



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

**EVALUACIÓN DE BARRERAS INHIBIDORAS DE PROCESOS
DE DEGRADACIÓN EN PEROVSKITA MIXTA DE YODURO-
CLORURO DE PLOMO METILAMONIO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A:

L.Q. PAOLA MARCELA MORENO ROMERO

TUTOR:

**Dra. Hailin Zhao Hu
IER-UNAM**

**Temixco, Morelos, México
Noviembre 2016**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Dr. Antonio Esteban Jiménez González

Secretario: Dra. María Concepción Arenas Arrocena

Vocal: Dra. Hailin Zhao Hu

1er. Suplente: Dra. Liliana Hechavarria Difur

2do. Suplente: Dra. Mérida Sotelo Lerma

Lugar donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES (IER-UNAM)

TUTOR DE TESIS:

Dra. Hailin Zhao Hu

FIRMA

DEDICATORIA

A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.

Todo este trabajo ha sido posible gracias a ellos.

Mis hermanos, María Camila y Andrés Ricardo, por estar conmigo y apoyarme siempre, los quiero mucho.

Mi futura sobrina, para que veas en mí un ejemplo a seguir

A ti, que te fuiste esperando el día en el que yo regresara. De verdad me haces falta.

Todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de escribir esto. Ustedes saben quiénes son.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la directora de tesis la Dra. Hailin Zhao Hu por su tiempo, sus contribuciones y el conocimiento brindado en este tiempo.

Quiero agradecer a México por permitirme cursar en este maravilloso país mis estudios de posgrado, al Instituto de Energías Renovables de la UNAM los estudios de Maestría que he podido desarrollar en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado durante los estudios de Maestría.

Al M.C Ma. Luisa Ramón G. por el apoyo técnico brindado en las mediciones de Rayos-X.

A la Dra. Patricia Altuzar por el apoyo técnico en las mediciones de FT-IR.

Al M. José Campos Álvarez por el apoyo técnico brindado y las mediciones por SEM.

Al I.E. Carlos Alberto Rodríguez Castañeda por el apoyo recibido, cada uno de tus aportes fue valioso para la culminación de este proyecto.

Al MICA Araceli Hernández Granados y el I.Q. José García Cerrillo por las capas de TiO_2 , al I.E. Jaime por su colaboración en el laboratorio.

Los proyectos: UNAM PAPIIT-IN106416, CONACyT CB/2012-No.178023 y Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol) Proyecto Estratégico No. 27.

Agradezco a todos los que de alguna forma contribuyeron a que este proyecto fuera llevado a término.

Resumen

En este trabajo se estudia el uso de dos capas protectoras para evitar la degradación de la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Para tal fin, se preparan películas de perovskita utilizando las técnicas de spin coating en uno y dos pasos. Estas películas fueron caracterizadas por difracción de rayos X y se obtuvo el espectro UV-Vis del compuesto.

Metil Amonio (MAI) y Cloruro de Plomo (PbCl_2), se probaron 3 solventes que son N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido y gamma butirrolactona. La N,N-dimetilformamida se constituye como el mejor de los tres solventes al permitir películas más continuas. El método de depósito en dos pasos requirió de yoduro de metil amonio, cloruro de metil amonio como fuente de cloro y yoduro de plomo, como solventes se utilizan Dimetilformamida e isopropanol. Las películas depositadas por este método exhibieron mayor recubrimiento sobre el sustrato además de una superficie más homogénea.

El espectro de absorción de UV-Vis de la perovskita reveló que absorbe alrededor de los 790 nm, demostrando que sus propiedades son adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas.

Sobre películas de perovskita depositadas en dos pasos se aplican las capas protectoras de miricilo, miricilo con aditivo de brea y Etilenvinilacetato (EVA) y se monitorean con el tiempo, las diferentes muestras se caracterizan por difracción de rayos X y espectroscopia UV-Vis.

El análisis de XRD en función del tiempo muestra que los picos de difracción característicos de la perovskita en las muestras con capa protectora permanecen constantes por un periodo de 4 a 8 semanas, en contraste con la muestra que no cuenta con protección la cual a partir de la tercera semana empieza a manifestar los picos característicos del yoduro de plomo evidencia del proceso de degradación que está sufriendo.

Se elaboraron dos grupos de celdas solares las cuales se recubrieron con las protecciones anteriormente mencionadas, las celdas que contaban con protección presentan parámetros de salida menores que la celda que no cuenta con protección, asimismo, las celdas con protección de miricilo y EVA exhiben un comportamiento contrario a lo esperado, los parámetros fotovoltaicos monitoreados a lo largo de 11 días aumentaron en lugar de mantenerse o disminuir debido a procesos de degradación, la explicación a este fenómeno podría deberse a que cuando se depositó la capa protectora de miricilo funcionó como barrera protectora contra la humedad, pero también atrapó los componentes volátiles de la perovskita para que no escaparan de la celda permitiendo que se diera una conversión total de los precursores hacia la fase perovskita. Por su parte la celda con capa protectora de miricilo con aditivo de brea cera no resultó como una protección adecuada debido a que durante el monitoreo se evidenciaron procesos de degradación reflejados en la disminución de los parámetros fotovoltaicos.

Tabla de contenido

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
Resumen	IV
Tabla de contenido	VI
Índice de tablas	IX
Índice de figuras	X
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. Introducción.....	14
1.2. Hipótesis	16
1.3. Objetivos	16
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	18
2.1. Perovskita	18
2.2. Celdas solares de haluros de perovskita organometálica	20
2.3. Mecanismos de degradación de celdas solares de haluros de perovskita organometálica.....	21
2.3.1. Oxígeno y humedad.....	22
2.3.2. Luz ultravioleta	24
2.3.3. Procesos de solución.....	24
2.3.4. Condiciones térmicas.....	26
2.4. Estudio de la estabilidad de las celdas solares de haluros de perovskita organometálica.....	26
2.4.1 Mezcla de haluros	26
2.4.2 Pruebas de la estabilidad de celdas solares con perovskita.....	27
2.4.3 Encapsulación de celdas solares con perovskita	28
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS Y MÉTODOS	31
3.1. EXPERIMENTACIÓN.....	31

3.1.1.	Preparación del sustrato	32
3.1.2.	Preparación de las muestras.....	33
3.1.2.1.	Películas de Perovskita: método de depósito	33
3.1.2.2.	Construcción de celdas solares con haluros de perovskita organometálica.....	36
3.1.2.3.	Depósito de capas protectoras	39
3.2.	CARACTERIZACIÓN	40
3.2.1.	Espectrofotometría UV-VIS	40
3.2.2.	Difracción de rayos X (XRD)	42
3.2.3.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	44
3.2.4.	Medición Corriente-Voltaje	45
CAPÍTULO 4.	RESULTADOS	46
4.1.	Películas de Perovskita: Método de depósito en un paso vía Spin coating 46	
4.1.1.	Microscopia óptica.....	48
4.1.2.	Propiedades Ópticas	49
4.2.	Películas de Perovskita: Método de depósito en dos pasos vía Spin coating 50	
4.2.1.	Caracterización de una película optimizada.....	54
4.3.	Capas protectoras	56
4.3.1.	Caracterización	58
4.3.1.1.	Yoduro de plomo	61
4.3.1.2.	Película de Perovskita sin capa protectora.....	64
4.3.1.3.	Película de Perovskita recubierta con capa protectora de miricilo 68	
4.3.1.4.	Película de Perovskita recubierta con capa protectora de miricilo y aditivo de brea.....	72

4.3.1.5. Película de Perovskita recubierta con la capa protectora de EVA film	76
4.3.1.6. <i>Comparación las capas protectoras</i>	78
4.4. Caracterización de las celdas solares de perovskita con y sin uso de capas protectoras	80
4.4.1 Celdas de perovskitas de diferentes estructuras.....	80
4.4.2 Primer grupo de celdas de perovskitas con capas protectoras	82
4.4.3 Segundo grupo de celdas de perovskitas con capas protectoras	87
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	93
RECOMENDACIONES	96
REFERENCIAS	97

Índice de tablas

Tabla 1. Método de depósito en un paso, formulación	34
Tabla 2. Método de depósito en dos pasos, formulación.....	36
Tabla 3. Relación de espesores obtenidos a partir de las diferentes concentraciones de PbI_2 y MAI	51
Tabla 4. Parámetros de salida de las celdas solares con diferentes estructuras...	82
Tabla 5. Parámetros de salida de las celdas solares de perovskita sin capa protectora en función del tiempo.....	83
Tabla 6. Parámetros de salida de las celdas solares de perovskita con capa protectora de miricilo en función del tiempo.....	84
Tabla 7. Parámetros de salida de las celdas solares de perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea en función del tiempo	86
Tabla 8. Parámetros de salida de las celdas solares de perovskita con capa protectora de EVA en función del tiempo.....	87
Tabla 9. Parámetros de salida de la celda solar de perovskita sin capa protectora	89
Tabla 10. Parámetros de salida de la celda solar de perovskita con capa protectora de miricilo.....	90
Tabla 11. Parámetros de salida de la celda solar de perovskita con capa protectora de EVA film	91

Índice de figuras

Figura 1. Estructura Cristalina de la Perovskita (Gratzel, 2014)	19
Figura 2. Estructura cristalina del haluro de perovskita organometálica (Gao, Grätzel, & Nazeeruddin, 2014).....	20
Figura 3. Métodos de depósito de perovskita (a) método de depósito de precursores en un solo paso (OSPD), (b) proceso de depósito secuencial (SDP), (c) depósito en dos pasos vía spin-coating (TSSD) (Shi, Li, Li, & Wang, 2015).	25
Figura 4. Sellado de celdas solares de perovskita (Han, Meyer, Dkhissi, Weber, & Pringle, 2015).....	29
Figura 5. Pasivación de la celda solar de perovskita con la capa de polímero hidrófobo (Hwang, Jeong, Lee, Ko, & Yong, 2015).....	30
Figura 6. Desarrollo experimental	31
Figura 7. Grabado del sustrato de FTO	32
Figura 8. Método de depósito en un paso.....	33
Figura 9. Método de depósito en dos pasos	35
Figura 10. Estructura Celda solar	36
Figura 11. Esquema de la capa protectora sobre la película de perovskita.....	40
Figura 12. Excitación de un átomo (Owen, 2000)	41
Figura 13. Interacción de la radiación electromagnética sobre la muestra.	42
Figura 14. Ley de Bragg	43
Figura 15. Esquema de medición de celda solar	45
Figura 16. Fotografías de las Películas de Perovskita depositadas sobre vidrio de soluciones con diferentes solventes con diferentes velocidades de giro: 1500 y 3000 rpm.....	47
Figura 17. Microscopia Óptica de películas de Perovskita utilizando como solvente (a) GBL, (b) DMF y (c) DMSO.....	48
Figura 18. Espectro de Absorción de películas de Perovskita utilizando diferentes solventes.....	50
Figura 19. Relación de concentraciones entre PbI_2 y MAI.....	51
Figura 20. Variación del espesor de la película de perovskita en función de la concentración de (a) PbI_2 y (b) MAI	52
Figura 21. Valores normalizados de la variación del espesor de la película de perovskita en función de la concentración de (a) PbI_2 y (b) MAI.....	54

Figura 22. Patrón de difracción de rayos X de una película de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	55
Figura 23. Espectro UV-Vis de una película de perovskita	56
Figura 24. Posible ruta de descomposición de haluros de perovskita híbrida en presencia de agua. Una molécula de agua (a) es requerida para iniciar el proceso, con la descomposición siendo impulsada por el cambio de fase de ambos, el yoduro de hidrógeno ((b), soluble en agua) y el metilamonio ((c), volátil y soluble en agua). Este proceso conduce a la formación de un sólido amarillo, el cual corresponde experimentalmente al PbI_2 (d). (Frost, 2014)	57
Figura 25. Micrografías ópticas del (a) miricilo, (b)miricilo con un aditivo orgánico BREA y (c) EVA	58
Figura 26. Espectro de UV-Vis de(a) miricilo, (b)miricilo con un aditivo orgánico brea y (c) EVA film	59
Figura 27. Estructura química del Etilenvinilacetato (EVA).....	59
Figura 28. Espectro FT-IR de Miricilo y EVA	60
Figura 29. Estructura química del miricilo.	60
Figura 30. Espectro UV-Vis del Yoduro de Plomo medido durante 8 semanas	62
Figura 31. Patrón de Difracción de Rayos X del Yoduro de Plomo medido durante 8 semanas	63
Figura 32. Imágenes de microscopía Electrónica de Barrido del Yoduro de Plomo (Semana 4), a) 500 μm y b) 200 μm	63
Figura 33. (a) Espectro UV-Vis y (b) Patrón de Difracción de Rayos X de película de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_x\text{I}_{3-x}$) sin capa protectora medidos durante 8 semanas de monitoreo.....	65
Figura 34. Variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm y la difracción de rayos X en $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la muestra de Perovskita sin capa protectora.....	66
Figura 35. Variación de la intensidad de la difracción de rayos X en $2\theta:12.62^\circ$ y $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la muestra de Perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_x\text{I}_{3-x}$) sin capa protectora.....	67
Figura 36. Imágenes de microscopía Electrónica de Barrido de la muestra de Perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_x\text{I}_{3-x}$) sin capa protectora (Semana 7), a) 500 μm y b) 200 μm	67

Figura 37. (a) Espectro UV-Vis de Perovskita y (b) Patrón de Difracción de Rayos X Perovskita con capa protectora de miricilo medidos durante 8 semanas	69
Figura 38. Variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm y la difracción de rayos X en $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo en función del tiempo de la muestra de Perovskita con capa protectora de miricilo.....	70
Figura 39. Variación de la intensidad de la difracción de rayos X en $2\theta:12.62^\circ$ y $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la película de Perovskita con capa protectora de miricilo.....	71
Figura 40. Imágenes de microscopía Electrónica de Barrido de la película de Perovskita con capa protectora de miricilo (Semana 7), a) $500\ \mu\text{m}$ y b) $200\ \mu\text{m}$...	72
Figura 41. (a) Espectro UV-Vis de Perovskita y (b) Patrón de Difracción de Rayos X Perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea medidos durante 4-5 semanas	73
Figura 42. Variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm y la difracción de rayos X en $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la muestra de Perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea.	74
Figura 43. Variación de la intensidad de la difracción de rayos X en $2\theta:12.62^\circ$ y $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la muestra de Perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea	75
Figura 44. Imágenes de microscopía Electrónica de Barrido de la muestra de Perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea (Semana 2), a) $500\ \mu\text{m}$ y b) $200\ \mu\text{m}$	75
Figura 45. (a) Espectro UV-Vis de Perovskita y (b) Patrón de Difracción de Rayos X Perovskita con capa protectora de EVA film medidos durante 4-6 semanas.....	77
Figura 46. Variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm en función del tiempo de la muestra de Perovskita con capa protectora de EVA film.....	78
Figura 47. Valores normalizados de Variación de la intensidad de la difracción de rayos X en $2\theta:12.62^\circ$ (PbI_2) y $2\theta:14.09^\circ$ (Perovskita) en función del tiempo de las muestras de Perovskita con y sin capa protectora.....	79
Figura 48. Valores normalizados de Variación de la intensidad de la absorción en 790nm en función del tiempo de las muestras de Perovskita con y sin capa protectora.....	80
Figura 49. Curvas de densidad de corriente vs. voltaje bajo iluminación de celdas solares con diferentes estructuras.	81

Figura 50. Curvas de densidad de corriente (J) vs. voltaje (V) de la celda solar de perovskita sin capa protectora	83
Figura 51. Curvas J-V de una celda solar de perovskita con capa protectora de miricilo.....	84
Figura 52. Curvas J-V de una celda solar de perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea	85
Figura 53. Efecto del tiempo en los parámetros de salida de la celda solar de perovskita con capa protectora de EVA film	86
Figura 54. Curvas J-V de una celda de e perovskita sin capa protectora	88
Figura 55. Curvas J-V de una celda solar de perovskita con capa protectora de miricilo.....	89
Figura 56. Curvas J-V de una celda solar de perovskita con capa protectora de película de EVA	91

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

Las fuentes de energía que se usan en la actualidad están basadas en el uso y aprovechamiento de combustibles fósiles tales como el carbón, el petróleo y sus derivados. Dichos recursos son limitados y generan problemas ambientales como el efecto invernadero o la lluvia ácida, derivados de la producción de CO₂ y NO_x durante su etapa de combustión y la generación de productos secundarios de estos mismos procesos.

Por tal motivo se hace necesario generar nuevas alternativas de energía renovable, que sustituyan al carbón y el petróleo como fuentes primarias de energía y que posean características benéficas al entorno y al consumidor, es decir, que sean favorables ambientalmente, más seguras y más limpias. Como posibles fuentes de energía renovable se encuentran la energía eólica, geotérmica, hidráulica, biomasa, solar, etc. (Luque & Hegedus, 2002).

La energía solar constituye entre las mencionadas anteriormente la más abundante, y viable, la cual puede ser aprovechada a través de tecnología fotovoltaica y las celdas solares. La tecnología fotovoltaica ofrece soluciones benéficas ambientalmente y se ha venido utilizado durante muchos años (Stone, 1999).

Las celdas solares fotovoltaicas, o simplemente celdas solares, transforman la luz del sol en electricidad por la interacción de fotones y electrones dentro de un material semiconductor, por medio de un fenómeno físico conocido como efecto fotovoltaico. Éstas son uno de los dispositivos más usados para llevar a cabo tal conversión tanto para su uso terrestre como para aplicaciones espaciales.

Las celdas solares se clasifican en tres grandes grupos conocidos como generaciones en función de su orden de aparición en el mercado. La tecnología de primera generación incluye módulos y celdas solares fabricadas a partir de arseniuro de galio (GaAs) monocristalino y silicio mono- y poli-cristalino (Zhao, Wang, & Green, 1994). Por otra parte, la segunda generación está conformada por

dispositivos fabricados con tecnología de película delgada a partir de materiales inorgánicos policristalinos y silicio amorfo. Esta generación representa un esfuerzo por reducir los costos de fabricación de la tecnología basada en Si, e incrementar el uso de materiales. Tres tipos principales de materiales se han convertido en los candidatos más prometedores para esta generación de celdas solares. Estos son compuestos hidrogenados de silicio amorfo (a-Si: H), telurio de cadmio (CdTe), así como diseleniuro de cobre indio (CuInSe_2) y sus aleaciones relacionadas tales como el cobre, indio, galio diseleniuro $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) (Oliva-Chatelain & Barron, 2011).

La tercera generación de celdas solares incluye nuevos conceptos en su desarrollo. Estos buscan resolver los grandes retos de la primera y segunda generación de celdas solares, que son, los altos costos de las celdas de primera generación y la toxicidad y la disponibilidad limitada de materiales para las de segunda generación. Esta nueva generación incluye celdas solares de tipo orgánico/polímero y las celdas solares sensibilizadas por colorante. La tecnología de las celdas solares orgánicas fotovoltaicas (OPV) emplea polímeros semiconductores como materiales de bajo costo alternativos a los semiconductores fotoactivos inorgánicos (silicio, CdTe y CIGS). Esta generación es la más barata de todas las otras generaciones de celdas solares. Las eficiencias habidas hasta el momento para las celdas individuales sensibilizadas por colorante y polímero son ~11% y 8% respectivamente. Esto indica que la eficiencia de la generación de celda solar orgánica es generalmente muy baja. Por lo tanto, las eficiencias de las OPV y las celdas sensibilizadas con tinte, son relativamente bajas para que estas celdas sean competitivas en el mercado comercial (Oliva-Chatelain & Barron, 2011).

En el 2006 Miyasaka y colaboradores propusieron un nuevo tipo de celda solar que se basa en un híbrido orgánico/inorgánico conocido como perovskita (Kojima, Teshima, Shirai, & Miyasaka, 2009). Ellos reportaron celdas solares de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con una eficiencia del 2,2%; mediante la sustitución de bromo por yodo fueron capaces de aumentar la eficiencia a 3,8% en 2009, a pesar que los dispositivos eran inestables. En apenas unos años la eficiencia de las celdas de perovskita aumentó hasta el 20%. El último reporte indica que la eficiencia de este nuevo material puede alcanzar hasta 21.2% (Yusoff & Nazeeruddin, 2016) . Cabe

aclarar que todas las eficiencias reportadas de las celdas de perovskita han sido obtenidas bajo ambientes inertes y a nivel laboratorio. Por último, las celdas solares basadas en perovskita se denominan como celdas solares híbridas porque su capa fotoactiva es de un material organometálico.

1.2. Hipótesis

Las celdas solares de haluros organometálicos de perovskita presentan problemas de inestabilidad en condiciones ambientales tales como, la humedad, el oxígeno, la luz, entre otros. Para controlar el problema de degradación debido a estos factores se implementará el uso de dos capas protectoras que sirvan como barreras físicas para impedir que la humedad ambiental entre en contacto con la película de perovskita híbrida mixta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Se comprobará el efecto en la eficiencia al monitorear las propiedades ópticas de las películas delgadas recubiertas con y sin capas protectoras en función del tiempo, así como las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares híbridas que utilizan perovskita híbrida mixta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, como material absorbedor.

1.3. Objetivos

Objetivo General

Evaluar el desempeño del miricilo y el EVA film como barreras protectoras para inhibir la degradación de las perovskitas organometálicas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar haluros de perovskitas híbridas organometálicas.
2. Elaboración de celdas solares utilizando la perovskita híbrida mixta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, como absorbedor de luz

Para lograr estos objetivos se sintetizó la perovskita híbrida mixta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Para la síntesis se probaron dos métodos de depósito de películas, método de

depósito en un paso y en dos pasos, para establecer los mejores parámetros. En la primera etapa se sintetizó y caracterizó el compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. En la segunda parte se caracterizan las capas protectoras que se proponen como alternativa para evitar la degradación del material, su depósito sobre películas de perovskita y su desempeño en función del tiempo, para ello se emplearon mediciones de UV-Vis y difracción de rayos X. Finalmente, en la tercera parte se elaboraron celdas solares híbridas utilizando P3HT como conductor de huecos; se encapsularon las celdas con las capas protectoras propuestas y se evaluó el desempeño de los parámetros fotovoltaicos de las mismas en función del tiempo.

Las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ fueron caracterizadas por difracción de Rayos X, (XRD por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) y espectroscopia UV-Vis. Las capas protectoras de miricilo y EVA film fueron a su vez caracterizadas por espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier. Por otro lado, las celdas solares híbridas fueron caracterizadas por la curva corriente-voltaje (I-V). Los resultados se presentan a lo largo de este trabajo.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1. Perovskita

Perovskita es el nombre dado al mineral titanato de calcio (CaTiO_3), pero también se extiende a una gran variedad de compuestos con la misma estructura cristalina que el titanato de calcio. Este mineral fue descubierto en 1839 por el Geólogo alemán Gustav Rose en los montes Urales de Rusia y posteriormente recibió su nombre por el Mineralogista ruso Lev Perovski (1792-1856). Posteriormente este término se amplió para designar una clase de compuestos que cristalizan en la estructura ABX_3 (Shi, Li, Li, & Wang, 2015), donde "A" y "B" son dos cationes de tamaños muy diferentes, con A mayor que B, el cual es un catión metálico, y X es un anión que puede ser un óxido o un halógeno. Esta fórmula corresponde a la forma más simple de las perovskitas se pueden encontrar estructuras más complejas como es el caso del $\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-x}$ el cual es un super conductor a altas temperaturas. Las perovskitas de óxido (AMO_3) se forman a partir del catión divalente A^{2+} (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) y catión tetravalente (Ti^{4+} , Si^{4+} , Fe^{4+}) teniendo oxígeno (O) como el anión que les une (Gao, Grätzel, & Nazeeruddin, 2014). Para el caso de las perovskitas halogenadas, el catión A corresponde a un compuesto orgánico monovalente (CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$), el catión metálico corresponde a un metal divalente (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}), mientras que el anión corresponde a un halógeno (Cl^- , Br^- , I^-) (Sum & Mathews, 2014).

La estructura ideal de los compuestos de perovskita con estructura ABX_3 tienen una celda unitaria cúbica, donde cada catión A está rodeado por 12 aniones X dentro de un cubo octaedro, y cada catión B está rodeado por 6 aniones X formando un octaedro BX_6 (Gratzel, 2014) (Figura 1)

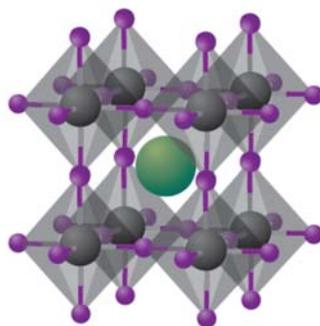


Figura 1. Estructura Cristalina de la Perovskita (Gratzel, 2014)

El octaedro BX_6 presenta en sí mismo una estructura tridimensional en la que cada octaedro comparte todos sus vértices con los octaedros vecinos. En la cavidad creada por ocho de los octaedros se encuentran los cationes A, equilibrando a la estructura.

Los requisitos relativos tamaño de iones para la estabilidad de la estructura cúbica son bastante estrictas. Por lo tanto, una ligera deformación o distorsión pueden producir varias versiones de menor simetría distorsionadas, en el que se reducen los números de coordinación de 'A' de cationes, cationes 'B' o ambos (Salim, Chowdhury, Hossain, & Islam, 2015).

El tamaño de catión y del ion metálico influirán en la estructura y será un parámetro crucial para determinar las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales.

Los haluros de perovskita representan un grupo grande compuestos dentro de la familia de las perovskitas y es válido dividirlos en dos grupos diferentes, los haluros alcalinos de perovskita y las perovskitas de haluros organometálicos. La primera categoría está conformada principalmente por metales alcalinos monovalentes, A^+ (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y el metal divalente B^{2+} (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) con X que representa aniones de halógeno (F^- , Cl^- , Br^- , I^-).

Las perovskitas de haluros organometálicos consisten en un catión orgánico monovalente A^+ (amonio alifático o aromático) y cationes divalentes metálicos, entre estos cabe resaltar que los cationes del grupo IV de la tabla periódica (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}) son preferidos debido a sus buenas propiedades optoelectrónicas, sus radios

iónicos similares y la posibilidad de generar dispositivos a baja temperatura (Gao, Grätzel, & Nazeeruddin, 2014) (Figura 2)

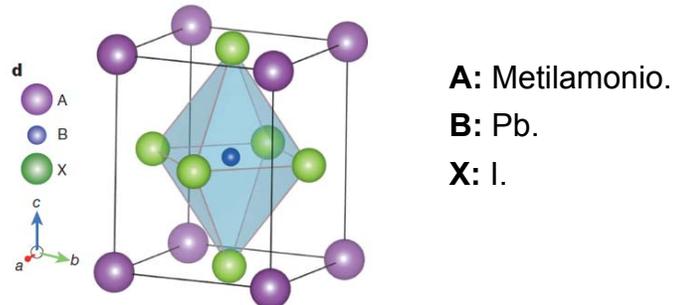


Figura 2. Estructura cristalina del haluro de perovskita organometálica (Gao, Grätzel, & Nazeeruddin, 2014)

El haluro de perovskita organometálica más comúnmente utilizado para aplicaciones fotovoltaica es el plomo yoduro de metilamonio -MAPbI₃- (CH₃NH₃PbI₃) el cual es un ejemplo particular debido a que el catión Pb²⁺ toma la posición B, cuando habitualmente ocupa la posición A. Esta inusual ubicación sólo es posible porque un gran catión electropositivo, (CH₃NH₃)⁺, se encuentra ocupando la posición A.

Los haluros de perovskitas organometálicas han generado gran interés debido a sus excelentes propiedades como lo son tener una estrecha brecha de energía, alto coeficiente de absorción, una pequeña energía de enlace del excitón (0.037 eV), así como una alta movilidad de portadores. En este material su brecha de energía directa que puede ser variada ya sea cambiando el grupo alquilo, el átomo de metal o el haluro en la estructura (Lee, Teuscher, Miyasaka, Murakami, & Snaith, 2012).

2.2. Celdas solares de haluros de perovskita organometálica

En el primer informe del uso de perovskitas organometálicas en dispositivos fotovoltaicos (Kojima, Teshima, Shirai, & Miyasaka, 2009) , usaron un electrolito en fase líquida sobre un foto-ánodo mesoporoso de TiO₂ sensibilizado con CH₃NH₃PbX₃ (X=I, Br). Se obtuvo una eficiencia de 3.8% y 3.1% en las celdas basadas CH₃NH₃PbI₃ y CH₃NH₃PbBr₃, respectivamente. Estos dispositivos exhibían un V_{oc} de aproximadamente 0.96V logrado con la celda a base de CH₃NH₃PbBr₃.

Sin embargo, el inconveniente principal de estas celdas es el rápido proceso de degradación, siendo de 80% aproximadamente después de 10 min de ser expuestas a la iluminación, este fenómeno es debido a la disolución de la perovskita en el electrolito líquido. Cambiando la formulación del electrolito, así como el método de depósito de la perovskita, Nam-Gyu Park et al. fueron capaz de aumentar la eficiencia hasta 6.5%. (Kojima, Teshima, Shirai, & Miyasaka, 2009)

Un avance significativo se llevó a cabo cuando se optó por sustituir el electrolito líquido por un material conductor de huecos (HTM, por sus siglas en inglés) como el $\text{CsSnI}_{3-x}\text{F}_x$ o el spiro-MeOTAD. Tanto la eficiencia de conversión como la estabilidad de las celdas solares aumentaron hasta obtener cifras de 9.7% con perovskita, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, depositada sobre una capa mesoporosa de TiO_2 .

Lee y colaboradores informaron sobre un 10.9% de eficiencia en una celda de perovskita mixta, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, depositada sobre una capa mesoporosa de Al_2O_3 en lugar de TiO_2 , a pesar de que el Al_2O_3 es incapaz de ayudar en la extracción de electrones debido a su gran banda prohibida, permitió establecer que la perovskita en sí misma transporta los electrones al electrodo frontal compuesto por una capa bloqueadora de TiO_2 compacto depositado sobre un vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor.

La introducción del material transportador de huecos spiro-OMETAD, mejoró la estabilidad de los dispositivos de perovskita, lo cual generó que numerosas investigaciones se llevaran a cabo en torno al mecanismo responsable de la inusualmente alta eficiencia de conversión y los diversos métodos de fabricación para las películas de perovskita, permitiendo así un aumento record en la eficiencia pasando del 9,7% al 21,02% en apenas unos años (Yusoff & Nazeeruddin, 2016).

2.3. Mecanismos de degradación de celdas solares de haluros de perovskita organometálica

Las celdas solares de Perovskita deben resolver dos cuestiones claves antes de su aplicación en la industria, la eficiencia de conversión de energía y la estabilidad del dispositivo. A pesar que las investigaciones recientes muestran avances en cuanto

a la eficiencia de conversión de energía, la estabilidad de los dispositivos sigue siendo un factor muy problemático.

La estabilidad química de las celdas solares de perovskita hace referencia a una serie de reacciones químicas en las películas de perovskita bajo diversas condiciones atmosféricas (Niu, Guo, & Wang, 2014). La siguiente ecuación química ilustra el proceso de formación de la perovskita



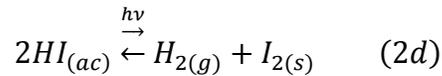
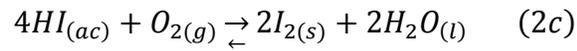
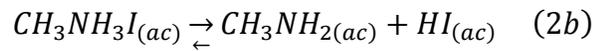
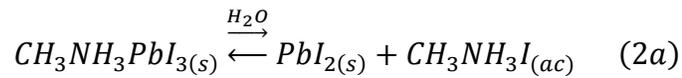
La reacción que se da hacia el lado derecho es el proceso de formación de la perovskita, mientras que la que se da hacia el lado izquierdo es el proceso de descomposición de la misma.

Hay dos rutas diferentes en el proceso de degradación de la perovskita, la primera se da en el caso que alguno de los reactivos se llega a combinar con algún otro compuesto, esto puede llevar a la descomposición de la perovskita favoreciendo el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la izquierda; por otra el producto en sí mismo puede degradarse dando lugar a otros compuestos químicos bajo ciertas condiciones.

El proceso de degradación de las celdas solares de perovskita aún no es totalmente claro, a pesar que se han propuesto varios mecanismos de degradación. Las perovskitas de haluros organometálicos son susceptibles a la humedad, el calor, la luz ultravioleta, al oxígeno, y diversos procesos de solución como se verá a continuación.

2.3.1. Oxígeno y humedad

El oxígeno y la humedad pueden afectar las celdas solares de perovskita ya sea durante el proceso de elaboración o el de medición, esto debido a la sensibilidad que presenta el material hacia el agua. El plomo yoduro de metilamonio ($MAPbI_3$) tiende a hidrolizarse en presencia de humedad conduciendo a la degradación de la perovskita de acuerdo al siguiente mecanismo:



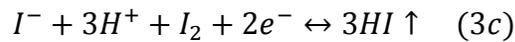
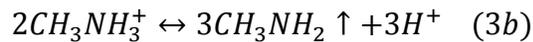
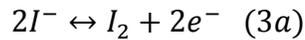
Debe tenerse en cuenta que la humedad, el oxígeno, y la radiación UV son indispensables para el proceso de degradación. De la ecuación 2b puede deducirse la coexistencia entre yoduro de metilamonio (CH_3NH_3I), metilamina (CH_3NH_2), y ácido yodhídrico (HI) en la película. Existen dos métodos para la degradación del HI, uno es un método de óxido-reducción en presencia de oxígeno (2c), mientras que el otro es una reacción fotoquímica en el que HI puede descomponerse en H_2 e I_2 en presencia de luz ultravioleta (2d). El consumo de HI, de acuerdo con las reacciones (2c) y (2d), impulsa todo el proceso de degradación hacia adelante (Niu, Guo, & Wang, 2014).

Debido a la sensibilidad de los compuestos a la humedad y el oxígeno, la mayor parte del proceso de fabricación de las celdas solares de perovskita debe ser llevada a cabo en una cámara de guantes con una atmosfera controlada. Seok y colaboradores reportaron que la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ comenzó a descomponerse bajo una humedad relativa del 55%, lo que se hacía evidente debido al cambio de coloración de café oscuro a amarillo (Noh, Im, Heo, Mandal, & Seok, 2013).

Sin embargo, cuando la humedad se encuentra por debajo del 35 % (HR) ayuda a la cristalización de las películas de perovskita favoreciendo la nucleación, las condiciones anhidras generan polvos poco cristalinos (Bass, et al., 2014).

2.3.2. Luz ultravioleta

El TiO₂ compacto o mesoporoso constituye el foto-ánodo más utilizado en celdas solares de perovskita. Sin embargo, el óxido de titanio es un fotocatalizador para la oxidación de materiales orgánicos. Cuando se utiliza en celdas solares sensibilizadas con tinte, este puede extraer iones yoduro en el electrolito. Hitoshi y colaboradores encontraron que después exponer durante 12 horas a la luz una película de CH₃NH₃PbI₃ ésta se transformó en PbI₂, disminuyendo la absorción por UV-vis (Ito, Tanaka, Manabe, & Nishino, 2014). Un posible mecanismo de degradación de la perovskita bajo exposición a la luz se propone a continuación:



En un primer momento el TiO₂ extrae electrones del yoduro (I⁻), modificando la estructura de la perovskita y conduciendo a la formación de I₂. Los electrones extraídos en la interfaz entre TiO₂ y CH₃NH₃PbI₃ pueden volver a reducir al I₂, y el HI formado puede evaporarse fácilmente debido a su bajo punto de ebullición.

Snaith y sus colaboradores fueron los primeros en estudiar la estabilidad de las celdas solares de perovskita bajo radiación ultravioleta. Ellos encontraron que las celdas que tenían TiO₂ como foto-ánodo sufrían un rápido decaimiento en fotocorriente y eficiencia de conversión cuando estaban encapsuladas en atmósfera de nitrógeno, mientras que las que no estaban encapsuladas mostraron mejor estabilidad. Esta situación les permitió concluir que el oxígeno es necesario en este tipo de dispositivos ya que puede ayudar a remover estados superficiales del TiO₂.

2.3.3. Procesos de solución.

Para tener un mejor rendimiento en los dispositivos de perovskita, la estructura cristalina y la morfología de la misma son importantes. Diferentes métodos han sido desarrollados para la construcción de la película de perovskita, entre ellos se encuentra encontramos, el depósito de precursores en un solo paso (OSPD por sus

siglas en inglés), proceso de depósito secuencial (SDP por sus siglas en inglés), depósito en dos pasos vía spin-coating (TSSD por sus siglas en inglés), doble fuente de depósito al vacío (DVD por sus siglas en inglés), depósito de vapor secuencial (SVD por sus siglas en inglés), proceso de vapor asistido por solución (VASP por sus siglas en inglés) y la deposición de recubrimiento por rociado (SCD por sus siglas en inglés) (Shi, Li, Li, & Wang, 2015) (Figura 3)

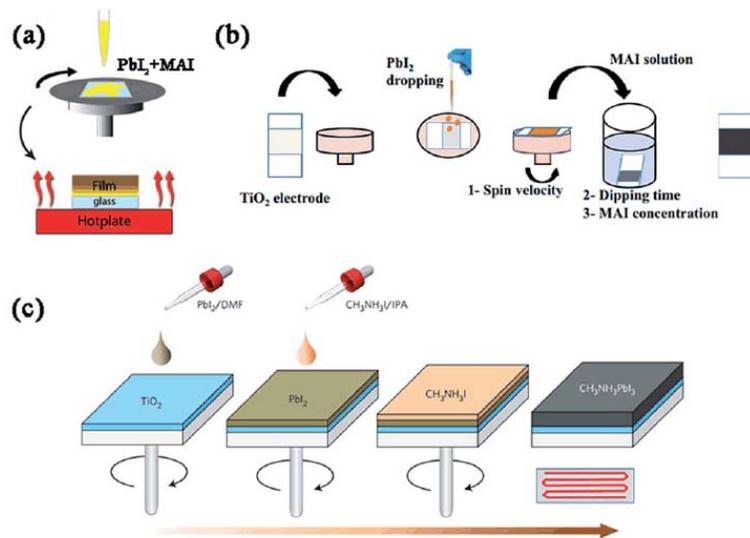


Figura 3. Métodos de depósito de perovskita (a) método de depósito de precursores en un solo paso (OSPD), (b) proceso de depósito secuencial (SDP), (c) depósito en dos pasos vía spin-coating (TSSD) (Shi, Li, Li, & Wang, 2015).

En comparación con el proceso de depósito de vapor secuencial, el proceso de solución proporciona procedimientos sencillos y fáciles, de bajo costo, y componentes ajustables en las películas. Los procesos de deposición basados en vapor no se utilizan con frecuencia debido a que aumentarían los costos de fabricación.

La estructura cristalina de la perovskita es susceptible de ser destruida durante el proceso de preparación de las soluciones; los componentes de los solventes, solutos, aditivos o impurezas pueden afectarle. Por ejemplo, el acetonitrilo, solvente del Li-TFSI usado como aditivo para el spiro-OMeTAD, puede corroer la perovskita. La TBP (terbutilpirrolidona) igualmente puede corroer a la perovskita al reaccionar con el PbI_2 .

Durante el proceso de evaporación de solventes es necesario remover la DMF (Dimetilformamida) por completo, de otro modo los residuos pueden degradar la película.

2.3.4. Condiciones térmicas.

En un proceso de solución típica para la fabricación de la película de perovskita, el proceso de tratamiento térmico o el horneado es necesario para la formación de la estructura cristalina de perovskita. Sin embargo, la propia perovskita, y otros componentes, pueden ser susceptibles a los daños durante el horneado (Chen, et al., 2014).

2.4. Estudio de la estabilidad de las celdas solares de haluros de perovskita organometálica.

Los problemas de estabilidad serán un gran obstáculo para la comercialización de las celdas solares de perovskita. Para aumentar su estabilidad se ha propuesto la mezcla de haluros y la encapsulación de las celdas, siendo la encapsulación la alternativa menos detallada en la literatura.

2.4.1 Mezcla de haluros

La mezcla de haluros en perovskitas tiene al menos tres efectos beneficiosos. El primero es aumentar la estabilidad, el segundo es la mejora en el transporte de portadores de carga y el tercero es la sintonización de la banda prohibida.

La primera mezcla de haluros de perovskita fue desarrollada por Snaith y colaboradores (Gao, Grätzel, & Nazeeruddin, 2014). Se trata de una mezcla de MAI y PbCl_2 en relación 3:1 depositada por spin coating, y se esperaba que la perovskita MAPbI_3 y el subproducto MACl se pudieran formar al mismo tiempo en la película delgada depositada. Sin embargo, de acuerdo con los patrones de difracción de rayos X, no hubo señales de MACl dentro de las películas. Una hipótesis fue que la

mayor parte del exceso del componente orgánico en el MACl se sublima dejando sólo trazas de Cl en la red MAPbI₃. Por eso la fórmula MAPbI_{3-x}Cl_x se utiliza para mostrar la incertidumbre del contenido de Cl en MAPbI_{3-x}Cl_x. Esta mezcla de halógenos requiere mayor tiempo de horneado para la transición hacia la fase perovskita. Más significativamente, este dopaje aumentó la estabilidad ambiental de la película de perovskita y la conductividad, así como la longitud de difusión de carga.

En contraste con las perovskitas CH₃NH₃PbI₃ reportados previamente en las celdas solares, esta mezcla yoduro-cloruro fue notablemente estable al procesamiento en el aire. Los espectros de absorción demostraron una buena capacidad de captación de luz en el visible al espectro de IR cercano y también era estable a la exposición a la luz prolongada, como se demuestra por 1000 horas de iluminación constante. La absorbancia de la película a 500 nm se mantuvo alrededor de 1,8 a lo largo de toda la medición (Lee, Teuscher, Miyasaka, Murakami, & Snaith, 2012)

Noh et al. demostró que la mezcla de 20-29% de Br en CH₃NH₃PbI₃ mejora en gran medida la estabilidad de celdas solares, mediante la modificación de la estructura de cristal de perovskita CH₃NH₃PbI₃ con Br, para sintetizar CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ (Yin, Yang, Kang, Yanb, & Wei, 2015). Una baja sensibilidad a la humedad de las celdas sobre la base de MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ (x ≥ 0,2) podría estar asociado con su estructura compacta y estable, porque la sustitución de átomos de I más grandes con pequeños átomos de Br en MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ conduce a la reducción de la constante de red y una transición a una fase cúbica. (Noh, Im, Heo, Mandal, & Seok, 2013)

2.4.2 Pruebas de la estabilidad de celdas solares con perovskita.

Uno de los primeros estudios de degradación que se llevaron a cabo en celdas solares de perovskita fue llevado a cabo por Kim y colaboradores, ellos reportaron una celda con 500 h de vida útil almacenada en aire a temperatura ambiente (Kim, et al., 2012). Grätzel y colaboradores informaron de una celda encapsulada de larga vida (>1000h) en condiciones de 85% de humedad relativa (HR) (Gratzel, 2014)., previamente habían reportado que las celdas solares encapsuladas en argón se degradan el 20% después de 500h de estudio (Mei, et al., 2014) Law y compañeros

por su parte reportaron una celda que se degrada el 8% después de 60 horas de medición (Yusoff & Nazeeruddin, 2016).

Leijteins y colaboradores utilizan una capa aislante de Al_2O_3 en lugar de TiO_2 para brindar mayor estabilidad a sus dispositivos, disminuyendo en un 50% su rendimiento después de 1000h de estudio. (Duan, et al., 2015) La introducción de una capa de protección adicional también ayuda a limitar la exposición de oxígeno y la humedad hacia la capa de perovskita. Una mejora similar se ha reportado sustituyendo el material conductor de huecos (HTM, por sus siglas en inglés) orgánico con una capa de material compuesto de polimetilmetacrilato (PMMA) y nanotubos de carbono, lo que resulta en una estabilidad mejorada de hasta 100 horas a 80 °C. La naturaleza hidrofóbica del PMMA ayuda a evitar la penetración de moléculas de agua. El empleo de HTM con mayor hidrofobicidad también mejoraron la estabilidad a la humedad, ya que impide la penetración del agua en la capa del absorbedor (Yusoff & Nazeeruddin, 2016).

Kwon y colaboradores utilizan polímeros hidrófobos en sus celdas solares de perovskita y alcanzan sólo el 20% de decremento eficiencia después de 1.000 h de medición, que es ligeramente mejor en comparación con los dispositivos que utilizan spiro-OMeTAD como el HTM (Yusoff & Nazeeruddin, 2016).

2.4.3 Encapsulación de celdas solares con perovskita

Ramos y colaboradores llevan a cabo un estudio sobre fabricación y encapsulación de celdas solares de perovskita; la encapsulación es llevada a cabo a través de un proceso de laminación, actuando esta como barrera física para impedir la degradación de la película (Ramos, Cortés, Aguirre, Castaño, & Ahmad, 2014). Ellos realizaron el proceso de laminación utilizando Etilenvinilacetato (EVA), a temperatura más baja que el proceso estándar industrial para proteger tanto como sea posible las buenas características fotovoltaicas de la celda solar perovskita.

Han y colaboradores por su parte para probar la estabilidad de las celdas solares de perovskita en condiciones ambientales simuladas, utilizaron dos configuraciones de sellado, el método A utiliza una resina epoxi curable por radiación UV de Epotek,

la cual se encontraba entre el contraelectrodo de plata y una cubierta de vidrio plano. El método de sellado B es una técnica de encapsulación más avanzada adoptada de la tecnología del diodo emisor de luz orgánico (OLED, por sus siglas en inglés) (Figura 4). El dispositivo encapsulado se compone de una cubierta de vidrio de Hana AMT con un hueco en el centro para alojar una pieza de desecante. El propósito de este absorbente es para adsorber el agua que ha permeado a través del sellado epoxi UV durante el funcionamiento a largo plazo en condiciones atmosféricas simuladas. El sellado de los dispositivos se realizó en una caja de guantes bajo una atmósfera de nitrógeno con menos de 0,1 ppm de oxígeno y humedad (Han, Meyer, Dkhissi, Weber, & Pringle, 2015).

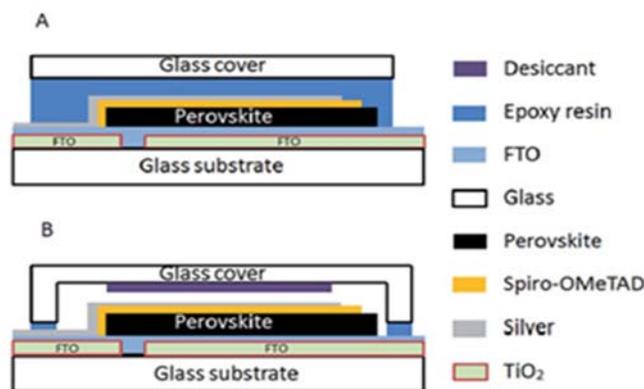


Figura 4. Sellado de celdas solares de perovskita (Han, Meyer, Dkhissi, Weber, & Pringle, 2015)

A partir de su estudio, ellos concluyeron que los dispositivos encapsulados muestran buen comportamiento a temperatura ambiente y humedad cero, pero degradan a alta temperatura y humedad. Mejora de la estabilidad se demuestra por la adopción de una técnica de sellado de la tecnología OLED que reduce eficazmente la entrada de humedad en la celda a alta temperatura.

Hwang y colaboradores por su parte informaron de un novedoso proceso de pasivación de celdas solares de perovskita; el cual consta de una capa de un polímero hidrófobo, Teflón, depositado vía spin coating (Figura 5). Con la pasivación la celda solar de perovskita muestra una degradación insignificante después de un almacenamiento de 30 días en condiciones ambientales. (Hwang, Jeong, Lee, Ko, & Yong, 2015)

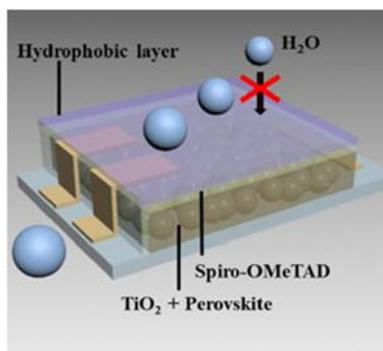


Figura 5. Pasivación de la celda solar de perovskita con la capa de polímero hidrófobo (Hwang, Jeong, Lee, Ko, & Yong, 2015)

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS Y MÉTODOS

3.1. EXPERIMENTACIÓN

Perovskita en un paso		Caracterización	Microscopía óptica UV-vis	
Perovskita en dos pasos		Caracterización	UV-vis XRD	
Capas protectoras				
	Eva film Miricilo Miricilo con brea	Caracterización	Microscopía óptica UV-vis FT-IR	
	Eva film	Monitoreo	UV-vis	6 semanas
			XRD	4 semanas
Película de perovskita con	Miricilo	Monitoreo	UV-vis	8 semanas
			XRD	8 semanas
	Miricilo con brea	Monitoreo	UV-vis	5 semanas
			XRD	4 semanas
Celdas solares				
Grupo 1	Sin protección			
	Eva film	Monitoreo	I-V	11 días
	Miricilo			
	Miricilo con brea			
Grupo 2	Sin protección			
	Eva film	Monitoreo	I-V	10 días
	Miricilo			
	Miricilo con brea			

Figura 6. Desarrollo experimental

3.1.1. Preparación del sustrato

Los sustratos empleados para el depósito y caracterización de las películas de perovskita fueron porta muestras cortadas al tamaño deseado (2.5 x 2.5 cm). Estos sustratos fueron lavados con agua con jabón, enjuagados con agua destilada y finalmente puestos a tratamiento bajo luz UV por 15 minutos en un equipo UV/Ozone Procleaner master.

Para la elaboración de las celdas solares se utilizaron vidrios con una capa conductora de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) cortados al tamaño deseado (2.5 x 2.5 cm). Los sustratos fueron grabados removiendo secciones de la capa conductora para delimitar el área activa que tendrá la celda solar a elaborar, para el grabado se divide el vidrio conductor en 5 secciones de 0.5 cm cada una se cubren dos secciones del vidrio conductor con cinta. Posteriormente se añade polvo de zinc y una solución de HCl 2M hasta observar burbujeo (Figura 7).

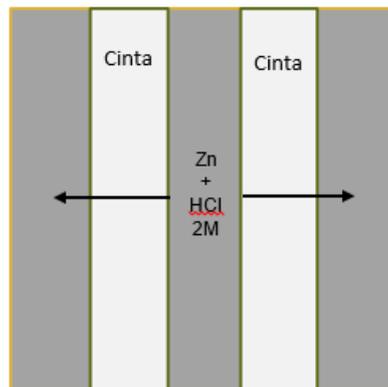


Figura 7. Grabado del sustrato de FTO

Después de retirar la capa de FTO se lava con suficiente agua destilada el sustrato para eliminar restos de Zn y HCl. Se remueven las cintas y se lavan los sustratos con agua, jabón, acetona, isopropanol y finalmente puestos a tratamiento bajo luz UV por 15 minutos.

3.1.2. Preparación de las muestras

3.1.2.1. Películas de Perovskita: método de depósito

En esta sección se presentan los procedimientos que se llevaron a cabo para la fabricación de las películas de perovskita. Se muestran además los reactivos involucrados, así como las técnicas para caracterización del producto obtenido.

Las películas de perovskita fueron fabricadas utilizando el método de depósito en un paso vía spin coating, y el método de depósito en dos pasos vía spin coating, se prepararon por dos métodos diferentes debido a que el interés reside en poder depositar películas continuas y homogéneas.

Depósito en un paso vía Spin coating

En la técnica de depósito en un paso vía spin coating, se prepara una solución de precursor del producto deseado; ésta solución se extiende sobre el sustrato con la ayuda de un spin-coater. Posteriormente el sustrato se calienta para evaporar todo rastro del solvente dejando únicamente una capa delgada del material deseado, en este caso Perovskita. (Figura 8)

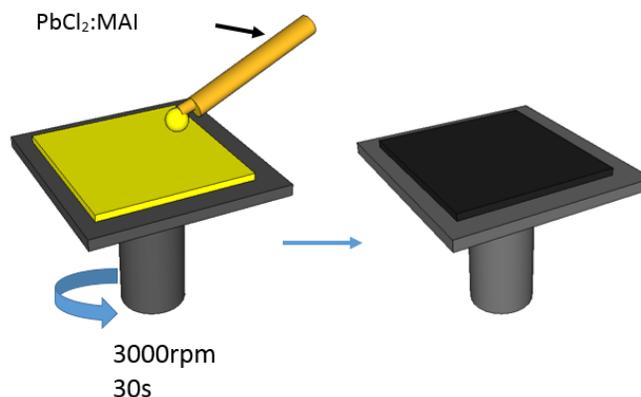


Figura 8. Método de depósito en un paso

Para el método de depósito en un paso se requiere una solución al 40% de los precursores en una relación no estequiométrica de 1:3, se prepararon muestras variando el solvente, el cual puede ser N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfoxido (DMSO) o γ -butirolactona (GBL), los precursores son cloruro de plomo (PbCl_2) y yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), las diferentes muestras se agitan con ayuda de un agitador magnético a 450 rpm y se mantienen a una temperatura de 70°C, el tiempo de agitación varía de un solvente a otro.

Tabla 1. Método de depósito en un paso, formulación

Reactivo	Marca	Pureza	Concentración	Volumen
Cloruro de Plomo (PbCl_2)	Sigma Aldrich	99.99%	1M	
Yoduro de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)	Lumtec	>99.5%	3M	
N,N-dimetilformamida (DMF)	Sigma Aldrich	>99.5%		1ml
Dimetilsulfoxido (DMSO)	Sigma Aldrich	99.8%		1ml
γ -butirolactona (GBL)	Sigma Aldrich			1ml

El sustrato se ubica en la parte superior del spin-coater. A continuación, la solución de precursor se coloca en la parte superior del sustrato con una micropipeta, y se extiende hasta recubrirlo por completo. La cantidad de solución depositada es de 200uL. Una vez recubierto totalmente, se inicia el spin-coater, con los siguientes parámetros:

- Velocidad máxima: 3000 rpm
- El tiempo total de ejecución: 10 s

Posteriormente la película es sometida a tratamiento térmico en parrilla durante 10 minutos, a una temperatura de aproximadamente 70 ° C, para posteriormente ser transferida a un horno a 100-130 ° C durante 60 minutos.

Depósito en dos pasos vía Spin Coating

La técnica de depósito en dos etapas es una variación de la técnica de un solo paso (Chen, et al., 2015). En esta versión los dos reactivos necesarios para la síntesis de la perovskita, PbI_2 y MAI, se depositan por separado sobre el sustrato. En primer lugar, el sustrato se recubre con una solución de PbI_2 y se elimina el solvente, para posteriormente depositar una capa de MAI y evaporar nuevamente el solvente, permitiendo así la formación de la perovskita (Figura 9).

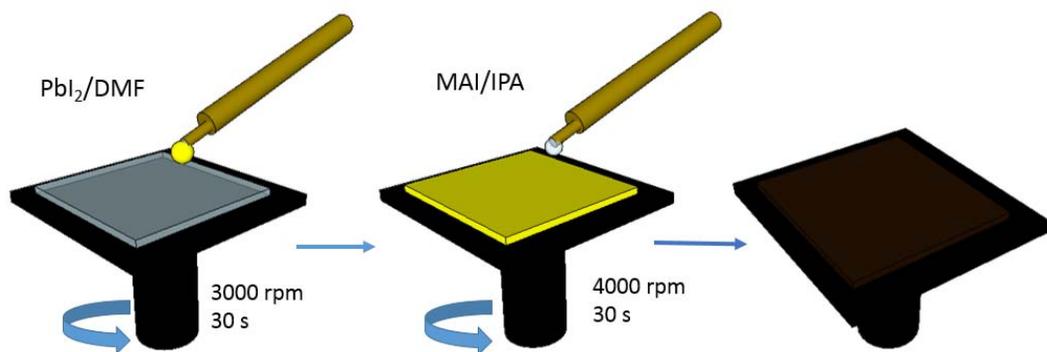


Figura 9. Método de depósito en dos pasos

Para este método se disuelve yoduro de plomo (PbI_2) en 1 ml de DMF, con ayuda de un agitador magnético se agita a 450 rpm durante 30 minutos a una temperatura constante de 70°C . Los parámetros utilizados en el depósito de la primera capa fueron velocidad: 3000 rpm; tiempo: 20 s, volumen 30 μL . El solvente se evaporó en una parrilla durante 60 minutos a 70°C . Se observa la formación de una película traslúcida de color amarillo.

Para el segundo paso se prepara una solución de yoduro de metilamonio (MAI) y una baja concentración de cloruro de metilamonio (MACl) en 1 mL de isopropanol, la solución se agita a 450 rpm por media hora. Se hace uso de isopropanol debido a la baja solubilidad del yoduro de plomo en él. Posteriormente se depositan 30 μL de la solución sobre la película de yoduro de plomo previamente depositada, las condiciones de depósito en el spin coating fueron velocidad: 4000rpm tiempo: 30 s, al término de este proceso la muestra se hornea/ seca a 120°C por una hora.

Tabla 2. Método de depósito en dos pasos, formulación

Reactivo	Marca	Pureza	Concentración	Vol.
Yoduro de Plomo (PbI_2)	Sigma Aldrich	99%	1M	
Yoduro de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)	Lumtec	>99.5%	0.41M	
Cloruro de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)	Lumtec	>99.5%	10% p/p	
Dimetilformamida (DMF)	Sigma Aldrich	>99.5%		1mL
Isopropanol (IPA)		99.86%		1mL

La técnica de depósito en dos pasos fue la técnica más usada durante todo el procedimiento, y se usaron las películas obtenidas para medir las propiedades ópticas

3.1.2.2. Construcción de celdas solares con haluros de perovskita organometálica

La celda solar de perovskita utilizada en este trabajo está conformada por un vidrio conductor de FTO, recubierto con una capa de dióxido de titanio compacto, una capa de TiO_2 mesoporoso, una capa de perovskita depositada en dos pasos, una capa de polímero conductor de huecos (P3HT), una capa de pintura de carbón, y finalmente oro como conductor, la estructura se muestra en la Figura 10.

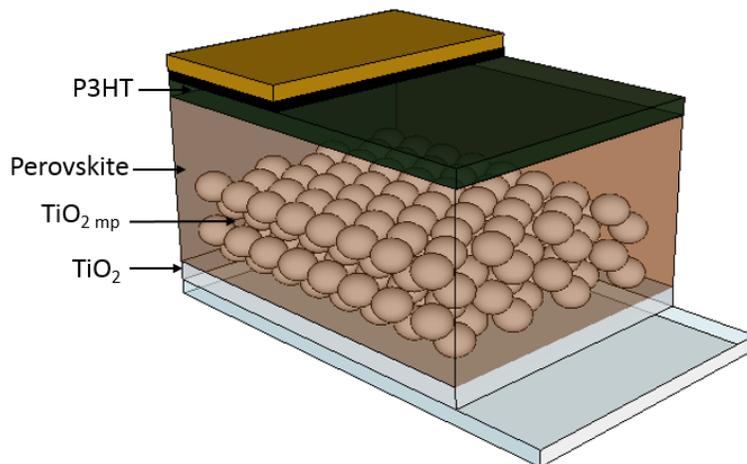


Figura 10. Estructura Celda solar

Para la construcción de las celdas solares se parte de un sustrato de FTO (Óxido de Indio dopado con Flúor) preparado de acuerdo a lo establecido en la sección 0.

Depósito de TiO_2 compacto

A 20 mL de Isopropanol se le agregan 1.2 mL de Isopropóxido de titanio lentamente, con agitación constante, posteriormente se agregan 0.4 mL de ácido clorhídrico (HCl). La solución se mantiene en agitación a 450rpm/s durante 30 minutos a temperatura ambiente.

Se adicionan 100uL de solución hasta recubrir por completo el sustrato. Una vez recubierto, se inicia el spin-coater, con los siguientes parámetros:

- Velocidad máxima: 2000 rpm/s
- Rampa: 1000 rpm/s
- El tiempo total de ejecución: 1 min

Posteriormente se realiza tratamiento térmico a las películas a 450°C durante 30 min en mufla, esto con el fin de favorecer la aparición de la fase anatasa.

El procedimiento se realiza por duplicado para obtener películas con un espesor de 60nm aproximadamente.

Depósito de TiO_2 mesoporoso

En un vaso de precipitado A se agregan 7.5 ml de etanol a 4.5 g de polivinilpirrolidona (PVP), la solución se pone en agitación durante 15 min a 350rpm/s.

En un vaso B se agregan 3 ml de etanol, 3 ml de ácido acético y 1.5 ml de isopropóxido de titanio, la solución se agita por 15 minutos a 350rpm/s.

Pasado el tiempo de agitación agregar la solución B en A, manteniendo la agitación por una hora.

El depósito de la capa de TiO₂ mesoporoso se hace de forma dinámica, las condiciones spin-coater, son:

- Velocidad máxima: 2500 rpm/s
- El tiempo total de ejecución: 2 min

Cuando el spin coater haya alcanzado las revoluciones deseadas se agregan 10 gotas de la solución previamente preparada gota a gota durante 30 segundos.

El tratamiento térmico se lleva a cabo en dos pasos, en el primero se seca el sustrato a 120°C durante 30 min y se deja enfriar, para después ser llevado a 600°C durante 3 horas.

El espesor aproximado de la capa obtenida es de 300nm.

La siguiente capa corresponde al depósito de la perovskita la cual se lleva a cabo en dos pasos siguiendo el procedimiento explicado en la sección anterior.

Depósito de P3HT

como colector de huecos se utiliza P3HT con una concentración de 20mg/mL disuelto en diclorobenceno (DCB), la solución se prepara con 24 horas de anticipación para permitir la disolución completa del polímero en el solvente.

Sobre la película de perovskita se agregan 200uL de solución hasta recubrir por completo. El depósito es estático vía spin coating a una velocidad de 1000rpm/s por 20 segundos.

Depósito de contactos

Posteriormente se rocía una capa de carbón Paint por aerógrafo, finalmente se evaporan contactos de oro con un espesor aproximado de 40nm.

3.1.2.3. Depósito de capas protectoras

Las capas protectoras buscan limitar el proceso de degradación de la perovskita tanto en películas aisladas como en su aplicación en celdas solares (Figura 11).

Se emplean dos tipos de capas diferentes una capa es etilvinilacetato $(C_2H_4)_n(C_4H_6O_2)_m$ (EVA), un copolimero cuyo uso en celdas solares es ampliamente conocido por ser el material encapsulante en las celdas de Silicio. Se recorta un trozo de EVA a un tamaño ligeramente mayor que el del sustrato a utilizar y se calienta con una pistola de calor, hasta que se adhiere a la película/ celda, esto se hace evidente por el cambio de coloración de blanco a transparente.

El miricilo $(CH_3-(CH_2)_{14}-COO-CH_2-(CH_2)_{28}-CH_3)$ el éster del ácido palmítico con el alcohol mirícico (o melisico), y es un sólido a temperatura ambiente. Para su depósito se pesa una cantidad determinada de miricilo (1 g) y se derrite a baño maría por aproximadamente 20 minutos a una temperatura de baño de $80^{\circ}C$, pasado este tiempo se agrega el solvente poco polar hasta obtener una consistencia líquida no muy viscosa. Finalmente, el depósito se realiza por spray, se rocía una capa delgada del material y se deja secar a temperatura ambiente.

Para el aditivo de brea se pesan 100 mg y se derrite en baño maría por 15 minutos aproximadamente, cuando ya se encuentra fundido se agrega el miricilo para que se funda y se agita, cuando se encuentran mezclados se sigue el mismo procedimiento antes mencionado para el miricilo.

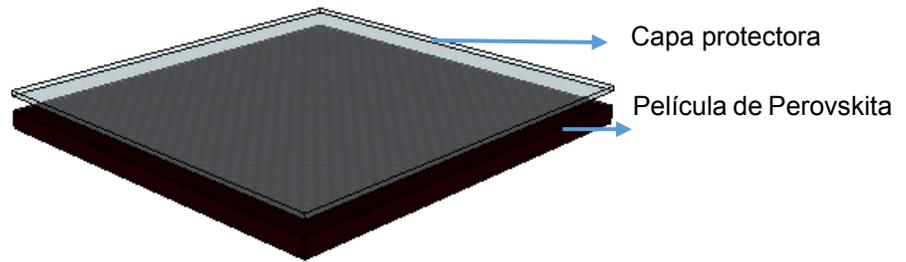


Figura 11. Esquema de la capa protectora sobre la película de perovskita

3.2. CARACTERIZACIÓN

A lo largo de los experimentos se utilizaron varias técnicas para identificar los productos obtenidos y analizar la morfología de las películas delgadas resultantes. Para identificar las propiedades de la perovskita obtenida por los métodos de depósito y su evolución en el tiempo después de ser recubiertas con las capas protectoras, se emplearon las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia UV-Vis, microscopía electrónica de barrido (SEM) y la medición del desempeño fotovoltaico de las celdas solares.

3.2.1. Espectrofotometría UV-VIS

Para medir las propiedades ópticas se empleó un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis-NIR 3600, haciendo la medición de absorbancia para las películas delgadas de perovskita.

La espectroscopia UV-Vis utiliza la radiación electromagnética de las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético (200nm - 800nm). Esta radiación, que se hace incidir sobre la muestra, parcialmente es absorbida generando una transición entre los niveles energéticos de los electrones dentro la muestra. Es decir, el electrón de un átomo o molécula pasa del estado basal al estado excitado y posteriormente se relaja (Figura 12) regresando a su estado base. Finalmente, el resto de la radiación inicial es transmitida y también parte de ella es reflejada.

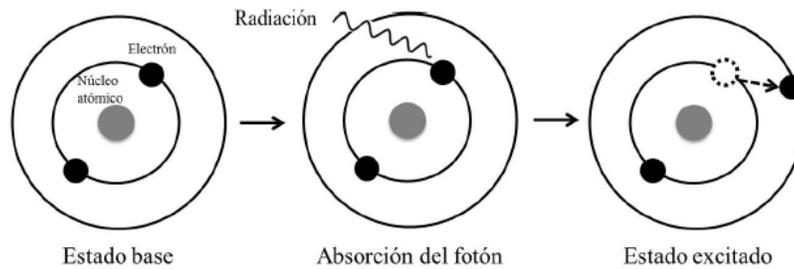


Figura 12. Excitación de un átomo (Owen, 2000)

El equipo utilizado para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra es el espectrofotómetro. Los componentes claves de éste son (Owen, 2000):

- Una fuente que genera una banda ancha de radiación electromagnética.
- Un monocromador que selecciona una banda de ondas de la radiación de la fuente.
- Un chopper que hace que al detector llegue intermitentemente la luz de referencia y la luz que atraviesa la muestra. Gira a una velocidad tal que las medidas de blanco y muestra ocurren varias veces por segundo.
- Un área de muestra y área de referencia.
- Uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación.

Transmitancia y Absorbancia

Cuando un haz de radiación monocromático de una determinada longitud de onda atraviesa o se refleja en la muestra (Figura 13). La cantidad de radiación absorbida se expresa en función de la transmitancia o absorbancia. La transmitancia normalmente se da como porcentaje, y se define como se indica a continuación:

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100\%$$

La absorbancia se define:

$$A = -\log T$$

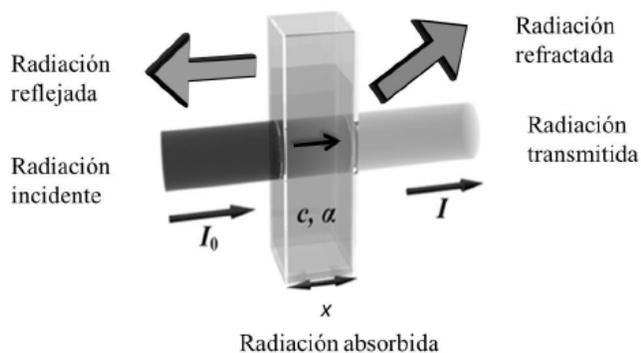


Figura 13. Interacción de la radiación electromagnética sobre la muestra.

La radiación transmitida se ve atenuada debido a que parte de la radiación incidente es absorbida, decreciendo con la distancia recorrida por el haz (Owen, 2000):

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

donde α es el coeficiente de absorción, característico del material y varía con la longitud de onda de la radiación incidente. El parámetro x se mide desde la superficie donde incide la radiación hasta el interior del material, es decir, es el espesor de la muestra. La absorción de radiación por la muestra implica transiciones electrónicas que dependen de la estructura de bandas de energía del material.

3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X por haz rasante para la caracterización de las muestras. Se obtuvieron los patrones de difracción y se monitorearon con el tiempo las películas delgadas tanto las que tenían capa protectora como las que no. El instrumento utilizado fue un difractómetro Rigaku DMAX 2200, con un $\lambda=1.5406^\circ$ para el caso de la radiación Cu-K α . Las mediciones se realizaron con la técnica de haz rasante variando 2θ de 5-70 grados con un ángulo de incidencia de 0.5.

La base teórica para la difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) se explica por la ley de Bragg, que se muestra en la Figura 14. La difracción se considera como reflejos simultáneos de los haces de rayos X de varios planos de la

red pertenecientes a la misma familia (o más apropiadamente, por los átomos que yacen en los planos).

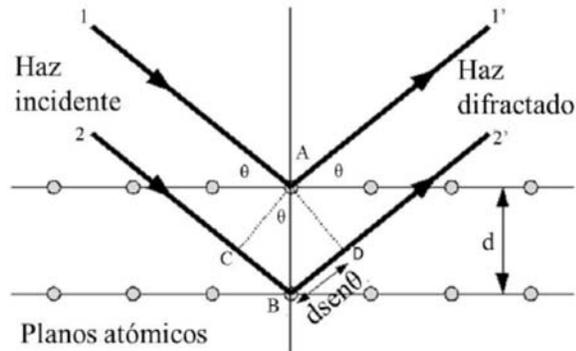


Figura 14. Ley de Bragg

En la Figura 14, θ es el ángulo entre el rayo incidente y los planos horizontales. La diferencia en la longitud de la trayectoria de los haces dispersos en los puntos B frente a los dispersos en D es igual a:

$$\overline{CB} + \overline{BD} = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4)$$

La difracción ocurre cuando una onda electromagnética encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que son capaces de dispersar la onda y que a su vez están separados por distancias del mismo orden en magnitud a la longitud de onda (Callister, 2003). Es decir, se produce por la interferencia constructiva de ondas dispersadas; si las ondas dispersadas por los obstáculos están en fase o con diferencia de fase $2\pi n$ radianes (n un número entero) tiene lugar un reforzamiento mutuo de las ondas (Hecht, 2002).

Un difractómetro de rayos X es capaz de lanzar un haz de rayos X en ángulos diferentes en la muestra, y luego detectar los rayos dispersos. La intensidad de los rayos se suele representar frente a 2θ . Los picos correspondientes dependen de la posición de los planos de cristal, y son únicos para cada estructura.

Un material cristalino producirá un diagrama de difracción característico. En el caso de una muestra cuya estructura esté formada por un conjunto de fases cristalinos

de diferentes materiales, el diagrama correspondiente manifestará la suma de las difracciones individuales de cada una de ellas.

3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido, (SEM) utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. (Goldstein, et al., 1981)

El principio operativo de un microscopio electrónico de barrido se puede resumir de la siguiente manera: Este equipo utiliza una fuente de electrones (con un voltaje operativo entre 0,1 y 30 keV y lentes electromagnéticas para enfocar, sobre una muestra recubierta (conductora), un haz de electrones muy concentrado. Esta interacción haz-muestra, arranca electrones de la muestra (electrones secundarios) que son captados por detectores situados en la columna del microscopio. A partir de la información proporcionada por estos detectores, el sistema de control del microscopio elabora una imagen en escala de grises de la superficie de la muestra. Normalmente para visualizar las muestras en el SEM se puede trabajar a bajos keV, dependiendo de la muestra a observar, de igual forma el equipo tiene la capacidad de realizar análisis químico de la muestra, y en este caso debe trabajar con voltajes mayores, entre 15 y 30 keV.

Un SEM consta esencialmente de las siguientes partes (Schroder, 2006):

- Una unidad óptica-electrónica, que genera el haz de electrones que se desplaza sobre la muestra.
- Una cámara de observación, con distintos grados de movimientos para observar mejor la imagen.

- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.
- Un sistema de observación de las imágenes (tubo de rayos catódicos).
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico, relativamente similares a los del microscopio electrónico de transmisión.
- Un sistema de registro fotográfico, magnético o de video.

3.2.4. Medición Corriente-Voltaje

Para las mediciones fotovoltaicas, las celdas solares fueron iluminadas utilizando una fuente de luz calibrada. Esto proporcionó una densidad de potencia de 1000 W/m^2 de espectro, o el equivalente a 1 Sol. Cada dispositivo tenía un área activa de $0,1 \text{ cm}^2$ y se midió, poniendo en contacto el FTO con el electrodo negativo y el contacto superior Au se puso en contacto con el electrodo positivo (Figura 15). Las curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V) fueron medidos utilizando una unidad de fuente Keithley – Oriel, aplicando un voltaje desde -1V hasta 1 V .

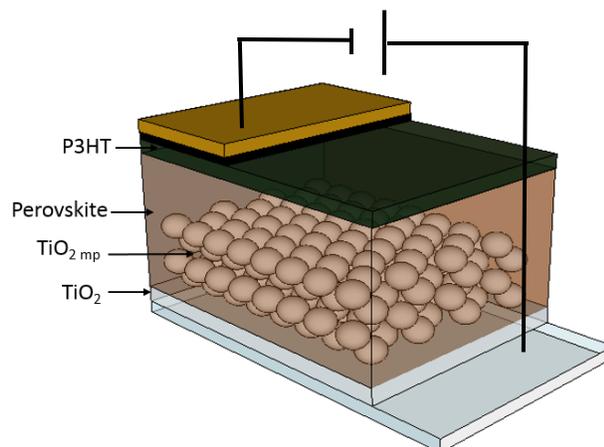


Figura 15. Esquema de medición de celda solar

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Esta sección presenta los resultados y el análisis de la síntesis y caracterización de las películas de perovskita depositadas utilizando el método de spin coating en uno y dos pasos, la caracterización de las barreras protectoras que se evalúan para limitar la degradación de la perovskita y los parámetros fotovoltaicos de las celdas elaboradas.

4.1. Películas de Perovskita: Método de depósito en un paso vía Spin coating

En este método la perovskita se obtiene por la relación molar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbCl}_2 = 3:1$ (no estequiométrica) de los precursores en solventes polares apróticos de elevado punto de ebullición tales como N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfoxido (DMSO), gama butirrolactona (GBL) a cierta temperatura hasta obtener una solución continua. En el presente trabajo se estudiaron los tres solventes. Se prepararon soluciones al 40%, se variaron las condiciones (tiempo, velocidad de giro) de depósito en todos los casos con el fin de obtener una película homogénea.

Se realizaron dos muestras para cada solvente sobre vidrios preparados de acuerdo a lo mencionado en la sección 0. Los parámetros utilizados en el depósito de la muestra 1 fueron velocidad: 1500 rpm; tiempo: 30 s, volumen 100uL, mientras que para la muestra 2 fueron velocidad: 3000 rpm; tiempo: 10 s, volumen 200uL. El tratamiento térmico aplicado a las diferentes muestras fue de 100°C por 1 hora.

Las condiciones para obtener una solución homogénea de la mezcla de los precursores varían de un solvente a otro. La GBL tiene un punto de ebullición de 204°C, que requiere dejar la solución en agitación constante durante 12 horas a 70°C para la disolución completa de los precursores. Por su parte la DMF tiene un punto de ebullición de 153°C, en este caso la solución de los precursores más estable y requiere menor tiempo de agitación, en un tiempo aproximado de una hora y una temperatura de 70°C se obtiene la solución deseada. Ocurre igual para el caso del DMSO cuyo punto de ebullición es de 189°C. La solubilidad del PbCl_2 compuesto utilizado como precursor es baja en solventes como DMF o DMSO por ende la agitación constante, la temperatura y el tiempo son parámetros relevantes

para su disolución y la formación de la perovskita. La Figura 16 muestra las fotografías de las películas de perovskita, depositadas de las soluciones con diferentes solventes con dos velocidades de giro.

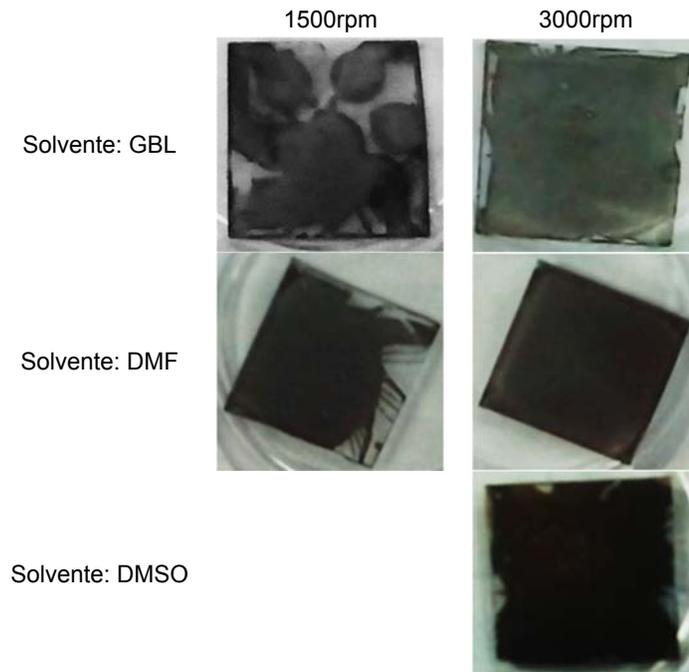


Figura 16. Fotografías de las Películas de Perovskita depositadas sobre vidrio de soluciones con diferentes solventes con diferentes velocidades de giro: 1500 y 3000 rpm.

En la Figura 16 se observa que la uniformidad y de cobertura de la película depende tanto del solvente como de la velocidad de giro, un fenómeno que también fue observado por Cohen et al (Cohen, Gamliel, & Etgar, 2014) quienes describen en su estudio los efectos de diferentes parámetros como la velocidad de giro, la temperatura de horneado, y la concentración de yoduro de metilamonio en el rendimiento fotovoltaico. En nuestro caso, las muestras depositadas con una velocidad: 3000 rpm; tiempo: 10 s, volumen 200uL, se observan más continuas, estas muestras se caracterizaron por microscopía óptica y por espectrofotometría de UV-vis.

4.1.1. Microscopia óptica

La técnica de microscopia óptica (MO) es una de las formas más sencillas de la microscopía. Dado que las imágenes adquiridas por esta técnica son de baja resolución, se limita a la detección de características topológicas de películas de tamaño de micrómetros. Sin embargo, se requieren técnicas más poderosas para ver las características de películas de tamaño nanométrico. Las imágenes de microscopia óptica fueron adquiridas bajo luz transmitida utilizando un microscopio Olympus BX51.

La Figura 17 presenta imágenes de microscopia óptica de películas de perovskita depositadas utilizando solventes diferentes, se observa que la uniformidad y la cobertura de la película varía de uno a otro.

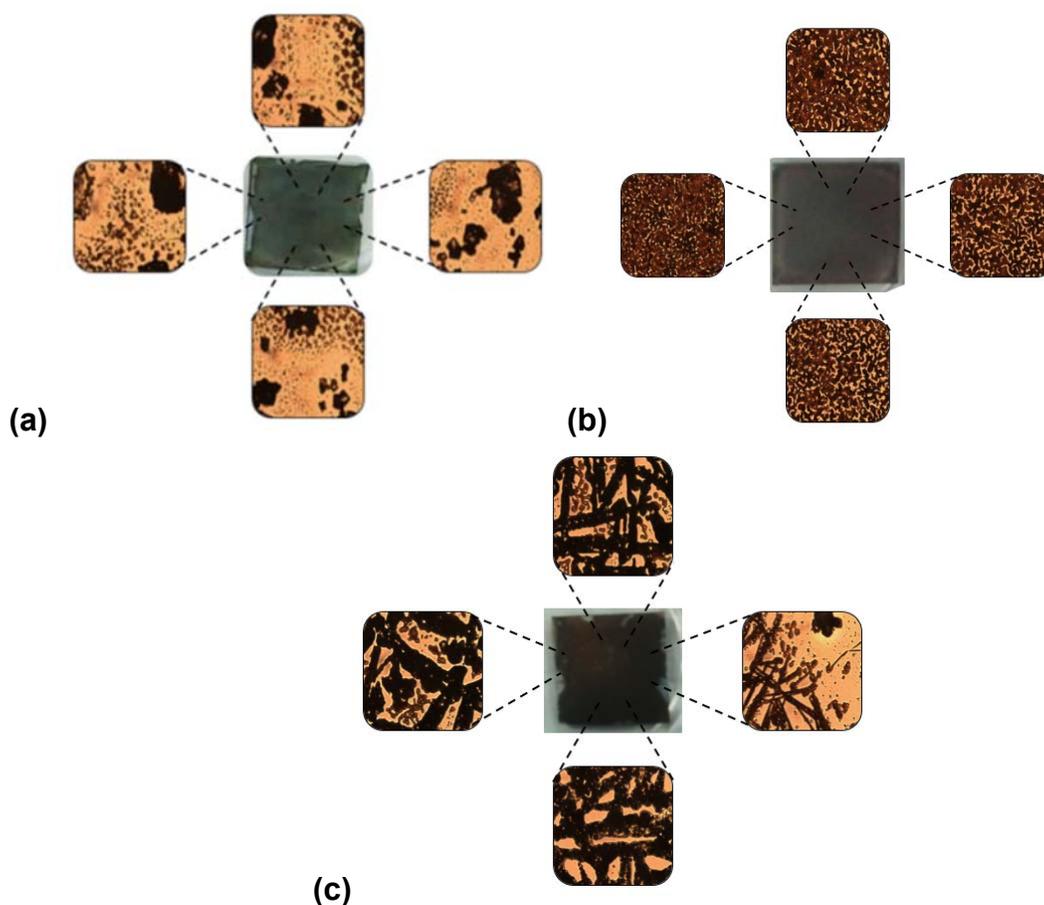


Figura 17. Microscopia Óptica de películas de Perovskita utilizando como solvente (a) GBL, (b) DMF y (c) DMSO

El solvente juega un papel clave en el proceso de cristalización que conduce a la formación de la perovskita híbrida. Como GBL, DMF y DMSO tienen diferentes presiones de vapor, 1,5 mmHg, 2,7 mmHg y 0.6 mmHg respectivamente, se espera que la velocidad de la evaporación durante el proceso de secado/horneado sea mayor para DMF que para GBL y DMSO, permitiendo así que la formación de los cristales de perovskita se de en un periodo de tiempo más corto que cuando se utilizan los otros dos solventes.

A partir de las imágenes de microscopio óptico, está claro que las películas de perovskita utilizando DMF como solvente proporcionan una mejor cobertura del sustrato, una distribución más homogénea de los compuestos (región negra) dentro del recubrimiento, por lo tanto, son más deseables como capa activa. Por esta razón, todas las modificaciones posteriores a las condiciones de procesamiento en este estudio se realizaron utilizando DMF como solvente.

4.1.2. Propiedades Ópticas

Cualitativamente se observa la formación de la película de perovskita por la aparición de una coloración negra que se da durante el tratamiento térmico (el color de la película de yoduro de plomo es amarillo).

En la Figura 18 se muestran los espectros de UV-Vis de las películas de perovskita preparadas a partir de diferentes solventes. Para el caso de DMF y DMSO se observa un aumento en la absorción ubicada aproximadamente a 780 nm, mientras que para el caso de la GBL no se presenta un pico de absorción evidente.

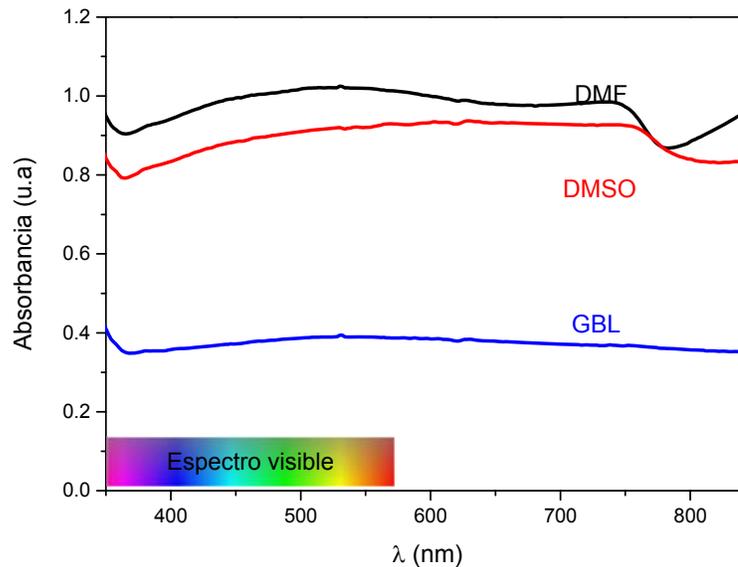


Figura 18. Espectro de Absorción de películas de Perovskita utilizando diferentes solventes

El color gris oscuro que caracteriza a las muestras es una consecuencia directa de este comportamiento de la absorbancia, ya que la absorción de la luz del material cubre todo el rango visible.

4.2. Películas de Perovskita: Método de depósito en dos pasos vía Spin coating

La variabilidad de las películas de perovskita obtenidas a partir de soluciones precursoras preparadas con diferentes solventes se ha considerado como una de las razones por las que el desempeño de los dispositivos basados en perovskita presenta tal versatilidad. Una morfología más uniforme y controlable de la capa de perovskita sería deseable para tener un mayor desempeño (Pellet, et al., 2013).

Se plantea entonces la necesidad de hacer uso de un método alternativo para la formación de la película: el método de depósito en dos pasos vía Spin coating detallado en la sección 3.1.2.1.

La variación de espesor de las películas de perovskita se llevó a cabo con diferentes concentraciones de los precursores PbI_2 y MAI de acuerdo a como se muestra en la Figura 19, la cantidad de cloruro de metilamonio (MACl) adicionado se mantuvo en un 10% mol. El espesor estimado de las películas se determinó con un perfilómetro Ambios XP-200, estableciendo nueve zonas de medición y sacando el promedio de ellas.

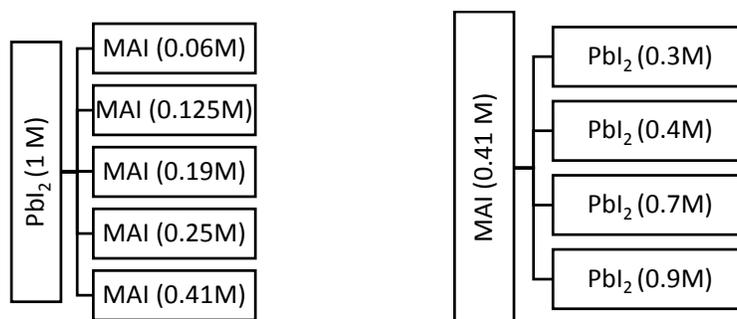
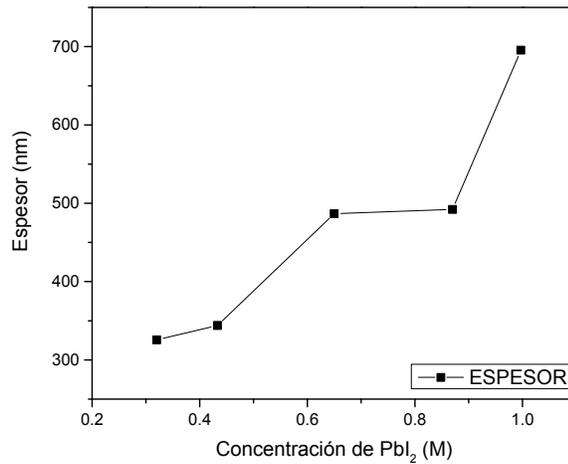


Figura 19. Relación de concentraciones entre PbI_2 y MAI

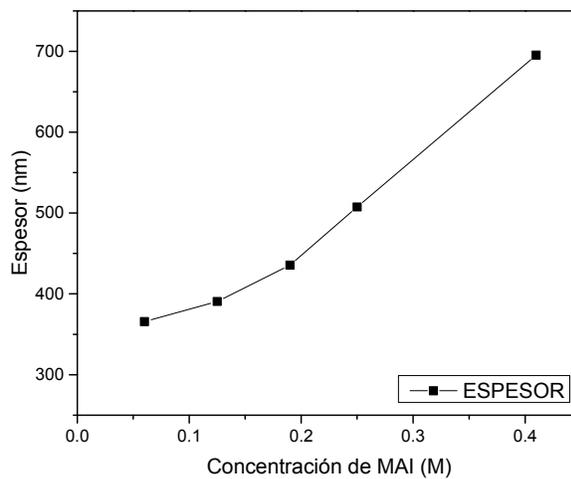
Tabla 3. Relación de espesores obtenidos a partir de las diferentes concentraciones de PbI_2 y MAI

MAI					
PbI₂	0.06 M	0.125 M	0.19 M	0.25 M	0.41 M
0.3 M	--	--	--	--	325.5 nm
0.4 M	--	--	--	--	393.9 nm
0.7 M	--	--	--	--	486.6 nm
0.9 M	--	--	--	--	492.2 nm
1 M	365.8 nm	390.6 nm	435.6 nm	507.4 nm	695.4 nm

El espesor de la película de MAI depositado depende tanto de la concentración de la solución precursora como del espesor de la película de PbI_2 que se ha depositado previamente (Figura 20).



(a)



(b)

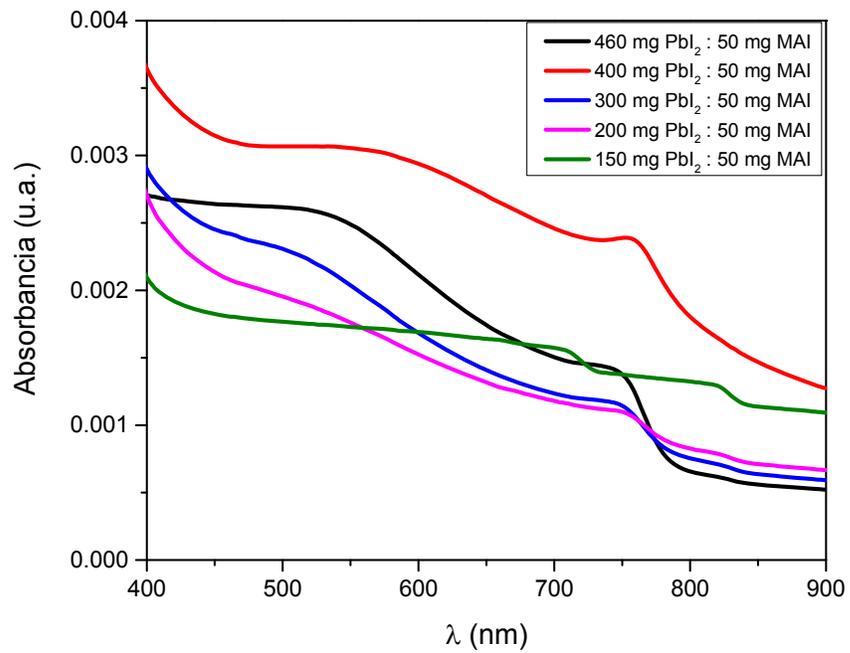
Figura 20. Variación del espesor de la película de perovskita en función de la concentración de (a) PbI_2 y (b) MAI

La capa de MAI más gruesa se formará sobre la capa de PbI_2 más gruesa a pesar de la concentración de la solución precursora de MAI, esto debido a la reacción que se da entre los precursores al entrar en contacto, además la tasa de cristalización puede ser controlada por el cambio en la concentración de los precursores tal y como lo manifiestan Liang y colaboradores (Liang, et al., 2014).

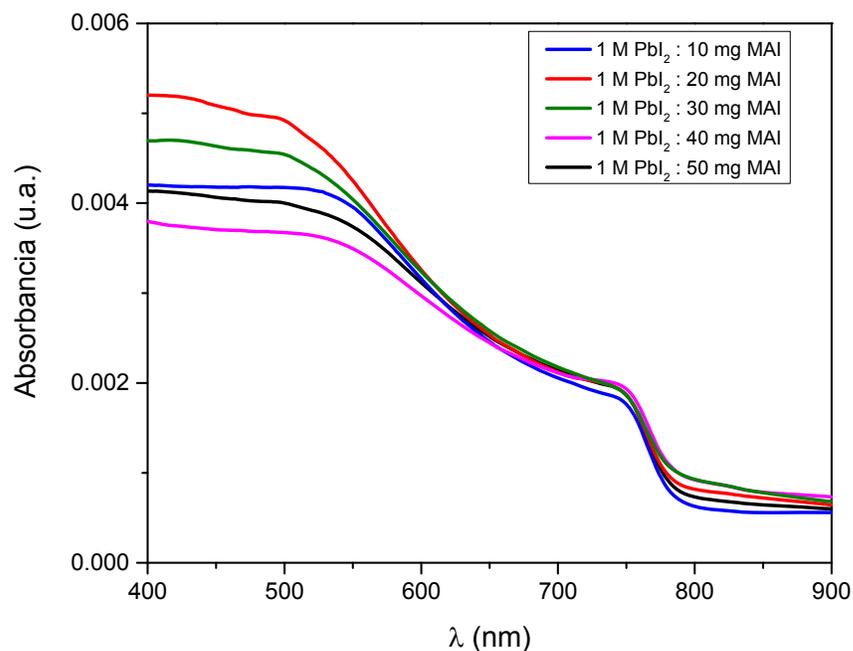
A concentraciones bajas de PbI_2 , hay una reacción inmediata con el MAI lo cual se evidencia por la transición de color amarillo a café/negro de las películas de dos

capas, sin embargo, la estabilidad ambiental de dichas películas es menor a las depositadas a una concentración mayor de PbI_2 .

La Figura 21 nos muestra el resultado de las medidas de absorbancia de las películas con las diferentes concentraciones de PbI_2 (Figura 19a) y MAI (Figura 19b).



(a)



(b)

Figura 21. Valores normalizados de la variación del espesor de la película de perovskita en función de la concentración de (a) PbI_2 y (b) MAI

Se observa que las variaciones en la absorción cuando la concentración del MAI cambia (Figura 21b) no son tan significativas como lo son cuando variamos las concentraciones de PbI_2 (Figura 21a).

A partir de los resultados obtenidos se opta por que todas las caracterizaciones y pruebas posteriores se realicen utilizando una concentración 1M de PbI_2 y 0.4 M de MAI y 10% mol de $MAICl$, estas condiciones presentan las mejores características de operación, ya que, de acuerdo con Wang y colaboradores, un mayor espesor de la perovskita genera mayor eficiencia en la celda solar, debido a que en este caso la eficiencia depende del espesor y la morfología de la película (Wang, et al., 2015).

4.2.1. Caracterización de una película optimizada

La formación de la película de perovskita se estudia por difracción de rayos X y espectrofotometría UV-Vis. En la Figura 22 se muestra el difractograma de la

perovskita obtenida con las condiciones de depósito en dos pasos (PbI_2 ; 1M, velocidad 3000 rpm; tiempo: 20 s, volumen 30uL; MAI 0.41M – MACI 10% mol, velocidad 4000 rpm; tiempo: 20 s, volumen 30uL). Además de los valores 2θ de los picos principales del yoduro de plomo y el yoduro de metil amonio, se identificaron los picos correspondientes a los principales planos en los patrones $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ((110), (220) y (330)), basado en el análisis realizado por Dualeh et al. Cuando se incorpora MACI como aditivo o dopante a la solución precursora, éste no genera variaciones en la estructura cristalina de la perovskita (Dualeh, et al., 2014).

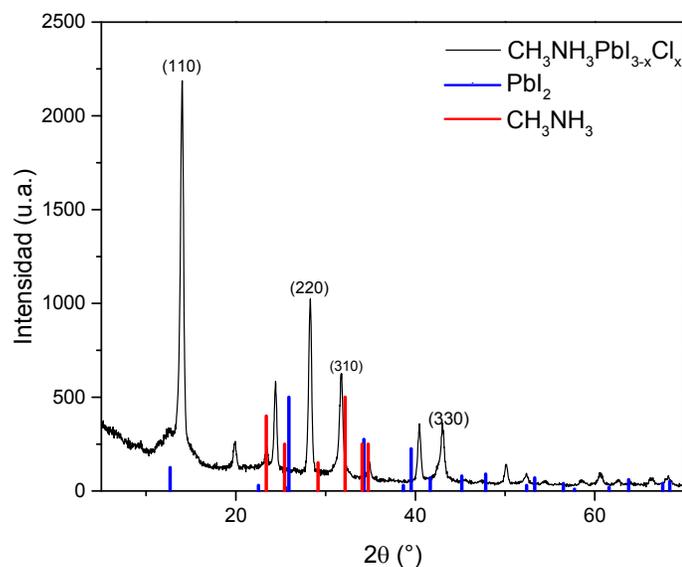


Figura 22. Patrón de difracción de rayos X de una película de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

El patrón de difracción de rayos X muestra la presencia de los picos relacionados con la fase tetragonal perovskita junto con un pico situado en 2θ : $12,7^\circ$ que se identificó como un reflejo de la fase hexagonal PbI_2 (PDF#07-0235). El tamaño del pico PbI_2 con respecto a los picos de perovskita indica que la muestra contiene una baja cantidad de PbI_2 sin reaccionar. Alrededor de los $34,7^\circ$ se observa un pico que concuerda con la presencia de yoduro de metil-amonio (PDF#30-1797). Esto concuerda con la observación de que la completa transformación de la estructura cristalina hacia la perovskita requiere varias horas tal y como lo menciono Mitzi et al (Liang, Mitzi, & Prikas, 1998).

Como puede observarse en la Figura 23, el inicio de la absorción de la perovskita se da alrededor de los 800 nm, por lo tanto, podemos concluir que la brecha de energía es de 1.55 eV.

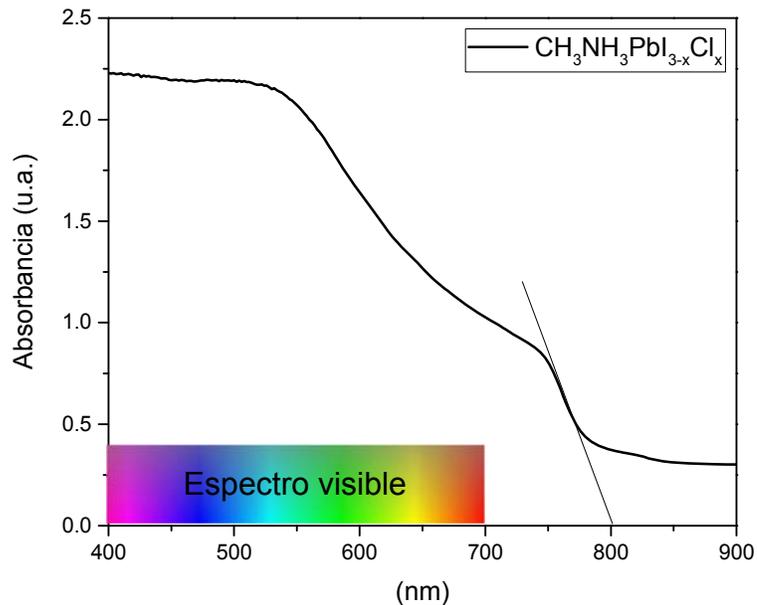


Figura 23. Espectro UV-Vis de una película de perovskita

4.3. Capas protectoras

Los haluros organometálicos de perovskita son susceptibles de degradación cuando se encuentran bajo condiciones ambientales. La humedad es uno de los problemas que más les afecta; la presencia de agua puede conducir a la degradación parcial o total del material lo cual representa una disminución en el desempeño fotovoltaico de los dispositivos que se elaboren usando perovskita como capa activa (Frost, 2014). En la Figura 24 se muestra una posible ruta de descomposición de haluros de perovskita híbrida en presencia de agua.

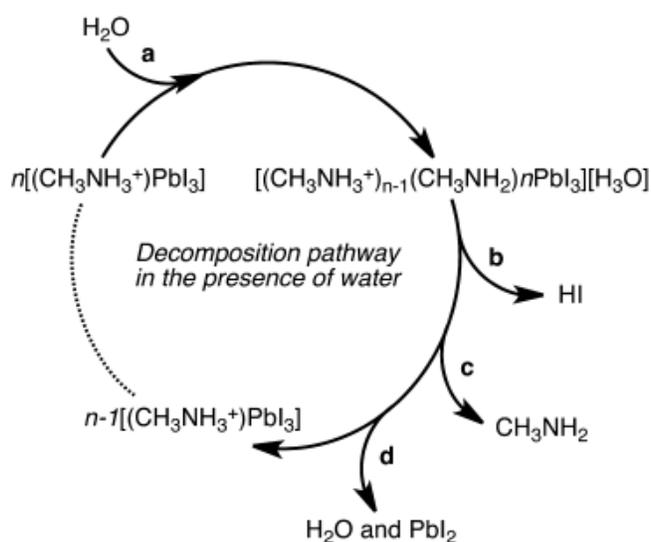


Figura 24. Posible ruta de descomposición de haluros de perovskita híbrida en presencia de agua. Una molécula de agua (a) es requerida para iniciar el proceso, con la descomposición siendo impulsada por el cambio de fase de ambos, el yoduro de hidrógeno ((b), soluble en agua) y el metilamonio ((c), volátil y soluble en agua). Este proceso conduce a la formación de un sólido amarillo, el cual corresponde experimentalmente al PbI_2 (d). (Frost, 2014)

A nivel comercial los paneles solares vienen con encapsulantes o protectores que resguardan la seguridad de las celdas individuales y el cuerpo exterior de los módulos de sufrir daños por deformaciones, raspaduras, golpes, degradación, entre otros.

En el trabajo actual evaluamos dos capas protectoras: una de naturaleza comercial conocida como EVA film (Etilenvinilacetato) y una denominada miricilo. La encapsulación con EVA es la realizada por excelencia en paneles solares fotovoltaicos, el cual es un polímero termoplástico fácil de lavar, no tóxico, fácil de instalar, resistente contra la humedad y con un espesor que puede variar entre 0.3 y 0.8 mm (Spinelli, Lenzmann, Weeber, & Polman, 2015). El miricilo por su parte es un compuesto orgánico considerado como una barrera efectiva contra la humedad debido a su naturaleza química hidrófoba. Es resistente a la luz, insoluble en agua, aunque soluble en la mayoría de solventes orgánicos, resistente a muchos ácidos. (Zhang, Xiao, & Qian, 2014).

4.3.1. Caracterización

La Figura 25 presenta imágenes obtenidas por microscopía óptica de las diferentes muestras de los agentes encapsulantes depositados sobre vidrio de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1.2.3. El miricilo (a) presenta una estructura rugosa y compacta. Cuando se le añade un aditivo de brea (b) la morfología cambia, ya no se observan rugosidades y se presentan poros de diferentes tamaños. El EVA por su parte (c) al ser una película continua que se adhiere sobre el sustrato no presenta agujeros. La rugosidad cambia en diferentes puntos debido a que el calentamiento realizado a la película, para adherir el EVA film, no fue homogéneo lo que ocasiona que haya partes donde se derritió y adhirió mejor que en otras, esto también explica las áreas oscuras que se observan en las imágenes, son espacios más gruesos que otros.

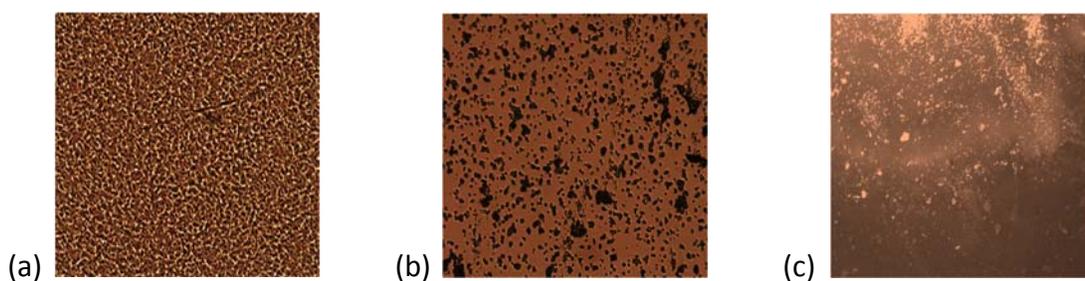


Figura 25. Micrografías ópticas del (a) miricilo, (b) miricilo con un aditivo orgánico BREA y (c) EVA

Debido a que el rango de absorción de la perovskita se encuentra alrededor de los 780nm es necesario buscar capas protectoras que no interfieran en dicha zona del espectro. La Figura 26 muestra el espectro de UV-VIS de las capas protectoras de estudio. Para las muestras evaluadas los espectros, en el rango visible, mostraron una baja absorción para longitudes $>600\text{nm}$. En la región UV por debajo de 400 nm, las absorciones aumentaron rápidamente.

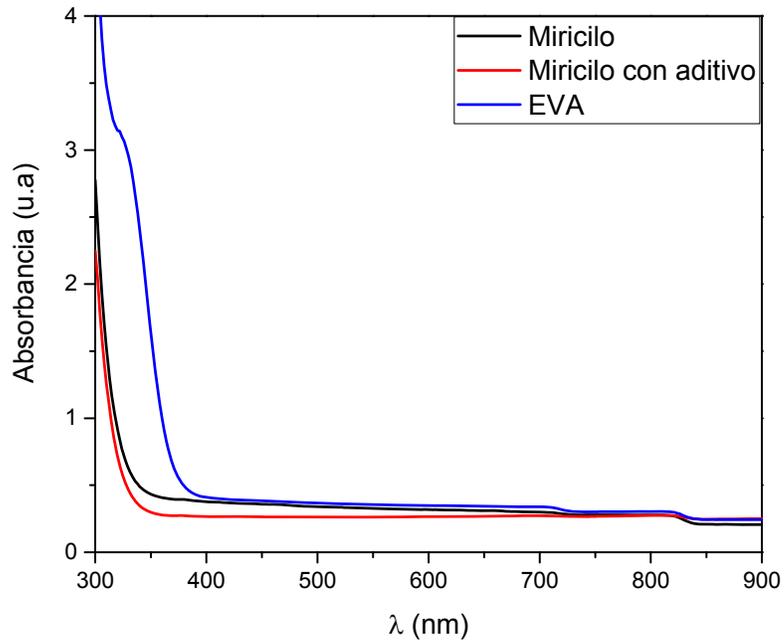


Figura 26. Espectro de UV-Vis de (a) miricilo, (b) miricilo con un aditivo orgánico brea y (c) EVA film

El Etilvinilacetato (EVA) es el copolímero de etileno y acetato de vinilo (Figura 27), grupos que pueden distinguirse con facilidad mediante la técnica de FTIR.

Las mediciones de FT-IR que se muestran en la Figura 28, se realizaron por reflectancia total atenuada (ATR).

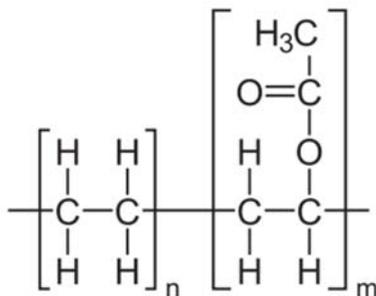


Figura 27. Estructura química del Etilvinilacetato (EVA)

En el espectro FT-IR (Figura 28) se pueden observar las bandas características del vinil acetato dadas a los 1740 cm^{-1} (C=O), y 1240 cm^{-1} (C-O-C). Mientras que las bandas ubicadas en los 2916 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} y 716 cm^{-1} comprenden vibraciones por carbonos alifáticos (C-H) correspondientes a grupos etileno ($-CH_2$) (Na Ayutthaya & Wootthikanokkhan, 2008).

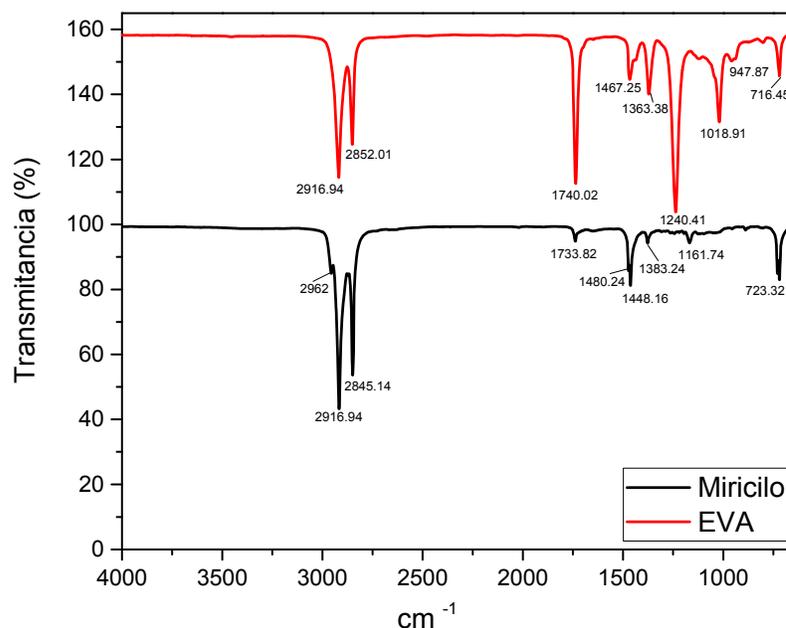


Figura 28. Espectro FT-IR de Miricilo y EVA

El miricilo o palmitato de miricilo (hexadecanoato de triacontanol) es un éster formado por el alcohol miricilico y el ácido palmítico (Figura 29).

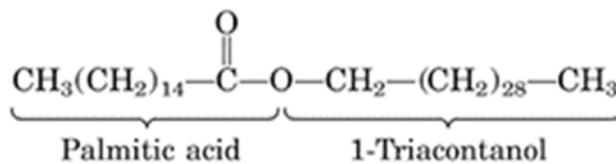


Figura 29. Estructura química del miricilo.

En el espectro de absorción del miricilo (Figura 28) se pueden reconocer los picos 2962 , 2916 , 2845 , 1733 , 1480 , 1383 , 1161 , 723 cm^{-1} . Los picos 2962 , 1448 y 1480

cm^{-1} son causados por vibraciones de estiramiento por la presencia de hidrocarburos, las señales de los picos 2916 y 2845 cm^{-1} son causados por la presencia de ácidos grasos (causados por las vibraciones de estiramiento de los grupos C-H), el pico 1733 cm^{-1} es causado por las vibraciones del grupo carbonilo de los ésteres, finalmente los picos observados a los 1383, 1161 y 723 cm^{-1} son causados por la presencia grupos amida (Polata, Uslub, Aygünb, & Certelb, 2013).

4.3.1. Monitoreo de las Películas de perovskita recubiertas con capas protectoras

Se depositaron películas de perovskita por el método de depósito en dos pasos, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.1.2.1, posteriormente fueron recubiertas por las capas protectoras de acuerdo a la sección 3.1.2.3.

Para determinar la efectividad de las capas protectoras se llevaron a cabo mediciones de UV-Vis y difracción de rayos X durante varias semanas, además de las películas de perovskita se cuenta con una película de Yoduro de plomo (PbI_2).

La caracterización por ultravioleta visible se hizo comparando la intensidad de una longitud de onda específica del espectro a lo largo de las diferentes semanas. Mientras que para la caracterización por difracción de rayos X se tuvo en cuenta dos ángulos 2θ específicos, el principal de la perovskita y el de mayor intensidad del yoduro de plomo. Se muestran además imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de las películas en semanas específicas del monitoreo.

4.3.1.1. Yoduro de plomo

El yoduro de plomo (PbI_2) constituye la primera capa de depósito para la elaboración de perovskita. Su espesor y homogeneidad son determinantes para la calidad del material que vamos a obtener.

La Figura 30 muestra el espectro UV-Vis del PbI_2 por un periodo de 8 semanas, y, cabe mencionar que las muestras no recibieron ningún tipo de almacenamiento. Este es un material que absorbe alrededor de los 480-510nm. A partir de la tercera

semana de medición se observa una disminución en la absorción de la muestra. A partir de la quinta semana ya no se presenta la absorción en dicha área.

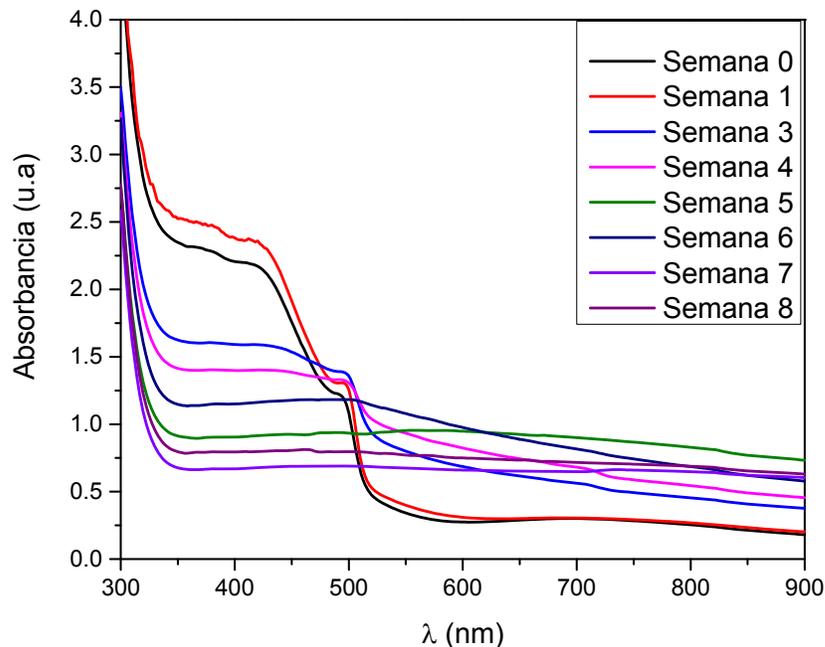


Figura 30. Espectro UV-Vis del Yoduro de Plomo medido durante 8 semanas

El PbI_2 presenta una estructura cristalina hexagonal. El pico principal de acuerdo con su tarjeta de difracción de rayos X (PDF#07-0235) se encuentra en $2\theta = 25.4^\circ$. Sin embargo, después del tratamiento térmico al que fue sometida la película para eliminar el solvente se observa que se presenta un crecimiento preferente en $2\theta = 12.62^\circ$ (curva semana 0 en la Figura 31) siendo este el pico de mayor intensidad en la caracterización.

La Figura 31 muestra los patrones de XRD de la muestra de PbI_2 , medidos a diferentes semanas de haber almacenado en el medio ambiente. Se puede observar que la intensidad del pico principal disminuye con el tiempo, a la vez que empieza a aparecer un pico en $2\theta = 20.34^\circ$, pico que no se ha establecido a qué compuesto pertenece.

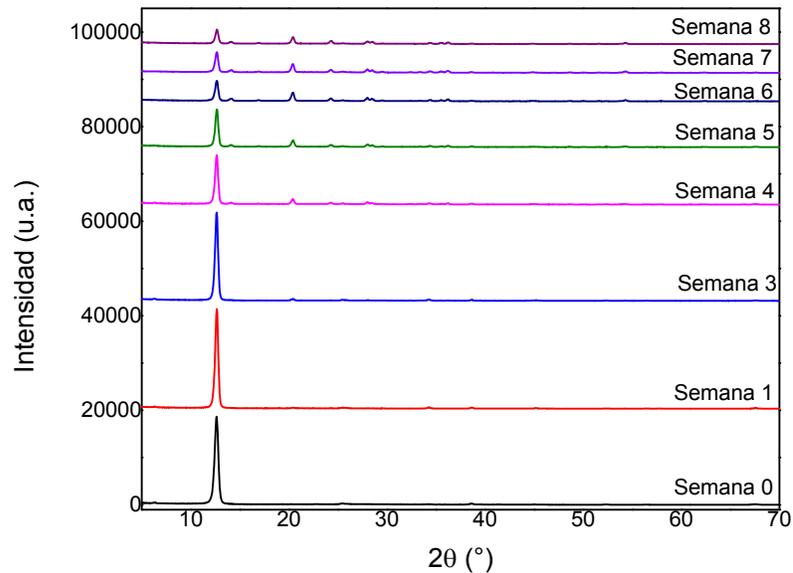


Figura 31. Patrón de Difracción de Rayos X del Yoduro de Plomo medido durante 8 semanas

La Figura 32 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la película de PbI_2 , después de haber sido almacenada por 4 semanas, en dos magnificaciones diferentes: la Figura 32(a) revela una película continua con presencia de grumos o depósitos de material, mientras que en la Figura 32(b) se puede observar que la película de PbI_2 está compuesta por estructuras en forma de aguja.

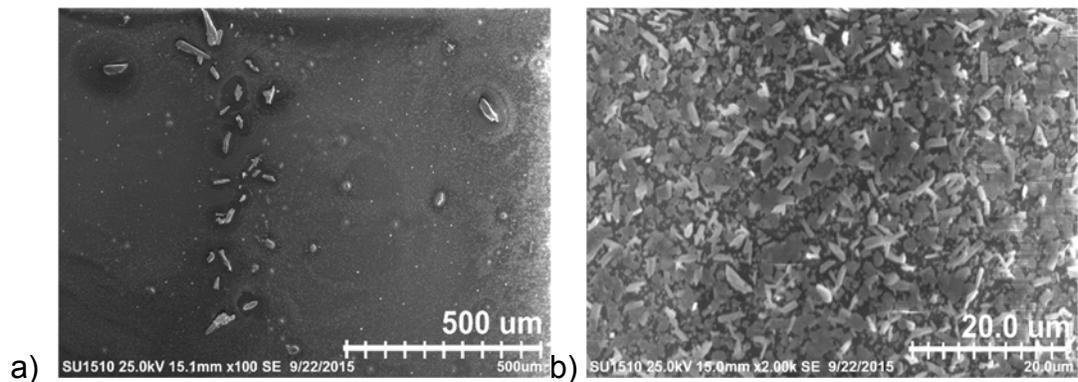
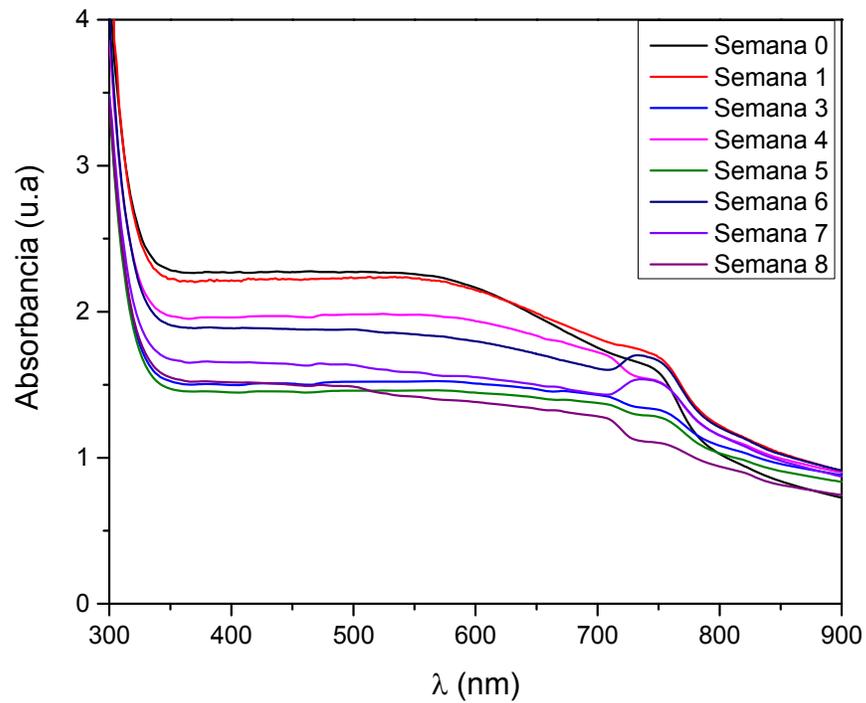


Figura 32. Imágenes de microscopía Electrónica de Barrido del Yoduro de Plomo (Semana 4), a) 500 μm y b) 200 μm

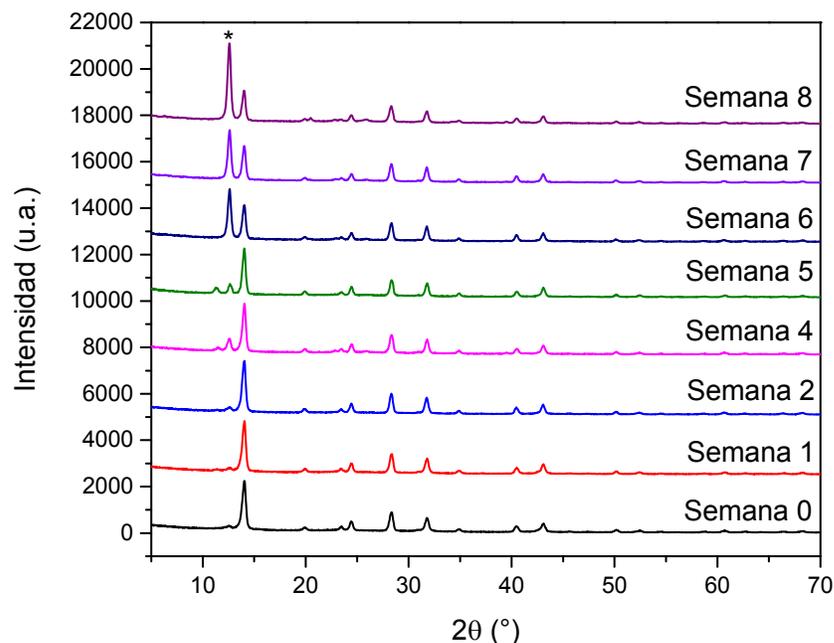
Las imágenes que se muestran corresponden a una fase avanzada (semana 4) del monitoreo en la cual aún se conservan las propiedades del PbI_2 de acuerdo con el resultado de XRD y la absorbancia óptica.

4.3.1.2. Película de Perovskita sin capa protectora

Las películas de perovskita que se analizan se depositaron de acuerdo al método de depósito en dos pasos vía spin coating detallado anteriormente. En la Figura 33 se comparan los espectros de UV-Vis (a) y los patrones de difracción de rayos X (b) obtenidos a lo largo de 8 semanas de monitoreo.



a)



3b)

Figura 33. (a) Espectro UV-Vis y (b) Patrón de Difracción de Rayos X de película de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}/\text{I}_{3-x}$) sin capa protectora medidos durante 8 semanas de monitoreo.

Para realizar la comparación del espectro de UV-Vis, se parte de establecer a la longitud de onda sobre la cual fue la mayor absorción, que fue en 790nm. Por lo tanto, se utiliza como referencia para determinar la variación de la intensidad conforme el tiempo. Para el caso del patrón de difracción de rayos X el procedimiento a seguir se basa en elegir el pico principal de la formación de la perovskita, el cual está dado en $2\theta = 14.08^\circ$. Se muestran en la figura 34 las variaciones de las intensidades con respecto a la semana 0, tanto de la absorbancia óptica a 790 nm como de los picos de XRD a 14.08° , a lo largo de las 8 semanas de monitoreo.

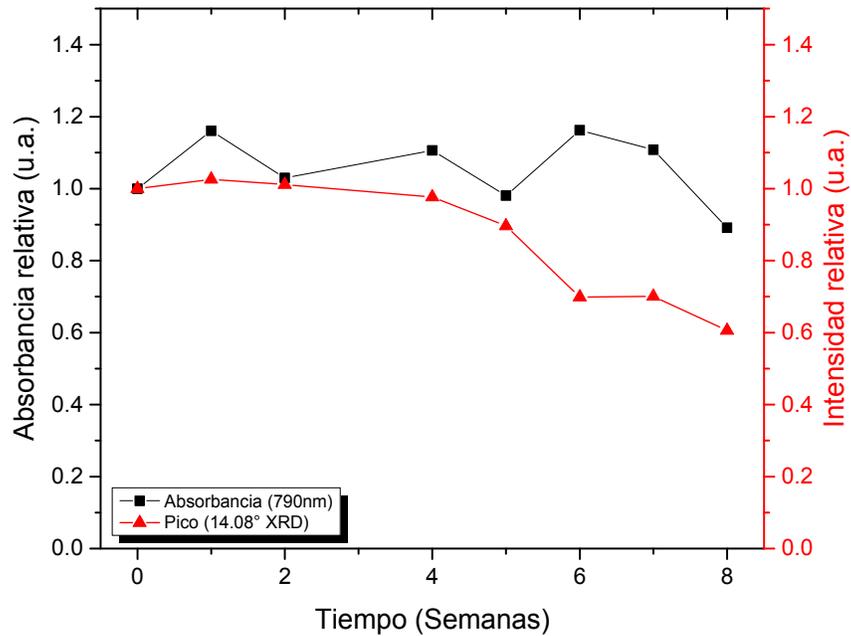


Figura 34. Variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm y la difracción de rayos X en $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la muestra de Perovskita sin capa protectora.

Se observa en la Figura 34 que la variación en la absorbancia no es tan evidente como lo es en la difracción de rayos X, en donde se observa que la intensidad del pico característico de la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_x\text{I}_{3-x}$) se mantiene durante las primeras tres semanas aproximadamente. A partir de la cuarta semana la intensidad empieza a decaer, como indicación de la degradación que está sufriendo la muestra.

La Figura 35, por su parte permite establecer la comparación entre la degradación de la muestra de perovskita y la aparición de la fase de yoduro de plomo como consecuencia de la misma, analizando las intensidades relativas de los picos de XRD. Como se puede observar, al principio de la muestra se presentaban impurezas de yoduro de plomo representadas por la presencia del pico en $2\theta = 12.62^\circ$ desde la semana 0, que era muy baja comparada con la de la perovskita a 14.08° . Sin embargo, a partir de la semana 4 la intensidad aumenta incluso pudiéndose observar la presencia del mismo en el difractograma de la Figura 33 (b) en donde

los picos de PbI_2 se encuentran señalados con un asterisco. Al término de la semana 8 se puede observar que la presencia del PbI_2 predomina en la muestra.

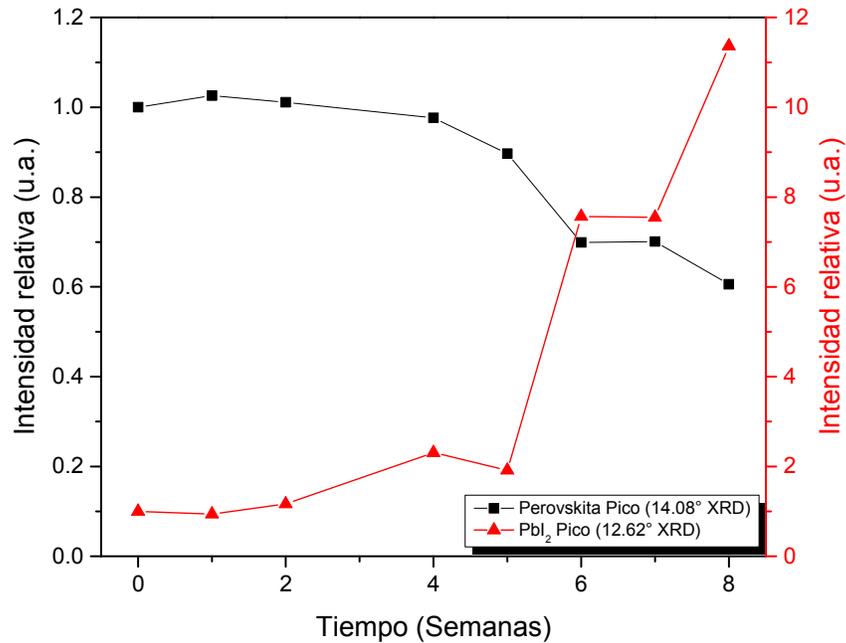


Figura 35. Variación de la intensidad de la difracción de rayos X en $2\theta:12.62^\circ$ y $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la muestra de Perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_{1-x}\text{I}_{3-x}$) sin capa protectora.

Se realiza la caracterización de la morfología cristalina mediante SEM obteniendo las imágenes que se indican en la Figura 36 con diferentes magnificaciones, las muestras se encontraban en la séptima semana de monitoreo.

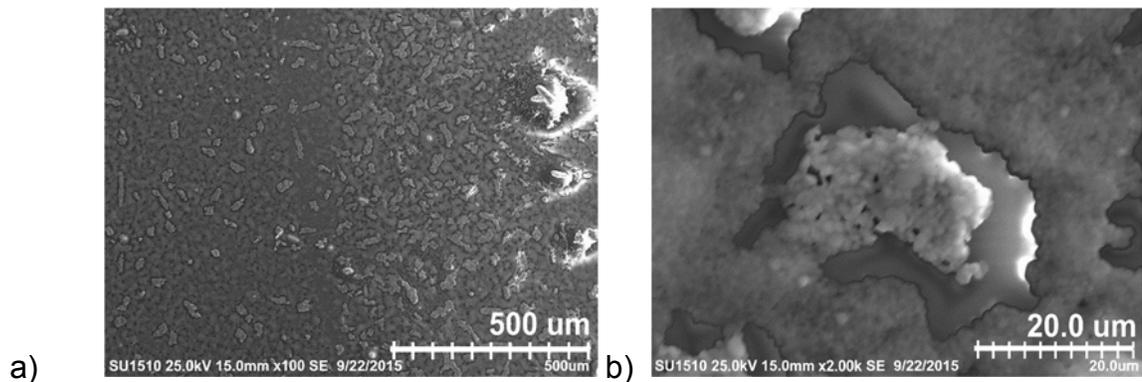


Figura 36. Imágenes de microscopía Electrónica de Barrido de la muestra de Perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_{1-x}\text{I}_{3-x}$) sin capa protectora (Semana 7), a) $500 \mu\text{m}$ y b) $20.0 \mu\text{m}$

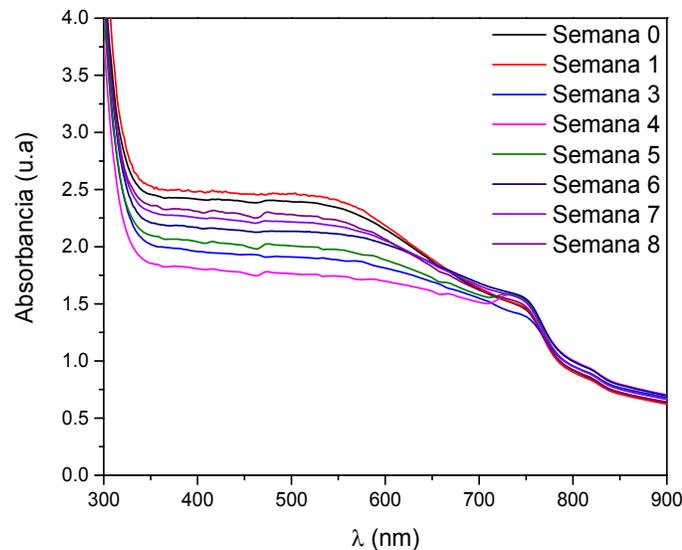
Las estructuras que se muestran corresponden a una fase de degradación de la perovskita la Figura 36 (b) presenta estructuras similares a las evidenciadas por el yoduro de plomo en la Figura 32 (b), lo cual es un claro reflejo del proceso de degradación que ha sufrido la muestra a través del tiempo.

4.3.1.3. Película de Perovskita recubierta con capa protectora de miricilo

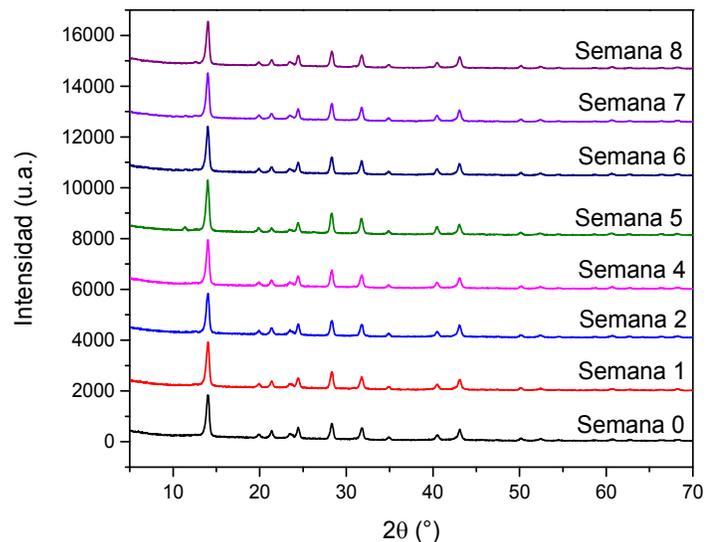
Como ya se ha mencionado anteriormente inhibir o limitar el proceso de degradación de la perovskita es un elemento esencial para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos que le usen como capa activa.

En la Figura 37 se muestra el espectro UV-Vis (a) y el patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de Perovskita recubierta con una capa protectora de miricilo medidos durante 8 semanas.

Para el análisis de las muestras se siguió el procedimiento descrito en la sección anterior estableciendo 790nm como la longitud de onda comparativa en los espectros de UV-Vis y $2\theta: 14.08^\circ$ y $2\theta: 12.62^\circ$ como ángulos de los picos característicos de la perovskita y el PbI_2 respectivamente.



a)



b)

Figura 37. (a) Espectro UV-Vis de Perovskita y (b) Patrón de Difracción de Rayos X Perovskita con capa protectora de micricilo medidos durante 8 semanas

La Figura 38 muestra la variación en la intensidad de la absorbancia y el pico principal en difracción de rayos X de la muestra de perovskita recubierta con la capa protectora de micricilo en función del tiempo. La variación observada en ambos parámetros a lo largo de las 8 semanas de monitoreo no brinda indicios de degradación.

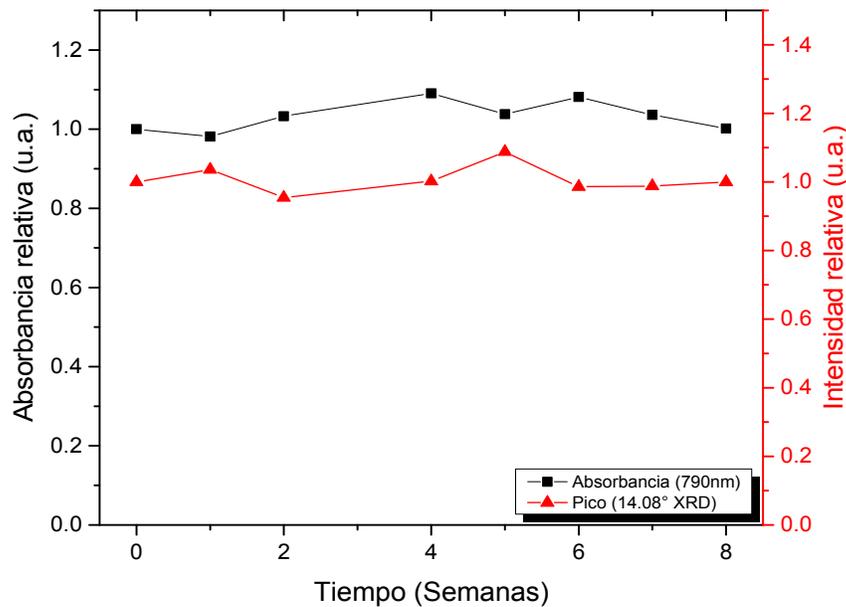


Figura 38. Variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm y la difracción de rayos X en $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo en función del tiempo de la muestra de Perovskita con capa protectora de miricilo.

Cuando se lleva a cabo la comparación de las intensidades entre los picos de difracción característicos de la perovskita y el yoduro de plomo se observa que la intensidad del pico del yoduro de plomo ($2\theta:12.62^\circ$) no aumenta con el tiempo, tal y como se muestra en la Figura 39.

Teniendo en cuenta los resultados de la caracterización estructural es posible afirmar que la incorporación de la capa de miricilo resulta efectiva como barrera protectora para la humedad. La naturaleza hidrófoba de este material le permite repeler las moléculas de agua, impidiendo así que entren en contacto con la perovskita e iniciar el proceso de degradación.

Para el caso del miricilo, su hidrofobicidad es consecuencia de su alto contenido de ésteres de alcoholes de cadena larga y ácidos grasos, los cuales al ser moléculas no polares, pueden repeler las moléculas polares de agua (Khwaldia, 2010).

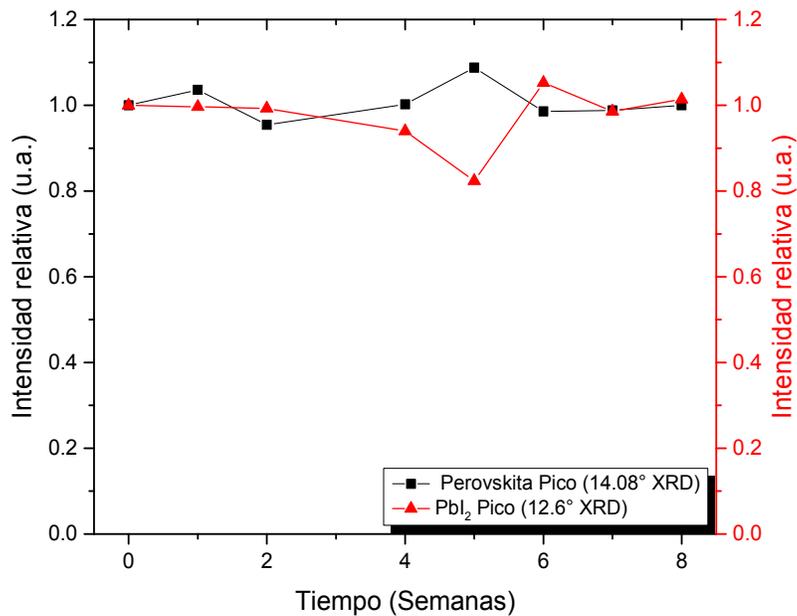


Figura 39. Variación de la intensidad de la difracción de rayos X en $2\theta:12.62^\circ$ y $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la película de Perovskita con capa protectora de miricilo

La Figura 40 por su parte muestra las imágenes de SEM de la película recubierta en dos magnificaciones diferentes. Se observa que se presenta una estructura irregular en la parte superior (Figura 40a), la cual corresponde al miricilo. La inhomogeneidad del depósito podría permitir que quedaran hoyos en la superficie de la capa protectora permitiendo que se desarrolle el proceso de degradación en la muestra de perovskita. No se observa la formación de estructuras correspondientes al PbI_2 , por lo tanto, la película no muestra signos de haber iniciado el proceso de degradación, lo cual es consistente con las observaciones realizadas por UV-Vis y XRD anteriormente.

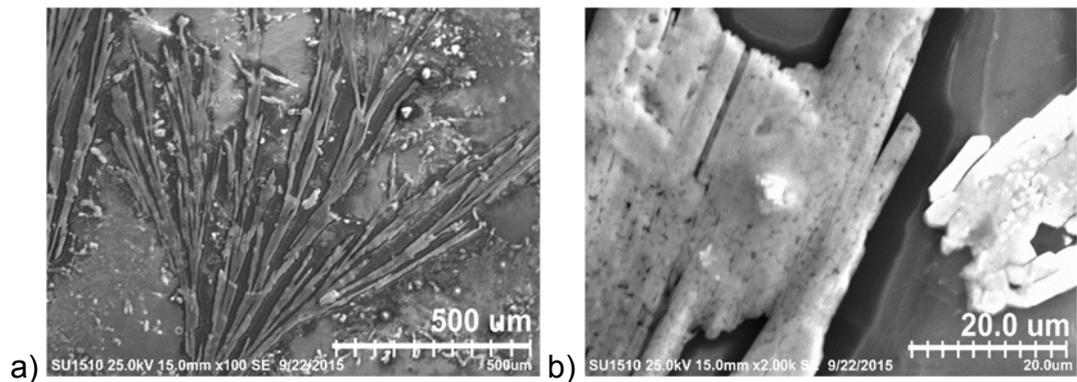
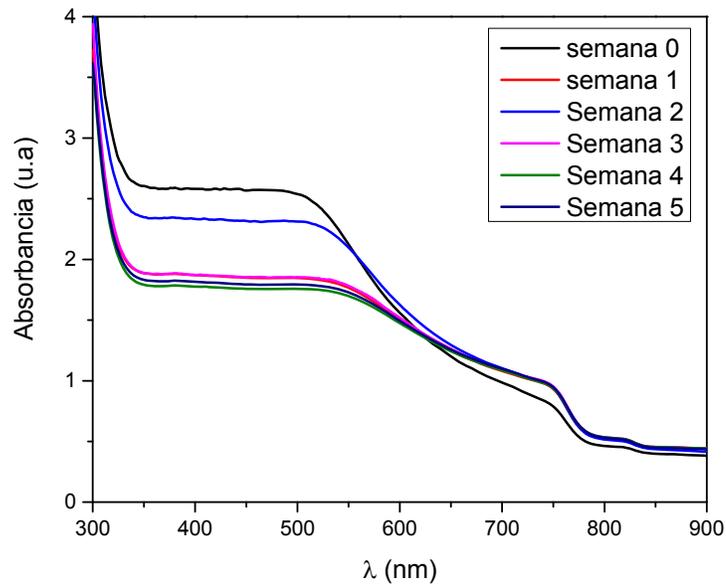


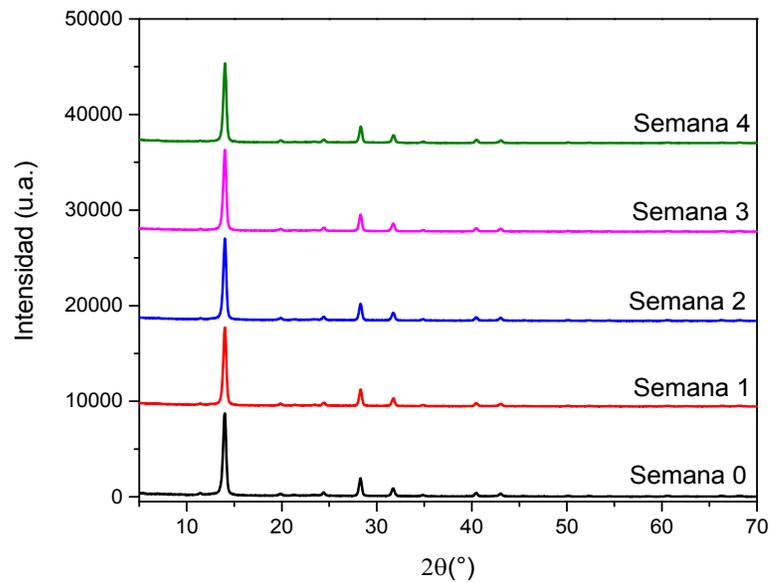
Figura 40. Imágenes de microscopía Electrónica de Barrido de la película de Perovskita con capa protectora de miricilo (Semana 7), a) 500 µm y b) 200 µm

4.3.1.4. Película de Perovskita recubierta con capa protectora de miricilo y aditivo de breá

La breá es una resina natural y uno de los componentes del caucho de consistencia sólida traslúcida, frágil y vítrea, la cual se obtiene por medio de la destilación de resina de pino. Es empleado como aislante y se utiliza para la fabricación de hule, debido a que mejora la adhesividad y aporta brillo a las piezas finales. Debido a sus propiedades se utilizó como aditivo en la capa de miricilo con el fin de reforzar las propiedades hidrófobas del material y brindar mayor eficiencia. En la Figura 41 se muestran el Espectro UV-Vis de la película de Perovskita (a) y el Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra (b) recubiertos con la capa protectora de miricilo y aditivo de breá monitoreados por 5 semanas.



a)



b)

Figura 41. (a) Espectro UV-Vis de Perovskita y (b) Patrón de Difracción de Rayos X Perovskita con capa protectora de micilo y aditivo de brea medidos durante 4-5 semanas

En la Figura 42 se puede observar la variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm y la difracción de rayos X en $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la muestra de perovskita recubierta. En este caso podemos observar que no se

presenta variación en los valores de las dos propiedades medidas, lo que se hace evidente por la linealidad de los datos representados en la figura.

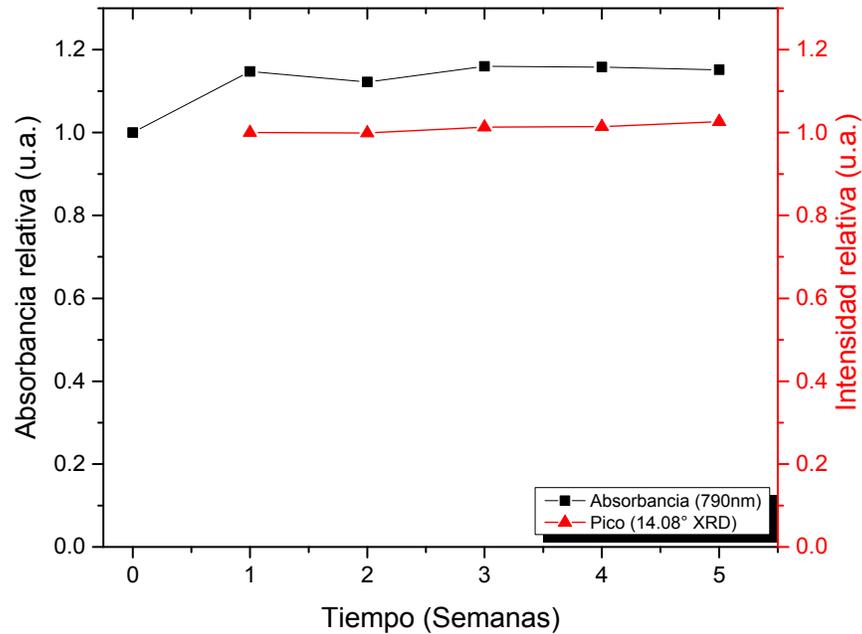


Figura 42. Variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm y la difracción de rayos X en $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la muestra de Perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea.

Siguiendo el comportamiento de la película recubierta con la capa de miricilo podemos observar en la Figura 43 que no se presenta variación en la intensidad de los picos de difracción tanto de la perovskita como del yoduro de plomo. La brea como aditivo viene a complementar las propiedades hidrófobas del miricilo brindándole mayor resistencia física y brillo a la capa depositada. La razón de la conservación en las propiedades de la perovskita proviene del efecto barrera que brinda el miricilo.

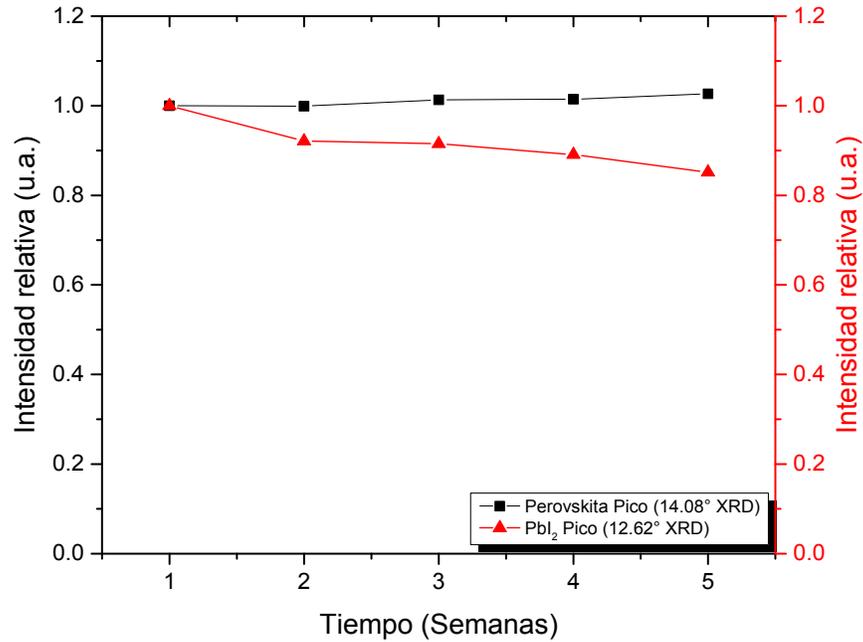


Figura 43. Variación de la intensidad de la difracción de rayos X en $2\theta:12.62^\circ$ y $2\theta:14.09^\circ$ en función del tiempo de la muestra de Perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea

La Figura 44 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra en la segunda semana de análisis, se puede observar la formación de grumos en la parte superior, así como una superficie continua cuando se lleva a cabo un acercamiento (b).

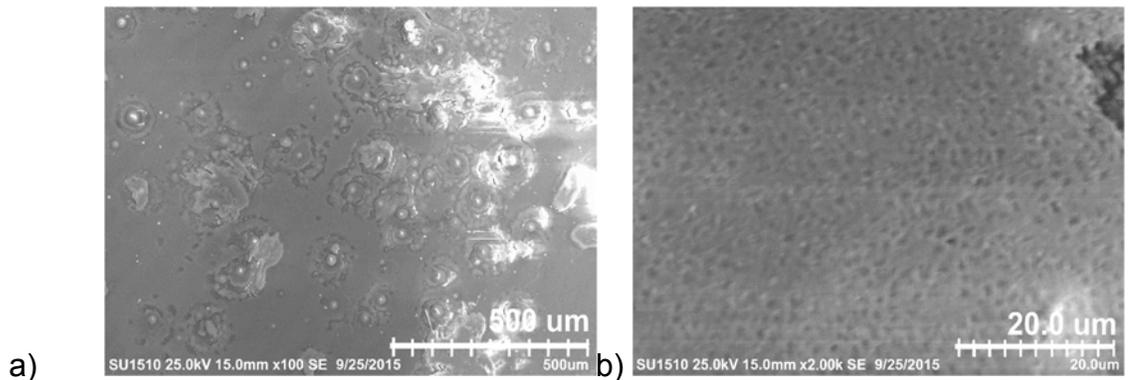
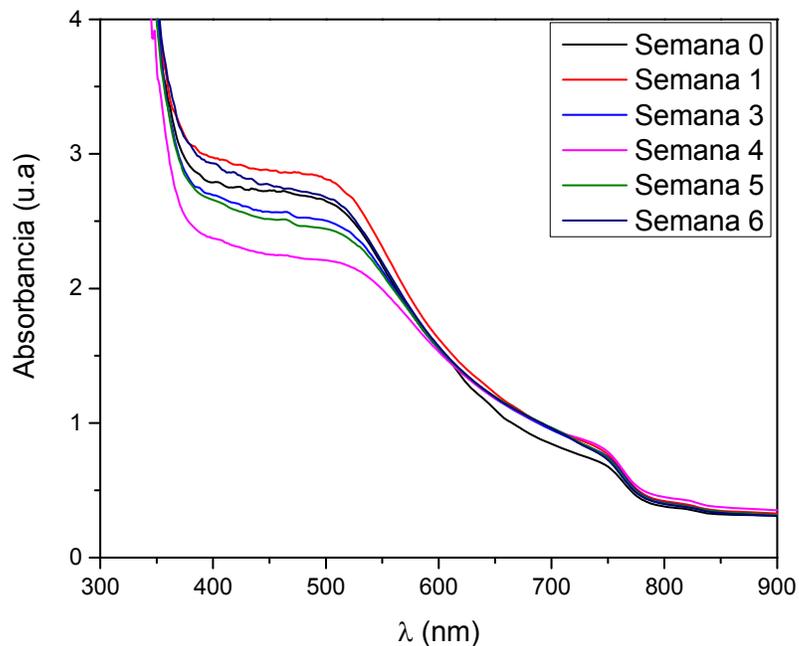


Figura 44. Imágenes de microscopía Electrónica de Barrido de la muestra de Perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea (Semana 2), a) 500 μm y b) 200 μm

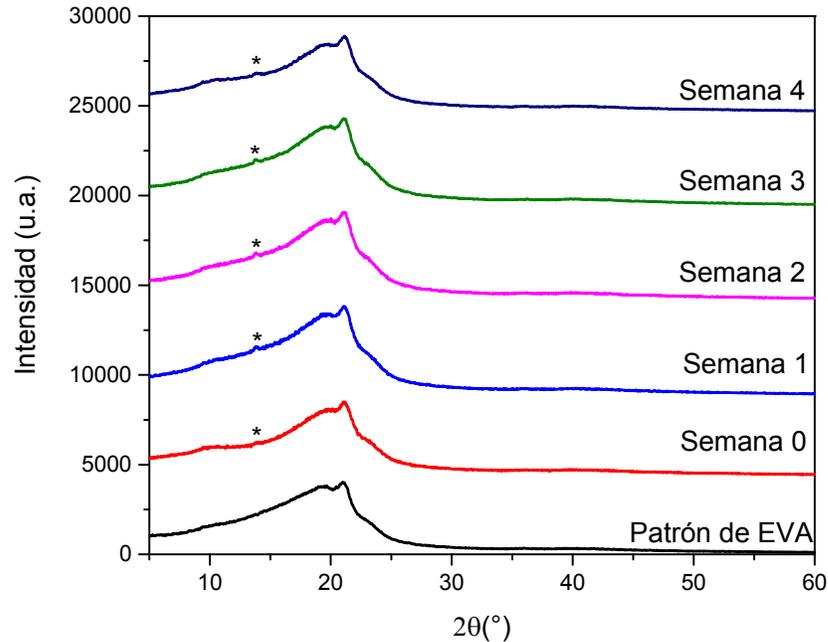
4.3.1.5. Película de Perovskita recubierta con la capa protectora de EVA film

Como ya se había mencionado anteriormente el EVA film o película de EVA es el encapsulante por excelencia de los paneles solares de Silicio. Éste polímero es capaz de soportar temperaturas, hasta 120 °C, además, es altamente transparente para permitir que la energía solar llegue sin dificultad a la celda fotovoltaica. También tiene cierta flexibilidad para proteger las celdas de posibles impactos que puedan romperlas. Y es capaz de proporcionar aislamiento eléctrico para evitar el riesgo de incendios.

En la Figura 45 se muestran el Espectro UV-Vis de la película de Perovskita (a) y el Patrón de Difracción de Rayos X de la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_{1-x}\text{I}_{3-x}$) (b) recubiertos con la capa protectora de EVA.



a)



b)

Figura 45. (a) Espectro UV-Vis de Perovskita y (b) Patrón de Difracción de Rayos X Perovskita con capa protectora de EVA film medidos durante 4-6 semanas

Los resultados de UV-Vis presentan variaciones mínimas en la intensidad de la longitud de onda que se establece como punto de comparación. En la Figura 46 se muestra la variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm (a) de la muestra de perovskita en función del tiempo, la película se encuentra recubierta con una película de EVA film.

Con respecto a la difracción de rayos X, los resultados no permiten establecer de manera concluyente la variación debido a que el EVA al no poseer una estructura cristalina genera un pico muy ancho en los valores bajos de 2θ , interfiriendo con los picos principales de difracción de la perovskita y el yoduro de plomo, por tal razón no se muestra en el gráfico.

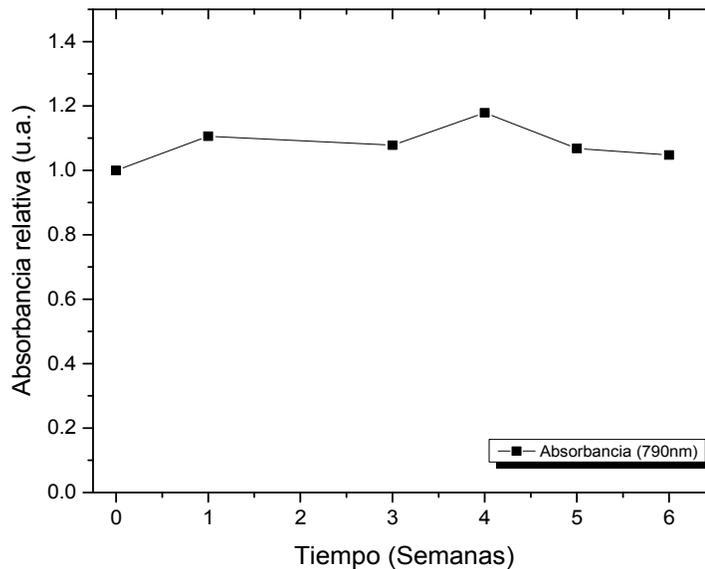


Figura 46. Variación de la intensidad de la absorbancia a los 790nm en función del tiempo de la muestra de Perovskita con capa protectora de EVA film.

4.3.1.6. Comparación las capas protectoras

La Figura 47 se comparan las intensidades relativas de los picos de difracción de rayos-X principales de la perovskita y el yoduro de plomo de las muestras con y sin recubrimiento de capa protectora. Cuando se evalúan las películas recubiertas con las capas protectoras de miricilo y miricilo con aditivo, a través de XRD, no reflejan que el proceso de degradación de la perovskita por efecto de la humedad se encuentre presente. La muestra recubierta con EVA no aparece en el gráfico debido a que las mediciones de XRD no parecen ser las indicadas para la evaluación de esta capa debido a la naturaleza amorfa del EVA. La película de perovskita que no se le recubrió manifiesta el proceso de degradación evidenciado en la aparición del pico del yoduro de plomo en la fase preferente de este depósito.

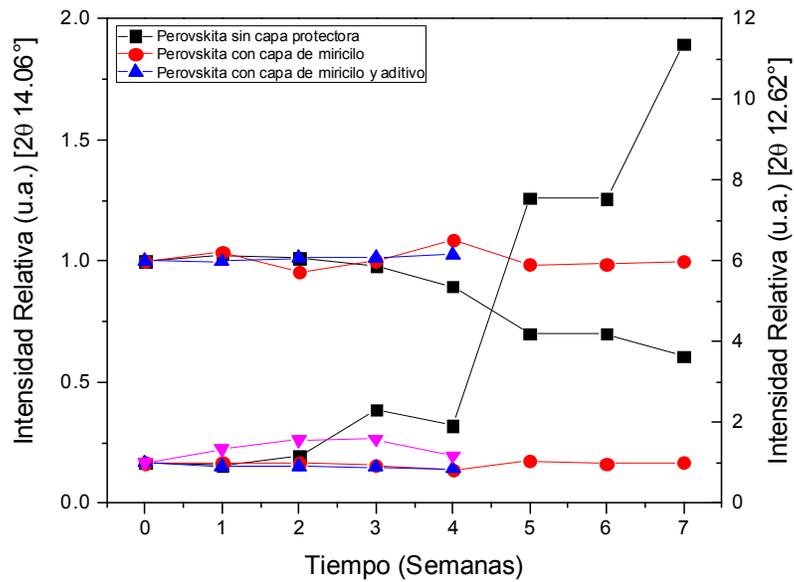


Figura 47. Valores normalizados de Variación de la intensidad de la difracción de rayos X en $2\theta:12.62^\circ$ (PbI_2) y $2\theta:14.09^\circ$ (Perovskita) en función del tiempo de las muestras de Perovskita con y sin capa protectora.

En la Figura 48 se muestran las intensidades normalizadas de las absorbancias en 790nm de las diferentes muestras, en este gráfico se puede observar que las intensidades relativas permanecen relativamente constantes en las muestras con capas protectoras, mientras que aquella que no tiene presenta fluctuaciones en la intensidad relativa con respecto al tiempo.

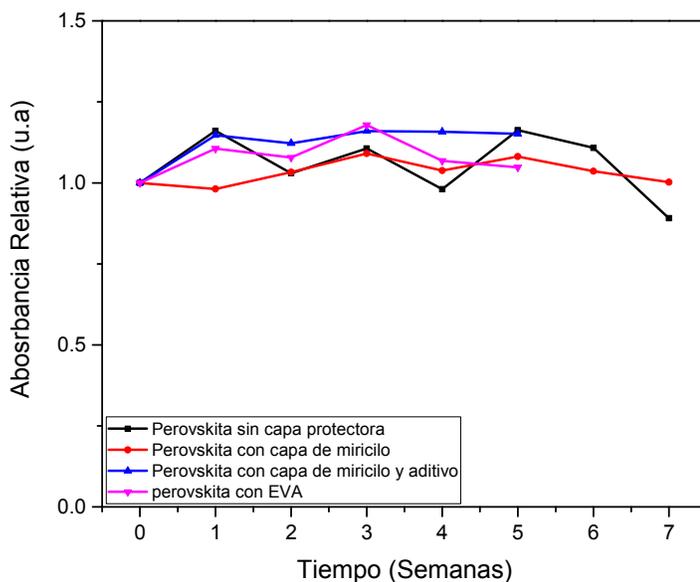


Figura 48. Valores normalizados de Variación de la intensidad de la absorción en 790nm en función del tiempo de las muestras de Perovskita con y sin capa protectora.

4.4. Caracterización de las celdas solares de perovskita con y sin uso de capas protectoras

4.4.1 Celdas de perovskitas de diferentes estructuras

Se desarrollan celdas solares con perovskita y se recubren con las capas protectoras cubiertas con el fin de comparar su efectividad en la inhibición de la degradación de la perovskita y su impacto directo en los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos construidos a base de ésta.

La Figura 49 muestra las curvas J-V realizadas bajo condiciones de iluminación para las celdas con tres estructuras diferentes, que se detallan a continuación:

- Estructura A: FTO/TiO_{2c}/Perovskita/P3HT/C-p/Au
- Estructura B: FTO/TiO_{2c}/TiO_{2mp}/P3HT/C-p/Au
- Estructura C: FTO/TiO_{2c}/TiO_{2mp}/Perovskita/P3HT/C-p/Au

La variación en las estructuras obedece a la necesidad de establecer la contribución de dos componentes fundamentales de la celda solar, la capa de TiO_2 mesoporoso, y la perovskita. Las celdas fueron construidas de acuerdo al procedimiento detallado en la sección 3.1.2.2.

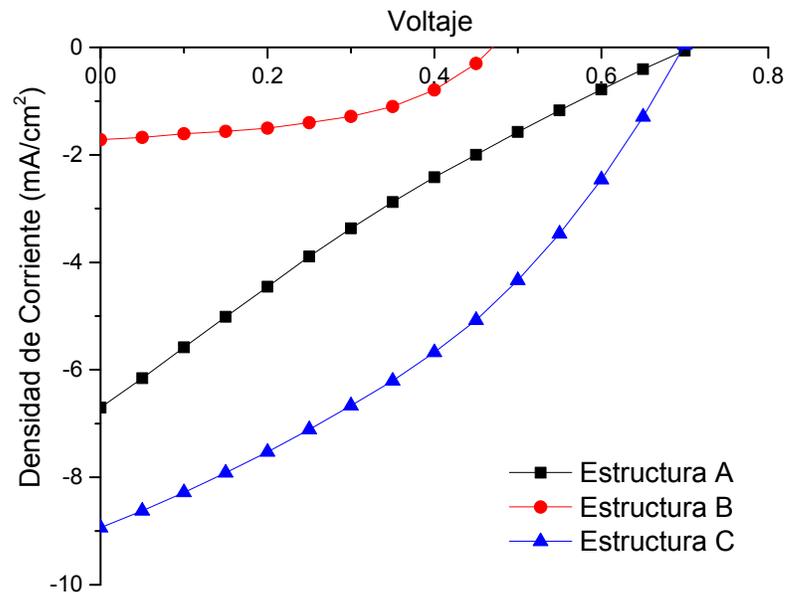


Figura 49. Curvas de densidad de corriente vs. voltaje bajo iluminación de celdas solares con diferentes estructuras.

Comparando los resultados obtenidos a partir de las estructuras propuestas se deduce que la celda que contiene TiO_2 mesoporoso y perovskita presenta mejor eficiencia (Tabla 4). Sin embargo, el mejor factor de llenado se presenta en la celda que no tiene perovskita lo que permite deducir que se presentan problemas en la interfaz entre el $\text{TiO}_{2\text{mp}}$ y la perovskita que conducen a la disminución de dicho parámetro.

Tabla 4. Parámetros de salida de las celdas solares con diferentes estructuras.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Estructura A	6.7	0.7	0.21	1.0
Estructura B	1.71	0.47	0.47	0.38
Estructura C	8.9	0.69	0.36	2.28

A partir de los resultados obtenidos se hace necesario mantener en la estructura la capa mesoporosa de TiO₂. La relevancia de esta capa se da de acuerdo al método de depósito de la perovskita elegido para este trabajo. Dicha capa permite que el Pbl₂ se infiltre en el TiO₂ mesoporoso permitiendo que no sobresalgan los cristales, favoreciendo la formación de una película de perovskita más homogénea y continua (Burschka, et al., 2013).

4.4.2 Primer grupo de celdas de perovskitas con capas protectoras

Los resultados de la aplicación de las capas protectoras para inhibir la degradación de la perovskita mostraron resultados satisfactorios, por tal razón se plantea su uso como protección/ encapsulante de la celda solar. La estructura de la celda solar y la aplicación de las capas protectoras fueron descritas en las secciones 3.1.2.2 y 3.1.2.3, respectivamente. Para cada una de las celdas se realizaron 3 mediciones, la medición 1 corresponde al día en el que se terminó de elaborar la celda y fue medida por primera vez, es decir, al día 0; la medición 2 corresponde al día 5, mientras que la medición 3 corresponde al día 11.

La celda sin recubrimiento de capa protectora exhibe buenos parámetros fotovoltaicos en la primera medición, con una densidad de corriente inicial de 17.2 mA/cm² (Figura 50, Tabla 5). Con el paso del tiempo el valor de la corriente se ve disminuido hasta caer a casi una tercera parte de su valor inicial, el único parámetro fotovoltaico que permanece constante es el voltaje. En cuanto al factor de llenado este valor va aumentando con el paso del tiempo, pero es debido a la conservación del voltaje y la disminución de la corriente (Tabla 5).

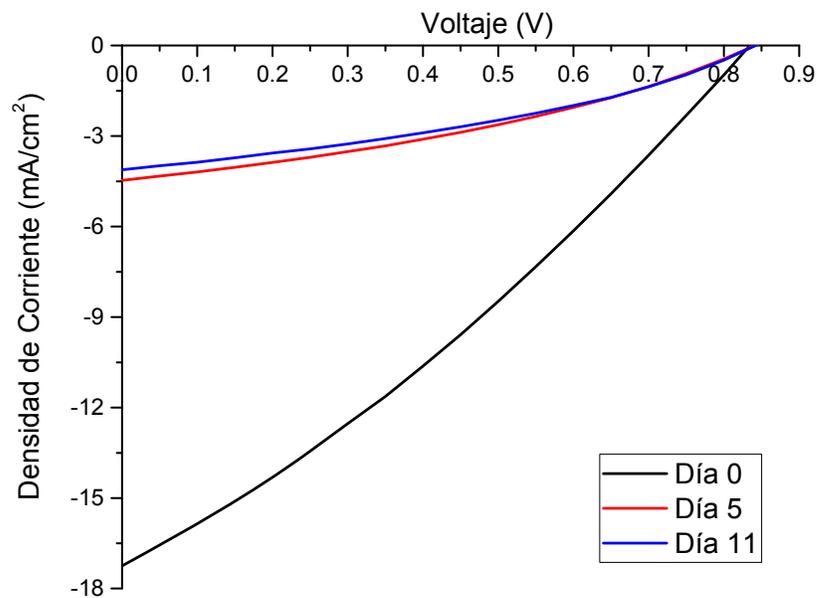


Figura 50. Curvas de densidad de corriente (J) vs. voltaje (V) de la celda solar de perovskita sin capa protectora

Tabla 5. Parámetros de salida de las celdas solares de perovskita sin capa protectora en función del tiempo.

	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Día 0	17.2	0.83	0.29	4.3
Día 5	4.47	0.84	0.34	1.3
Día 11	4.18	0.84	0.35	1.23

Sin embargo, la celda a la cual se le depositó la capa protectora de miricilo no exhibe tan buenos parámetros fotovoltaicos como aquella que está desprovista de la misma (Figura 51 y

Esta celda exhibe un comportamiento en función del tiempo que puede ser considerado como anormal, en lugar de ver una disminución en los parámetros fotovoltaicos, se ve un aumento en los mismos. Este fenómeno podría deberse a que cuando se depositó la capa protectora de miricilo funcionó como barrera protectora contra la humedad, pero también atrapó los componentes volátiles de la perovskita para que no escaparan de la celda permitiendo que se diera una conversión total de los precursores hacia la fase perovskita.

Tabla 6).

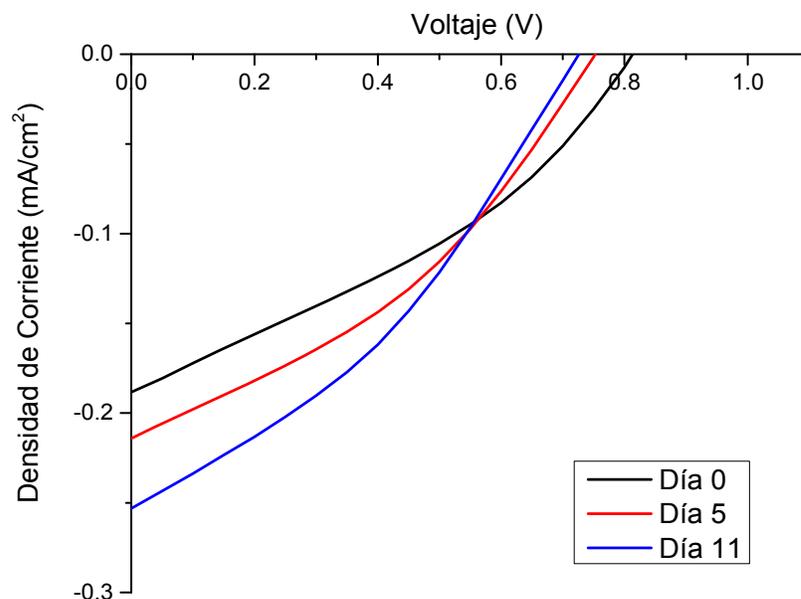


Figura 51. Curvas J-V de una celda solar de perovskita con capa protectora de miricilo

Esta celda exhibe un comportamiento en función del tiempo que puede ser considerado como anormal, en lugar de ver una disminución en los parámetros fotovoltaicos, se ve un aumento en los mismos. Este fenómeno podría deberse a que cuando se depositó la capa protectora de miricilo funcionó como barrera protectora contra la humedad, pero también atrapó los componentes volátiles de la perovskita para que no escaparan de la celda permitiendo que se diera una conversión total de los precursores hacia la fase perovskita.

Tabla 6. Parámetros de salida de las celdas solares de perovskita con capa protectora de miricilo en función del tiempo

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Día 0	0.18	0.81	0.34	0.05
Día 5	0.21	0.75	0.36	0.059
Día 11	0.25	0.72	0.35	0.065

Por su parte la celda recubierta con la capa protectora de miricilo y aditivo de brea presentó un comportamiento opuesto a lo que se había observado con aquella que solo tenía miricilo. En la Figura 52 se observa que la pérdida de densidad de corriente es el factor que se ve más afectado. Las posibles causas de este fenómeno pueden provenir del método utilizado para depositar la capa protectora, el solvente utilizado es poco polar y pudo interactuar con la capa superior que corresponde al P3HT conduciendo a su degradación progresiva, el P3HT es polímero poco polar que pudo haber sido disuelto por el solvente, también poco polar, de la capa protectora.

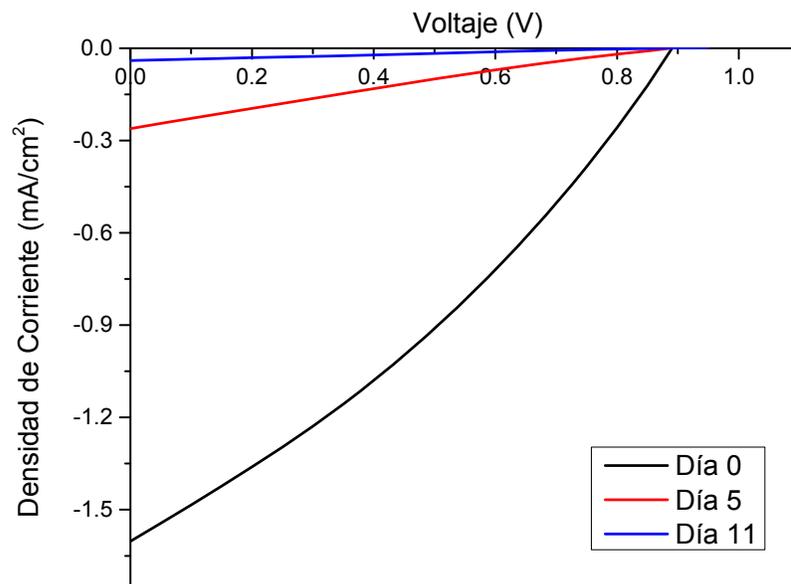


Figura 52. Curvas J-V de una celda solar de perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea

Los parámetros fotovoltaicos de las curvas mostradas en la Figura 52 se muestran en la Tabla 7. Ellos indican que la protección de miricilo con brea no está funcionando como capa protectora; los parámetros de salida disminuyen con el paso del tiempo, manteniéndose únicamente el voltaje constante.

Tabla 7. Parámetros de salida de las celdas solares de perovskita con capa protectora de miricilo y aditivo de brea en función del tiempo

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Día 0	1.6	0.89	0.31	0.45
Día 5	0.26	0.88	0.22	0.053
Día 11	0.040	0.87	0.25	0.009

Finalmente, las curvas J-V de una celda de perovskita con la capa protectora de película de EVA se muestran en la Figura 53. Exhiba un comportamiento similar a la celda que tiene la capa de miricilo (Figura 50).

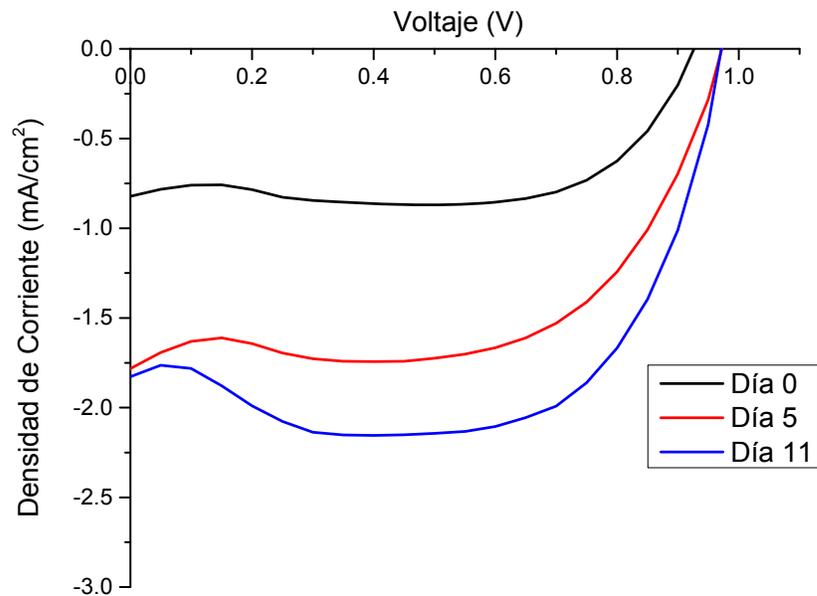


Figura 53. Efecto del tiempo en los parámetros de salida de la celda solar de perovskita con capa protectora de EVA film

En cuanto a los parámetros fotovoltaicos de salida de la celda con EVA (Tabla 8), se ve un aumento de los mismos en función del tiempo debido, probablemente a la liberación lenta de las moléculas del solvente atrapadas por la capa EVA. El parámetro de salida que tuvo mayor variación nuevamente es la densidad de corriente. Cabe señalar que el valor de voltaje obtenido a partir de esta celda es mucho mayor que el exhibido en las otras muestras con y sin capa protectora, casi de 1 V.

Tabla 8. Parámetros de salida de las celdas solares de perovskita con capa protectora de EVA en función del tiempo

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	H (%)
Día 0	0.82	0.92	0.73	0.55
Día 5	1.7	0.97	0.61	1
Día 11	1.8	0.97	0.78	1.39

4.4.3 Segundo grupo de celdas de perovskitas con capas protectoras

A partir de los resultados obtenidos se plantea un segundo grupo de celdas para evaluar la capa protectora. Se descartó el uso de la capa de miricilo con aditivo de brea debido a los malos resultados obtenidos. Para el depósito de la capa de miricilo se propuso un segundo método de depósito, en el cual no intervino ningún solvente y fue un depósito por inmersión en el material fundido (miricilo). Además, para este grupo de celdas se optimizaron algunos procesos de fabricación de perovskita, lo que permitió una mejora en los resultados obtenidos. El monitoreo de las celdas fueron lo siguiente: la medición 1 corresponde al día 0, es decir el primer día en el que se llevó a cabo la medición de la celda, mientras que la medición 2 corresponde al 10 día después de elaborada.

La Figura 54 muestra las curvas J-V de una celda de perovskita sin capa protectora. Los parámetros de salida durante la primera y la segunda medición presentan una variación en la densidad de corriente, lo cual es consecuente con el proceso de degradación al que se somete la película al no tener ningún tipo de protección contra la humedad ambiental. Comparada con la celda sin capa protectora del primer grupo ($J_{sc} = 17.2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.83 \text{ V}$, $FF = 0.29$, $\eta = 4.3\%$, Tabla 5), podemos ver que en este caso el valor de la densidad de corriente es menor (Tabla 9), sin embargo, el factor de forma ha aumentado considerablemente, lo que trae como resultado que la eficiencia entre ambas celdas no sea tan diferente (Tabla 9).

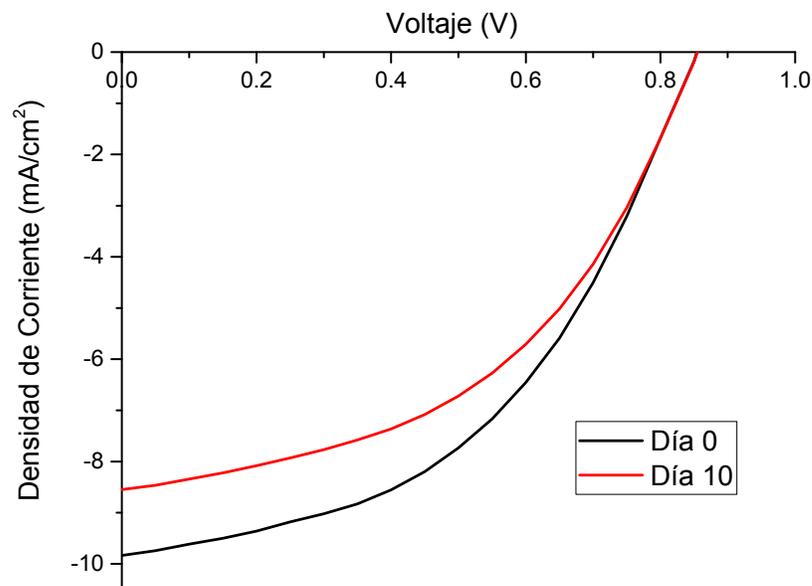


Figura 54. Curvas J-V de una celda de e perovskita sin capa protectora

El voltaje tal y como ya se había observado en el grupo 1 de celdas es un parámetro que permanece constante en el tiempo. La densidad de corriente es el parámetro que se ve más afectado por la humedad ambiental. En la celda solar expuesta a condiciones ambientales coexisten el PbI_2 y el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ de acuerdo a lo observado en la ecuación 2a, ocasionando comportamientos negativos como lo son recombinación y la acumulación de cargas espaciales (Hwang, Jeong, Lee, Ko, & Yong, 2015) trayendo como consecuencia una disminución en la eficiencia.

Tabla 9. Parámetros de salida de la celda solar de perovskita sin capa protectora

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Día 0	9.83	0.85	0.46	3.8
Día 10	8.54	0.85	0.47	3.4

Como se mencionó al principio de la sección se realizaron modificaciones con respecto al método para aplicar la capa protectora de miricilo, la celda exhibe mejores parámetros de salida que su homóloga del primer grupo (J_{sc} :0.18mA/cm², V_{oc} :0.81V, FF: 0.34, η : 0.05%) en cuanto a densidad de corriente y por tanto de eficiencia. La Figura 55 nos muestra que contrario a lo que se había observado en el primer grupo, en esta celda se da una disminución ligera en Voltaje y densidad de corriente con el paso del tiempo.

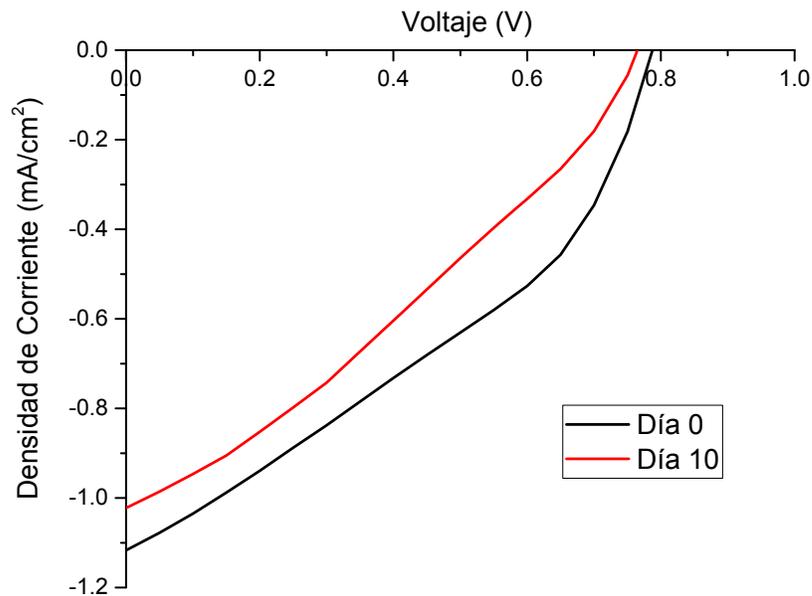


Figura 55. Curvas J-V de una celda solar de perovskita con capa protectora de miricilo

La Tabla 10 nos muestra que todos los parámetros fotovoltaicos se vieron afectados con el paso de los días, siendo la variación en el voltaje la variación menos significativa. El método de depósito de la capa de miricilo aún requiere optimización debido a que la humedad producida durante el baño maría utilizado para fundir la capa afecta las capas de la celda susceptibles a la humedad.

Tabla 10. Parámetros de salida de la celda solar de perovskita con capa protectora de miricilo

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Día 0	1.17	0.78	0.36	0.31
Día 10	1.02	0.76	0.30	0.24

Finalmente, la celda con capa protectora de película de EVA exhibe de nuevo un comportamiento contrario al esperado: conforme el tiempo se observa que los parámetros de salida aumentan considerablemente (Figura 56). Este comportamiento ya se había observado en la celda homóloga del grupo 1 y se adjudicó dicho comportamiento a la presencia de solventes atrapados entre la celda y la capa protectora, y el hecho que los componentes volátiles de la perovskita no puedan escapar.

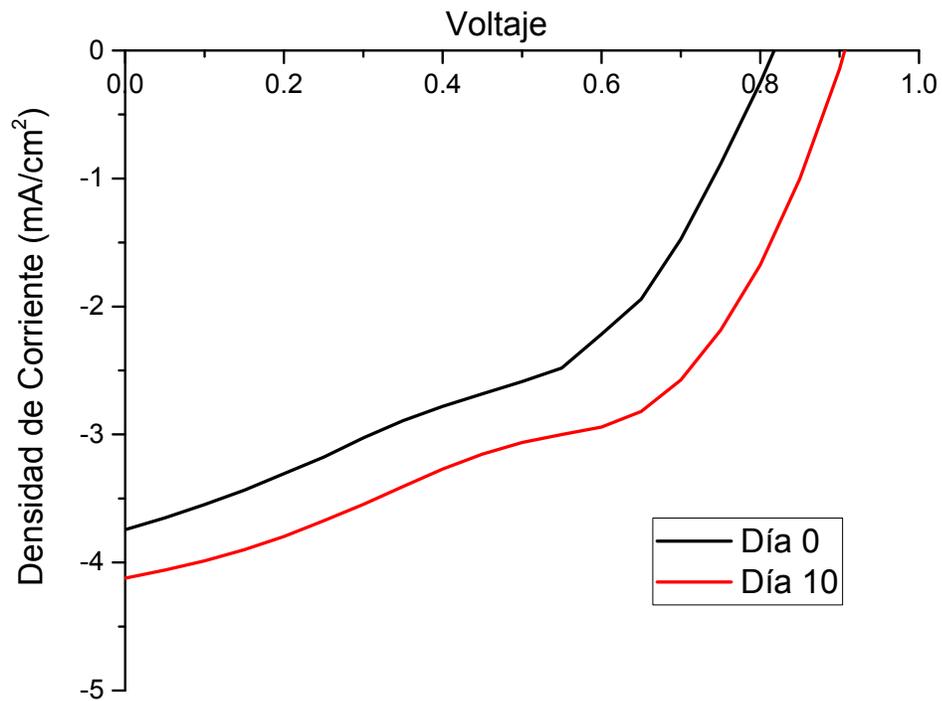


Figura 56. Curvas J-V de una celda solar de perovskita con capa protectora de película de EVA

Los parámetros de salida de la celda solar aumentaron con el tiempo según como se puede observar en la Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros de salida de la celda solar de perovskita con capa protectora de EVA film

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Día 0	3.7	0.81	0.44	1.3
Día 10	4.1	0.90	0.49	1.8

Las capas protectoras de miricilo, miricilo con aditivo de brea y EVA film no exhiben el desempeño fotovoltaico esperado comparado con las celdas que carecen de protección, el método de preparación y depósito de las capas protectoras pudieron ocasionar el bajo rendimiento en las celdas debido a que, en el caso de la capa de miricilo y brea, se requiere fundir los materiales en baño maría, este proceso incrementa la humedad debido a la presencia de vapor de agua, vapor que puede ser atrapado entre la superficie de la celda y la capa protectora induciendo el proceso de degradación, por otra parte para poder disponer del miricilo y su aditivo de brea a baja temperatura es necesario disponer de un solvente apolar que durante el proceso de depósito puede interferir con el colector de huecos disolviéndolo alterando la interfaz entre la capa activa (perovskita) y el colector de huecos (P3HT). En el caso del EVA film la temperatura es un factor determinante para que el polímero se adhiera por completo a la superficie de la celda, si la temperatura para el EVA film es mayor que la temperatura que soporta la perovskita se puede degradar y ocasionar que el rendimiento en la celda sea menor.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

En la investigación se abordaron tres etapas diferentes de trabajo que permitieron alcanzar el objetivo propuesto, el desarrollo de cada una de las etapas nos permite concluir que:

El compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ fue sintetizado por primera vez con el método en un paso mezclando los reactivos MAI y PbCl_2 , utilizando como solvente DMSO y DMF. La formación del compuesto se evidencia mediante el estudio de sus propiedades ópticas y su absorción óptica en el rango de 750-850nm. Sin embargo, el sustrato (vidrio Corning) tan solo fue parcialmente cubierto. Las imágenes de microscopía óptica obtenidas mostraron una morfología no homogénea y en algunos casos con formas de aguja.

La capa de perovskita preparada por el procedimiento en dos pasos resultó ser continua y homogénea cuando se deposita en vidrio corning. Los picos de XRD corresponden a los reportados en la literatura para esta clase de compuesto. Se considera que este método de preparación es el adecuado para su uso fotovoltaico al permitir mayor control con las condiciones de depósito.

La caracterización de las capas protectoras evidencia que estas no interfieren con el rango de absorción de la perovskita. Durante el proceso de monitoreo se evidenció a través de XRD y UV-Vis la efectividad de las capas al mantener las propiedades de las películas por periodos de 4 a 8 semanas, en contraste con la película que no tenía protección la cual empezó a degradarse aproximadamente a la tercera semana, lo cual se ve evidenciado por la disminución en la absorción a los 790 nm y la aparición del pico, de difracción de rayos X, correspondiente al yoduro de plomo en theta 12.62° .

El método de preparación y depósito de las capas protectoras es un parámetro influyente en la degradación de la muestra de perovskita, las capas de capas protectoras de miricilo y miricilo con aditivo de brea requieren el uso de solventes para poder ser manipuladas con mayor facilidad, lo que constituye un parámetro

adicional de evaluación para prevenir que el solvente interactúe con el material y lo degrade. La película de EVA film al ser un polímero es más estable que la capa protectora de miricilo, así como la capa que contiene aditivo de brea, debido a que estas últimas al ser orgánicas son más susceptibles a procesos ambientales degradantes.

Las celdas que no contaban con ningún tipo de protección arrojaron valores significativos en los parámetros de salida, En el primer grupo de celdas, arrojó valores de J_{sc} 17.2 mA/cm², V_{oc} 0.83, FF 0.29 y η 4.3%, para el segundo grupo de celdas que fue optimizado la celda sin protección los valores fueron J_{sc} 9.83 mA/cm², V_{oc} 0.85, FF 0.46 y η 3.8%, a pesar que la densidad de corriente disminuyó en el segundo grupo, se favoreció el factor de llenado.

La celda solar desarrollada y que no tenía ningún tipo de protección presentaba mejores parámetros fotovoltaicos que aquella que contaban con las capas de miricilo, miricilo con aditivo de brea y EVA. Como era de esperarse a los días de haber sido expuesta a condiciones ambientales inició su proceso de degradación hasta disminuir sus parámetros a una tercera parte al llegar al día 11. Por su parte en las celdas recubiertas con las capas protectoras la variación de los parámetros fotovoltaicos no brinda evidencias del proceso de degradación al que se sometió la celda sin protección alguna.

Las capas de miricilo, miricilo con aditivo de brea y EVA, arrojan resultados diferentes cuando son depositadas sobre la película de perovskita o sobre celda solar. El método de preparación y depósito de las capas protectoras, así como la presencia de nuevas capas en la celda, pudieron generar dichas diferencias, en el caso de la capa de miricilo y brea, se requiere fundir los materiales en baño maría, este proceso incrementa la humedad debido a la presencia de vapor de agua, en el caso concreto de la celda esta humedad puede afectar además de la capa de perovskita, la capa de P3HT la cual es de naturaleza hidrófoba, el uso de solventes para disponer del miricilo y su aditivo de brea a baja temperatura puede interferir con el colector de huecos disolviéndolo alterando la interfaz entre la capa activa (perovskita) y el colector de huecos (P3HT). En el caso del EVA film la temperatura

es un factor determinante para que el polímero se adhiera por completo a la superficie de la celda.

Durante el desarrollo de las celdas solares se optimizaron algunos procesos de fabricación lo que permitió un mejor rendimiento de las mismas.

RECOMENDACIONES

Como complemento a este trabajo de tesis se tendría que trabajar en la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de perovskita que sean intrínsecamente más estables que el que aquí se ha trabajado, así como el método de depósito más conveniente para dichos compuestos.

Optimizar el recubrimiento de las capas protectoras, evaluar otras posibilidades de capas transparentes que puedan ser depositadas a bajas temperaturas.

REFERENCIAS

- Bass, K. K., McAnally, R. E., Zhou, S., Djurovich, P. I., Thompson, M. E., & Melot, B. C. (2014). Influence of moisture on the preparation, crystal structure, and photophysical properties of organohalide perovskites. *Chem. Commun.*
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphrey-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., & Gratzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 316-320.
- Callister, W. (2003). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté.
- Chen, Q., Zhou, H., Fang, Y., Stieg, A. Z., Song, T.-B., Wang, H.-H., . . . Yang, Y. (2015). The optoelectronic role of chlorine in CH₃NH₃PbI₃(Cl)-based perovskite solar cells. *Nature Communications*.
- Chen, Q., Zhou, H., Song, T.-B., Luo, S., Hong, Z., Duan, H.-S., . . . Yang, Y. (2014). Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells. *Nano Letters*.
- Cohen, B.-E., Gamliel, S., & Etgar, L. (2014). Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells. 2.
- Dualeh, A., Tetreault, N., Moehl, T., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., & Graetzel, M. (2014). Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells. *Advanced Functional Materials*.
- Duan, H., Zhou, H., Chen, Q., Sun, P., Luo, S., Song, T., . . . Yang, Y. (2015). The identification and characterization of defect states in hybrid organic–inorganic perovskite photovoltaics. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- Frost, J. M. (2014). Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano Letters*, 2584–2590.
- Gao, P., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K. (2014). Organohalide lead perovskite for photovoltaic applications. *Energy Environmental Science*.
- Gratzel, M. (2014). The light and shade of perovskite solar cells. *Energy Environmental Science*, 2448-2463.

- Han, Y., Meyer, S., Dkhissi, Y., Weber, K., & Pringle, J. M. (2015). Degradation observations of encapsulated planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity. *J. Mater. Chem.*
- Hecht, E. (2002). *Optics*. Harlow, England: Addison Wesley.
- Hwang, I., Jeong, I., Lee, J., Ko, M. J., & Yong, K. (2015). Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation. *Applied Materials and Interfaces*.
- Ito, S., Tanaka, S., Manabe, K., & Nishino, H. (2014). Effects of Surface Blocking Layer of Sb₂S₃ on Nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*.
- Khwalidia, K. (2010). Water vapor barrier and mechanical properties of paper-sodium caseinate and paper-sodium caseinate-paraffin wax films. *Journal of Food Biochemistry*.
- Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A., & Park, N.-G. (2012). Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal American Chemical Society*, 6050-6051.
- Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 643–647.
- Liang, K., Mitzi, D. B., & Prikas, M. T. (1998). Synthesis and characterization of organic inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique. *Chem. Mater.*, 10.
- Liang, P. W., Liao, C. Y., Chueh, C.-C., Zuo, F., Williams, S. T., Xin, X.-K., . . . Jen, A. K. (2014). Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.*
- Luque, A., & Hegedus, S. (2002). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley.
- Mei, A., Li, X., L., L., Ku, Z., Liu, T., Rong, Y., . . . Han, H. (2014). A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*.

- Na Ayutthaya, S. I., & Wootthikanokkhan, J. (2008). Investigation of the photodegradation behaviors of an ethylene/vinyl acetate copolymer solar cell encapsulant and effects of antioxidants on the photostability of the material. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Niu, G., Guo, X., & Wang, L. (2014). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*.
- Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., & Seok, S. I. (2013). Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, 1764–1769.
- Oliva-Chatelain, B. L., & Barron, A. R. (2011). *An Introduction to Solar Cell Technology*. Retrieved from Open Stax: <http://cnx.org/contents/dd0537a2-fb5d-439d-8feb-bf2e50656dae@1>.
- Owen, T. (2000). *Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna: conceptos básicos*. Agilent Technologies.
- Pellet, N., Moon, S., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*.
- Polata, S., Uslub, M.-K., Aygünb, A., & Certelb, M. (2013). The effects of the addition of corn husk fibre, kaolin and beeswax on cross-linked corn starch foam. *Journal of Food Engineering*.
- Ramos, F. J., Cortés, D., Aguirre, A., Castaño, F., & Ahmad, S. (2014). Fabrication and encapsulation of perovskites sensitized solid state solar cells. *Photovoltaic Specialist Conference*. Denver.
- Salim, M., Chowdhury, M., Hossain, M., & Islam, M. (2015). A Micro Review on prospects and Challenges of Perovskite Materials in Organic-Inorganic Hybrid Solar Cell Applications. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 1289 - 1302.
- Shi, S., Li, Y., Li, X., & Wang, H. (2015). Advancements in all solid state hybrid solar cells based on organometal halide perovskites. *Materials Horizons*, 378-405.
- Spinelli, P., Lenzenmann, F., Weeber, A., & Polman, A. (2015). Effect of EVA Encapsulation on Antireflection Properties of Mie Nanoscatterers for c-Si Solar Cells. *IEEE Journal of the Photovoltaics*.
- Stone. (1999). Photovoltaics: Unlimited Electrical Energy from the Sun. *Physics Today*, 1990–1991.

- Sum, T. C., & Mathews, N. (2014). Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 7, 2518-2534.
- Wang, K., Liu, C., Du, P., Chen, L., Zhu, J., Karim, A., & Gong, X. (2015). Efficiencies of perovskite hybrid solar cells influenced by film thickness and morphology of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x layer. *Organic Electronics*.
- Yin, W. J., Yang, J. H., Kang, J., Yanb, Y., & Wei, S. H. (2015). Halide perovskite materials for solar cells: a theoreticel review. *Journal of Materials Chemistry A*.
- Yusoff, A. R., & Nazeeruddin, M. K. (2016). Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 851-866.
- Zhang, W., Xiao, H., & Qian, L. (2014). Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax. *Carbohydrate Polymers*.
- Zhao, J., Wang, A., & Green, M. A. (1994). Accelerated publication 23.5% efficient silicon solar cell. *Progress in Photovoltaics*, 227-230.