindarme esta gran oportunidad académica.

Agradecimientos

Ante todo, quiero agradecerle a Dios por el maravilloso regalo de la vida. A mi familia, por su constante e incondicional apoyo. A Valentina por ser mi soporte con su amor y ternura. A mis amigos que desde Colombia me apoyaron con su particular forma de sonreírle a la vida y me impulsaron a ser mejor cada día.

Un agradecimiento especial al Dr. Oscar Andrés Jaramillo Quintero por ser mi compás y guía en esta etapa académica. Al Dr. Agustín Barón Jaimes por su acompañamiento durante mi proceso de aprendizaje.

A mis amigos del Laboratorio de Óxidos Metálicos y Nanocarbono, M.C.I. Moisés Laguna Estrada, M.C.I. Fernanda Hernández Pascacio, Ing. Ronal Castellanos, M.C.I. Ramsés Miranda Gamboa y M.C.I. Karla Ortiz por los buenos momentos compartidos y excelente ambiente de trabajo. Al M.C.I. Mario Alejandro Millán por la ayuda en la caracterización con AFM y a la M.I. Paola Gabriela Abrego Martínez por el apoyo en la caracterización de UV-Vis.

A los técnicos del Instituto de Energías Renovables de la UNAM, María Luisa Ramón García, Gildardo Casarrubias y Rogelio Morán, por la asistencia técnica en las caracterizaciones realizadas durante esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de manutención para la realización de esta maestría. También, agradezco el apoyo brindado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM con número de proyecto IN111722.

Al Instituto de Energías Renovables por brindarme todos los equipos e infraestructura para llevar a cabo mi investigación.

Contenido

Nomenclatura	8
Resumen	10
Abstract	11
1. Introducción	12
1.1. Justificación	12
1.2. Antecedentes.....	13
1.3. Objetivo General.....	15
1.3.1. Objetivos Específicos.....	15
2. Marco Teórico	16
2.1. Celdas solares de tercera generación.....	16
2.1.1. Celdas solares sensibilizadas con colorante	16
2.1.2. Celdas solares de perovskita.....	17
2.2. Principios básicos de la perovskita	20
2.2.1. Estructura cristalina	20
2.2.2. Propiedades.....	21
2.2.3. Problemas de degradación.....	22
2.3. Materiales usados en las capas de las celdas solares de perovskita.....	23
2.3.1. Contactos	23
2.3.2. Capa transportadora de electrones	24
2.3.3. Material absorbedor	24
2.3.4. Capa transportadora de huecos	25
2.4. Clasificación de las estructuras de las celdas solares de perovskita	25
2.4.1. Estructura sensibilizada con perovskita.....	25
2.4.2. Estructura mesoporosa	26
2.4.3. Estructura plana	27
2.5. Parámetros característicos de las celdas solares	27
2.5.1. Voltaje de circuito abierto	29
2.5.2. Densidad de corriente de corto circuito	29
2.5.3. Factor de llenado	29

2.5.4. Eficiencia de conversión de energía.....	30
2.6. Principios básicos de la interfaz	32
2.6.1. Interfaz	32
2.6.2. Ingeniería Interfacial	33
2.6.3. Pasivación.....	34
2.6.4. Yoduro de tetrabutilamonio	36
3. Metodología Experimental.....	38
3.1. Sustratos.....	38
3.1.1. Remoción de la capa de FTO	38
3.1.2. Protocolo de limpieza	38
3.2. Fabricación de las celdas solares de perovskita	39
3.2.1. Síntesis de la capa compacta de dióxido de titanio	39
3.2.2. Síntesis de la capa mesoporosa de dióxido de titanio.....	39
3.2.3. Síntesis de la capa de perovskita.....	40
3.2.4. Síntesis del tratamiento interfacial.....	40
3.2.5. Síntesis de la capa de Spiro-OMeTAD	41
3.2.6. Evaporación de oro	41
3.3. Caracterización	42
3.3.1. Difracción de rayos X.....	42
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	43
3.3.3. Microscopía de fuerza atómica.....	44
3.3.4. Espectroscopía UV-Vis	44
3.3.5. Curvas J-V y eficiencia de conversión de energía.....	45
3.3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica	46
3.3.7. Sonda Kelvin	47
3.3.8. Ángulo de contacto de agua	47
4. Resultados	49
4.1. Optimización de la capa de perovskita	49
4.2. Tratamiento con TBAI	51
4.3. Comparación de las curvas J-V con y sin tratamiento	54
4.4. Caracterización	56
4.4.1. XRD	57
4.4.2. SEM	58

4.4.3. AFM.....	60
4.4.4. UV-Vis.....	60
4.4.5. Sonda Kelvin	61
4.4.6. Ángulo de contacto de agua	62
4.4.7. EIS.....	63
5. Conclusiones y trabajos a futuro.....	66
6. Referencias	68

Nomenclatura

AFM	Microscopio de fuerza atómica.
CB	Banda de conducción.
CPD	Diferencial de potencial de contacto.
CT	Con tratamiento.
DMF	Dimetilformamida.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
DSSC	Celda solar sensibilizada con colorante.
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica.
E_g	Brecha de banda.
ETL	Capa transportadora de electrones.
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.
FF	Factor de llenado.
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor.
FAI	Yoduro de formamidinio.
HI	Índice de histéresis.
HTL	Capa transportadora de huecos.
IPA	Isopropanol, 2-propanol.
J_{mpp}	Corriente en el punto de máxima potencia.
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito.
MA	Metilamonio ($CH_3NH_3^+$).
MAI	Yoduro de metilamonio.
mpp	Punto de máxima potencia.
PeSC	Celda solar de perovskita.
PCE	Eficiencia de conversión de energía.
P_M	Potencia máxima.

P_{in}	Potencia de radiación solar incidente.
rpm	Revoluciones por minuto.
R_{rec}	Resistencia a la recombinación.
R_s	Resistencia en serie.
R_{sh}	Resistencia en paralelo (en curva J-V).
SEM	Microscopio electrónico de barrido.
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenil-amina)-9,9'-spirobifluoreno.
ST	Sin tratamiento.
TCO	Óxido conductor transparente.
TBAI	Yoduro de tetrabutilamonio.
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta-visible.
VB	Banda de valencia.
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto.
V_{mpp}	Voltaje en el punto de máxima potencia.
WF	Función de trabajo.
XRD	Difracción de rayos X.
Z	Impedancia.
Z'	Impedancia real.
Z''	Impedancia imaginaria.

Resumen

En este trabajo se reporta el efecto de un tratamiento interfacial con yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) entre la película de perovskita de yoduro de metilamonio y plomo (MAPbI_3) y la película de Spiro-OMeTAD en celdas solares híbridas de perovskita. Las películas de perovskita con tratamiento de TBAI se utilizaron para fabricar celdas solares con la siguiente estructura: FTO/ TiO_2 (compacto)/ TiO_2 (mesoporoso)/ MAPbI_3 /TBAI/Spiro-OMeTAD/Au. Con el fin de optimizar el tratamiento interfacial, se depositaron diferentes concentraciones de soluciones de TBAI (0.5–1.5 mg/mL) sobre la película de MAPbI_3 y las celdas solares se caracterizaron mediante las mediciones de curvas de densidad de corriente contra voltaje (J-V). Cabe resaltar que estas mismas caracterizaciones también se les realizaron a los dispositivos fabricados sin el tratamiento de TBAI para comparación. De las curvas J-V, se evidencia una mejor eficiencia de conversión de energía (PCE) en las celdas solares a las que se les realizó el tratamiento interfacial usando una concentración óptima de 1 mg/mL de TBAI en comparación con aquellas sin tratamiento y con las otras concentraciones de TBAI. Así, se puede apreciar el aumento de los parámetros fotovoltaicos característicos como el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y PCE, que incrementaron en un 13.10%, 16.16% y 3.06%, respectivamente. Las caracterizaciones morfológicas, estructurales y optoelectrónicas de la película de perovskita con y sin tratamiento se realizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía UV-Vis, sonda Kelvin, microscopía de fuerza atómica y ángulo de contacto con una gota de agua. Los resultados de estas técnicas de caracterización sugieren que la superficie de las películas de perovskita tratadas con TBAI presentan la formación de una estructura 2D, aumentando a su vez la rugosidad, hidrofobicidad y el carácter tipo p. Por último, la espectroscopia de impedancia electroquímica indica que el tratamiento con TBAI mejora el contacto y reduce la recombinación de carga en la interfaz perovskita/HTL, contribuyendo al aumento del FF y V_{oc} y a la mejora en la PCE.

Abstract

In this work, the effect of an interfacial treatment with tetrabutylammonium iodide (TBAI) between methylammonium iodide and lead (MAPbI₃) perovskite and Spiro-OMeTAD film in hybrid perovskite solar cells is reported. TBAI-treated perovskite films were used to fabricate solar cells with the following structure: FTO/TiO₂(compact)/TiO₂(mesoporous)/MAPbI₃/TBAI/Spiro-OMeTAD/Au. In order to optimize the interfacial treatment, different concentrations of TBAI solutions (0.5–1.5 mg/mL) were deposited on the MAPbI₃ film and the solar cells were characterized by current density-voltage (J-V) curve measurements. It should be noted that these same characterizations were also performed on the devices manufactured without the TBAI treatment for comparison. From the J-V curves, a better power conversion efficiency (PCE) is evidenced in the solar cells that underwent the interfacial treatment using an optimal concentration of 1 mg/mL of TBAI in comparison with those without treatment and with the other TBAI concentrations. Thus, it is possible to appreciate the increase in the characteristic photovoltaic parameters such as the open circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), and PCE that increased by 13.10%, 16.16% and 3.06%, respectively. The morphological, structural and optoelectronic characterizations of the perovskite film with and without treatment were carried out using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-Vis spectroscopy, Kelvin probe, atomic force microscopy and contact angle with a water drop. The results of these characterization techniques suggest that the surface of the perovskite films treated with TBAI present the formation of a 2D structure, increasing in turn the roughness, hydrophobicity, and p-type character. Finally, electrochemical impedance spectroscopy indicates that TBAI treatment improves contact and reduces charge recombination at the perovskite/HTL interface, contributing to the increase in FF and V_{oc} and the improvement in PCE.

1. Introducción

1.1. Justificación

Hoy en día, la ciencia advierte de los efectos devastadores que podría tener el cambio climático para la vida en el planeta Tierra. Debido a esto, la humanidad está en la búsqueda de nuevas fuentes de energía que reemplacen a las fuentes convencionales como el petróleo, el gas y el carbón. Para poder llevar a cabo esta urgente transición energética es crucial tener opciones de fuentes renovables eficientes y económicamente viables. Una opción muy atractiva es la energía solar fotovoltaica que aprovecha la luz del Sol, el cual es un recurso inagotable, para generar corriente eléctrica de manera limpia y sin emisión de gases contaminantes.

En este campo predominan los paneles solares convencionales de silicio cristalino. Sin embargo, hace varios años que su eficiencia no ha incrementado significativamente y sus costos de fabricación son muy altos comparados con las tecnologías de celdas solares de segunda y tercera generación.¹ Las celdas solares de perovskita (PeSC) pertenecen al grupo de la tercera generación. Dicho material ha llamado la atención de la comunidad científica por su rápido crecimiento en eficiencia de conversión de energía (PCE), pues en sólo una década pasó de 3.81% a 25.7% demostrando su gran potencial.² Aunado a esto, los costos de la fabricación de la perovskita son mucho menores que los del silicio pues no requieren altas temperaturas para su procesamiento, lo que reduciría notablemente el gasto energético en caso de una futura producción industrial en masa. Sin embargo, a pesar de su alta eficiencia alcanzada, las PeSC se degradan rápidamente. Los factores que afectan su estabilidad son el oxígeno, la humedad, la temperatura, la iluminación, la polarización y la radiación ultravioleta, entre otros.³

La ingeniería interfacial es una estrategia efectiva que ha demostrado mejorar la eficiencia

de las PeSC pues reduce la recombinación no radiativa debido a la pasivación de los defectos de la superficie, mejora el transporte de portadores de carga e incrementa la estabilidad debido a la hidrofobicidad del material interfacial.⁴ Con base en lo anteriormente explicado, el enfoque principal de este trabajo es el de estudiar la influencia de un tratamiento interfacial con yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) entre la capa absorbedora y la capa transportadora de huecos (HTL) en el desempeño fotovoltaico de la celda solar de perovskita de yoduro de metilamonio y plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

1.2. Antecedentes

En el año 1839 se descubrió el mineral titanato de calcio (CaTiO_3) en los montes Urales de Rusia. El alemán Gustav Rose, mineralogista y cristalógrafo, fue el encargado de realizar los estudios de propiedades y composición química de la primera muestra de este mineral. Rose lo bautizó con el nombre de perovskita en honor al político y mineralogista Lev Perovski.⁵ Hoy en día, el término perovskita se usa para identificar diversos compuestos que tienen la misma estructura cristalina del titanato de calcio.

Tendrían que pasar muchos años para que Mitzi y col.⁶ en 1990 descubrieran por primera vez las propiedades optoelectrónicas de la perovskita híbrida. En el año 2009, Kojima y col.⁷ estudiaron el efecto fotovoltaico en celdas solares fotoelectroquímicas de perovskitas híbridas de haluros de plomo con metilamonio junto con una solución de electrolito orgánico obteniendo una eficiencia de conversión de 3.81%. Luego, en el año 2011, Im y col.⁸ alcanzaron una PCE de 6.54% en celdas solares de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ también usando un electrolito líquido, pero esta vez la perovskita estaba como puntos cuánticos. Seguidamente, Kim y col.⁹ reemplazaron por primera vez, el uso del electrolito líquido por el conductor de huecos sólido spiro-OMeTAD en celdas solares de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, obteniendo una eficiencia de 9.7% y mejorando dramáticamente la estabilidad del dispositivo.

Sería hasta 2013 cuando Burschka y col.¹⁰ emplearon el método de deposición de dos pasos para la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ teniendo un mejor control de su morfología e incrementando la reproducibilidad de su desempeño fotovoltaico, que en esta ocasión alcanzó un 15%. Para el año 2014, Im y col.¹¹ reportaron una eficiencia de 17% para celdas solares de perovskita sintetizada por el método de dos pasos. Esto se logró mediante un crecimiento controlado de los granos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Posteriormente, Giordano y col.¹² demostraron que dopando la capa de TiO_2 mesoporosa con sal de litio, el dispositivo de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pudo alcanzar una eficiencia de 19% debido a un mejor y rápido transporte de electrones. En el mismo año, Yang y col.¹³ reemplazaron el yoduro de metilamonio (MAI) por yoduro de formamidinio (FAI) para obtener celdas solares de perovskita de yoduro de formamidinio y plomo (FAPbI_3), las cuales poseen una mayor absorción del espectro solar y alcanzaron una eficiencia del 20.1%.

En 2016, Li y col.¹⁴ aplicaron el método de procesamiento de solución asistido por flash de vacío (VAPS) para obtener películas de perovskita de alta calidad en áreas más amplias, logrando una eficiencia del 20.5%. El método VASP permitió eliminar el tratamiento térmico y el uso de antisolventes como el clorobenceno o el tolueno, que son nocivos para el medio ambiente, en la síntesis de la perovskita.¹⁵ Igualmente, Bi y col.¹⁶ por medio del método *polymer-templated nucleation and growth* (PTNG) empleando polimetilmetacrilato en la síntesis de perovskita, obteniendo películas con menor rugosidad, menor presencia de defectos y granos más grandes, alcanzando una eficiencia del 21.6%. Yang W y col.¹⁷ introdujeron iones de yoduro adicionales en la solución de cationes orgánicos disminuyendo la concentración de defectos de la capa de perovskita, lo que permitió fabricar dispositivos con una eficiencia de 22.1%.

Entre las aproximaciones empleadas dentro del campo de la ingeniería interfacial en las PeSC, Yang D y col.¹⁸ fabricaron una capa transportadora de electrones (ETL) usando óxido de estaño (SnO_2) acompañado con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el cual proporciona una excelente modificación de ETL en celdas solares orgánicas. En este caso,

las celdas de perovskita basadas en SnO_2 con EDTA lograron una eficiencia de 21.6%. Jiang y col.¹⁹ utilizaron una sal de haluro de yoduro de fenetilamonio (PEAI) para pasivar los defectos de la superficie de la película de perovskita formada con una mezcla de FAI y MAI. Este tratamiento resultó útil incrementando la eficiencia y reduciendo la recombinación no radiativa, obteniendo dispositivos planares de perovskita con una PCE de 23.32%. Finalmente, Min y col.²⁰ alcanzaron 25.8% de eficiencia, siendo este el récord hasta la fecha. En este trabajo se reportó la formación de una interfaz compatible entre la ETL y la perovskita debido a que la ETL posee enlaces de cloro y la mezcla precursora de la perovskita también fue fabricada con contenido de cloro, mejorando así la extracción y el transporte de cargas y, además, se redujeron los defectos entre las fases.

1.3. Objetivo General

Evaluar la influencia del tratamiento interfacial con yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) entre el material absorbedor y la película transportadora de huecos en el desempeño de celdas solares híbridas de perovskita de yoduro de metilamonio y plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

1.3.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar y depositar las distintas capas que componen las celdas solares de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
- Caracterizar las propiedades optoelectrónicas, estructurales y morfológicas de las películas de perovskitas tratadas con TBAI.
- Ensamblar celdas solares mesoporosas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con configuración normal y estudiar el impacto del tratamiento interfacial con TBAI en el desempeño fotovoltaico.
- Optimizar la concentración del tratamiento interfacial con TBAI que permita mejorar la eficiencia de conversión de energía.

2. Marco Teórico

2.1. Celdas solares de tercera generación

Las celdas solares fotovoltaicas son dispositivos basados en semiconductores que convierten directamente la luz solar en electricidad.²¹ Las celdas solares de tercera generación se caracterizan por tener altas eficiencias y procesos de fabricación más sencillos y económicos en comparación a la primera y segunda generación. Sin embargo, estos dispositivos aún se encuentran en periodo de investigación con el objetivo de una futura comercialización.

2.1.1. Celdas solares sensibilizadas con colorante

Las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) tienen la particularidad de poseer un colorante orgánico como material absorbedor, imitando los fenómenos fotoelectroquímicos naturales que ocurren en las plantas durante el proceso de la fotosíntesis.²² Como se aprecia en la **Figura 1**, cuando la luz atraviesa el ánodo transparente de una DSSC, esta proporciona la energía necesaria para que un electrón en el HOMO del colorante (S) alcance un estado energético excitado (S*) en el LUMO. Cabe destacar que, en el caso específico de los colorantes orgánicos, no se habla de banda de valencia (VB) y de banda de conducción (CB), sino de HOMO y LUMO, donde el primero es el orbital molecular de más alta energía ocupado y el segundo es el orbital molecular de menos energía desocupado.

Posteriormente, el electrón es transferido hacia la banda de conducción del dióxido de titanio o TiO_2 (CB_{TiO_2}), que se encuentra energéticamente más bajo que el LUMO del colorante. Lo anterior se conoce como la oxidación del colorante, pues está cediendo un electrón. Seguidamente, el electrón fluye hacia el ánodo, pasa por la carga conectada, luego por el cátodo y a continuación se une con el electrolito, donde el ion I^{3-} recibe el electrón y

por una reacción de reducción se transforma en el ion I^- . Luego, el ion I^- sufre una oxidación cediendo un electrón al HOMO del colorante, reduciéndose al recibir el electrón y regresando a su estado inicial o fundamental (S). Actualmente, según la tabla de eficiencias del NREL, la mayor PCE de las celdas solares de este tipo alcanza el 13%.²³

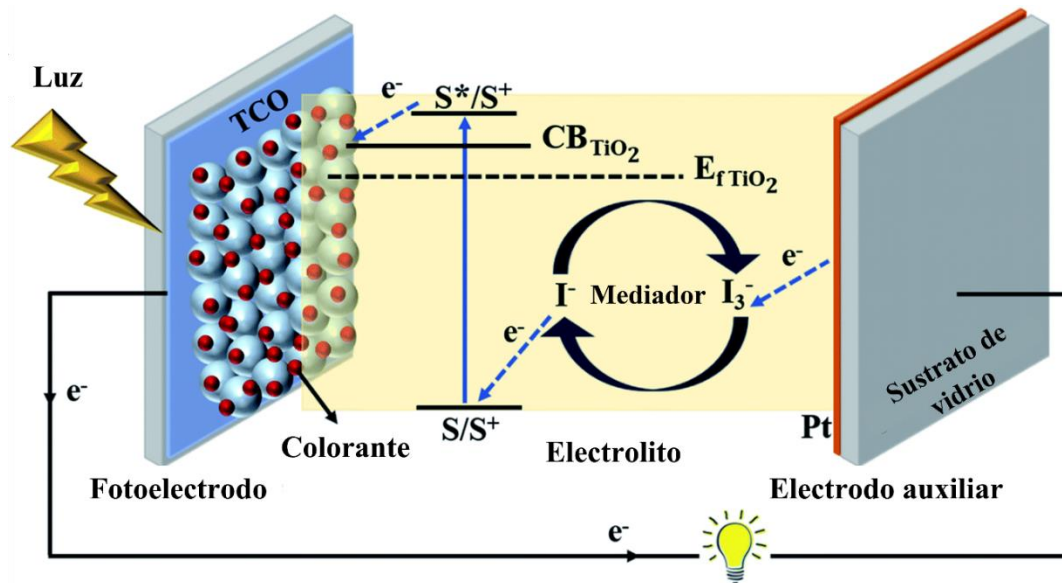


Figura 1. Estructura del dispositivo y principio de funcionamiento de una celda solar sensibilizada con colorante.

Modificado de la referencia ²⁴.

2.1.2. Celdas solares de perovskita

Las celdas solares de perovskita han sido ampliamente investigadas por su fácil fabricación y por su alta eficiencia alcanzada en una década, llegando hasta el 25.7% en la actualidad.²³ En el campo fotovoltaico, las perovskitas generalmente se constituyen a base de plomo (Pb) o estaño (Sn) y poseen la misma estructura cristalina del titanato de calcio, que les confieren una combinación de propiedades optoelectrónicas, tales como una absorción óptica buena y una movilidad y longitud de difusión excelentes para ambos portadores de carga, idóneas para las aplicaciones fotovoltaicas.²²

Las arquitecturas más comunes para la fabricación de celdas solares de perovskita son la

estructura mesoporosa y la estructura plana, las cuales se profundizarán en la sección 2.4. Brevemente, una PeSC está conformada por una película de perovskita usada como material absorbedor ubicada entre una capa transportadora de electrones y una capa transportadora de huecos. Sin embargo, es importante resaltar que inicialmente las perovskitas tuvieron su primera aplicación considerándose como “tinte” en las DSSC.

El principio de funcionamiento para la generación de corriente eléctrica a partir de la luz solar en las PeSC se basa en la absorción de los fotones por parte de la película de perovskita, debido a que la energía de incidencia de los fotones supera la brecha de banda (E_g) de la perovskita, tal y como se muestra en la **Figura 2**. En ese instante, los fotones excitan a los electrones a la banda de conducción de la perovskita dejando huecos en la banda de valencia, fenómeno conocido como par electrón-hueco.

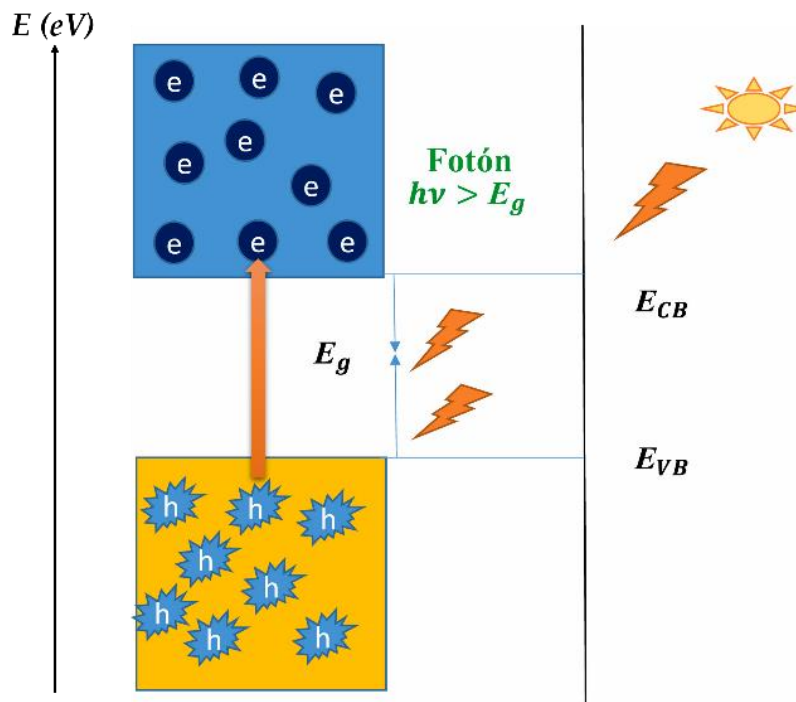


Figura 2. Generación del par electrón–hueco. *e* simboliza al electrón y *h* al hueco. Modificado de la referencia ².

Al momento en que se forma el par electrón-hueco, estas partículas son extraídas gracias a la diferencia de energía entre la banda de conducción y de valencia de la perovskita y los

niveles energéticos de la ETL y HTL, respectivamente. El electrón pasa de un nivel de energía mayor a uno de menor, mientras el hueco pasa de un nivel menor a uno mayor de energía. Es decir, los electrones se mueven de la banda de conducción de la perovskita hacia la banda de conducción de la ETL y luego hacia el sustrato de vidrio recubierto con una capa de óxido conductor (TCO). Por otro lado, los huecos se mueven desde la banda de valencia de la perovskita hacia el HOMO de la HTL y a su vez se mueve hacia el contacto metálico. El anterior proceso se esquematiza en la **Figura 3**.

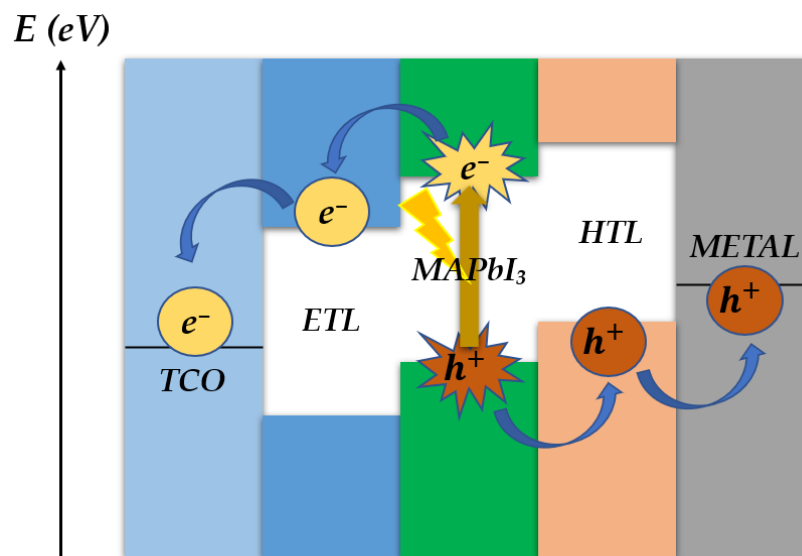


Figura 3. Diagrama esquemático de la celda solar de perovskita que muestra la generación del par electrón-hueco y la transferencia y transporte de los portadores de carga.

La **Figura 4** ilustra los distintos procesos que ocurren durante el funcionamiento de la celda solar de perovskita. El proceso 1 es cuando la luz llega a la perovskita y se disocian el electrón y el hueco. El proceso 2 muestra el transporte de dichas partículas a través de la perovskita hacia las interfaces. Posteriormente el proceso 3 se refiere a la transferencia de los portadores de carga hacia las capas transportadoras. Finalmente, en el proceso 4 se extrae exitosamente el portador de carga hacia los colectores y luego al exterior de la celda. El proceso 5 muestra las diferentes rutas en las que se pueden recombinar los portadores de carga sin que sean extraídos de manera eficiente de la celda solar, fenómeno conocido como

recombinación no radiativa. Este proceso puede ser debido a la existencia de defectos y trampas aceptoras específicas de cargas, ya sea en el bulto del material o en la interfaz entre las capas adyacentes. También se incluye la recombinación directa entre electrones y huecos fotogenerados.

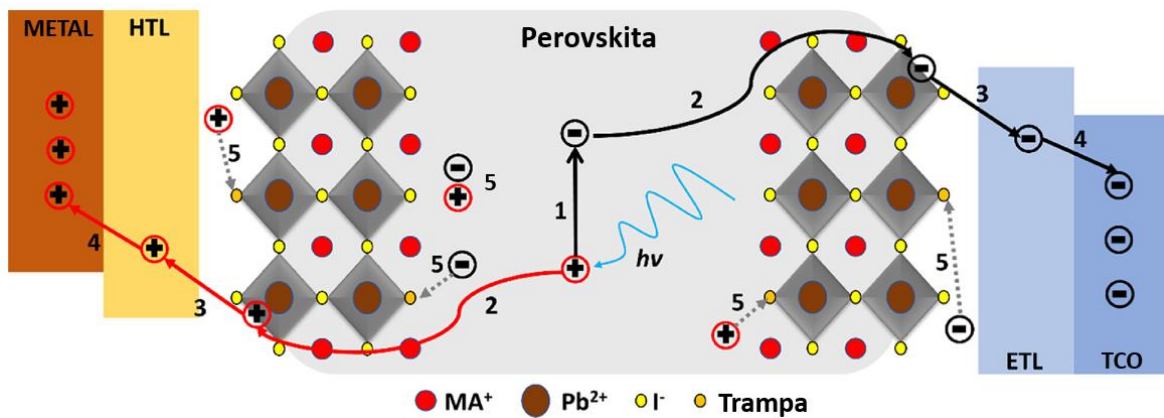


Figura 4. Principio de funcionamiento esquemático de la celda solar de perovskita: 1) disociación de carga, 2) difusión de carga, 3) transporte de carga, 4) extracción de carga y 5) recombinación de carga. Modificado de la referencia ²⁵.

2.2. Principios básicos de la perovskita

2.2.1. Estructura cristalina

Las perovskitas híbridas usadas en celdas solares poseen una estructura cristalina ABX₃, donde A es un catión orgánico, B es un catión metálico y X es un anión haluro. Para el presente trabajo se tuvo como objeto de estudio a la perovskita de CH₃NH₃PbI₃, algunas veces abreviada como MAPI, donde A es el catión metilamonio (CH₃NH₃⁺ o MA⁺), B es el catión plomo bivalente (Pb²⁺) y X es el anión yodo (I⁻). En la **Figura 5** está representada la estructura cristalina de CH₃NH₃PbI₃, en la cual el CH₃NH₃⁺ está representado por la esfera de color rojo y se encuentra en el centro de la celda unitaria, en cuyos vértices están ubicados los iones de Pb²⁺, representados por esferas de color gris. A su vez, cada uno de los cuatro cationes de plomo están en el centro de un octaedro formado por los iones de I⁻ ubicados en

cada uno de los vértices de dichos octaedros en color púrpura.

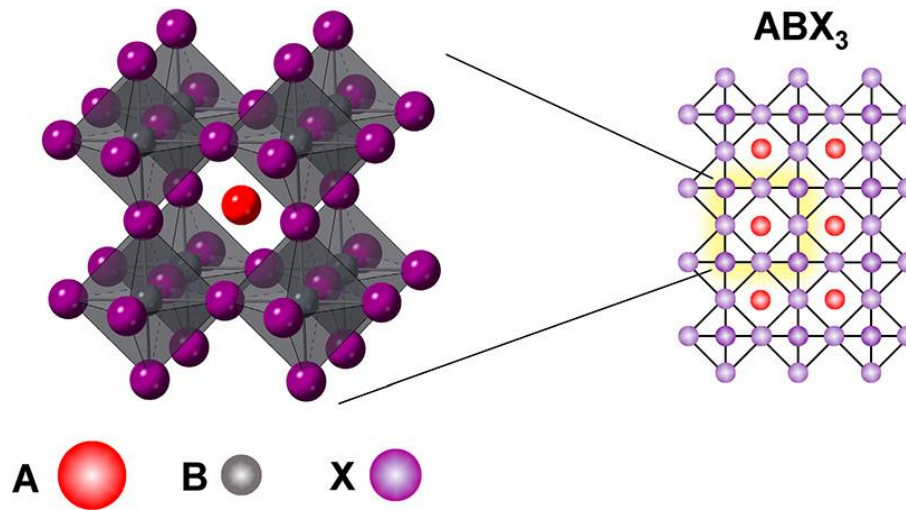


Figura 5. Estructura cristalina de perovskitas híbridas tridimensionales.²⁶

2.2.2. Propiedades

La perovskita se caracteriza por tener un transporte de carga ambipolar, lo que significa que puede transportar de manera eficiente tanto electrones como huecos. Además, presenta longitudes de difusión grandes de electrones y huecos, que corresponde a la longitud promedio que pueden recorrer los portadores antes de recombinarse. Es importante mencionar, que las perovskitas híbridas tienen un coeficiente de absorción alto y tienen la posibilidad de ajustarlo y ampliarlo haciendo modificaciones en su estructura, como, por ejemplo, cambiando el MA por el FA (**Figura 6**). La perovskita también presenta una energía de unión de excitones baja, permitiendo separar el par electrón-hueco fácilmente.²⁷ A continuación, en la **Tabla 1** se muestra la comparación de los valores de las propiedades de la perovskita con las del silicio.

Tabla 1. Comparación de los valores de las propiedades de la perovskita con las del silicio.

Propiedad	Perovskita	Silicio
Longitud de difusión	100 nm - 1000 nm ^[28, 29]	0.47 μm ^[30]
Coefficiente de absorción	$0.8 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ a 400 nm ^[28]	$0.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ a 400 nm ^[28]
Energía de unión de excitones	2 meV ^[31]	14.7 meV ^[32]
Tiempo de vida de portadores	270 ns ^[31]	11 μs ^[33]

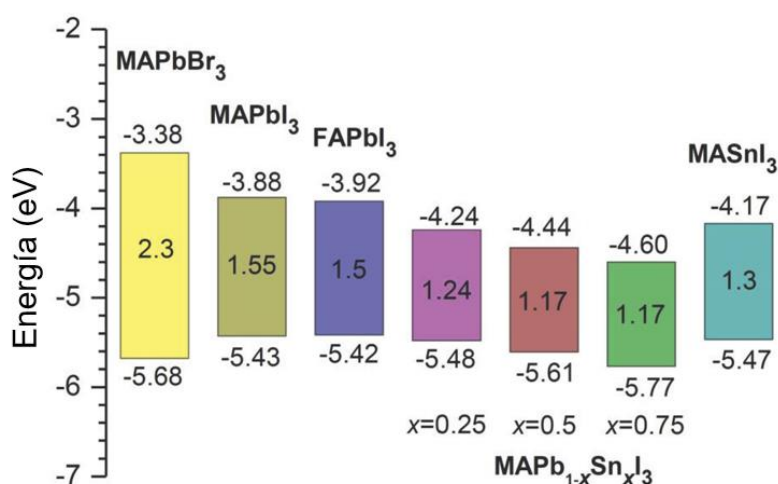


Figura 6. Diagrama de niveles de energía donde varía la brecha de energía de perovskitas con diferentes composiciones.

Modificado de la referencia ³⁴.

2.2.3. Problemas de degradación

A pesar de las excelentes propiedades que poseen las perovskitas, estos materiales se degradan fácilmente debido a factores como la exposición a los rayos ultravioletas (UV), altas temperaturas y humedad, siendo este último, la principal causa de inestabilidad de la capa de perovskita. Otros factores adicionales son el oxígeno y la aplicación de un campo eléctrico, como se muestra en la **Figura 7**. Wang y col.³⁵ resaltan la necesidad de estudiar los problemas de estabilidad de los dispositivos basados en perovskita entendiéndolos como

un todo, es decir, teniendo en cuenta la interacción entre cada una de las capas que lo conforman: el absorbedor de perovskita, las capas de transporte de electrones, las capas de transporte de huecos y los electrodos. La estabilidad pobre de las celdas solares de perovskita es una de las barreras más importantes para alcanzar su comercialización.³⁵

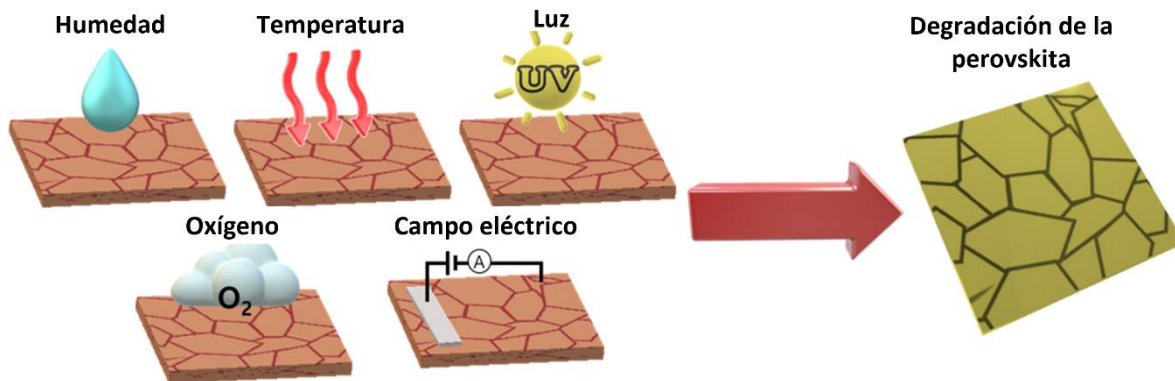


Figura 7. Ilustración de los factores que afectan la degradación de la película de perovskita. Modificado de la referencia ⁴.

2.3. Materiales usados en las capas de las celdas solares de perovskita

Como se explicó anteriormente, las celdas solares de perovskita generalmente se componen de distintas capas. A continuación, se muestran cuáles son los principales materiales usados en cada una de las capas.

2.3.1. Contactos

2.3.1.1. TCO

El TCO está compuesto por un vidrio recubierto por una capa de óxido conductor transparente, como es el caso del óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y del óxido de indio dopado con estaño (ITO). Su función es la de conducir los portadores de carga hacia el exterior de la celda solar, en este caso a los electrones. Se caracterizan por tener reflectancia baja, transmitancia alta, función de trabajo alta y conductividad eléctrica buena.²

2.3.1.2. *Contacto eléctrico*

Cuando una corriente fluye a través del dispositivo, el contacto eléctrico, que puede o no ser transparente según los tipos de celdas solares de perovskita, es el encargado de extraer los huecos hacia el exterior de la celda.² En el campo de la investigación, se usan metales como el oro (Au), puesto que es un material conductor por excelencia que no presenta pérdidas de corriente significativas, por lo que los estudios se centran solamente en los defectos del dispositivo como tal y no en las pérdidas por resistencias en el contacto eléctrico. En una eventual comercialización de los dispositivos, sería económicamente inviable hacer uso de oro salvo en aplicaciones que lo demande, por lo que en su lugar se puede usar metales como la plata, cobre o aluminio.

2.3.2. Capa transportadora de electrones

La función de la capa transportadora de electrones es la de extraer los electrones de la capa absorbidora y transportarlos hacia el TCO.³ También, dada la posición de su VB, funciona como una capa de bloqueo de huecos que evita su recombinación con los electrones fotogenerados.² Típicamente, en las celdas solares de perovskita se usa TiO_2 como ETL, sin embargo, existen otros óxidos metálicos para este fin como el SnO_2 ³⁶ y el óxido de zinc (ZnO).³⁷ Esta capa puede estar compuesta por una sola película, denominada capa compacta, o por más capas del mismo u otro material con distinta morfología dependiendo de la configuración con el fin de incrementar el área de contacto entre la ETL y la perovskita.

2.3.3. Material absorbedor

El componente principal de cualquier celda solar es el material absorbedor. Este material se encarga de absorber la luz solar y generar los portadores de carga para ser extraídos por las otras capas.²¹ En este caso, el material semiconductor y absorbedor es la perovskita basada en MAPbI_3 . Cabe resaltar que también se encuentran otras perovskitas que utilizan distintos

cationes, por ejemplo, MAPbBr₃, FAPbI₃, MASnI₃,³⁴ y de doble catión como MA_{0.9}Cs_{0.1}PbI₃ y MA_{0.5}FA_{0.5}PbI₃.³⁶ Este material tiene una baja densidad de trampas en el bulto, transporte de carga ambipolar, una banda amplia de absorción y largas longitudes de difusión de los portadores de carga.²² Estas características lo convierten en un excelente material para aplicaciones fotovoltaicas.

2.3.4. Capa transportadora de huecos

La función de la capa transportadora de huecos es la de extraer los huecos de la capa absorbidora y transportarlos hacia el contacto eléctrico.³ Además, también funciona como una capa de bloqueo de electrones.² El material usado actualmente en las celdas solares de perovskita es el Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenil-amina)-9,9'-spirobifluoreno), pero también se usan otros como el P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))³⁸ y el PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)).³⁶

2.4. Clasificación de las estructuras de las celdas solares de perovskita

2.4.1. Estructura sensibilizada con perovskita

Las celdas solares sensibilizadas con colorante evolucionaron gracias al trabajo de investigación pionero realizado por Kojima y col.⁷ quienes propusieron utilizar a la perovskita como material sensibilizador, alcanzando una eficiencia del 3.8% pero con una baja estabilidad del dispositivo. En la **Figura 8** se aprecia la arquitectura de la primera celda solar en poseer MAPbI₃, reemplazando al colorante convencional en las DSSC. Esta arquitectura se compone de vidrio con TCO, dióxido de titanio mesoporoso sensibilizado con perovskita híbrida, un electrolito líquido y un vidrio con FTO recubierto por platino como contacto eléctrico.

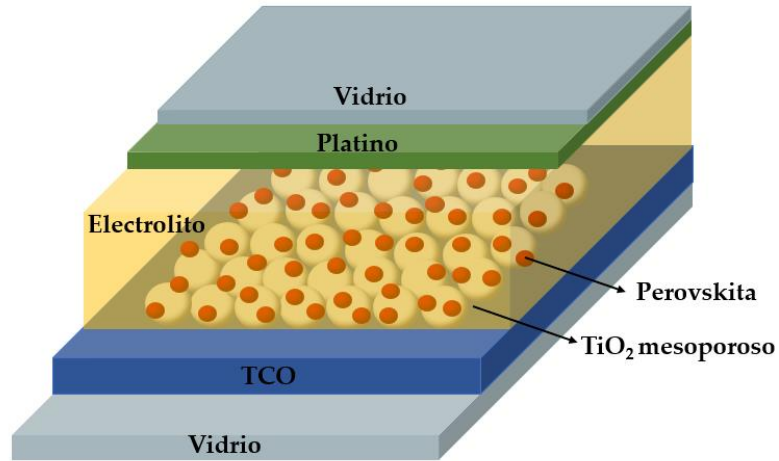


Figura 8. Celda solar sensibilizada con perovskita.

2.4.2. Estructura mesoporosa

La estructura mesoporosa tiene como material transportador de electrones al dióxido de titanio compacto y mesoporoso. Como se puede observar en la **Figura 9**, la celda solar se compone de las capas de vidrio con TCO, ETL compacto y mesoporoso, perovskita, HTM y un contacto metálico.

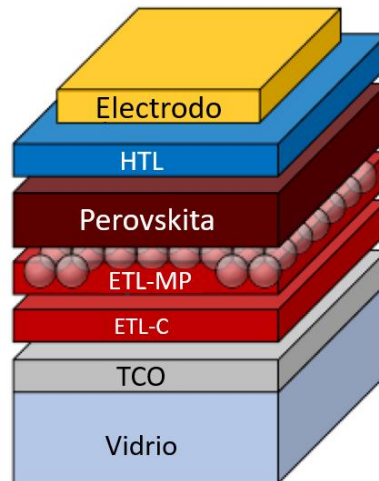


Figura 9. Estructura mesoporosa. Modificado de la referencia ³⁹.

2.4.3. Estructura plana

En la arquitectura plana se elimina la capa mesoporosa del ETL resultando en una estructura conformada por vidrio con TCO, ETL compacto, perovskita, HTL y un contacto metálico, tal y como se muestra en la **Figura 10**. Actualmente, esta arquitectura ha alcanzado las mayores PCE, llegando en el año 2022 a un 25.7% según el NREL.²³ Sin embargo, su fabricación conlleva mayores retos que la arquitectura mesoporosa, pues la capa plana del ETL debe fabricarse con los menores defectos posibles. Estos defectos incluyen una rugosidad alta, la presencia de agujeros en las películas y enlaces libres interfaciales que no permiten lograr un buen contacto entre las capas subsiguientes, impidiendo una correcta extracción de portadores de carga. Para solucionar estos problemas, generalmente se realiza tratamientos interfaciales entre las distintas capas, es decir, TCO/ETL, ETL/perovskita y perovskita/HTL.

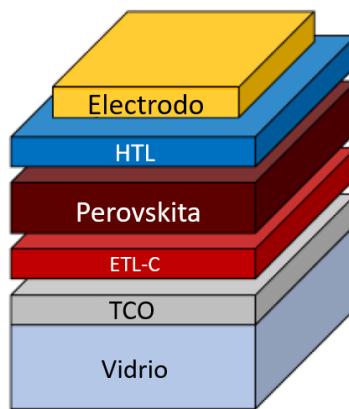


Figura 10. Estructura plana. Modificado de la referencia ³⁹.

2.5. Parámetros característicos de las celdas solares

Para evaluar el desempeño fotovoltaico de las celdas solares, es necesario conocer los parámetros característicos que permiten cuantificar su eficiencia de conversión de energía.

Estos parámetros son el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), la corriente en el punto de máxima potencia (J_{mpp}), el voltaje en el punto de máxima potencia (V_{mpp}) y el factor de llenado (FF). En la **Figura 11**, se puede identificar cada uno de los parámetros característicos de la celda solar en una curva de densidad de corriente contra voltaje (curva J-V) bajo iluminación de la celda solar. El V_{oc} se localiza en el punto donde la densidad de corriente es igual a cero. La J_{sc} se ubica en el punto donde el voltaje es igual a cero. El punto de máxima potencia (mpp) es una referencia para ubicar sobre la curva J-V los puntos de voltaje de máxima potencia (V_{mpp}) y la densidad de corriente de máxima potencia (J_{mpp}).

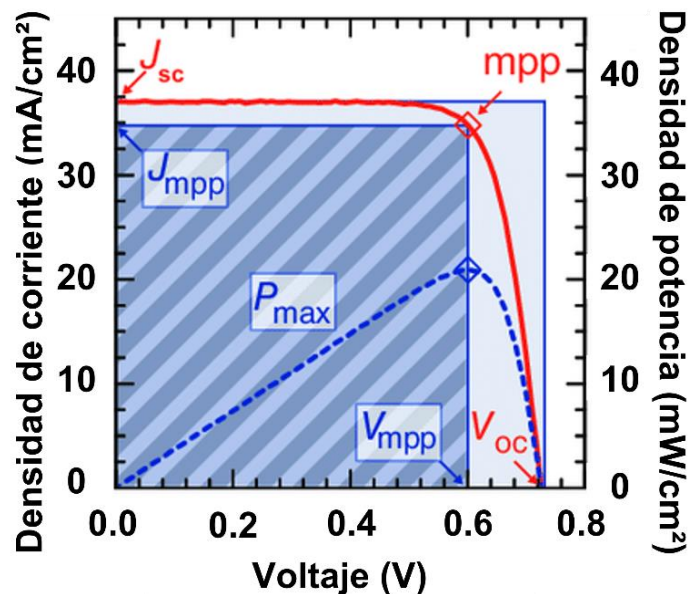


Figura 11. Características J-V típicas de una celda solar. Modificado de la referencia ⁴⁰.

A su vez, se resalta el cálculo del factor de llenado. Gráficamente, este factor se obtiene a partir del área de un rectángulo formado por el voltaje en el punto de máxima potencia y la densidad de corriente en el punto de máxima potencia comparada con el área del rectángulo que forman el V_{oc} y J_{sc} . Al dividir el área del primer rectángulo con la del segundo, se obtiene un factor que debería ser lo más cercano al 100% si se quiere obtener un buen desempeño fotovoltaico. Sin embargo, en la práctica el factor obtenido siempre será menor al 100%.

2.5.1. Voltaje de circuito abierto

El V_{oc} es el máximo voltaje que puede alcanzar la celda solar. El valor de este parámetro dependerá fuertemente de la recombinación de los portadores de carga. En el bulto del material se puede reducir la recombinación mejorando la calidad del material, es decir, obteniendo granos más grandes y con menos defectos, lo que se ve traducido en reducción de trampas. A su vez, mejorando los contactos entre capas mediante pasivación de la interfaz se elimina trampas que provocan la recombinación.

2.5.2. Densidad de corriente de corto circuito

La corriente de corto circuito (I_{sc}) es la máxima corriente que puede alcanzar la celda solar y se ubica en el punto de voltaje cero. La densidad de corriente de corto circuito tiene unidades de mA/cm² y se usa en lugar de únicamente la corriente con el objetivo de evitar la dependencia con el área de la celda solar. Esta densidad de corriente incrementa cuando se mejora la extracción de los portadores de carga por medio de la pasivación de superficies o incremento de propiedades ópticas como la absorbancia. Desde los parámetros microscópicos, al alterar la estructura cristalina del material, como por ejemplo cambiando el catión orgánico, se puede modificar propiedades ópticas como la brecha de banda del material, lo cual se ve reflejado en un cambio en la absorbancia que afecta directamente a la fotogeneración y a la densidad de corriente del dispositivo.

2.5.3. Factor de llenado

El FF, es una medida de la calidad de la celda solar y está directamente afectado por el valor de la resistencia en paralelo (R_{sh}) y la resistencia en serie (R_s). Si se quiere obtener un mayor FF se debe incrementar R_{sh} y reducir R_s , por medio de mejoras en los contactos entre capas y optimización en la síntesis de los materiales de cada capa. Se calcula con la siguiente fórmula:

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

En la **Figura 12** se muestran las resistencias R_{sh} y R_s en la curva J-V donde la idealidad se ve afectada directamente por dichas resistencias. La zona de voltajes bajos cercanos a J_{sc} está influenciada por R_{sh} y la zona de voltajes altos cercanos al V_{oc} está afectada por R_s .

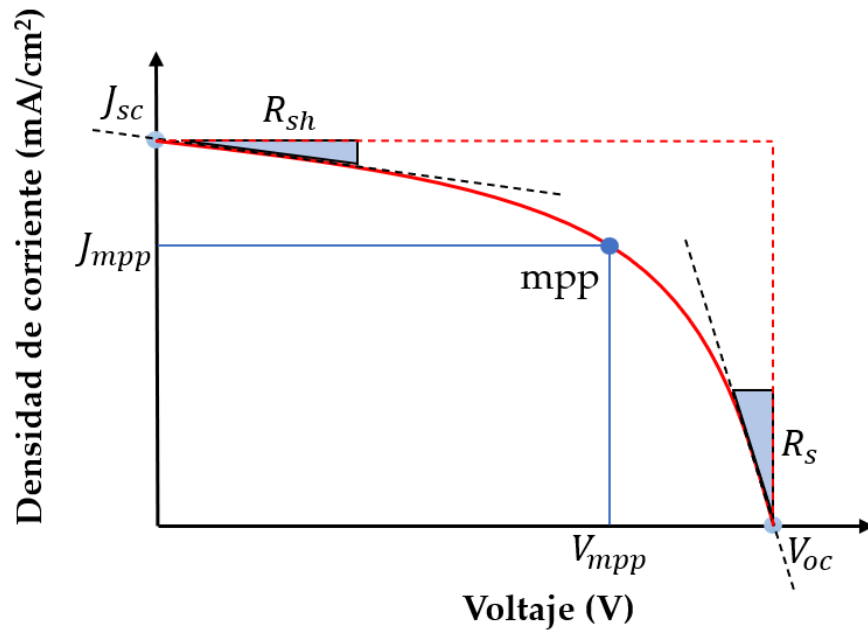


Figura 12. Resistencia en serie y en paralelo en la curva J-V. Las líneas rojas punteadas representan la idealidad.

2.5.4. Eficiencia de conversión de energía

La eficiencia de conversión de energía, también conocida como PCE, es la razón entre la potencia máxima (P_M) y la potencia de radiación solar incidente (P_{in}). Se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$PCE = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} = \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \frac{V_{mpp} J_{mpp}}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{V_{mpp} J_{mpp}}{P_{in}} = \frac{P_M}{P_{in}} \quad (2)$$

Se puede notar que el cálculo inicia a partir de los tres parámetros característicos de las celdas solares ubicados en el numerador: V_{oc} , J_{sc} , y FF. Después, se reemplaza la fórmula del FF (ecuación 1) y se obtiene la razón entre P_M y P_{in} . En el denominador se ubica la potencia de radiación solar incidente que se puede reescribir así:

$$P_{in} = G \quad (3)$$

Donde G es la irradiancia pico de 1000 W/m² o 100 mW/cm². Finalmente, la ecuación de PCE se reescribe de la siguiente manera:

$$PCE = \frac{V_{mpp} J_{mpp}}{G} * 100\% \quad (4)$$

Como la densidad de corriente en el punto de máxima potencia tiene unidades de mA/cm² se recomienda reemplazar el valor de la irradiancia pico (G) por 100 mW/cm² para que exista congruencia de unidades.

2.5.4.1. Histéresis

La histéresis es un fenómeno que ocurre en las PeSC y que evidencia la diferencia en las curvas J-V al momento de medir bajo distintas polarizaciones (inversa o directa).⁴¹ Muchos esfuerzos se han centrado en explicar y reducir dicha discrepancia, por lo que se ha cuantificado por medio del índice de histéresis (HI):⁴²

$$HI = \frac{PCE_{(inversa)} - PCE_{(directa)}}{PCE_{(inversa)}} \quad (5)$$

Aún no se tienen muy claras las causas de la histéresis, sin embargo, se sabe que, reduciendo la histéresis, se puede mejorar el desempeño fotovoltaico de la PeSC. Por lo tanto, se puede afirmar que la PCE, la estabilidad y la histéresis están correlacionadas.⁴¹ En el presente

trabajo, todas las mediciones de PCE se hicieron en polarización inversa, sin olvidar que los efectos de la histéresis están presentes y se deben abordar en trabajos futuros.

2.6. Principios básicos de la interfaz

2.6.1. Interfaz

La interfaz es el área de contacto entre dos capas de diferentes materiales de la celda solar. En ese espacio se termina la periodicidad estructural que se tenía en el bulto y los átomos presentes en la superficie de contacto deben interactuar con la superficie de los átomos de otro material. Debido a esto, esta zona interfacial siempre presentará defectos. En una celda solar eficiente, se espera que los defectos (trampas) presentes en el área interfacial sean mínimos para permitir un buen contacto entre capas, evitando la recombinación no radiativa y así tener un transporte y extracción de portadores de carga buenos.⁴³ En la **Figura 13** se representa las zonas interfaciales presentes en una celda solar de perovskita donde las interfaces son: TCO/ETL, ETL/perovskita, perovskita/HTL y HTL/contacto eléctrico (Au o Ag).

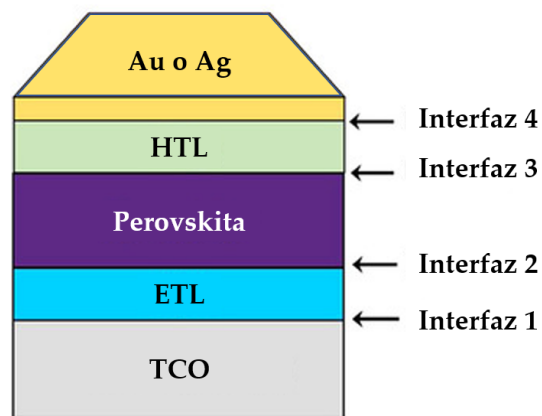


Figura 13. Diagrama de las diferentes interfaces en una celda solar de perovskita. Modificado de la referencia ⁴⁴.

La formación de defectos en los materiales de perovskita depende principalmente del

método de fabricación y deposición usados, así como de varios parámetros durante el proceso de síntesis.²⁵ Cualquier variación, ya sea en la solución precursora o en el proceso de cristalización, puede desencadenar en la aparición o remoción de defectos.

2.6.2. Ingeniería Interfacial

La ingeniería interfacial permite realizar modificaciones a la zona de contacto entre dos capas adyacentes de la celda solar. Estos cambios dan como resultado una mejora en las características morfológicas, cristalinas y optoelectrónicas de la interfaz debido al control de los defectos en esta área. A través de la ingeniería interfacial, se puede obtener una mejor alineación de las bandas, mejor transporte de portadores de carga, mejor extracción de carga y una barrera para controlar factores externos, como humedad, oxígeno y calor.⁴ Todo lo anterior se traduce en una mejor PCE y estabilidad de la celda solar.

Dentro de las celdas solares de perovskita, la ingeniería interfacial ha consistido en tratamientos con diferentes grupos funcionales como las aminas⁴⁵, carboxilos⁴⁶, anillos aromáticos⁴ y sales de haluros⁴⁷ aplicados entre la perovskita y la capa transportadora de huecos o la capa transportadora de electrones, como se muestra en la **Figura 14**.

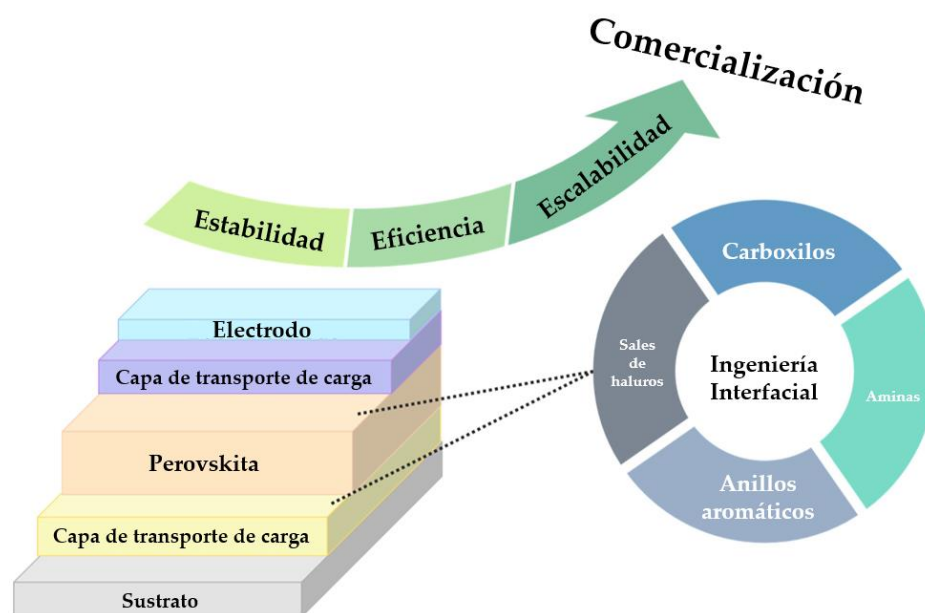


Figura 14. Esquema que muestra el uso de los grupos funcionales para ingeniería interfacial para lograr PeSC de alta eficiencia y estabilidad. Modificado de la referencia ⁴.

2.6.3. Pasivación

La pasivación se refiere al proceso de eliminación de defectos y trampas en el bulto o la superficie de una capa de la celda solar, este último como resultado de la ingeniería interfacial. Las trampas son niveles de energía disponibles que propician la recombinación no radiativa de los portadores de carga y suelen presentarse en mayor medida en la superficie de las capas. Estas trampas impiden la correcta extracción de los portadores de carga y, consecuentemente, la disminución de la PCE. En la **Figura 15** se puede observar los posibles defectos superficiales de la capa de perovskita. Entre ellos están cationes metálicos descoordinados, agrupamientos de plomo, vacancias del anión haluro, vacancias del catión orgánico y aniones haluro descoordinados.

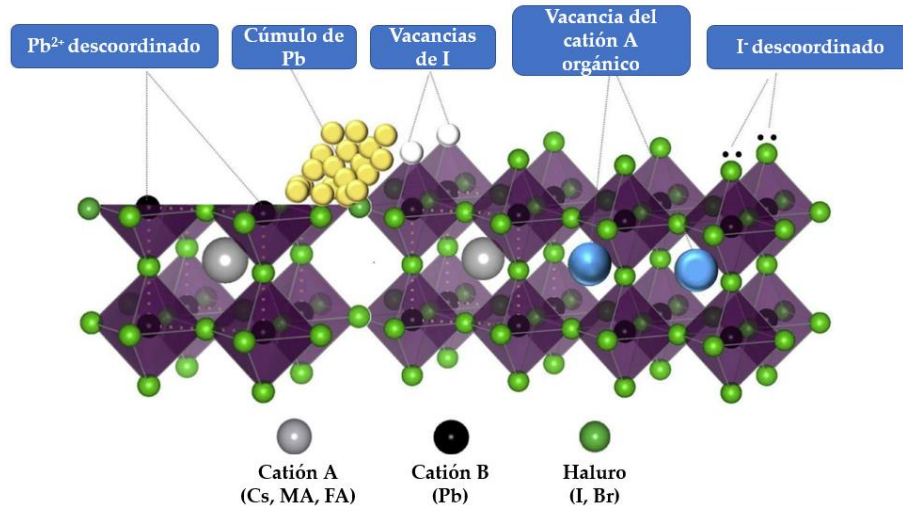


Figura 15. Representación de posibles defectos superficiales en películas de perovskita. Modificado de la referencia ²⁵.

Para eliminar estos defectos interfaciales y, por ende, las trampas que generan la recombinación no radiativa de los portadores de carga, una de las estrategias es la de realizar un tratamiento interfacial que pasive las superficies de los materiales en contacto. En la **Figura 16** se observa el antes y el después del proceso de pasivación entre la capa de perovskita y la capa transportadora de electrones en una celda solar. En el esquema de la izquierda se observan 3 trampas que evitan la extracción de los electrones. Por otro lado, en el esquema de la derecha se realizó la pasivación por medio de un tratamiento interfacial resultando en la reducción de las trampas, mejorando notablemente la extracción de los electrones y reduciendo la recombinación de estos.

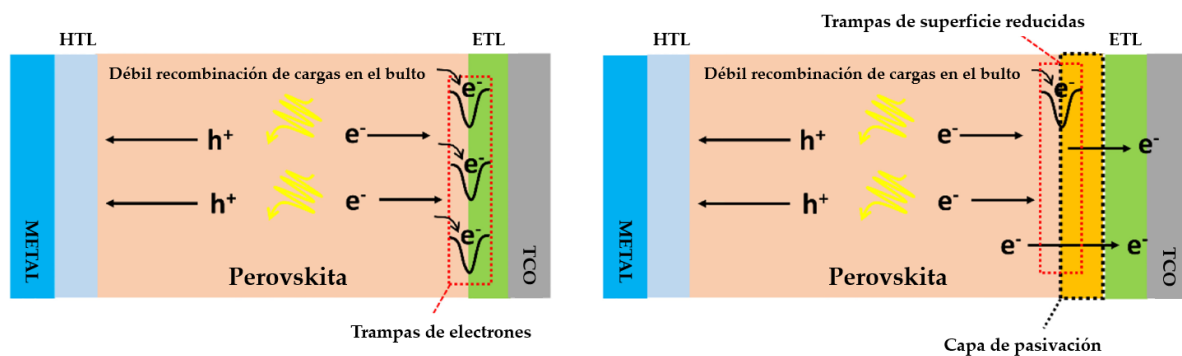


Figura 16. Representación esquemática de pasivación de trampas superficiales en celda solar de perovskita. Modificado de la referencia ²⁵.

Otro tipo de defectos morfológicos presentes en la película absorbedora son los agujeros (pinholes) que permiten el contacto directo entre el ETL y HTL, propiciando cortos circuitos y una recombinación no radiativa de los portadores de carga. Mediante la adición de capas interfaciales se puede prevenir el contacto directo anteriormente descrito. En la **Figura 17** se representa la existencia de pinholes en la capa de perovskita.

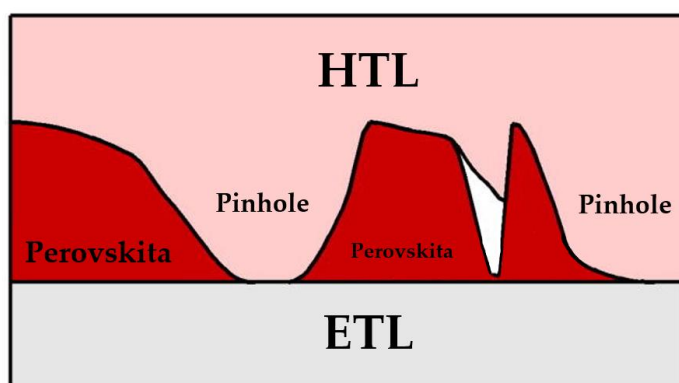


Figura 17. Presencia de pinholes en la capa de perovskita. Modificado de la referencia ⁴⁸.

2.6.4. Yoduro de tetrabutilamonio

El TBAI es una sal de amonio cuya fórmula química es $C_{16}H_{36}N^+I^-$.⁴⁹ Es un compuesto orgánico que contiene un átomo de nitrógeno cuaternario unido a cuatro grupos alquilo butilo y un átomo de yodo. En la **Figura 18** se representa su estructura molecular. El TBAI se ha usado en la fabricación de PeSC debido a que reduce defectos superficiales y evita la degradación por humedad debido a su naturaleza hidrófoba.⁵⁰ Se ha implementado como dopante de la perovskita, lo cual se logra haciendo su incorporación en la solución precursora.^{51,52} También, se ha aplicado como tratamiento interfacial para pasivar la superficie de la capa de perovskitas inorgánicas.⁵⁰

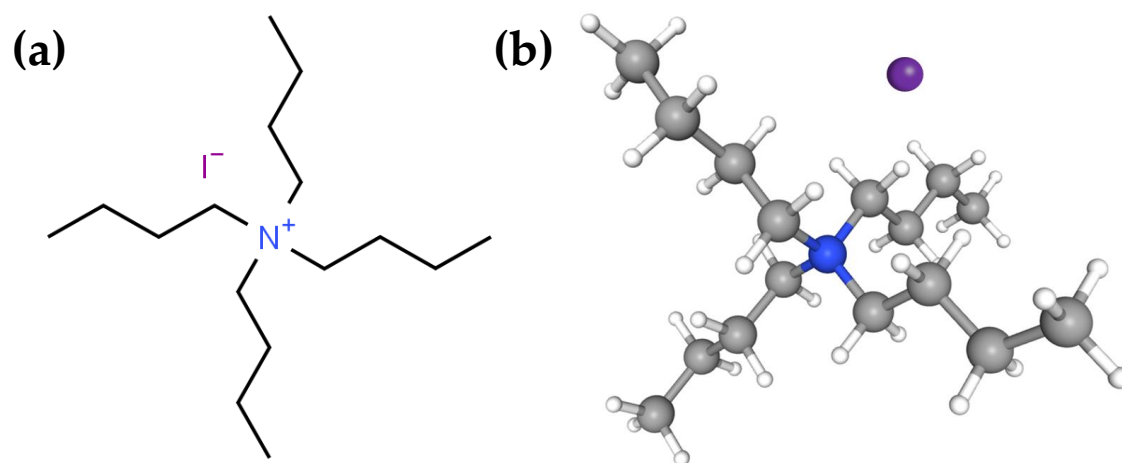


Figura 18. Estructura de la molécula de TBAI en (a) 2D y (b) 3D.⁵³ En azul se representa el nitrógeno y en morado el yodo.

3. Metodología Experimental

3.1. Sustratos

Se emplearon sustratos de vidrio con una capa conductora de óxido de estaño dopado con flúor (Greatcell Solar, espesor 2.2 mm, Resistencia de lámina = $8 \Omega/\text{cuadros}$) cortados con dimensiones de 2.5 cm x 2.0 cm, para el depósito de cada una de las capas de la PeSC.

3.1.1. Remoción de la capa de FTO

Con el fin de prevenir un corto circuito a la hora de realizar las mediciones de las celdas solares, se llevó a cabo el decapado de la capa de FTO. Así, los contactos de los soportes del equipo de medición no entrarían en contacto con el FTO en caso de perforar las capas delgadas que componen la celda solar de perovskita. El procedimiento se realizó cubriendo con una cinta la capa de FTO que no será removida. En el área descubierta se agregó zinc en polvo, se goteó una solución 2M de HCl y se removió la capa de FTO con un hisopo. Posteriormente, se lavó con agua retirando residuos de zinc y de la mezcla de decapado. Finalmente, con un multímetro se probó continuidad para corroborar que no hubiese conductividad en el área removida.

3.1.2. Protocolo de limpieza

3.1.2.1. Lavado

Después de la remoción de FTO, se lavaron los sustratos con agua natural y detergente neutro concentrado haciendo uso de una gasa y guantes de nitrilo. Posteriormente, se secaron los sustratos con nitrógeno y se almacenaron en una caja petri.

3.1.2.2. *Proceso de sonicado*

Ahora, se desengrasó ultrasónicamente los sustratos en agua desionizada durante 15 minutos. Luego, se cambió de agua desionizada y se repitió el proceso por otros 15 minutos. Seguidamente, se repitió el sonicado ahora con una mezcla de lavado compuesta por 2-propanol, etanol y agua desionizada (1:1:1 v/v) durante 15 minutos. Finalmente, se enjuagó con etanol y se secó con nitrógeno para después almacenarlos en una caja petri. Es importante resaltar que el proceso de limpieza es determinante para obtener celdas solares de alta calidad, pues cualquier partícula de polvo que se quede adherida en el sustrato producirá una incorrecta deposición de las capas en los siguientes pasos de la fabricación de la celda.

3.2. Fabricación de las celdas solares de perovskita

3.2.1. Síntesis de la capa compacta de dióxido de titanio

La solución precursora se preparó con 2 mL de etanol reactivo y 26 μ L de 2M HCl y se agitó durante 10 minutos. Después, durante agitación de la mezcla, se añadió isopropóxido de titanio (IV) gota a gota y se mezcló durante 10 minutos adicionales. Se depositó de manera estática 85 μ L de la solución precursora de TiO₂ sobre la capa de FTO del sustrato previamente tratado durante 20 minutos con ozono UV, y se recubrió por centrifugación a 2000 rpm por 40 segundos. Finalmente, el sustrato se somete a un tratamiento térmico de 450°C durante 1 hora en un horno eléctrico.

3.2.2. Síntesis de la capa mesoporosa de dióxido de titanio

Para la preparación de la solución precursora, se agitó durante 6 horas 1 g de pasta de dióxido de titanio (18 NR-T Titania Paste, Greatcell Solar) con 6.17 mL de etanol reactivo, dando una relación de 1:5. Previo al depósito, se someten los sustratos a tratamiento con

ozono UV durante 20 minutos. A continuación, se depositaron 120 μL de solución precursora de manera estática y se recubrió por centrifugación a 4000 rpm durante 30 segundos, seguido por un tratamiento térmico en un horno eléctrico. Este tratamiento consistió en una rampa de calentamiento hasta 150°C durante 10 minutos, luego otra rampa hasta 300°C constantes por 5 minutos, después otra rampa hasta 450°C constantes por 1 hora y finalmente una última rampa de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

3.2.3. Síntesis de la capa de perovskita

La síntesis de la capa de perovskita se realizó por el método conocido como de un paso, dentro de la cámara de guantes de ambiente controlado. Para obtener la solución precursora se agitó durante 2 horas y 45 minutos una mezcla de 159 mg de MAI, 461 mg de yoduro de plomo (PbI_2), 889 μL de dimetilformamida (DMF) y 111 μL de dimetilsulfóxido (DMSO). Se ingresó los sustratos cubiertos con los depósitos de TiO_2 a la cámara de guantes previamente tratados durante 20 minutos con ozono UV y se depositó estáticamente 90 μL de la solución precursora. Se recubrió por centrifugación a 4000 rpm durante 20 segundos. Como antisolvente se depositó 100 μL de clorobenceno de manera dinámica a los 6 segundos de iniciado el proceso de centrifugación. Finalmente, cada sustrato se sometió a tratamiento térmico durante 10 minutos a una temperatura de 100°C.

3.2.4. Síntesis del tratamiento interfacial

Para preparar la solución, dentro de la cámara de aguantes, se agitó una mezcla de 2 mg de TBAI y 1 mL de isopropanol (IPA) durante 1 hora. Posteriormente, a partir de esta solución se prepararon alícuotas de 0.5 mg/mL, 1 mg/mL y 1.5 mg/mL. Se depositó 95 μL sobre la capa de perovskita de la alícuota elegida de manera dinámica a los 5 segundos de iniciado el recubrimiento por centrifugación programado a 5000 rpm durante 25 segundos. Finalmente, el sustrato se sometió a tratamiento térmico a una temperatura de 100°C durante 6 minutos.

3.2.5. Síntesis de la capa de Spiro-OMeTAD

Dentro de la cámara de guantes se preparó la solución agitando durante una hora 85.5 mg de spiro, 1 mL de clorobenceno, 28.8 μL de terbutilpiridina y 17.8 μL de sal de litio. Sobre el sustrato se depositó 70 μL de esta solución de manera estática y se recubrió por centrifugación a 4000 rpm por 20 segundos.

3.2.6. Evaporación de oro

Se depositó el contacto de oro por medio del método de la evaporación térmica haciendo uso del sistema de deposición de película delgada serie HEX Korvus Technology (**Figura 19**).

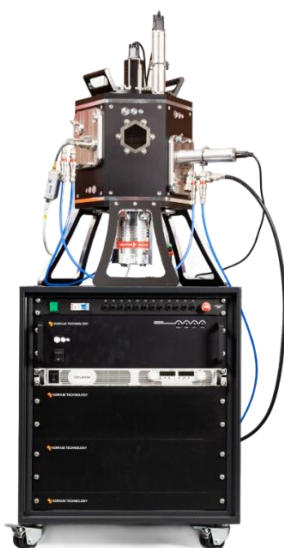


Figura 19. Serie HEX de sistemas de deposición de película compacta y delgada.⁵⁴

Se ubicaron los sustratos en el portamuestras del equipo (**Figura 20**) y se inició la evaporación. Es importante mencionar que el sistema debe llegar hasta una presión de 6.6×10^{-6} mbar para que los sustratos no se dañen en el proceso debido a afectaciones por las altas temperaturas.

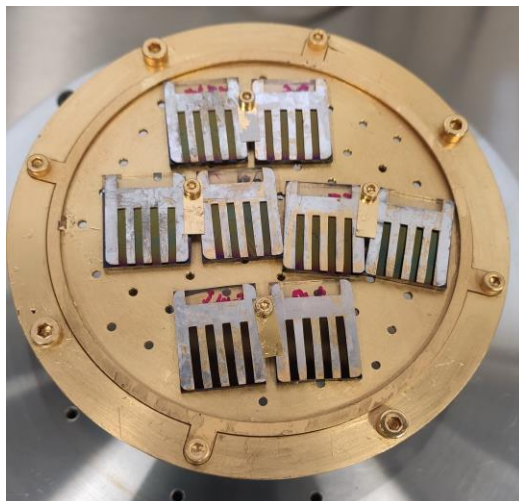


Figura 20. Sustratos en el porta muestras del equipo de evaporación de oro.

3.3. Caracterización

3.3.1. Difracción de rayos X

La identificación de la estructura y composición de la fase cristalina de la perovskita con y sin tratamiento interfacial se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) con incidencia rasante. El ángulo del haz rasante fue de 0.5 grados con el fin de evitar la interferencia de las capas inferiores a la perovskita como el FTO y el TiO₂ compacto y mesoporoso. El equipo utilizado para esta caracterización fue el difractómetro Rigaku, modelo D/MAX 2200 (**Figura 21**), con una radiación CuK α_1 , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, entre un intervalo de 2θ de 5° a 60° a temperatura ambiente.



Figura 21. Difractómetro Rigaku, modelo D/MAX 2200.

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido

La morfología de la capa de perovskita con y sin tratamiento y el espesor de las diferentes capas de las PeSC se caracterizaron con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las muestras se analizaron en el microscopio FESEM Hitachi modelo S5500 (**Figura 22**). Se hicieron magnificaciones de vista superior de 50000X y 100000X con voltajes de 5 kV y magnificaciones de 50000X de vista lateral con voltaje de 1 kV.



Figura 22. Microscopio FESEM Hitachi modelo S5500.

3.3.3. Microscopía de fuerza atómica

Para esta caracterización se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Bruker modelo Dimension Icon (**Figura 23**) en el modo ScanAsyst. Se usó una punta ScanAsyst-AIR con un radio de curvatura entre 5 y de 10 nm a una frecuencia 40 kHz. Se obtuvieron imágenes con tamaños de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ y $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ con un paso de $0.988\ \text{Hz}/\mu\text{m}$.



Figura 23. Microscopio de fuerza atómica marca Bruker y modelo Dimension Icon.⁵⁵

3.3.4. Espectroscopía UV-Vis

Para realizar la caracterización óptica se utilizó el espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-1800 (**Figura 24**), en un intervalo de longitudes de onda de 300 nm hasta 900 nm, velocidad media y un intervalo de muestreo de 2 nm, haciendo uso del software UV-Probe 2.35.



Figura 24. Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-1800.

3.3.5. Curvas J-V y eficiencia de conversión de energía

Los equipos utilizados para la caracterización de las curvas J-V y obtención de la PCE fueron un simulador solar marca Oriel modelo LCS-100 (**Figura 25**) con una potencia calibrada a 1 sol (100 mW/cm^2), acoplado a un potencióstato marca Autolab modelo PGSTAT302N (**Figura 26**). La velocidad de barrido de potencial fue de 100 mV por segundo. Las mediciones se realizaron en polarización inversa.

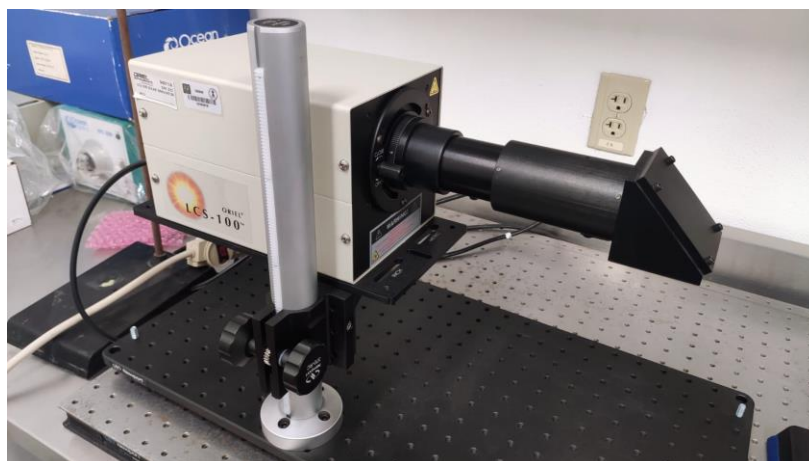


Figura 25. Simulador solar marca Oriel modelo LCS-100.



Figura 26. Potenciostato marca Autolab modelo PGSTAT302N.

3.3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica

El equipo utilizado fue un potenciostato/galvanostato marca BioLogic modelo VMP-300 (Figura 27). Se aplicó un potencial de corriente alterna (AC), con una amplitud de 10 mV y un barrido en frecuencia de 3 MHz a 100mHz. La caracterización se hizo bajo condiciones de oscuridad y con una configuración de dos puntas. El voltaje de corriente directa (DC) fue cercano al V_{oc} de cada celda.

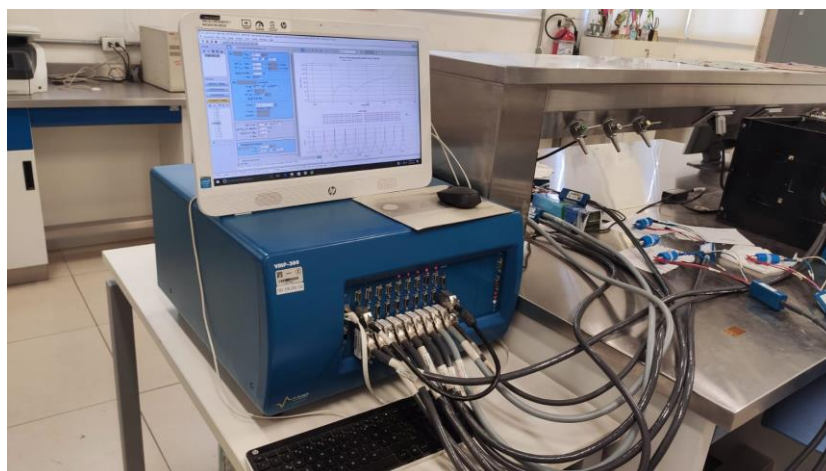


Figura 27. Potenciostato/galvanostato marca BioLogic modelo VMP-300.

3.3.7. Sonda Kelvin

Se utilizó una sonda Kelvin marca KP Technology modelo KP020-SP (**Figura 28**) que posee una punta de 2 mm de oro con una función de trabajo de 5.02 eV. El valor reportado por el equipo se conoce como diferencial de potencial de contacto (CPD) con el cual es posible calcular la función de trabajo (WF) del material de acuerdo con la formula:

$$WF = 5.02 \text{ eV} - CPD \quad (6)$$

Para todas las mediciones se esperó 15 minutos previo a la medición con el fin de que se establezca la señal del equipo. La prueba se realizó en oscuridad dentro de una caja faradaica, para prevenir la medición de señales parásitas.



Figura 28. Sonda Kelvin marca KP Technology modelo KP020-SP.

3.3.8. Ángulo de contacto de agua

El concepto de ángulo de contacto representa las interacciones microscópicas entre el agua y la superficie en estudio. Las diferentes formas que toma la gota se relacionan con la hidrofobicidad o hidrofiliidad del material, es decir, entre menor sea el ángulo de contacto, mayor será la hidrofiliidad, y entre mayor sea el ángulo de contacto, mayor será la hidrofobicidad. En la **Figura 29** se ilustra el ángulo θ de interés para esta prueba, el cual se

ubica entre la tangente a la superficie de la gota y la superficie sólida en la línea triple sólido-líquido-gas.⁵⁶ Esta caracterización se realizó en un set con fondo color blanco para ubicar los sustratos y se utilizó una cámara profesional Nikon para capturar la imagen de la gota de agua que se dejó caer con un gotero sobre cada sustrato de perovskita con y sin tratamiento.

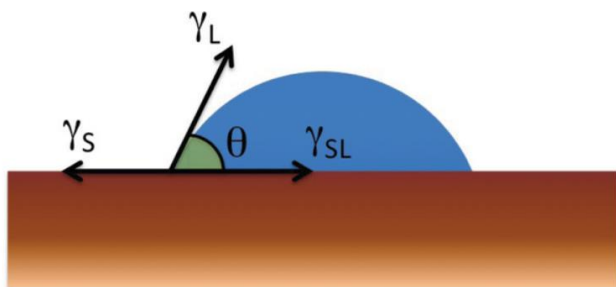


Figura 29. Ángulo de contacto de agua.⁵⁶

4. Resultados

4.1. Optimización de la capa de perovskita

Como una de las primeras aproximaciones llevadas a cabo para la fabricación de PeSC que tuvieran las mejores eficiencias posibles, se eligió la estructura plana usando una capa compacta de TiO_2 . Para ello, se empezó con la optimización del tiempo de deposición del antisolvente, en este caso clorobenceno, que permitiera obtener una capa de perovskita con los menores defectos. Se realizaron pruebas con tiempos de 4, 6 y 8 segundos después de iniciado el proceso de recubrimiento de la película de perovskita por centrifugación. En la **Figura 30** se muestran fotografías de las capas de perovskita obtenidas después del calentamiento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ para lograr su cristalización, donde se observó que el color característico de la capa de perovskita se logró a los 4 y 6 segundos.

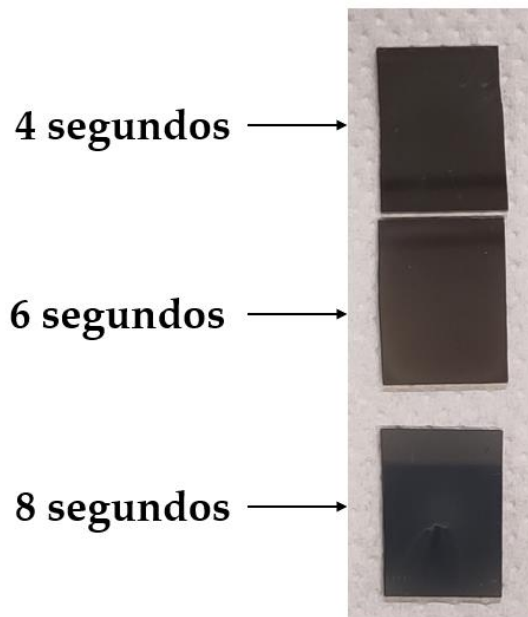


Figura 30. Fotografías de la optimización de la deposición del antisolvente en la síntesis de la capa de perovskita con estructura plana.

Sin embargo, se evidenció a simple vista la existencia de pinholes en las dos películas de perovskita (4 y 6 s). Estos pinholes ocasionaron corto circuito y una nula respuesta fotovoltaica después de fabricada la celda solar. En la **Figura 31** se muestran algunos pinholes de la capa de perovskita resaltados dentro de círculos rojos. Con base en estos resultados preliminares, se optó fabricar las celdas con estructura mesoporosa, es decir, añadiendo una capa de TiO₂ mesoporoso sobre la capa de TiO₂ compacto.

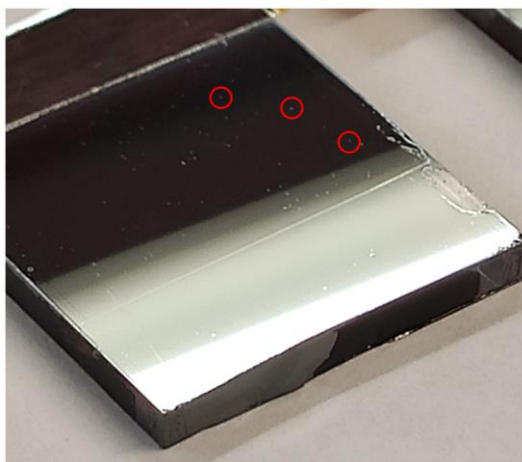


Figura 31. Pinholes resaltados con círculos rojos en la capa de perovskita (estructura plana).

Dado a que ahora habrá otra química y área superficial sobre el que se depositará la capa de perovskita debido a la presencia del TiO₂ mesoporoso, se volvió a optimizar el tiempo de deposición dinámica del antisolvente. Esta vez se encontró que con un tiempo de 6 segundos se obtuvo la coloración y brillo propio de la capa de perovskita (**Figura 32**). Posteriormente, de manera visible se confirmó la eliminación de los pinholes que se presentaban en la estructura plana (**Figura 33**). Acá, es importante aclarar que estos resultados no significan que no existan pinholes a nivel microscópico que estén afectando el desempeño fotovoltaico del dispositivo, pero sí que de manera macroscópica se obtuvo una mejor cobertura de la capa de perovskita.

6 segundos →

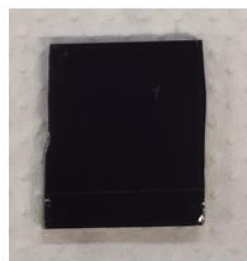


Figura 32. Optimización de la deposición dinámica del antisolvente en la síntesis de la capa de perovskita (estructura mesoporosa).



Figura 33. Capa de perovskita sobre TiO_2 mesoporoso con ausencia de pinholes de manera visual.

4.2. Tratamiento con TBAI

Esta parte de los resultados muestra el estudio de la optimización de la capa interfacial de TBAI con diferentes concentraciones. Para esto, se utilizaron disoluciones con concentraciones de 0.5, 1.0 y 1.5 mg de TBAI en IPA, las cuales se depositaron sobre la capa de perovskita por medio de la técnica de spin-coating. Finalmente, se obtuvieron PeSC con tratamiento interfacial con la siguiente estructura: **FTO/ TiO_2 (compacto)/ TiO_2 (mesoporoso)/ MAPbI_3 /TBAI/Spiro-OMeTAD/Au**. Las celdas que se construyeron con los diferentes tratamientos se denominaron de la siguiente forma:

- CT 0.5: Con tratamiento de 0.5 mg/mL de TBAI
- CT 1.0: Con tratamiento de 1.0 mg/mL de TBAI
- CT 1.5: Con tratamiento de 1.5 mg/mL de TBAI

La **Figura 34** muestra la curva J-V de las mejores celdas obtenidas con las tres concentraciones propuestas después de ser iluminadas por medio de una lámpara de un simulador solar con una potencia equivalente de 100 mW/cm^2 . De aquí es posible observar que la concentración óptima de TBAI es la de 1 mg/mL , la cual mejoró principalmente los parámetros de J_{sc} y V_{oc} . La **Tabla 2** resume los parámetros fotovoltaicos característicos. Es importante mencionar que todas las mediciones J-V se realizaron en polarización inversa.

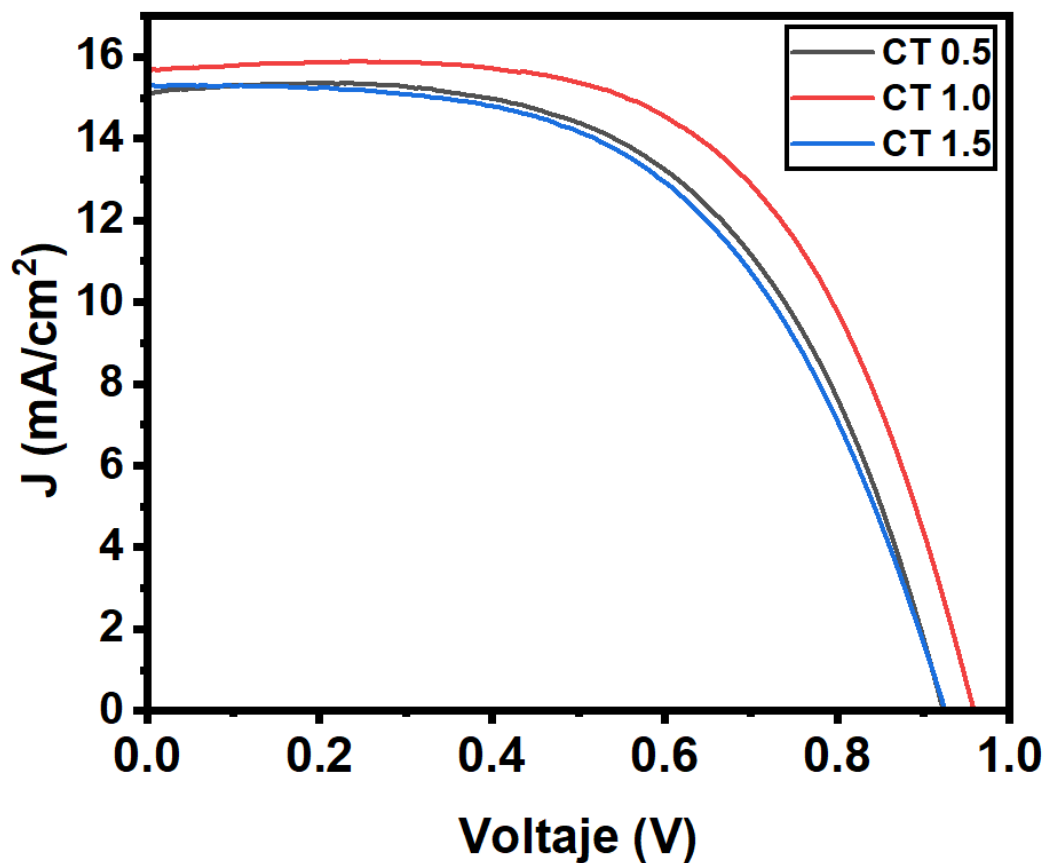


Figura 34. Curvas J-V de las PeSC con tratamiento interfacial con diferentes concentraciones de TBAI bajo polarización inversa.

Tabla 2. Comparación de los parámetros característicos de las PeSC con tratamiento.

Tratamiento	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
CT 0.5	0.92	15.11	57.55	8.00
CT 1.0	0.95	15.67	60.94	9.07
CT 1.5	0.92	15.30	55.27	7.78

Además, en la **Figura 35** se muestra la estadística de los parámetros fotovoltaicos característicos medidos en 8 contactos para las PeSC con los distintos tratamientos interfaciales propuestos. De los diagramas de intervalos de dispersión, es posible observar que el valor estadístico central de la PCE, en este caso representado por la media, fue mayor en la celda CT 1.0. Esta observación confirma que el tratamiento de 1 mg/ml de TBAI es el óptimo, lo que está en concordancia con lo encontrado anteriormente en las curvas J-V de la **Figura 34**. Además, en la estadística se aprecia que el parámetro que más impactó en la mejora del desempeño fotovoltaico de las celdas CT 1.0 con respecto a las otras concentraciones fue el FF.

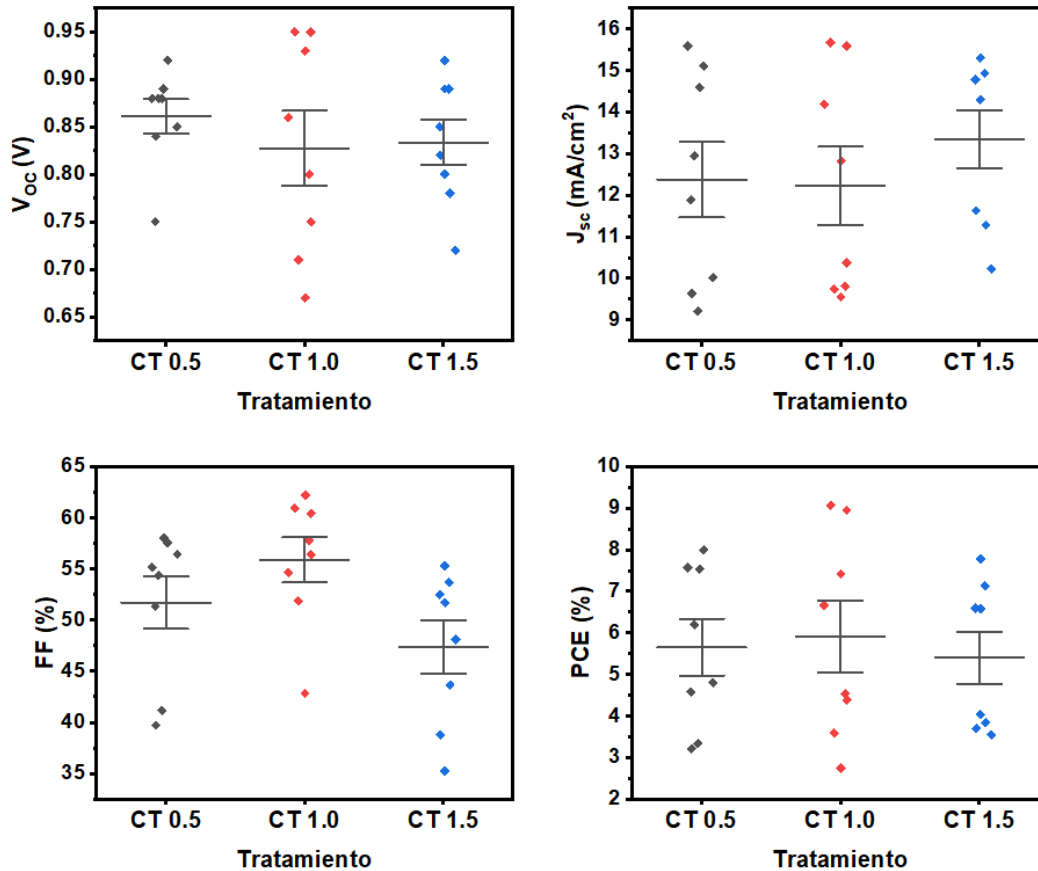


Figura 35. Intervalos de dispersión de los parámetros característicos de las PeSC's con tratamiento.

4.3. Comparación de las curvas J-V con y sin tratamiento

Una vez encontrada la concentración óptima de la capa interfacial de TBAI adicionada sobre la película de perovskita, se procedió a compararlas con celdas fabricadas conservando la misma estructura anterior, pero sin la adición del tratamiento con TBAI. Esto busca corroborar si existe una mejora después de la aplicación de la capa interfacial de TBAI y poder explicar las razones y fenómenos que conllevan a un mejor desempeño fotovoltaico. En la **Figura 36** se muestra la comparación de curvas J-V entre las mejores celdas con tratamiento (CT) y sin tratamiento (ST) mientras la **Tabla 3** resume los parámetros característicos obtenidos de las curvas. Con base en estos resultados, se puede examinar que hubo una mejora significativa tanto en el V_{oc} y FF después de aplicación de la capa interfacial

de TBAI. Por ejemplo, el valor del V_{oc} aumentó en un 13.10% mientras que el del FF en un 16.16%. Estos incrementos sugieren que la incorporación de la capa de TBAI provoca una reducción en la recombinación de carga y un mejor contacto entre las capas que forman la interfaz de la perovskita con el HTM,⁵⁰ puntos que serán abordados más adelante en el presente capítulo. Por otro lado, se observa que la J_{sc} no sufrió cambios sustanciales entre los dispositivos CT y ST, asegurando que no se forme ninguna barrera energética o resistencia extra después de la adición de la capa interfacial de TBAI.

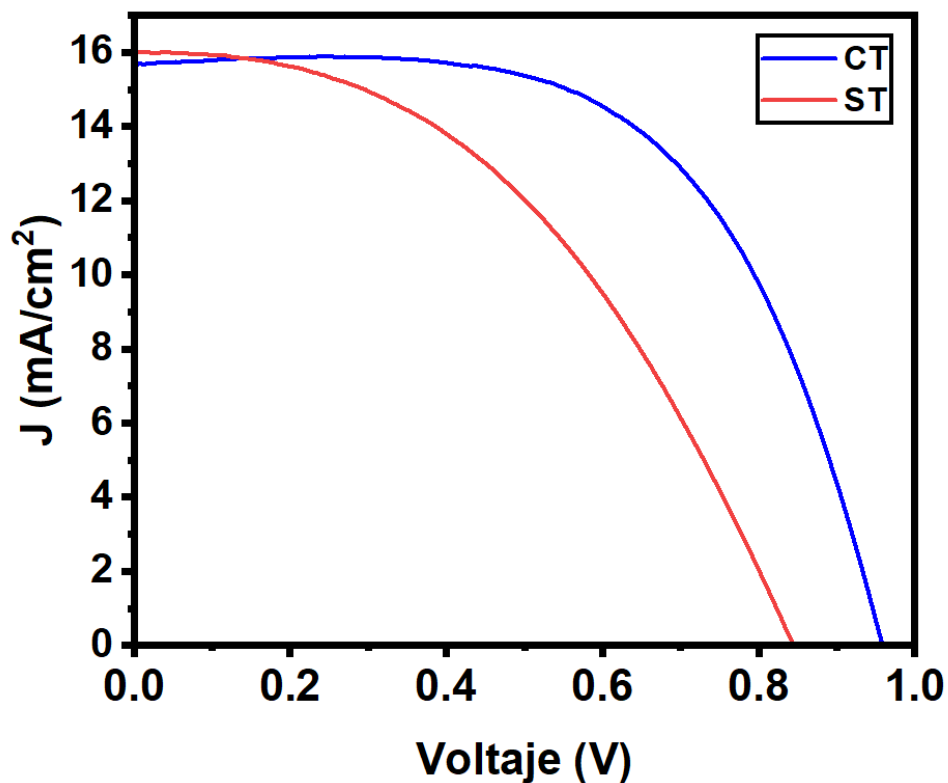


Figura 36. Comparación de las curvas J-V (polarización inversa) de las PeSC's con y sin tratamiento.

Tabla 3. Comparación de los parámetros característicos de las PeSC con y sin tratamiento.

PeSC	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
ST	0.84	15.98	44.78	6.01
CT	0.95	15.67	60.94	9.07

Además, la **Figura 37** muestra una comparación de los intervalos de dispersión de los parámetros: J_{sc} , V_{oc} , FF, y PCE de los dispositivos con y sin tratamiento. Este análisis demuestra que después de la adición de la capa interfacial de TBAI, los valores promedio de V_{oc} y FF son los parámetros que más contribuyeron a la mejora de la PCE, siendo el cambio más considerable el del FF con un aumento promedio de 8.44%.

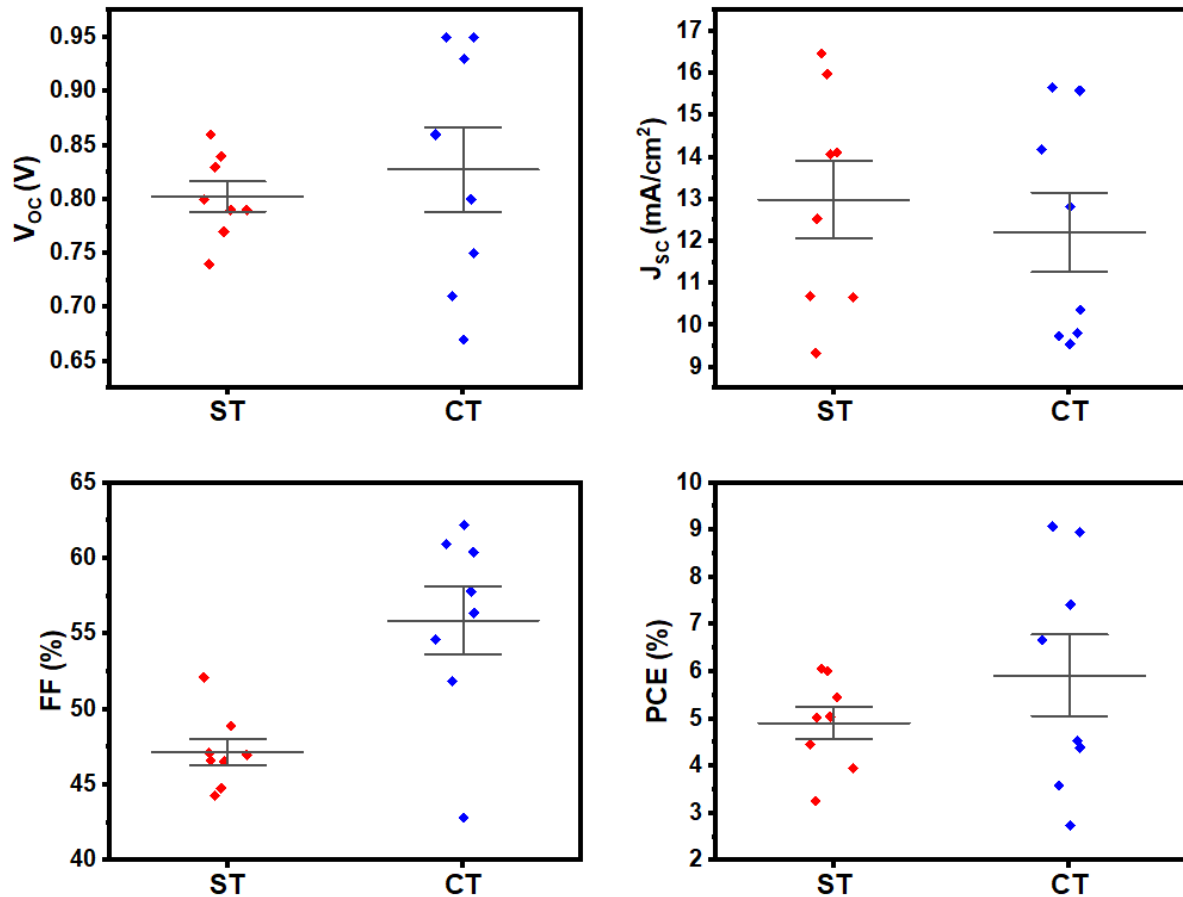


Figura 37. Intervalos de dispersión de los parámetros característicos de las PeSC's con y sin tratamiento.

4.4. Caracterización

Para lograr entender un poco más los fenómenos que provocaron el incremento en el desempeño fotovoltaico después del tratamiento con la capa interfacial de TBAI depositada

sobre la capa de perovskita, se procedió con la caracterización estructural, morfológica, optoelectrónica de las muestras sin y con TBAI. Para llevar a cabo estos estudios, con excepción de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, se utilizaron muestras sin el depósito de las capas del HTM y Au, es decir, los sistemas con tratamiento de TBAI están compuesto por una arquitectura de: **FTO/TiO₂(compacto)/TiO₂(mesoporoso)/MAPbI₃/TBAI**. Por simplicidad, se denotarán a estas muestras de la misma manera que a las celdas solares, CT y ST para aquellos sistemas con y sin la capa de TBAI, respectivamente.

4.4.1. XRD

Se usó la técnica de XRD para comprobar si el hecho de incorporar la capa interfacial de TBAI originaba un cambio en la estructura cristalina de las películas anteriores. De acuerdo con los dos patrones de difracción mostrados en la **Figura 38**, se puede constatar que los picos ubicados en los ángulos 2θ de 14.14° , 20.04° , 23.5° , 24.52° , 28.46° , 31.88° , 34.96° , 40.56° y 43.12° pueden ser asociados a los planos (110), (112), (211), (202), (220), (222), (312), (224) y (314), respectivamente, correspondientes a la fase cristalina de tipo perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, con patrón característico en la base de datos PDF-01-083-7582. Además, se observa que no se detectaron picos de difracción que indiquen la degradación de la capa de perovskita, ni la presencia elementos externos o compuestos sin reaccionar. Sin embargo, en el difractograma obtenido para la perovskita con tratamiento con TBAI, se evidenció de manera adicional un pico de difracción a ángulos menores de 10° . Este pico ha sido atribuido previamente en reportes de la literatura científica a la formación de perovskita bidimensional (2D),^{51, 57} donde se han implementado tratamientos a nivel bulto e interfacial con distintas sales y líquidos iónicos. Este hallazgo sugiere plantear la posibilidad de que las moléculas de TBAI penetren en la estructura cristalina de la perovskita 3D durante el tratamiento térmico, generando así una nueva estructura 2D a nivel superficial. Cabe resaltar que la no presencia de picos relacionados con las capas de TiO₂ o FTO anteriores a la película de perovskita, puede deberse a que se utilizó la técnica de XRD en modo haz

rasante con un ángulo de incidencia de 0.5° .

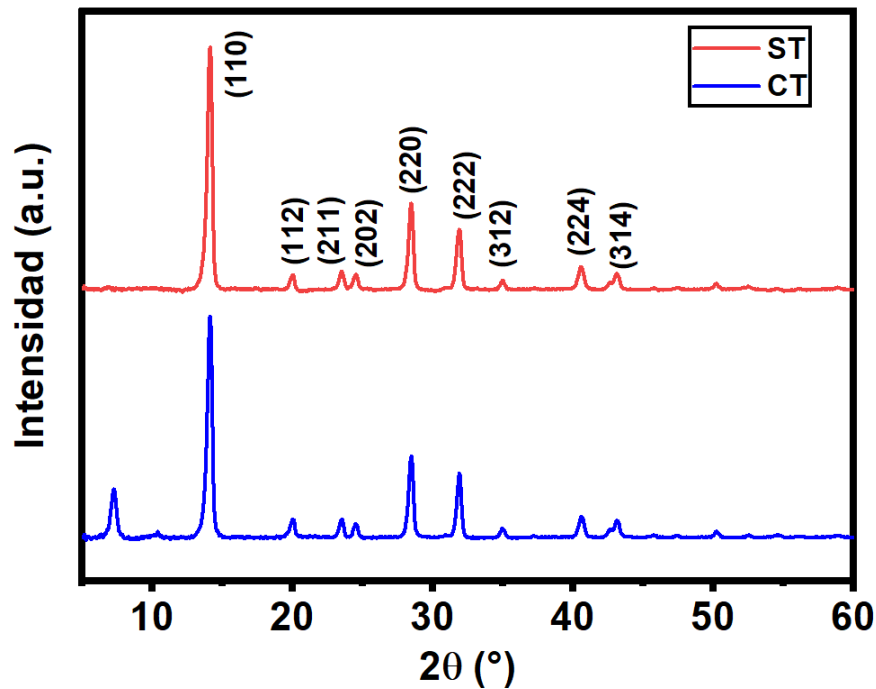


Figura 38. Difractograma de perovskita sin tratamiento (rojo) y con tratamiento con TBAI (azul).

4.4.2. SEM

Se tomaron micrográficas de SEM con el fin de evaluar si se presenta algún cambio en la morfología de las películas de perovskita después del tratamiento con TBAI. En la **Figura 39** se observa una vista superior de la capa de perovskita con y sin tratamiento de TBAI. De estas, se identifica que las dos películas están compuestas por granos de diferentes tamaños, pero después de aplicar el tratamiento interfacial se generaron cambios visibles en la superficie de los granos de perovskita. Estos cambios se aprecian en la **Figura 41a**, donde la perovskita prístina muestra una superficie con textura ondulada. Por el contrario, la superficie de los granos de perovskita tiende a ser cubierta por la capa de TBAI después de su depósito (**Figura 41b**). Este es un resultado benéfico para asegurar un contacto correcto entre las capas de perovskita y el Spiro-OMeTAD, reduciendo la posibilidad de generar pérdidas en el transporte y extracción de carga debido a la formación de defectos en dicha

interfaz por un mal depósito o contacto. Adicionalmente, se tomó una micrografía de la sección transversal de una PeSC con tratamiento de TBAI para conocer los espesores de las capas que la componen. De acuerdo con la **Figura 40**, se encuentra que los espesores de las películas son de aproximadamente 311 nm (FTO), 66 nm (TiO_2 (compacto)), 217 nm (TiO_2 (mesoporoso)), 205 nm (perovskita) y 159 nm (Spiro).

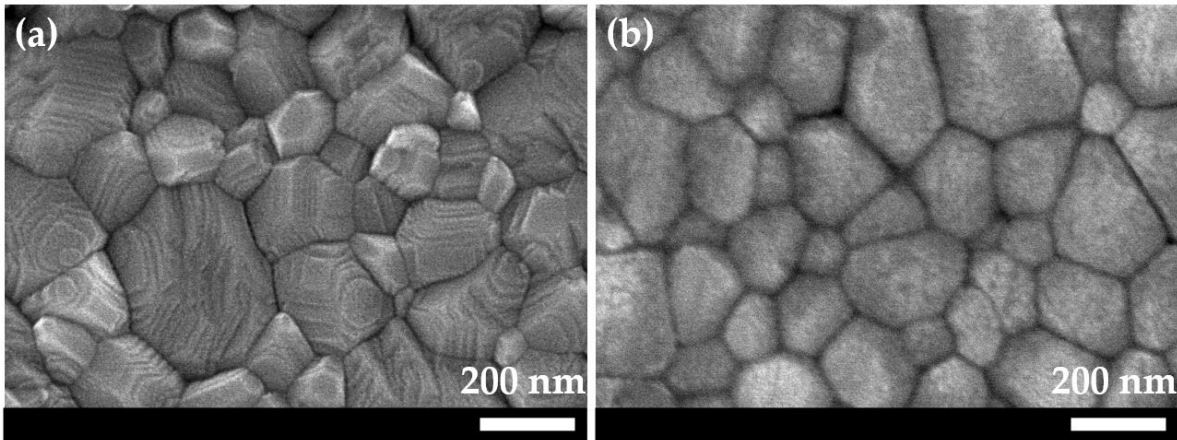


Figura 39. Micrografías SEM (vista de planta). (a) Capa de perovskita sin tratamiento. (b) Capa de perovskita con tratamiento con TBAI.

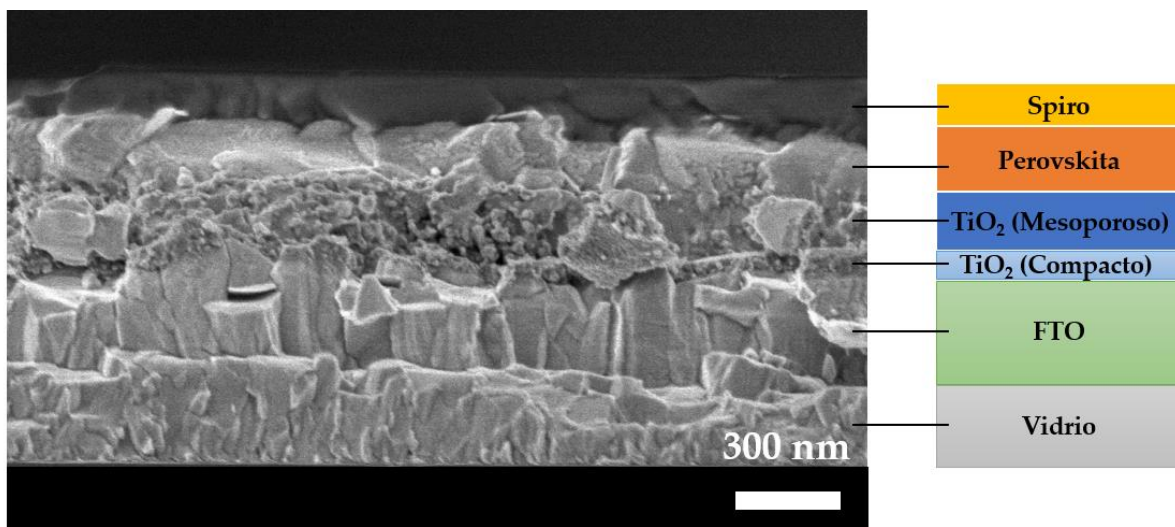


Figura 40. Micrografía SEM de la sección transversal de una PeSC con tratamiento de TBAI. A la derecha se esquematiza las distintas películas.

4.4.3. AFM

Además, para conocer más información sobre la rugosidad y topografía de las películas de perovskita con y sin tratamiento, se llevaron a cabo mediciones de AFM. La **Figura 41a y b** muestra las imágenes de AFM para un área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ para las películas sin y con TBAI, respectivamente. Se observa que las películas prístinas están compuestas por protuberancias pequeñas que pueden estar asociadas a los granos pequeños con la textura ondulada, mientras que después del depósito de la película de TBAI aparecen granos grandes de manera espaciada, sugiriendo la formación de cristales de la sal de TBAI. Esto se corrobora con el aumento en el valor de la rugosidad promedio de las películas que pasó de 12.5 nm a 17.1 nm con el tratamiento de TBAI. Así, aunque después de adicionar la capa de TBAI se disminuyeron visiblemente las ondulaciones de la película prístina de perovskita, aún es importante reducir la formación de cristales de TBAI dado que la presencia de granos con alturas mayores puede provocar un mal contacto entre la capa de perovskita y la capa de Spiro en estas zonas.

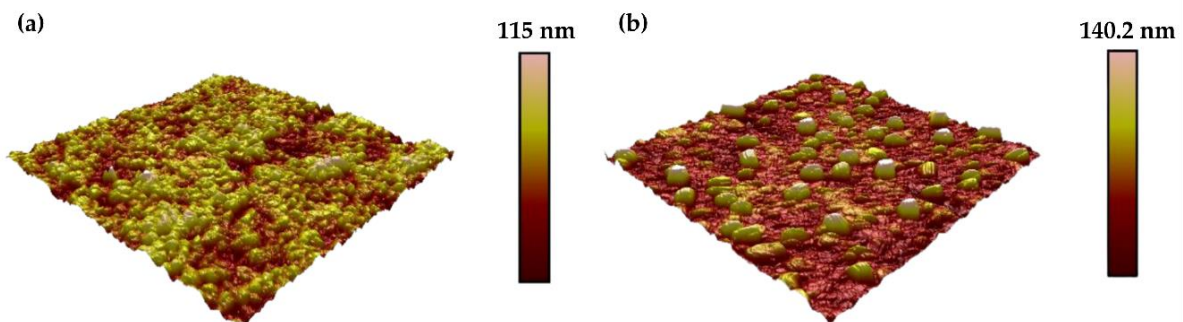


Figura 41. Imágenes de AFM de la película de perovskita (a) sin y (b) con tratamiento con TBAI.

4.4.4. UV-Vis

La espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) permite identificar propiedades optoelectrónicas de las películas de perovskita, entre ellas la absorbancia. La **Figura 42**

presenta los espectros de absorción de las perovskitas depositadas sobre las capas de TiO₂ obtenidos en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre el visible y el infrarrojo cercano, los cuales presentan la misma forma y tienen un inicio prominente de la señal de absorción cercano a 800 nm que es característico de las perovskitas híbridas.⁵⁸ No se evidenció ningún cambio significativo a lo largo de todo el intervalo de medición en la capacidad de absorción de película de perovskita después del tratamiento, resultado que está en concordancia con los valores semejantes de J_{sc} encontrados en las curvas de J-V.

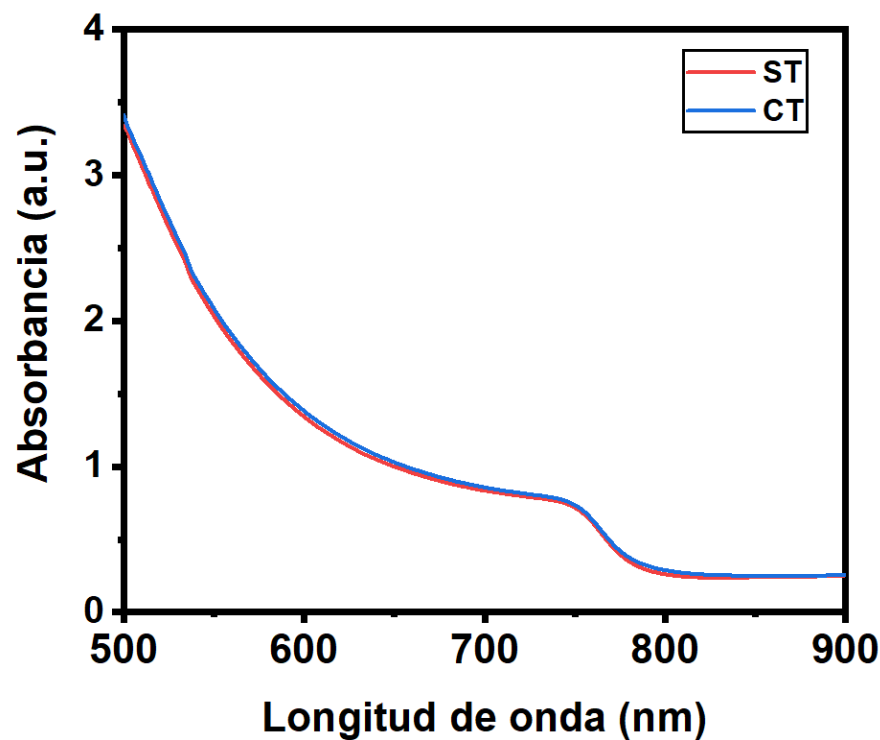


Figura 42. Espectros de absorción de perovskita con y sin tratamiento.

4.4.5. Sonda Kelvin

La prueba de caracterización por sonda Kelvin es una técnica que no destructiva sin contacto directo que permite encontrar la función de trabajo (WF) de los materiales por medio de la medición del diferencial de potencial de contacto (CPD).⁵⁹ Por medio de esta prueba se logró calcular los valores de la WF de las capas de perovskita con y sin tratamiento, como se

muestra en los esquemas representados en la **Figura 43**. Se observa que para la capa sin tratamiento la WF es de 3.98 eV mientras que con tratamiento es de 5.12 eV, haciendo que el nivel de Fermi esté más cercano a la VB de la perovskita. Esta observación evidencia que la capa de TBAI provee una superficie de naturaleza más tipo p, lo que es favorable para el transporte y transferencia de huecos desde la perovskita hacia la capa de Spiro, incrementando el desempeño del dispositivo como se percibió anteriormente en la caracterización J-V.

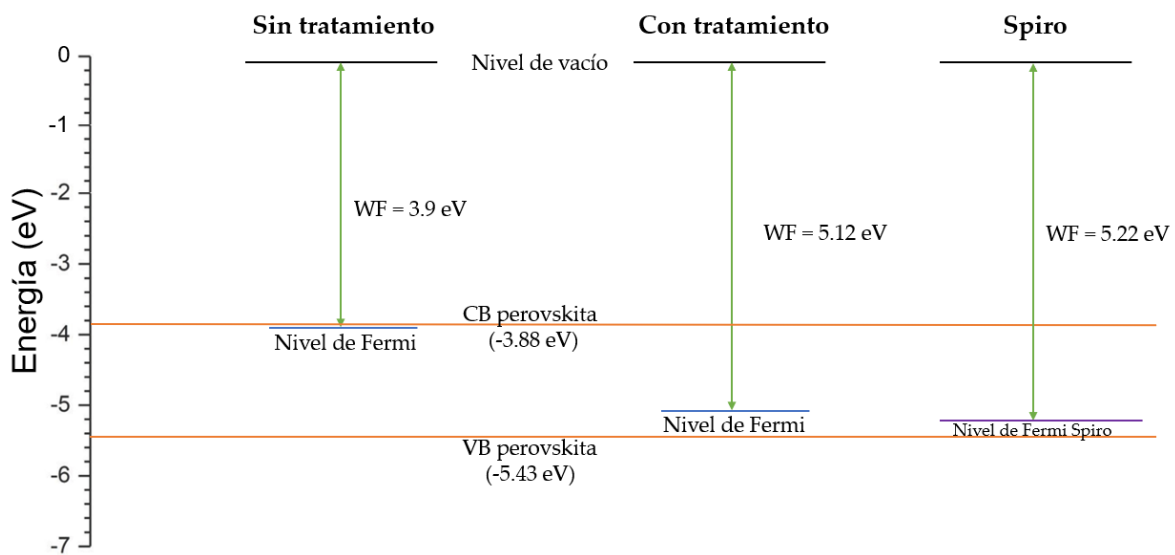


Figura 43. Función de trabajo de la capa de perovskita con y sin tratamiento. El nivel de Fermi después del tratamiento se acerca más a la banda de valencia. Lo valores de la banda de conducción y de valencia de la perovskita se tomaron de la referencia ³⁴ y la función de trabajo del spiro se tomó de la referencia ⁶⁰.

4.4.6. Ángulo de contacto de agua

La hidrofobicidad de la superficie de la película de perovskita es otro de los factores claves para lograr una estabilidad en los dispositivos. Por tal razón, se realizaron mediciones del ángulo de contacto de una gota colocada sobre la superficie de las películas de perovskita sin y con TBAI, tal y como se muestra en las fotografías de la **Figura 44**. Luego de realizar la prueba, se evidencia un incremento en el ángulo de contacto pasando de 47° para la película

prístina de perovskita a un ángulo de aproximadamente 80° para aquellas con tratamiento. Este resultado era el esperado y está en concordancia con la naturaleza química de la molécula de TBAI, la cual está compuesta por el catión tetra-*n*-butilamonio cuya característica principal es la de ser hidrófoba.⁵¹ El aumento en la hidrofobicidad después del tratamiento con TBAI es prometedor para bloquear la descomposición de la película de perovskita bajo condiciones de humedad, incrementando la estabilidad del dispositivo. Dichas mediciones no se abordan en la presente tesis, pero se proponen como un trabajo a futuro.

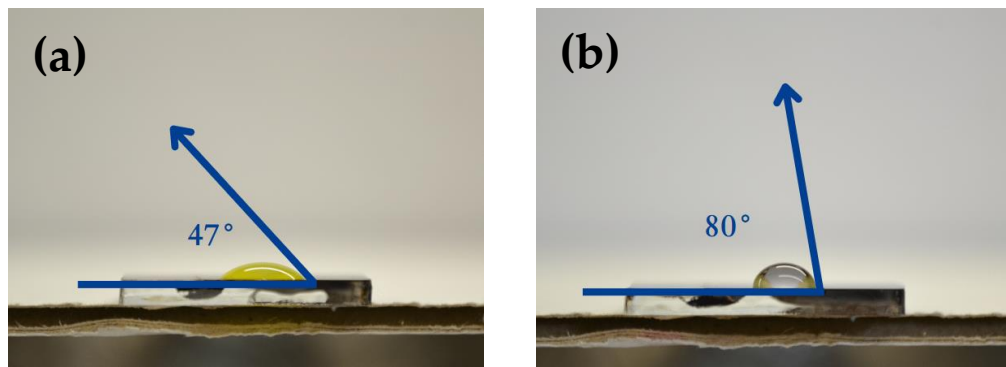


Figura 44. Fotografías de la prueba de ángulo de contacto de agua en perovskitas (a) sin tratamiento y (b) con tratamiento con TBAI.

4.4.7. EIS

Mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica también fueron realizadas para examinar el impacto del tratamiento de TBAI en el desempeño fotovoltaico a través de cambios en la transferencia de carga. La **Figura 45** muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para las PeSC fabricadas con y sin TBAI bajo condiciones de oscuridad y con potenciales de corriente directa cercanos a su respectivo V_{oc} . Estos diagramas muestran en el eje horizontal y vertical los valores de la parte real (Z') y la parte imaginaria (Z'') de la impedancia, respectivamente. Fueron ajustados por medio del circuito equivalente que se muestra en la **Figura 46**, el cual está compuesto por una resistencia en serie (R_s) en la región de altas frecuencias, y un capacitor (C_p) en paralelo con una resistencia a la recombinación

de carga (R_{rec}) en la región de bajas frecuencias.⁶¹ En el recuadro de la **Figura 45** se observa un acercamiento a altas frecuencias del corte por cero de la curva sobre el eje de Z' , de donde se obtuvo que el valor de R_s para las celdas ST y CT es de 15.3 y 13.2 Ω . Esta disminución en R_s es un indicativo de un mejor contacto en la interfaz formada entre las capas de perovskita y el Spiro-OMeTAD después del tratamiento con TBAI, que está en conforme a la mejora obtenida en el FF. Por otro lado, el valor de R_{rec} es visiblemente incrementada con la incorporación del tratamiento con TBAI, cuyo valor aumentó en aproximadamente un 432% con respecto a la celda ST, sugiriendo una disminución significativa de la recombinación no radiativa de portadores de carga y una correcta pasivación de la interfaz debido al tratamiento interfacial (mayor V_{oc}).

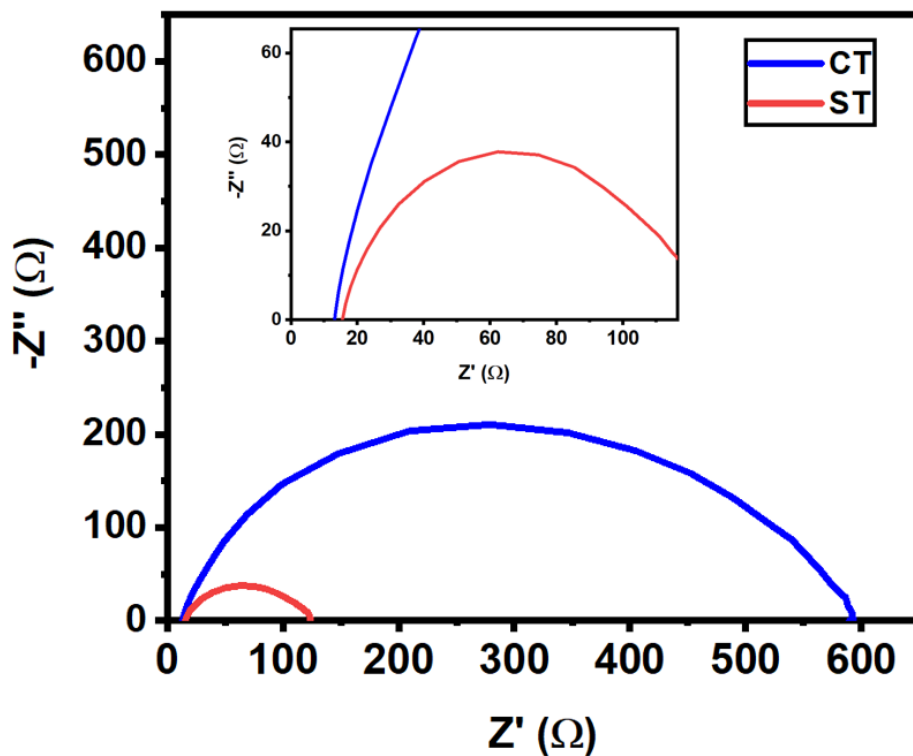


Figura 45. Diagrama de Nyquist para PeSC's con y sin tratamiento. Recuadro con un acercamiento a altas frecuencias del corte por cero de la curva sobre el eje de Z' .

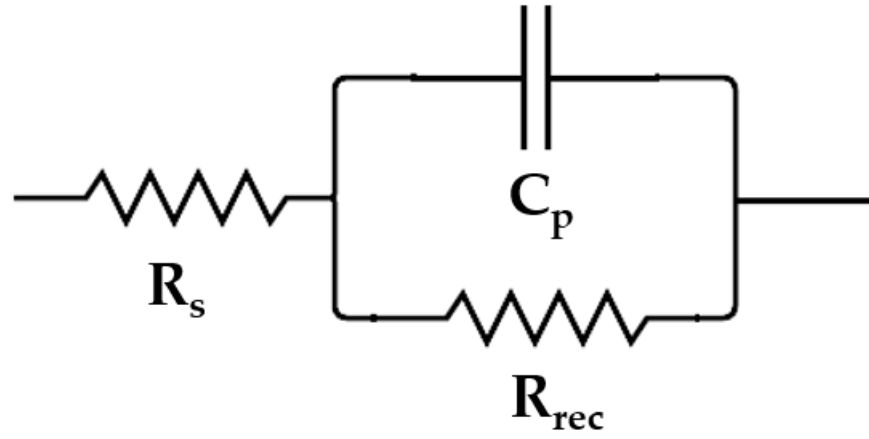


Figura 46. Circuito equivalente para las PeSC's CT y ST.

5. Conclusiones y trabajos a futuro

A partir del análisis e interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se presenta las siguientes conclusiones:

- Se depositó la película de perovskita híbrida de MAPbI₃ mediante el proceso de un paso sobre las capas de TiO₂ compacto y mesoporoso, optimizando el tiempo de incorporación del clorobenceno, usado como antisolvente, y se fabricaron PeSC usando la estructura FTO/TiO₂(compacto)/TiO₂(mesoporoso)/MAPbI₃/TBAI/Spiro-OMeTAD/Au.
- Se demostró que el tratamiento interfacial con TBAI aplicado entre la perovskita y la HTL tuvo un impacto significativo en el desempeño fotovoltaico de las PeSC, pasando de una PCE de 6.01 a una 9.07% debido principalmente al aumento en los parámetros de FF y V_{oc}. Se encontró que las celdas solares a las que se le aplicaron un tratamiento con la concentración optimizada de 1 mg/ml de TBAI poseen un rendimiento fotovoltaico superior en comparación con aquellas sin tratamiento y con otras concentraciones de TBAI.
- Distintas técnicas de caracterización fueron llevadas a cabo para explicar las mejoras obtenidas después del tratamiento interfacial con TBAI. Por ejemplo, la técnica de difracción de rayos X reveló la aparición de un pico de difracción a ángulos menores a 10°, el cual ha sido adscrito previamente en la literatura científica a la formación de una estructura 2D en la superficie de la película de perovskita.
- Además, las técnicas de microscopía SEM, AFM, ángulo de contacto y sonda Kelvin evidenciaron que el tratamiento con TBAI modifica la morfología, topografía y química superficial de la perovskita, rellenando la textura ondulada de la película prístina, pero aumentando a su vez la rugosidad, hidrofobicidad y el carácter tipo p de la superficie de la película de perovskita con TBAI.
- Por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica se observó la

disminución de la resistencia en serie y el aumento en la resistencia a la recombinación de portadores de cargas en las PeSC CT. Este resultado representa un mejor contacto y supresión en la recombinación de carga en la interfaz perovskita/HTL para las celdas solares con tratamiento interfacial en comparación con aquellas sin tratamiento, contribuyendo al aumento en los parámetros fotovoltaicos de FF y V_{oc} observado en las curvas J-V, que impactó en la mejora del desempeño fotovoltaico.

A partir de los resultados presentados, se sugiere abordar los siguientes trabajos a futuro:

- Investigación de la estabilidad en el tiempo de las PeSC's con y sin tratamiento, a diferentes ambientes.
- Fabricación de dispositivos con estructura plana para alcanzar mayores eficiencias.
- Estudio e la histéresis, sus efectos y mitigación en las PeSC.

6. Referencias

1. Sharma, R., Sharma, A., Agarwal, S. & Dhaka, M. S. Stability and efficiency issues, solutions and advancements in perovskite solar cells: A review. *Solar Energy* **244**, 516–535 (2022).
2. Bhattarai, S. *et al.* A detailed review of perovskite solar cells: Introduction, working principle, modelling, fabrication techniques, future challenges. *Micro and Nanostructures* **172**, 207450 (2022).
3. Roy, P., Kumar Sinha, N., Tiwari, S. & Khare, A. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. *Solar Energy* **198**, 665–688 (2020).
4. Heo, D. Y., Jang, W. J. & Kim, S. Y. Recent review of interfacial engineering for perovskite solar cells: effect of functional groups on the stability and efficiency. *Mater Today Chem* **26**, 101224 (2022).
5. Katz, E. A. Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery. *Helv Chim Acta* **103**, (2020).
6. Mitzi, D. B., Chondroudis, K. & Kagan, C. R. Organic-inorganic electronics. *IBM J Res Dev* **45**, 29–45 (2001).
7. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc* **131**, 6050–6051 (2009).
8. Im, J. H., Lee, C. R., Lee, J. W., Park, S. W. & Park, N. G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* **3**, 4088–4093 (2011).
9. Kim, H. S. *et al.* Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* **2012** 2:1 2, 1–7 (2012).
10. Burschka, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **2013** 499:7458 **499**, 316–319 (2013).
11. Im, J. H., Jang, I. H., Pellet, N., Grätzel, M. & Park, N. G. Growth of CH₃NH₃PbI₃

- cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Nanotechnology* 2014 9:11 **9**, 927–932 (2014).
12. Giordano, F. *et al.* Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Communications* 2016 7:1 **7**, 1–6 (2016).
 13. Yang, W. S. *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* (1979) **348**, 1234–1237 (2015).
 14. Li, X. *et al.* A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells. *Science* (1979) **353**, 58–62 (2016).
 15. Zhang, C. *et al.* Moisture-dependent room-temperature perovskite crystallization in vacuum flash-assisted solution processed intermediate phase films. *Org Electron* **111**, 106652 (2022).
 16. Bi, D. *et al.* Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. *Nature Energy* 2016 1:10 **1**, 1–5 (2016).
 17. Yang, W. S. *et al.* Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science* (1979) **356**, 1376–1379 (2017).
 18. Yang, D. *et al.* High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂. *Nature Communications* 2018 9:1 **9**, 1–11 (2018).
 19. Jiang, Q. *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nature Photonics* 2019 13:7 **13**, 460–466 (2019).
 20. Min, H. *et al.* Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature* 2021 598:7881 **598**, 444–450 (2021).
 21. Zakutayev, A. Brief review of emerging photovoltaic absorbers. *Curr Opin Green Sustain Chem* **4**, 8–15 (2017).
 22. Akinoglu, B. G., Tuncel, B. & Badescu, V. Beyond 3rd generation solar cells and the full spectrum project. Recent advances and new emerging solar cells. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **46**, 101287 (2021).
 23. Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL.

- <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
24. Kokkonen, M. *et al.* Advanced research trends in dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A Mater* **9**, 10527–10545 (2021).
 25. K H, G. Advances in surface passivation of perovskites using organic halide salts for efficient and stable solar cells. *Surfaces and Interfaces* **26**, 101420 (2021).
 26. Dunlap-Shohl, W. A., Zhou, Y., Padture, N. P. & Mitzi, D. B. Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films. *Chem Rev* **119**, 3193–3295 (2019).
 27. Li, J. *et al.* Perovskite Single Crystals: Synthesis, Optoelectronic Properties, and Application. *Adv Funct Mater* **31**, 2008684 (2021).
 28. Habibi, M., Zabihi, F., Ahmadian-Yazdi, M. R. & Eslamian, M. Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part II: Perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **62**, 1012–1031 (2016).
 29. Wang, S., Kang, B. C., Park, S. J., Ha, T. J. & Krishnan Jagadamma, L. P3HT vs Spiro-OMeTAD as a hole transport layer for halide perovskite indoor photovoltaics and self-powering of motion sensors. *Journal of Physics: Materials* **6**, 024004 (2023).
 30. Fukuda, H., Kadota, Y. & Ohtsu, M. Estimation of the minority carrier diffusion length by near-field photocurrent measurement of p-n junction in silicon using multiwavelength excitation. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **38**, L571 (1999).
 31. Gnida, P., Amin, M. F., Pajak, A. K. & Jarzabek, B. Polymers in High-Efficiency Solar Cells: The Latest Reports. *Polymers 2022, Vol. 14, Page 1946* **14**, 1946 (2022).
 32. Green, M. A. Improved value for the silicon free exciton binding energy. *AIP Adv* **3**, 112104 (2013).
 33. Palais, O., Gervais, J., Clerc, L. & Martinuzzi, S. High resolution lifetime scan maps of silicon wafers. *Materials Science and Engineering: B* **71**, 47–50 (2000).
 34. Jung, H. S. & Park, N. G. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. *Small* **11**, 10–25 (2015).
 35. Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K. & Uddin, A. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **147**, 255–275 (2016).

-
36. Ripolles, T. S. *et al.* Interface Engineering in Perovskite Solar Cells by Low Concentration of Phenylethyl Ammonium Iodide Solution in the Antisolvent Step. *Energy Technology* **10**, 2100890 (2022).
 37. Thote, A. *et al.* High-Working-Pressure Sputtering of ZnO for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Electron Mater* **1**, 389–396 (2019).
 38. Hu, Q. *et al.* P3HT/Phthalocyanine Nanocomposites as Efficient Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Solar RRL* **3**, 1800264 (2019).
 39. Sławek, A., Starowicz, Z. & Lipiński, M. The influence of the thickness of compact tio₂ electron transport layer on the performance of planar ch₃nh₃pbi₃ perovskite solar cells. *Materials* **14**, 3295 (2021).
 40. (PDF) Development of Simplified In Situ Processing Routes for Rear-Side Patterning of Silicon Heterojunction Interdigitated Back Contact (SHJ-IBC) Solar Cells. https://www.researchgate.net/publication/331023989_Development_of_Simplified_In_Situ_Processing_Routes_for_Rear-Side_Patterning_of_Silicon_Heterojunction_Interdigitated_Back_Contact_SHJ-IBC_Solar_Cells.
 41. Liu, P. *et al.* Fundamental Understanding of Photocurrent Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater* **9**, 1803017 (2019).
 42. Habisreutinger, S. N., Noel, N. K. & Snaith, H. J. Hysteresis Index: A Figure without Merit for Quantifying Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett* **3**, 2472–2476 (2018).
 43. Bai, Y., Meng, X. & Yang, S. Interface Engineering for Highly Efficient and Stable Planar p-i-n Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater* **8**, 1701883 (2018).
 44. Cho, A. N. & Park, N. G. Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* **10**, 3687–3704 (2017).
 45. Zhao, S., Zhao, B., Chen, Y., Yang, G. & Li, X. Enhanced Performance and Stability of Planar Perovskite Solar Cells by Interfacial Engineering using Fluorinated Aliphatic Amines. *ACS Appl Energy Mater* **2**, 6230–6236 (2019).
 46. Cai, F. *et al.* Performance Improvement of Planar Perovskite Solar Cells Using Lauric
-

- Acid as Interfacial Modifier. *ACS Appl Energy Mater* **5**, 8501–8509 (2022).
47. Yi, X. *et al.* Reducing Open-Circuit Voltage Deficit in Perovskite Solar Cells via Surface Passivation with Phenylhydroxylammonium Halide Salts. *Small Methods* **5**, 2000441 (2021).
48. Agarwal, S. & Nair, P. R. Pinhole induced efficiency variation in perovskite solar cells. *J Appl Phys* **122**, 163104 (2017).
49. Prukala, W., Marciniak, B. & Kubicki, M. Tetra-n-butyl-ammonium iodide: A space-group revision. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **63**, o1464–o1466 (2007).
50. Zheng, S., Wang, H., Wei, P., Chen, H. & Xie, Y. Enhancing the performance and stability of carbon-based CsPbI₂Br perovskite solar cells via tetrabutylammonium iodide surface passivation. *Solar Energy* **230**, 666–674 (2021).
51. Poli, I., Eslava, S. & Cameron, P. Tetrabutylammonium cations for moisture-resistant and semitransparent perovskite solar cells. *J Mater Chem A Mater* **5**, 22325–22333 (2017).
52. Bouich, A., Marí-Guaita, J., Sahraoui, B., Palacios, P. & Marí, B. Tetrabutylammonium (TBA)-Doped Methylammonium Lead Iodide: High Quality and Stable Perovskite Thin Films. *Front Energy Res* **10**, 46 (2022).
53. Tetra-n-butylammonium iodide | C₁₆H₃₆IN | ChemSpider. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.60875.html>.
54. The HEX Thin Film Deposition System from Korvus Technology. <https://korvustech.com/thin-film-deposition-systems/>.
55. Dimension Icon AFM | Bruker. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/dimension-icon-afm.html>.
56. Caddeo, C. *et al.* Hydrophilicity and Water Contact Angle on Methylammonium Lead Iodide. *Adv Mater Interfaces* **6**, 1801173 (2019).
57. Kour, P., Chenna Reddy, M., Naphade, R. & Ogale, S. Quaternary alkylammonium salt incorporated 2D/3D mixed halide perovskite with highly enhanced photoluminescence and arrested iodide/bromide phase segregation. *APL Mater* **6**, 086107 (2018).

58. Almutawah, Z. S. *et al.* Enhanced Grain Size and Crystallinity in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Films by Metal Additives to the Single-Step Solution Fabrication Process. *MRS Adv* **3**, 3237–3242 (2018).
59. Kang, Z. *et al.* Kelvin probe force microscopy for perovskite solar cells. *Sci China Mater* **62**, 776–789 (2019).
60. Zhang, C., Luan, W. & Yin, Y. High Efficient Planar-heterojunction Perovskite Solar Cell Based on Two-step Deposition Process. *Energy Procedia* **105**, 793–798 (2017).
61. Von Hauff, E. & Klotz, D. Impedance spectroscopy for perovskite solar cells: characterisation, analysis, and diagnosis. *J Mater Chem C Mater* **10**, 742–761 (2022).