



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAestrÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

ESTUDIOS DE ESTABILIDAD DE NANOESTRUCTURAS UTILIZADAS EN  
DISPOSITIVOS DE CONVERSIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

**PRESENTA:**

YARIMETH AMEYALLI ALARCÓN ALTAMIRANO

**TUTOR**

DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

TEMIXCO, MORELOS, ENERO DE 2018



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. Del Río Portilla Jesús Antonio  
Secretario: Dr. Jaramillo Quintero Oscar Andrés  
Vocal: Dra. Rincón González Marina Elizabeth  
1er. Suplente: Dr. Vázquez Hurtado Federico  
2do. Suplente: Dr. Calva Yáñez Julio César

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables, UNAM.

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ

-----  
**FIRMA**

Dedicatoria

*A mi abuelita Claudia*

*Puedo decir plenamente que además de mi abuelita,  
fuiste mi segunda madre, y las experiencias  
y valores que me inculcaste en la vida,  
son simplemente invaluable.*

*Muchas gracias abue, por siempre estarás en mi corazón.*

## **Agradecimientos**

A mis padres, Artemio Alarcón B. y Edith Altamirano D., quienes me motivaron constantemente para alcanzar mis metas. Por su sacrificio, esfuerzo y amor.

A mi hermana, Zeltzin, quien ha sido un ejemplo a seguir y de quien estoy completamente orgullosa.

A mis amigos Liz, Marseyi, Alma, Oscar, Darío, Mónica, Ramón, Paola, Samuel, Ernesto, Juan, Samy, Alex, Cesia, Rody, con quienes he compartido grandes experiencias a lo largo de esta etapa. Gracias por su apoyo y conocimiento brindado.

Un agradecimiento enorme a la Dra. Marina E. Rincón G. por su tiempo, paciencia, contribuciones y conocimientos brindados durante este tiempo.

A los sinodales Dr. J. Antonio del Río Portilla, Dr. Federico Vázquez Hurtado, Dr. Oscar A. Jaramillo Quintero., Dr. Julio Cesar Yáñez Calva por las contribuciones y mejoras realizadas a esta tesis.

A mis compañeros y amigos Oscar, Julio, Olga, Ramón y Ramsés, del laboratorio de Óxidos Metálicos y Nanocarbono, por compartirme sus conocimientos y por tenerme paciencia; ha sido un gusto muy grande colaborar con ustedes.

A los técnicos del Instituto de Energías Renovables – UNAM, La M. en C. María Luisa Ramón García por las mediciones de XRD, el M. en F.M. José Campos Álvarez e Ing. Rogelio Morán Elvira por las imágenes de SEM. Al Físico Enrico Castro Grespan por las Imágenes termográficas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por el apoyo económico durante esta maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología bajo los proyectos Fronteras de la Ciencia 367 y 2016-2024

Agradezco al proyecto PAPIIT IN103015 por el financiamiento brindado para terminar con éxito la elaboración de tesis.

Agradezco al proyecto CONACYT- 245754-XII por el recurso brindado para la presentación de los principales resultados de la investigación de tesis en dos congresos internacionales.

# Contenido

|   |    |
|---|----|
| Nomenclatura.....   | 7  |
| Resumen.....  | 8  |
| 1. Introducción.....  | 9  |
| 1.1 Justificación.....  | 9  |
| 1.2 Antecedentes.....   | 10 |
| 1.3 Objetivo General .....  | 11 |
| 1.4 Objetivos Específicos .....   | 12 |
| 1.5 Hipótesis.....  | 12 |
| 1.6 Referencias.....  | 13 |
| 2 . Marco Teórico.....  | 14 |
| 2.1 Celdas solares.....   | 14 |
| 2.1.1 Celdas solares de tercera generación .....  | 16 |
| 2.1.1.1 celdas solares sensibilizadas.....  | 16 |
| 2.1.1.2 Celdas solares de perovskita .....  | 17 |
| 2.1.1.2.1 Clasificación de celdas solares de perovskita.....                                | 18 |
| 2.1.1.2.1.1 Estructura mesoporosa .....   | 18 |
| 2.1.1.2.1.2 Estructura bicapa.....  | 18 |
| 2.1.1.2.1.3 Estructura plana.....   | 19 |
| 2.1.1.2.2 Métodos de deposición de la capa de perovskita.....                               | 20 |
| 2.1.1.2.2.1 Método de spin-coating de un paso.....  | 20 |
| 2.1.1.2.2.2 Método de depósito secuencial .....   | 21 |
| 2.2 Materiales utilizados en PeSCs.....   | 22 |
| 2.2.1 Dióxido de titanio (ETM) .....  | 22 |
| 2.2.1.1 Estructura cristalina de TiO <sub>2</sub> .....                                     | 22 |
| 2.2.1.2 Propiedades de nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> .....                            | 23 |
| 2.2.2 Perovskita CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbX <sub>3</sub> (absorbedor).....         | 24 |
| 2.2.2.1 Estructura cristalina de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbX <sub>3</sub> .....     | 24 |
| 2.2.2.2 Propiedades Fundamentales de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbX <sub>3</sub> ..... | 26 |
| 2.3 Mecanismos de degradación en PeSCs .....  | 27 |
| 2.3.1 Humedad .....   | 27 |
| 2.3.2 Iluminación.....  | 28 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2.3.3 | Solventes .....  | 30 |
| 2.3.4 | Temperatura.....   | 30 |
| 2.4   | Análisis termográfico.....   | 31 |
| 3.    | Metodología Experimental.....  | 33 |
| 3.1   | Sustratos.....   | 33 |
| 3.1.1 | limpieza de sustratos.....   | 33 |
| 3.2   | Síntesis de la capa compacta deTiO <sub>2</sub> .....                                    | 33 |
| 3.3   | Síntesis de la capa mesoporosa deTiO <sub>2</sub> .....                                  | 34 |
| 3.4   | Síntesis de la capa absorbadora (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> )..... | 34 |
| 3.5   | Síntesis de la capa conductora de huecos (Spiro-MeOTAD).....                             | 35 |
| 3.6   | Caracterización.....   | 35 |
| 3.6.1 | Difracción de rayos X (XRD) .....  | 36 |
| 3.6.2 | Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Fe-SEM).....                     | 36 |
| 3.6.3 | Termografía infrarroja.....  | 37 |
| 3.6.4 | Desempeño fotovoltaico.....  | 38 |
| 4.    | Estudios de estabilidad de las películas de Perovskita .....                             | 39 |
| 4.1   | Caracterización morfológica .....  | 39 |
| 4.2   | Caracterización estructural.....   | 42 |
| 4.3   | Caracterización termográfica .....   | 43 |
| 5.    | Estudios in situ de las PeSCs.....   | 45 |
| 5.1   | Análisis termográfico.....   | 45 |
| 5.2   | Desempeño fotovoltaico .....   | 47 |
| 6.    | Conclusiones .....   | 50 |
|       | Referencias .....  | 51 |

## Nomenclatura

|                    |  |
|--------------------|--|
| AFM                | Microscopía de fuerza atómica  |
| BC                 | Banda de conducción  |
| BV                 | Banda de valencia  |
| D.I.               | Desionizada  |
| DMSO               | Dimetilformamida   |
| DSSC               | Celda solar sensibilizada con tinte  |
| ETM                | Material transportador de electrones   |
| FAI                | Yoduro de formamidinio   |
| Fe-SEM             | Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo                               |
| FF                 | Factor de llenado  |
| FTO                | Óxido de estaño dopado con flúor   |
| GIXRD              | Difracción de rayos X con incidencia de haz rasante                                  |
| H <sub>relat</sub> | Humedad relativa   |
| HTM                | Material transportador de huecos   |
| J <sub>sc</sub>    | Densidad de corriente de corto circuito  |
| LEDs               | Diodos emisores de luz   |
| LiTFSI             | Litio trifluorometilsulfonil   |
| MAI                | Yoduro de metilamonio  |
| NREL               | Laboratorio Nacional de Energías Renovables  |
| PCE                | Eficiencia de conversión de energía  |
| PeSC               | Celda solar de perovskita  |
| r.p.m.             | Revoluciones por minuto  |
| SEM                | Microscopio electrónico de barrido   |
| Spiro-OMeTAD       | 2,2',7,7'-tetrakis( <i>N,N</i> -di- <i>p</i> -metoxifenilamino)9,9'-espirobifluoreno |
| SSC                | Celda solar sensibilizada  |
| T <sub>amb</sub>   | Temperatura ambiente   |
| TBP                | 4-terc-butilpiridina   |
| TCO                | Óxido conductor transparente   |
| TEM                | Microscopía electrónica de transmisión   |
| TTIP               | Isopropóxido de titanio  |
| UV                 | Ultravioleta   |
| V <sub>oc</sub>    | Potencial de circuito abierto  |
| XRD                | Difracción de rayos X  |



## Resumen

Se estudió el efecto de la morfología y métodos de depósito en la rapidez de degradación de películas y dispositivos de perovskita, mediante la implementación de la técnica de termografía y mediciones de desempeño fotovoltaico *in-situ*. Las películas de perovskita con diferente morfología se obtuvieron por tres métodos de depósito reportados en la literatura, en donde la diferencia principal se observa en la coexistencia o separación de precursores para formar cristales de perovskita (método de *un paso un calentamiento*) o cristales de yoduro de plomo y posteriormente el cristal de perovskita (método de *dos pasos uno y dos calentamientos*), así como en la parcial o total remoción de solventes perjudiciales a la perovskita. Durante el estudio se validaron por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, los cambios morfológicos y cristalinos esperados por la iluminación de las películas de perovskitas en condiciones de intemperie. Básicamente la expansión de la película por la formación de compuestos hidratados, o la compactación debido a la descomposición en yoduro de plomo y compuestos volátiles. El análisis termográfico de las películas reveló la gran sensibilidad del método de *dos pasos dos calentamientos* a la hidratación, así como la rápida estabilización térmica mostrada por la película obtenida con el método de *un paso un calentamiento*, que contrasta con la lenta estabilización de la obtenida por el método de *dos pasos-un calentamiento*, lo que sugiere procesos de descomposición lentos teniendo lugar en esta última. El impacto de los métodos de síntesis en la morfología y estabilidad de las perovskitas se correlacionó con las imágenes termográficas de las celdas fabricadas y con su desempeño fotovoltaico. Se evidenció el efecto protector del spiro-MeOTAD hacia las reacciones de hidratación de la perovskita, así como el menor desempeño fotovoltaico de los dispositivos basados en la película de *dos pasos-un calentamiento*, confirmando reacciones de descomposición lenta propiciadas quizás por la mayor densidad de fronteras de grano en esta película y/o la ineficiente remoción del solvente empleado en la preparación del  $\text{PbI}_2$ .

# 1. Introducción

## 1.1 Justificación

El aumento en la demanda energética a nivel mundial, junto con el agotamiento y contaminación de las fuentes derivadas de combustibles fósiles, hace necesario el desarrollo de tecnologías emergentes basadas en energías renovables<sup>1</sup>. La energía solar dentro del campo fotovoltaico es considerada como una alternativa excelente, ya que es inagotable, limpia y barata<sup>2</sup>. En aplicaciones fotoeléctricas, las celdas solares de perovskita (PeSCs, por sus siglas en inglés) han obtenido un progreso asombroso desde 2009 con eficiencias de conversión de energía (PCE) que actualmente superan el 20%. Este tipo de dispositivos son particularmente prometedores ya que son compatibles con procesos de solución baratos, y no son necesarias altas temperaturas para su fabricación.

La propuesta de materiales semiconductores híbridos orgánicos-inorgánicos (perovskitas) en celdas solares, ofrece una producción viable de baja temperatura (menor a 100°C) ideal para el desarrollo de dispositivos fotoeléctricos. Además, debido a las grandes longitudes de difusión de electrones y huecos, las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas de haluros de plomo constituyen buenos absorbedores de luz en celdas solares<sup>3</sup>. Las celdas solares de perovskita (PeSCs) híbridas de trihaluros de plomo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y de mezcla de haluros  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  han incrementado la eficiencia de conversión de energía de 3.8% hasta una PCE certificada de 22.1% en los últimos ocho años, Sin embargo, la escasa estabilidad de las PeSCs es una barrera para su reproducibilidad a gran escala<sup>4</sup>.

La inestabilidad en la capa absorbidora de perovskita ocurre por diferentes causas: humedad, radiación, temperatura. La humedad presente en todo momento afecta a los componentes del dispositivo fotovoltaico. Debido a la alta sensibilidad de la perovskita al agua, se hidroliza en presencia de humedad. Con la radiación, la transferencia electrónica ocurre del haluro al metal, dando inicio a la degradación. Mientras que la

exposición a altas temperaturas también causa la degradación de la capa de perovskita<sup>1</sup>. Comprender este punto último punto es crucial, ya que el depósito de la capa absorbadora requiere de un calentamiento y, en última instancia, las celdas solares se someterán a temperaturas de hasta 80°C durante su funcionamiento.

Hasta el momento, la degradación de las perovskitas ha sido expresada con imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En este trabajo se propone el seguimiento mediante estudios *in situ* del análisis termográfico y las curvas de desempeño fotovoltaico, así como la comparación de diferentes técnicas de depósito que originan diferentes microestructuras en la capa absorbadora de perovskitas.

## 1.2 Antecedentes

En 2009, Miyasaka y colaboradores divulgaron un artículo sobre un material orgánico-inorgánico con estructura cristalina llamada *perovskita*, el yoduro de metilamonio y plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ). Éste fue utilizado por primera vez como sensibilizador en una celda solar sensibilizada (SSC). Para ello, la perovskita se depositó en forma de nanopartículas sobre una capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ . La estructura del dispositivo fue: óxido de estaño dopado con flúor (FTO) /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  / electrolito líquido / FTO recubierto con Platino (Pt), obteniendo una eficiencia de conversión de energía de 3.81%, corriente de saturación ( $J_{sc}$ ) de 11.0 mA/cm<sup>2</sup>, fotovoltaje ( $V_{oc}$ ) de 0.61 V y un factor de forma (FF) de 0.57. La estabilidad del dispositivo no fue la apropiada debido a la disolución de la perovskita en el electrolito. Otro tipo de haluro de metilamonio y plomo fue utilizado en el mismo trabajo, el bromuro de metilamonio y plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ) obteniendo una PCE aún menor<sup>5</sup>.

Posteriormente en 2011, Park y colaboradores reportaron una celda sensibilizada con puntos cuánticos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , con PCE de 6.5%<sup>6</sup>. A pesar del atractivo valor de eficiencia, el electrolito seguía disolviendo los cristales de perovskita, sin garantizar una

estabilidad en las celdas, lo que alentó a buscar otro tipo de arquitecturas para sustituir el electrolito líquido.

Para agosto de 2012, Park y colaboradores<sup>7</sup> reportaron un PCE de 9.7% al reemplazar el electrolito líquido por un material orgánico conductor de huecos en estado sólido, el (2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoxifenilamino)9,9'-espirobifluoreno), también conocido como *spiro-MeOTAD*, utilizado en primera instancia para los diodos emisores de luz (LEDs) y después para celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSC)<sup>8</sup>. El cambio a un dispositivo de estado sólido disminuyó sensiblemente los problemas de inestabilidad de la perovskita. Desde entonces, la investigación por las PeSCs tuvo como principal objetivo la optimización de la perovskita mediante una vasta cantidad de métodos y condiciones de depósito, así como de sustancias precursoras.

En el año 2013, Grätzel y colaboradores introdujeron un nuevo método de depósito secuencial, donde primero se deposita yoduro de plomo (PbI<sub>2</sub>) sobre una capa mesoporosa de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y subsecuentemente se convierte en perovskita mediante la inmersión en la solución yoduro de metilamonio (MAI). Con este método se consiguió una eficiencia de conversión de energía de ~ 15%<sup>9</sup>.

En 2014 el grupo de Yang reportó un PCE de 19.3%<sup>10</sup>, superado en 2015 por Seok y colaboradores, quienes alcanzaron un PCE de 20.1%<sup>11</sup> mediante un proceso de intercambio intramolecular entre yoduro de formamidinio (FAI) y dimetilsulfóxido (DMSO), y en 2016 se alcanzó un récord de 22.1%<sup>3</sup>.

En la actualidad el reto de investigación lo constituye la estabilidad de las celdas solares de perovskita, por lo que el presente trabajo pretende aportar en esa dirección.

### 1.3 Objetivo General

Determinar el impacto que tiene la morfología de nanoestructuras utilizadas como capas absorbedoras, en la estabilidad y desempeño de dispositivos de conversión fotovoltaica como las PeSCs.

## 1.4 Objetivos Específicos

- 1 Sintetizar perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) en forma de películas con microestructura diferente, a través de tres métodos accesibles reportados en la literatura.
- 2 Investigar los efectos de los diferentes métodos de deposición en las propiedades morfológicas, térmicas, eléctricas y de estabilidad de las películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .
- 3 Desarrollar celdas solares de perovskita por depósito secuencial, utilizando los tres métodos de depósito de la perovskita, y analizar su desempeño fotovoltaico.
- 4 Implementar un sistema de seguimiento *in situ* de las propiedades fotovoltaicas y térmicas de los dispositivos

## 1.5 Hipótesis

El proceso de degradación de las PeSCs depende de la microestructura de la capa de perovskita y conlleva efectos térmicos, además de morfológicos que pueden ser monitoreados *in situ* por termografía y curvas de desempeño.

## 1.6 Referencias

- [1] Dian Wang, Matthew Wright, Naveen Kumar Elumalai, Ashraf Uddin. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 147,255-275. (2016).
- [2] International Energy Agency . (2016).
- [3] *National Renewable Energy Laboraty*. Obtenido de <https://www.nrel.gov/pv/research.html> (2017).
- [4] Taame Abraha B., Wei-Nien Su, Ching-Hsiang Chen, Chun-Jern Pan, Ju-Hsiang Cheng, Hung-Ming Chen, Meng-Che Tsai, Liang-Yih Chen, Amare Aregahegn Dubale and Bing-Joe Hwang. *Energy & Environmental Science*. DOI: 10.1039/c5ee02733k (2015).
- [5] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050–6051. (2009).
- [6] Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park and Nam-Gyu Park. *Nanoscale*, 3, 4088–4093. (2011).
- [7] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im , Ki-Beom Lee<sup>0</sup>, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel & Nam-Gyu Par. DOI: 10.1038/srep00591. (2012).
- [8] Martin A. Green, Anita Ho-Baillie & Henry J. Snaith. *Nature Photonics* 8, 506–514 (2014).
- [9] Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., *Nature*, 499 316–319 (2013).
- [10] Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu, Yang Yang. *Science*, 345, 542-546. (2014).
- [11] Woon Seok Yang, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, Sang Seok. *Science*, 348,1234-1237. (2015).

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Celdas solares

En 1839, el científico francés Edmund Becquerel descubrió el efecto fotovoltaico con la generación de una corriente eléctrica al iluminar un electrodo de platino recubierto de plata sumergido en un electrolito<sup>12</sup>, y con ello, se inició la historia de los dispositivos que convierten la energía de la luz solar en energía eléctrica por medio de materiales semiconductores. El avance en el conocimiento y aplicaciones de la electricidad en la industria, medios de transporte y residencias permitió que el efecto fotovoltaico se considerara como fuente de energía alterna, aunque los combustibles fósiles siguen siendo los dominantes por su alta densidad energética.

El principio de funcionamiento de la celda solar convencional tiene como base la absorción de luz solar que genera pares electrón-hueco; Los cuales son separados por el campo electrostático formado por la unión p-n. Los electrones son conducidos a la terminal de carga negativa y los huecos a la terminal positiva, generando así energía eléctrica aprovechada por una carga externa<sup>13</sup>. En la figura 2.1 se ilustran los principales componentes de las celdas solares típicas usadas hoy en día.

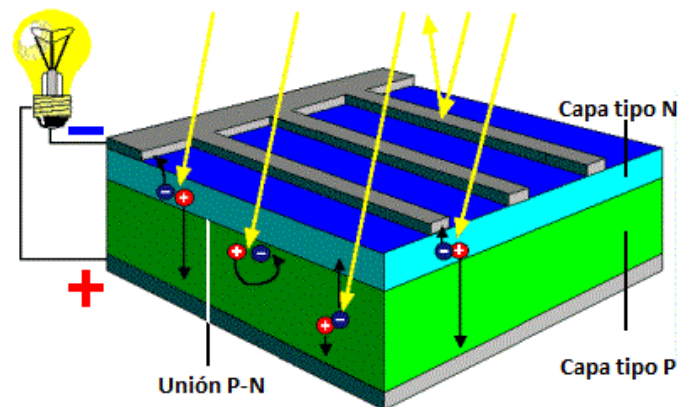


Figura 2.1. Vista superficial y transversal de una celda solar convencional de homounión p-n<sup>14</sup>.

Los siguientes parámetros característicos determinan los principales aspectos de la producción de energía eléctrica en una celda solar y son calculados a través de las curvas de densidad de corriente vs voltaje como lo muestra la figura 2.2.

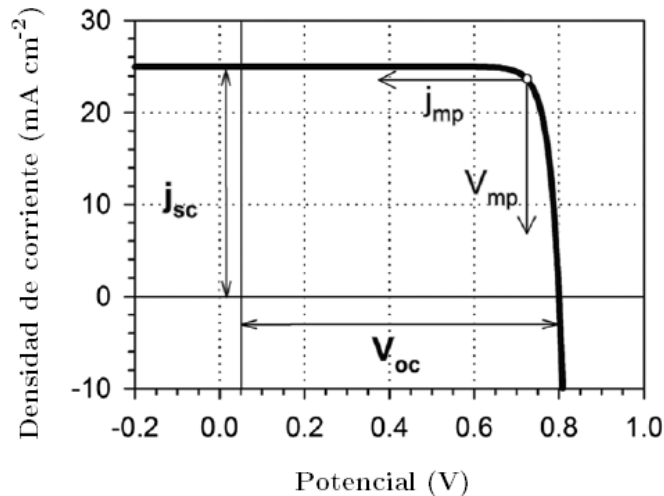


Figura 2.2 Curva J-V característica de una celda solar en iluminación.

- **Fotocorriente.** Está definida como la extracción de los electrones fotogenerados cuando las terminales de la celda solar están conectadas una con otra (sin voltaje ni resistencia de carga), y está cuantificada por la corriente de corto circuito  $J_{sc}$ .
- **Fotovoltaje.** Está definido como la diferencia entre el nivel de fermi de los electrones en el ETM y el nivel de fermi de los huecos en el HTM cuando no hay paso de corriente, y está cuantificada por el potencial de circuito abierto  $V_{oc}$ .
- **Factor de llenado (FF).** Determina en qué voltaje se puede extraer los electrones como corriente eléctrica, y está definido como la razón de la potencia máxima de la celda solar por unidad de área con respecto del producto entre  $J_{sc} \cdot V_{oc}$ .



La tecnología de las celdas solares puede dividirse en tres generaciones, las cuales se caracterizan por el tipo de materiales utilizados para la conversión de la energía solar. La primera generación corresponde al desarrollo del material predominante en el mercado fotovoltaico, el silicio; la segunda generación corresponde a materiales de película delgada, como el telurio de cadmio (CdTe); la tercera generación comprende materiales nanoestructurados y de baja dimensionalidad (puntos cuánticos) además de materiales orgánicos y polímeros.

### 2.1.1 Celdas solares de tercera generación

Las celdas solares de primera y segunda generación emplean materiales que permiten obtener PCE relativamente altas (22.9% y 24.1% en módulos de silicio y arseniuro de galio respectivamente<sup>15</sup>) por lo que se encuentran dentro del mercado de las energías renovables, sin embargo, este tipo de tecnología requiere de una inversión inicial que dificulta su adquisición por gran parte de la población.

Con el objetivo de disminuir costos de producción, se han explorado materiales que puedan obtenerse a través de procesos baratos y sustancias precursoras ya existentes en la industria. Como resultado se han desarrollado, celdas solares basadas en compuestos orgánicos, al igual que, materiales nanoestructurados y colorantes.

#### 2.1.1.1 celdas solares sensibilizadas

Las celdas solares sensibilizadas están compuestas de tres elementos principales: el material conductor de electrones (ETM), el material conductor de huecos (HTM) y el material absorbedor de luz (tinte o semiconductor). En la Figura 2.3 las flechas indican los procesos fundamentales que ocurren en las SSC de estado sólido: (1) la absorción de un fotón de luz promueve un electrón a un estado excitado y deja un hueco en la banda de valencia; (2) inyección del electrón a la banda de conducción del ETM, además hay una inyección de huecos a la banda de valencia (HOMO) del HTM. Los electrones inyectados en el ETM son colectados en la superficie del óxido conductor transparente (TCO) y transportados hacia el contraelectrodo. En los procesos de transferencia y

transporte de carga, existen rutas de pérdida que incluyen la caída del electrón del estado excitado, la recombinación de cargas de los electrones inyectados con los cationes del absorbedor y con especies oxidadas en el HTM (3)<sup>16</sup>.

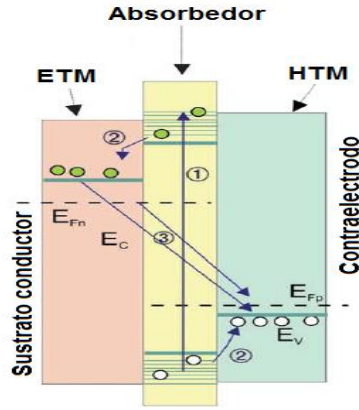


Figura 2.3. Diagrama energético de una celda solar sensibilizada<sup>16</sup>.

### 2.1.1.2 Celdas solares de perovskita

Los semiconductores orgánicos e inorgánicos en una celda solar traen como beneficio el aprovechamiento del conocimiento generado en cada tipo de material. Sus propiedades, técnicas de procesamiento y aplicaciones han derivado en comportamientos diferentes a las celdas solares convencionales. Tal es el caso de las llamadas “celdas solares de perovskita”, las cuales, utilizan un material híbrido que combina materiales orgánicos e inorgánicos con todas sus ventajas y desventajas. Entre las ventajas están: alto coeficiente de absorción y longitudes de difusión mayores a  $1 \mu\text{m}$ <sup>17</sup>.

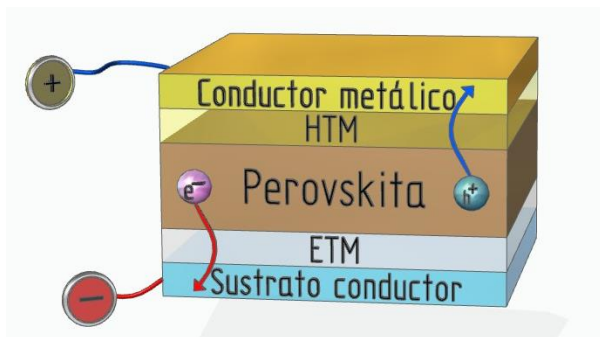


Figura 2.4. Vista transversal de una celda solar de perovskita.

### 2.1.1.2.1 Clasificación de celdas solares de perovskita

Las celdas solares de perovskita se pueden clasificar de acuerdo con su configuración, en mesoporosas, bicapas y planas, como se describen a continuación.

#### 2.1.1.2.1.1 Estructura mesoporosa

Fue reportada por primera vez en 2009 por Miyasaka y colaboradores. La configuración de las PeSCs mesoporosas es semejante a las celdas solares sensibilizadas de estado sólido, ya que, el tinte es remplazado por un semiconductor sólido (perovskita de haluro de plomo). La estructura mesoporosa del ETM, hace que la deposición de la perovskita sea fácil de reproducir. El espesor de la capa mesoporosa no debe superar 1  $\mu\text{m}$ , dado que la longitud de difusión de las PeSCs mesoporosas están en el intervalo de 1-2  $\mu\text{m}$ . otra de sus principales ventajas es la baja histéresis en las mediciones de curvas J-V<sup>5</sup>.

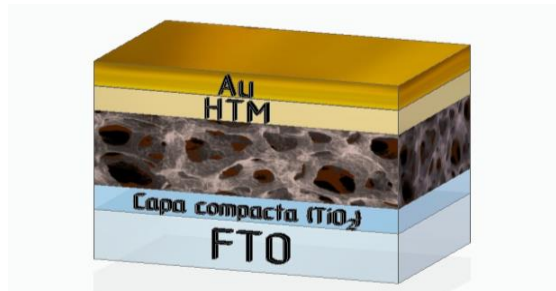


Figura 2.5. Vista transversal de la estructura mesoporosa utilizada en celdas solares híbridas de perovskita.

#### 2.1.1.2.1.2 Estructura bicapa

Burschka y colaboradores reportaron por primera vez en 2013 la estructura bicapa, que consta de una capa de perovskita que cubre totalmente la superficie mesoporosa del ETM. Las mayores PCE certificadas por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) se han obtenido con este tipo de estructura. Su baja histéresis, casi despreciable, es su principal ventaja. En este tipo de configuración, la película de ETM es más delgada que las utilizadas en PeSCs con estructuras mesoporosas, y requiere de una capa de perovskita de calidad que cubra en su totalidad la superficie de la película

mesoporosa, por ende, la deposición de la perovskita es más difícil comparado con las PeSCs mesoporosas<sup>18</sup>.



Figura 2.6 Vista transversal de la estructura bicapa utilizada en celdas solares híbridas de perovskita.

#### 2.1.1.2.1.3 Estructura plana

Este tipo de configuración representa la arquitectura más simple de las celdas solares de perovskita, y consiste en estructuras tipo sándwich parecidas a las celdas solares convencionales. Se reportaron por primera vez en 2013 por Snaith y colaboradores, depositando por evaporación térmica la estructura plana<sup>19</sup>. Su ventaja es que no necesitan un depósito de capa mesoporosa, siendo su proceso de fabricación de más baja temperatura, comparado con las PeSCs mesoporosas. El reto en la estructura plana se encuentra en obtener un perfecto recubrimiento de la superficie con películas delgadas de perovskita, para evitar el contacto entre la capa transportadora de electrones (ETM) y huecos (HTM). Las PeSCs con estructura plana tienen una mayor corriente y voltaje, pero sufren de mayor histéresis.



Figura 2.7 Vista transversal de la estructura plana utilizada en celdas solares híbridas de perovskita.

### 2.1.1.2.2 Métodos de deposición de la capa de perovskita

Los métodos de deposición de perovskita pueden ser clasificados en cuatro tipos, método de spin-coating de un paso, depósito secuencial, depósito por evaporación térmica y procesos de solución con vapor. A continuación, se detallarán los dos primeros métodos, ya que con ellos se trabajará en esta tesis.

#### 2.1.1.2.2.1 Método de spin-coating de un paso

En el método clásico de spin-coating de un paso, la película de perovskita se obtiene al experimentar la remoción del solvente (DMF) y la cristalización de la película homogénea de perovskita durante el calentamiento. Estos dos fenómenos pueden coexistir durante el proceso de depósito y calentamiento de la muestra.

La solución precursora de la perovskita se obtiene de una mezcla estequiométrica de yoduro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , Solaronix) y yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ , Sigma Aldrich, 99%) disueltos en solventes polares como el DMF, DMSO entre otros. La solución precursora se deposita con una micropipeta sobre un sustrato conductor con una capa de ETM para dar comienzo con el depósito de spin-coating<sup>20</sup>.

Para obtener reproducibilidad en el depósito de las películas de perovskita es necesario controlar la solubilidad, temperatura de evaporación de solvente, la humedad en el ambiente, entre otros.



Fig. 2.8 Esquema representativo del método de spin coating de un paso

### 2.1.1.2.2 Método de depósito secuencial

En el método de depósito secuencial, también llamado método de dos pasos, la formación de la película de perovskita comienza con una reacción entre la capa de  $\text{PbI}_2$  previamente depositada y la solución de yoduro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_3$ ). En el depósito de  $\text{PbI}_2$  la solución precursora se calienta a  $70^\circ\text{C}$  y se coloca sobre un sustrato con ETM por spin-coating, obteniendo una película compacta y uniforme; Posteriormente se sumerge en la solución de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_3$  e isopropanol (MAI) para iniciar el crecimiento de cristales de perovskita <sup>20</sup>.

El depósito secuencial es el indicado para obtener perovskitas de buena calidad ya que la estructura mesoporosa del ETM proporciona suficiente área superficial para un mayor depósito de  $\text{PbI}_2$  y difusión del solvente con  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_3$ .

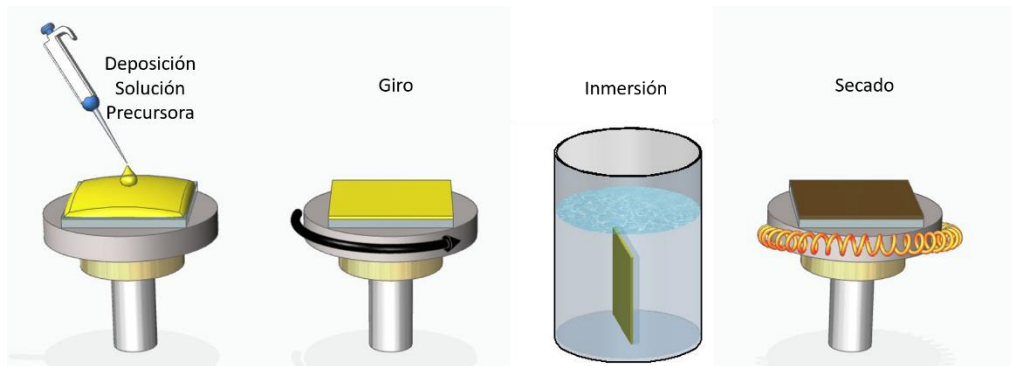


Fig. 2.9 Esquema representativo del método de deposición secuencial.

## 2.2 Materiales utilizados en PeSCs

Los materiales utilizados en las celdas solares de perovskita son: óxido conductor transparente (electrodo), oro (contraelectrodo), la capa de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como ETM,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  como absorbedor y spiro-MeOTAD como HTM. A continuación, se muestran las propiedades de cada material.

### 2.2.1 Dióxido de titanio (ETM)

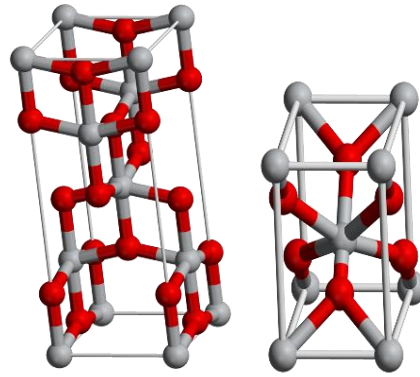
El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los semiconductores más empleados en la investigación orientada a resolver problemas energéticos y medioambientales, por ello muy frecuentemente se encuentra aplicado en los modernos dispositivos de generación de energía. El  $\text{TiO}_2$  es el mejor óxido en celdas solares debido a que es un buen conductor de electrones, con alta estabilidad química, resistente a la corrosión, no tóxico y de bajo costo<sup>21</sup>.

En la estructura de la celda solar, la capa del material conductor de electrones juega un papel muy importante por la conducción de electrones generados por la capa absorbidora, por ello la banda de conducción del ETM debe estar situada a energías más negativas (o potenciales más positivos) que el estado excitado del absorbedor, evitando así barreras en la inyección de los electrones fotoexcitados.

#### 2.2.1.1 Estructura cristalina de $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  se presenta en cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y una fase a alta presión. Frecuentemente el rutilo y la fase de alta presión son las más estables, mientras que la anatasa y brookita pueden transformarse en rutilo a alta temperatura<sup>22</sup>. La fase rutilo se obtiene en síntesis a altas temperaturas o con tratamientos de recocido, mientras que la fase anatasa se obtiene por síntesis en solución y deposiciones de vapor a bajas

temperaturas. La fase rutilo y anatasa con estructura cristalina tetragonal y octaédrica respectivamente, consisten en iones de  $\text{Ti}^{4+}$  enlazados con seis iones de  $\text{O}^{2-}$ . Los enlaces Ti-Ti en la fase rutilo son más cortos y los enlaces Ti-O más largos respecto a los de anatasa como se observa en la figura 2.10.



*Fig. 2.10 Estructuras cristalinas de la fase anatasa y rutilo respectivamente.*

#### *2.2.1.2 Propiedades de nanoestructuras de $\text{TiO}_2$*

El dióxido de titanio tiene una brecha de banda prohibida de 3.0 eV y 3.2 eV para la fase rutilo y anatasa respectivamente, absorbe energía de radiación ultravioleta ( $<400\text{nm}$ ), por lo que tiene una baja eficiencia de conversión de energía solar. La cantidad de imperfecciones estructurales en el  $\text{TiO}_2$  introduce numerosos estados a la brecha de banda cercanos a la banda de conducción (BC) o a la banda de valencia (BV). Estos subniveles son llamados “trampas superficiales” (shallow traps) que capturan momentáneamente electrones, liberándolos cuando absorben una pequeña cantidad de energía, para luego volver a ser capturados brevemente por otra trampa superficial y así consecutivamente, en la figura 2.11 se muestra el proceso de captura y liberación de los electrones. Los estados donadores son los responsables de la conducción eléctrica del  $\text{TiO}_2$ , resultando indispensable.



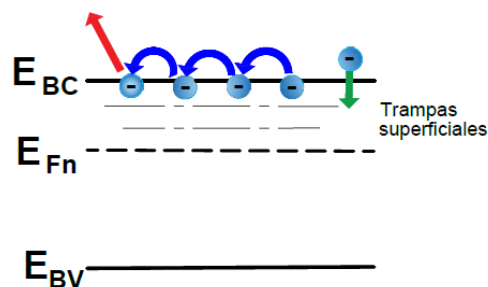


Fig. 2.11 Mecanismo de captura (flecha verde) y liberación (flecha roja) de electrones móviles en el  $\text{TiO}_2$ .

## 2.2.2 Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (absorbedor)

Perovskita, inicialmente conocida como mineral de óxido de titanio y calcio, con una fórmula química  $\text{CaTiO}_3$ , fue descubierta por primera vez en los Montes Urales de Rusia por Gustav Rose en 1839 y lleva el nombre del mineralogista ruso Lev A. Perovski. Mas tarde, la perovskita llego a referirse a materiales con la misma estructura<sup>23</sup>.

### 2.2.2.1 Estructura cristalina de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$

El término “perovskitas” se usa para describir una clase de compuestos caracterizados por la fórmula general  $\text{ABX}_3$ . Anteriormente la mayoría de los materiales analizados con estructura de perovskita eran óxidos ( $X$ ), pero en la actualidad están siendo investigadas las perovskitas de haluros, donde  $X$  puede ser (I, Br, Cl). La figura 2.12 muestra una figura esquemática de la estructura cristalina de una perovskita genérica donde la posición  $A^+$  ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ ) contiene un catión más grande que el catión  $B^{+2}$  (Pb, Sn, Ge) y  $X^-$  (I, Br, Cl) es el anión. Colocando en contexto la figura 2.12 para el caso de las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas de haluros de plomo, la celda unitaria estaría compuesta por un catión de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) que se encuentra localizado entre 8 cationes de plomo ( $\text{Pb}^{+2}$ ), y estos a su vez están rodeados de 6 aniones halogenuros  $X^-$  formando un octaedro  $\text{BX}_6$ <sup>24</sup>.

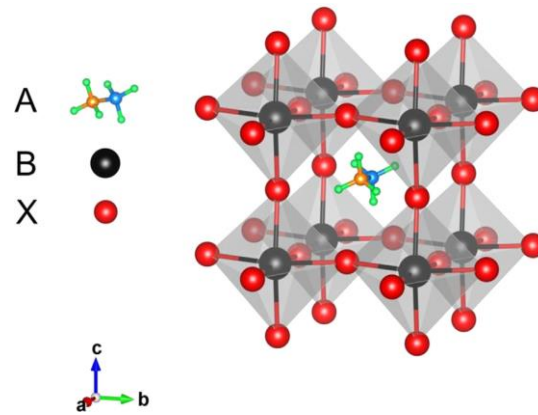


Figura 2.12. Estructura cristalina de la perovskita  $ABX_3$  con  $A = CH_3NH_3$ ,  $B = Pb$  y  $X = I, Br, Cl$ .

Los cationes  $A^+$  (verde) funcionan como plantillas estructurales, mientras su forma, tamaño y distribución de carga son factores cruciales para la estabilidad de la estructura de la perovskita (figura. 2.13)

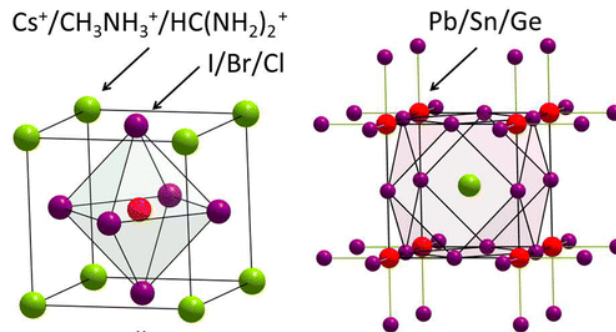


Figura 2.13. Estructura cristalina del haluro de perovskita organometálica.

Las reglas que rigen la formación de la perovskita fueron abordadas por Goldshmidt, quien introdujo el factor de tolerancia del mismo nombre,  $t = (r_A + r_X) / [\sqrt{2}(r_B + r_X)]$  donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_X$  son el radio iónico de los respectivos iones en la fórmula  $ABX_3$ <sup>17</sup>.

En comparación con los óxidos, los haluros son mucho más raros y solo pueden formarse con combinaciones específicas de elementos. Esto se debe a que los aniones de haluro ( $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ) imponen dos diferencias principales en comparación con el anión de óxido ( $O^{2-}$ ): (i) tienen una carga negativa menor, que solo es suficiente para compensar iones metálicos en estados de oxidación inferiores, y (ii) tienen radios

iónicos mucho más grandes que el  $O^{2-}$ , lo que impide la incorporación de pequeños iones metálicos en la geometría de la coordinación octaédrica. Debido a estas restricciones, el catión  $B$  solo se puede seleccionar a partir de un conjunto estrecho de elementos que incluyen tierras alcalinas<sup>25</sup>, tierras raras bivalentes<sup>26</sup>, metales del grupo 14 (Ge, Sn, Pb)

Las perovskitas  $CH_3NH_3PbX_3$  analizadas mediante rayos X han demostrado que presentan tres tipos de estructuras cristalinas: cúbica, tetragonal y ortorrómbica<sup>24</sup>. Comúnmente las perovskitas acogen una estructura cúbica que va presentando cambios de fases conforme la temperatura se reduce, pasando de cúbica ( $X= Cl: >174$  K,  $Br: >236$  K,  $I: >330$  K) a tetragonal y luego a ortorrómbica ( $X= Cl: <173$  K,  $Br: <149$  K,  $I: <161$  K)<sup>27,28</sup>.

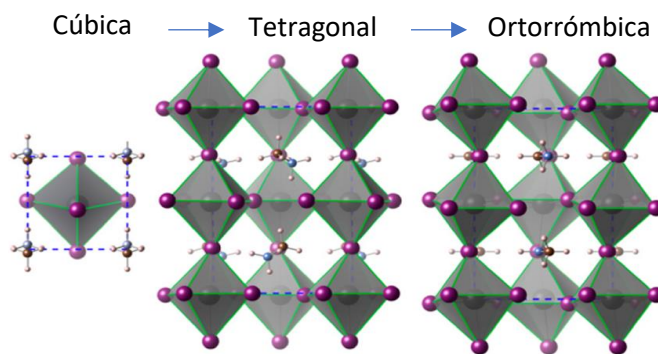


Figura 2.14. Representación esquemática de las estructuras cristalinas a diferentes temperaturas.

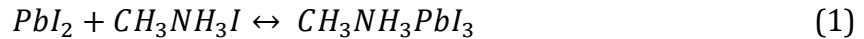
### 2.2.2.2 Propiedades Fundamentales de $CH_3NH_3PbX_3$

El band gap de este tipo de semiconductores puede moverse dentro de un rango de valores al cambiar los elementos que los componen. El band gap puede modificarse de 1.5 eV para  $CH_3NH_3PbI_3$ <sup>28</sup>, a 2.3-2.42 eV cuando el I se sustituye por Br y 3.16 eV cuando se sustituye por Cl<sup>29</sup>. La perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$ , con alta absorción óptica ( $10^4$ - $10^5$   $cm^{-1}$ ) permite la reducción del espesor de la película hasta 500 nm absorbiendo todo el espectro visible, iniciando la absorción  $\sim 800$  nm. Las perovskitas  $CH_3NH_3PbI_3$  y  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  presentan una constante dieléctrica relativamente alta ( $\epsilon \sim 6.5$ ), mientras que la perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$  tiene una baja conductividad térmica de  $\sim 0.5$  W/m·k, que se puede ver afectada con el tipo de fase cristalina de la perovskita.

## 2.3 Mecanismos de degradación en PeSCs

Mientras investigaciones recientes muestran avances modestos en la eficiencia de conversión de las PeSCs, la estabilidad de las celdas solares sigue siendo una barrera para el escalamiento de los dispositivos de laboratorio a nivel industria. Los problemas de degradación impiden una buena reproducibilidad y vida útil de los dispositivos.

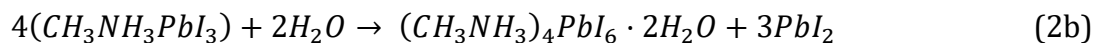
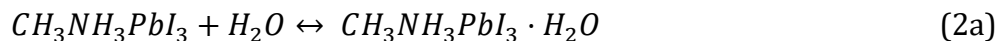
Estudios previos en la literatura reportan la inestabilidad intrínseca de la perovskita y su sensibilidad a la humedad y luz ultravioleta. La reacción química de formación se convierte en la ruta principal de descomposición<sup>30</sup>.



En términos generales, el proceso de degradación se divide en dos, el primero debido a la combinación del  $PbI_2$  y/o  $CH_3NH_3I$  con otros componentes, lo que puede conducir a la reacción química (1) en dirección negativa, por otra parte, la película de perovskita puede degradarse en otros productos químicos bajo ciertas condiciones ambientales.

### 2.3.1 Humedad

La humedad, presente durante el proceso de elaboración y prueba de los dispositivos afecta directamente la estabilidad de los componentes. La alta sensibilidad del  $CH_3NH_3PbI_3$  al agua, hace que se hidrolice en presencia de humedad, influyendo significativamente en la morfología de la película, y dando paso a la formación de perovskita monohidratada incolora (2a) y di-hidratada (2b) como se muestra a continuación.



La formación del monohidrato es reversible, por lo que cuando se expone a una atmosfera seca, se recupera la estructura inicial. En contraste, la formación del dihidrato es irreversible y se manifiesta como una expansión muy grande de la estructura cristalina, como lo muestra la Fig. 2.15d<sup>31</sup>. Los procesos de hidratación son exotérmicos y pueden formar islas de calor que aceleren la descomposición del material.

En 2013, Seok y colaboradores demostraron que la exposición a una humedad relativa mayor que ~50% tenía consecuencias perjudiciales sobre la película de perovskita, siendo evidente el cambio de coloración del marrón a amarillo.

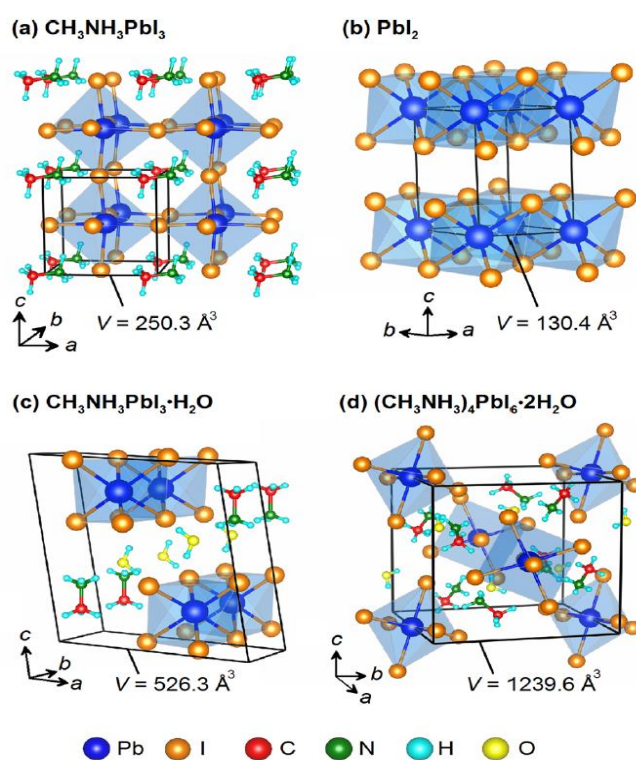
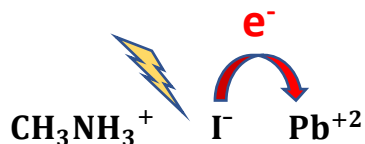


Figura 2.15. Estructura de perovskita en fase cúbica(a), monohidratada (c), di-hidratada(d) y yoduro de plomo(b).

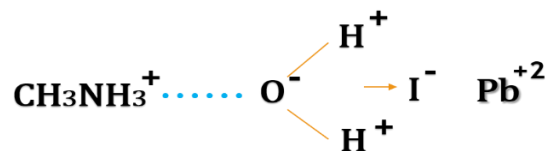
### 2.3.2 Iluminación

Hitoshi y colaboradores encontraron que después de la exposición a la luz durante 12 horas, la película de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  se transformaba en  $\text{PbI}_2$ , como lo demostró la disminución de absorción del UV-vis y los patrones de XRD<sup>32</sup>. Se ha propuesto que con iluminación la transferencia electrónica ocurre del haluro ( $\text{I}^-$ ) al metal (Pb)

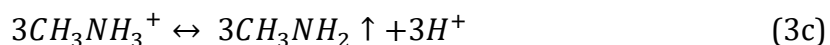
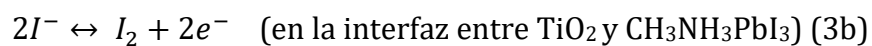
disminuyendo la densidad electrónica alrededor de haluro y disminuyendo su interacción con el catión orgánico ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ).



Se ha propuesto que los puentes de hidrogeno también debilitan la interacción entre el haluro y el catión orgánico, por lo que aún sin la formación de los compuestos hidratados, la perovskita pierde estabilidad en presencia de agua<sup>33</sup>



Otro mecanismo de degradación durante iluminación UV es la oxidación del  $\text{I}^-$  en la interfaz con el dióxido de titanio, debido a la formación del par electrón-hueco en el  $\text{TiO}_2$  (3a). Por ello la literatura propone un mecanismo de degradación en la película expuesta a la luz de la siguiente manera:



Como lo muestra la reacción 3b los huecos extraídos del  $\text{TiO}_2$  pueden oxidar al ion yoduro, mientras que el catión metilamonio se descompone en  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  como lo muestra la reacción 3c.

### 2.3.3 Solventes

Durante la preparación de las soluciones tanto para la estructura mesoporosa, plana y bicapa, los solventes, solutos, aditivos o impurezas pueden impactar la estructura cristalina de la perovskita. Wang y colaboradores descubrieron que la 4-terc-butilpiridina (TBP), típico aditivo en la capa transportadora de huecos puede influir dramáticamente en la estabilidad química de la perovskita<sup>34</sup>. Sin embargo, debido a la baja conductividad de huecos del HTM, la TBP es indispensable para aumentar el contacto entre la capa absorbadora y el HTM por medio de una mejora en la homogeneidad de la película. Además, recientemente se demostró que la adición de TBP produce un cambio en la función de trabajo del HTM hacia valores mayores (doblamiento de bandas hacia arriba), favoreciendo la extracción de carga de los huecos fotogenerados desde la perovskita hacia el HTM<sup>35</sup>. Al igual que el TBP, el disolvente dimetilformamida que se utiliza en la preparación de la solución precursora de la perovskita puede degradar la capa absorbadora si no es removido completamente durante el proceso de evaporación.

### 2.3.4 Temperatura

Para la fabricación de películas de perovskita con un proceso de solución típico, el recocido es necesario para la formación de la estructura cristalina. Sin embargo, la perovskita y otros componentes del dispositivo pueden ser susceptibles a dañarse durante esta etapa<sup>36</sup>.

Grätzel y colaboradores estudiaron el comportamiento térmico de la perovskita y sus componentes individuales<sup>37</sup>. Ellos encontraron que el método de deposición podía afectar el proceso de transición de fase tetragonal a fase cúbica de la perovskita. Por otro lado, Pisoni y colaboradores informaron sobre las propiedades conductivas térmicas de la perovskita<sup>38</sup>. Su investigación mostró que  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  tenía una conductividad térmica muy baja ( $\sim 0.5 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ). Esto significó que el calor depositado

por la luz dentro de la perovskita no podía ser conducido rápidamente, lo que causaba estrés mecánico y limitaba la vida útil de los dispositivos fotovoltaicos.

En resumen, los mecanismos de degradación de la perovskita pueden ser muy variados y son exacerbados por la temperatura. Tienen como productos principales compuestos hidratados que causan la expansión de la película depositada, o compuestos de descomposición con menor volumen cristalino ( $\text{PbI}_2$ ) y/o volátiles, que llevan a la contracción de la película original. Los mecanismos de degradación son susceptibles a la morfología de las películas, particularmente a la densidad de las fronteras de grano, por ser estos sitios de mayor reactividad.

## 2.4 Análisis termográfico

La termografía es un método de medición pasivo que aprovecha la radiación infrarroja emitida de un cuerpo, sin contacto. La imagen termográfica muestra la distribución de temperatura en la superficie de un objeto. Todos los materiales tienen la capacidad de absorber radiación infrarroja aumentando su temperatura; así mismo todos los materiales con una temperatura superior al cero absoluto emiten energía como radiación infrarroja. La termografía es una técnica que aprovecha la radiación emitida por la superficie de un cuerpo como variable termométrica. Esta radiación es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura superficial del objeto (Ley de Stefan-Boltzmann):

$$W = \mu \cdot A \cdot T^4 \text{ (W/m}^2\text{)}$$

Donde  $W$  es la energía radiante de un cuerpo,  $\mu$  es la emisividad (valor entre 0 y 1),  $A$  es la constante de Stefan Boltzmann ( $5,7 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta del objeto<sup>39</sup>.

La radiación registrada por la cámara termográfica consiste en la radiación de onda larga, emitida ( $\epsilon$ ), reflejada ( $\rho$ ) y transmitida ( $\tau$ ) que surge de los objetos presentes en el campo de visión de la cámara.



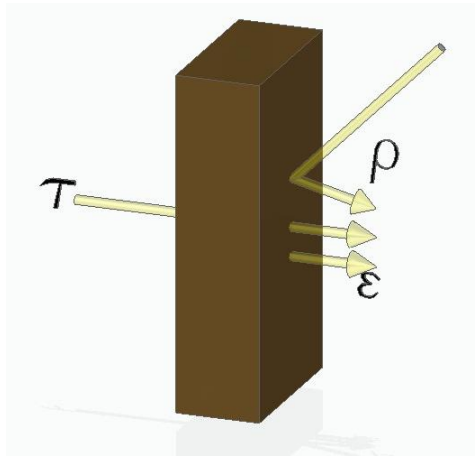


Figura 2.16. Emisión, reflexión y transmisión.

La suma de estos tres valores es siempre igual a 1.

$$\varepsilon + \rho + \tau = 1$$

Pero dado que en la práctica la transmisión juega un papel inapreciable, se omite de la fórmula.

$$\varepsilon + \rho = 1$$

Esto quiere decir que a menor emisividad mayor proporción de radiación infrarroja reflejada.

## 3. Metodología Experimental

### 3.1 Sustratos

Para el depósito de la capa compacta ( $\text{TiO}_2$ ) y capas subsecuentes se emplearon sustratos de vidrio con una capa conductora de estaño dopado con flúor (por sus siglas en inglés FTO, Dyesol,  $R_s = 8 \Omega$ , espesor de 2.2mm) con dimensiones de 2 cm x 2.5 cm.

#### 3.1.1 limpieza de sustratos

El proceso de limpieza comienza con el lavado de los sustratos a mano (con guantes de nitrilo colocados) utilizando agua potable y jabón neutro (Extran MA 02, sin diluir), antes de ser inmersos en un vaso de precipitados con una solución de agua desionizada (D.I.)/ etanol/ alcohol isopropílico en una concentración 1:1:1, se enjuagaron con agua D.I., para finalmente eliminar la grasa depositada en la superficie de los sustratos ultrasonizando alrededor de 25- 30 minutos sumergidos en la solución antes mencionada.

### 3.2 Síntesis de la capa compacta de $\text{TiO}_2$

Se utilizaron capas compactas (~60 nm) de  $\text{TiO}_2$  como películas bloqueadoras para evitar el contacto entre absorbedor y el contacto transparente (FTO). Para la elaboración de la solución precursora, se diluyeron 1.65 ml de ácido clorhídrico (HCl, Fermont) con 8.35 ml de agua D.I. durante 5 minutos para obtener 10 ml de HCl (2M); después, se mezclaron 3 ml de etanol (99.9%, Sigma Aldrich) con 21  $\mu\text{L}$  de HCl (2M) con agitación por 2 minutos, luego, se añadió 210  $\mu\text{L}$  de isopropóxido de titanio (por sus siglas en inglés, TTIP, 97%, Sigma Aldrich), y se dejó en agitación durante 10 minutos hasta obtener una solución traslúcida.

La solución precursora se depositó sobre los sustratos FTO mediante el método de spin-coating para obtener las películas bloqueadoras de  $\text{TiO}_2$  que se ingresaron al horno (Furnace 47900) durante 60 minutos a 450° C en aire.

### 3.3 Síntesis de la capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$

Para el depósito de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (~200 nm) se elaboró una solución precursora mezclando 517.6 mg de pasta de dióxido de titanio (18-NR-T, 100% anatasa, Dyesol) diluida en etanol en una relación 1:7, dejando la solución durante 15 minutos en agitación para obtener una solución precursora homogeneizada. Los sustratos FTO con un previo depósito de capa compacta bloqueadora fueron cubiertos con la solución diluida en etanol por el método spin-coating, después, se sometieron a tratamiento térmico a 450° C durante 60 minutos en aire.

### 3.4 Síntesis de la capa absorbadora ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )

En esta tesis, se hicieron dos tipos de síntesis para el depósito de la capa absorbadora. Este procedimiento es conocido en la literatura como método de spin-coating de un paso como se mencionó en el marco teórico. La solución precursora se elaboró mediante la adición de yoduro de plomo (99%, Sigma Aldrich), yoduro de metilamonio (MAI, Solaronix) a una mezcla de solventes, dimetilformamida (DMF; ≥99.8 %, Sigma Aldrich) y dimetilsulfóxido (DMSO; ≥99.9 %, Sigma Aldrich) en proporción 7:3, dejando la solución en agitación durante toda la noche. Después dentro de una cámara de guantes se depositaron por spin-coating 80  $\mu\text{l}$  de la solución precursora sobre los sustratos con películas de  $\text{TiO}_2$  a 2000 r.p.m. por 60 s. Para finalizar las películas se colocaron en una parrilla (Barnstead) a 100° C durante 30 min.

El siguiente procedimiento conocido en la literatura como depósito secuencial o bien de *dos pasos*, se subdivide en dos metodologías de post calentamiento: *un calentamiento* y *dos calentamientos* respectivamente. Para ambos depósitos se elaboraron dos soluciones precursoras. La primera consiste en la disolución de yoduro de plomo (99%, Sigma Aldrich) en dimetilformamida (DMF; ≥99.8 %, Sigma Aldrich), dejando la solución en agitación durante toda la noche a 70° C, mientras que la segunda solución es una mezcla de yoduro de metilamonio e isopropanol (99.9%, Fermont) con una concentración de MAI de 7 mg/ml. El depósito de la primera solución precursora se

realizó sobre las películas de TiO<sub>2</sub> por el método de spin coating a 6500 r.p.m. durante 30 s. En el primer método post calentamiento (*un calentamiento*) las películas con depósito de la primera solución se sumergieron por 30 s en la segunda solución precursora, se dejó secar el solvente (isopropanol) y se hizo un recocido en la parrilla a 100°C durante 15 minutos. En el segundo método llamado *dos calentamientos* las películas con depósito de la primera solución se colocaron sobre la parrilla por 15 minutos a 70°C, se dejaron enfriar, y después se realizó la inmersión por 30 s en la segunda solución, se dejó secar el solvente y se hizo el segundo calentamiento en la parrilla a 100°C durante 15 minutos.

### 3.5 Síntesis de la capa conductora de huecos (Spiro-MeOTAD)

El depósito de la capa conductora de huecos (HTM,) se realizó con una solución precursora elaborada dentro de la cámara guantes, conteniendo 72.3 mg de spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoxifenilamino)9,9'-espirobifluoreno, ) diluido en 1 ml de clorobenceno (99.8%, Sigma Aldrich). Después, la solución se mezcló con 28,8 µl de 4-terc-butilpiridina (96%, Sigma Aldrich) y 17,5 µl de una solución de 520 mg / ml de sal de litio (trifluorometilsulfonil, LiTFSI), luego se depositó la solución precursora sobre la capa de perovskita a 4000 r.p.m. durante 30 s en aire.

Finalmente, por evaporación térmica en alto vacío a ( $2.2 \times 10^{-5}$  torr), se depositaron 70 nm de contraelectrodo de oro (Au; Sigma-Aldrich, 99.999%, 2.0 mm) en cuatro contactos de área total de 0.24 cm<sup>2</sup>.

### 3.6 Caracterización

Las celdas solares elaboradas por las tres rutas de síntesis descritas se sometieron a distintas técnicas de caracterización con el objetivo de correlacionar las propiedades morfológicas con la estabilidad de la perovskita, siguiendo de maneta *in situ* el desempeño térmico y fotovoltaico de los dispositivos. A continuación, se escribe una breve reseña de las técnicas empleadas.

### 3.6.1 Difracción de rayos X (XRD)

La fase cristalina (composición y estructura) de las películas depositadas sobre el FTO se definieron por difracción de rayos X con incidencia de haz rasante (GIXRD, por sus siglas en inglés) para evitar la señal intensa del sustrato, utilizando un ángulo de inclinación de haz rasante,  $\alpha=1.5^\circ$ . Las mediciones de GIXRD se registraron en el difractómetro Rigaku modelo D/MAX 2200,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , con radiación Cu-K $\alpha$ 1, en un intervalo de  $2\theta$  de  $12.67^\circ$  a  $126.87^\circ$ , la figura siguiente muestra una fotografía del difractómetro Rigaku.



Figura 3.1. Fotografía equipo Rigaku D/MAX 2200.

### 3.6.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Fe-SEM)

La morfología, así como los espesores de las diferentes capas depositadas sobre el FTO se interpretaron con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Fe-SEM), mediante la detención de electrones secundarios emitidos. Las muestras se examinaron con el microscopio SEM Hitachi, modelo S5500 operado en intervalos de potencial de aceleración entre 3-5 kV, logrando alcanzar magnificaciones entre 20,000-100,000X.

Para el análisis de “cross-view” y “top view” en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, las muestras se seccionaron en formas rectangulares de dimensiones de 2-3 mm de ancho, 4-5 mm de largo y 2.2 mm de alto. Las muestras se

adhirieron al portamuestras por medio de una tinta de carbono favoreciendo la conducción eléctrica.



Figura 3.2 Fotografía equipo Hitachi S5500.

### 3.6.3 Termografía infrarroja

La termografía infrarroja se realizó con la cámara termográfica, FLIR x6580sc, un simulador solar con una lámpara de xenón y un porta muestras donde se colocó el dispositivo fotovoltaico. La densidad de potencia de la lámpara se calibró a 1 sol de iluminación ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) usando un piranómetro. Se tomaron las imágenes durante 50 minutos desde el encendido de la lámpara.

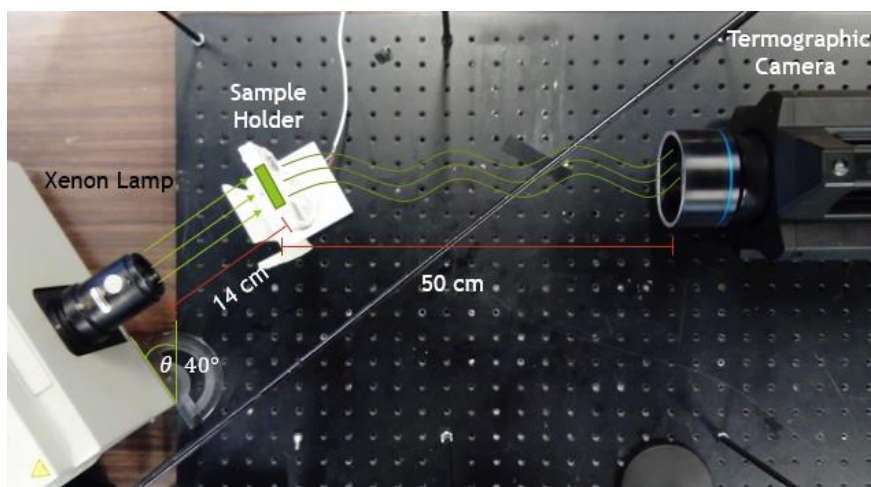


Figura 3.3 Sistema de medición In situ.

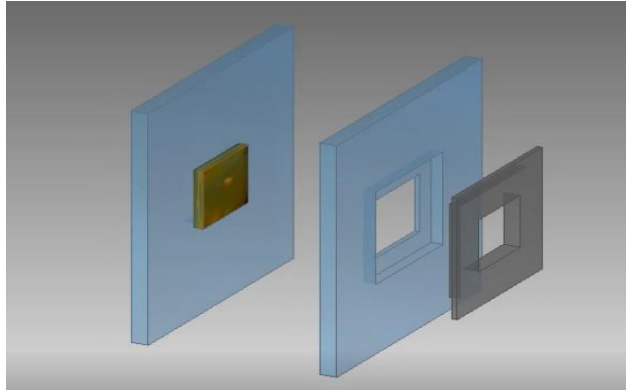


Figura 3.4 Diseño de porta muestras creado en Solid Edge.

### 3.6.4 Desempeño fotovoltaico

Las curvas de densidad de corriente contra potencial (J-V) se realizaron con el Autolab, modelo PGSTAT-30 y un simulador solar con una lámpara de xenón. La densidad de potencia del simulador se calibró 1 sol de iluminación usando un piranómetro. Las mediciones se hicieron en un área de 0.10 cm<sup>2</sup> definida por una máscara oscura. Se tomaron los registros de las curvas J-V con un voltaje inicial de -0.1 V, voltaje final -0.9 V, paso de voltaje de 0.002 V, bajo condiciones de oscuridad e iluminación empleando una configuración de dos electrodos.

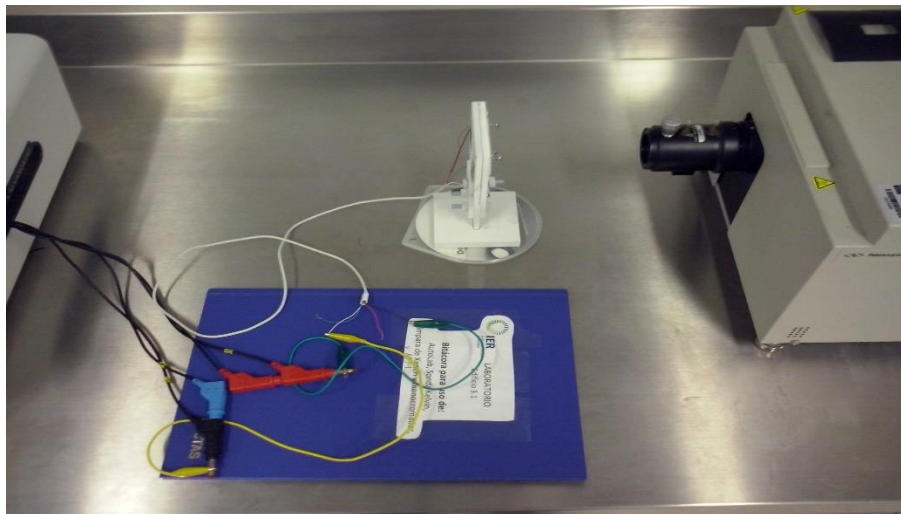


Figura 3.5 Imagen del simulador solar.

## 4. Estudios de estabilidad de las películas de Perovskita

### 4.1 Caracterización morfológica

El análisis morfológico de la superficie de las películas de perovskita permite conocer el impacto morfológico de las tres rutas de síntesis para el depósito de la película absorbadora. Además, las imágenes de SEM se pueden correlacionar con el desempeño fotovoltaico de las celdas solares de perovskita.

La superficie (top view) y sección transversal (cross view) de las películas de perovskita depositadas sobre una capa de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  se analizaron a través de la Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, la cual es una técnica utilizada frecuentemente para conocer las características morfológicas de los distintos materiales a escalas macrométricas. En la Figura 4.1 se encuentran las imágenes SEM de la superficie de las tres rutas de síntesis. En la imagen 4.1a se observa que la superficie muestra una película homogénea con pequeñas grietas, relacionado con la óptima distribución del precursor por depósito de *un paso*. Mientras que en la Figura 4.1c la película de perovskita depositada por el método *dos pasos dos calentamientos* aumenta su espesor y tamaño de grano por el crecimiento previo de una capa de  $\text{PbI}_2$ . La falta de homogeneidad en el depósito da paso a huecos en la superficie, dejando expuesta parte de la película de  $\text{TiO}_2$ . En las tres imágenes SEM de la Figura 4.1 no se observa la formación de estructuras correspondientes al  $\text{PbI}_2$ , por lo tanto, las películas aun no muestran signos de procesos de degradación, lo cual es consistente con los patrones de difracción de rayos X de perovskita.



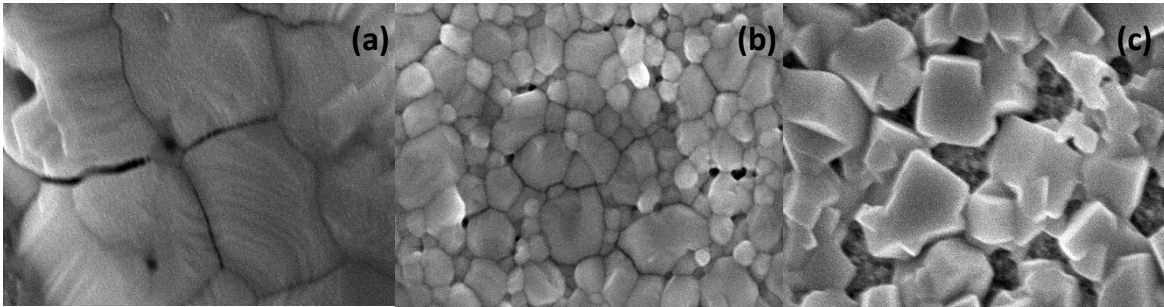


Fig. 4.1 Imágenes SEM de las tres rutas de síntesis de películas de perovskita. (a) un paso, (b) dos pasos un calentamiento, (c) dos pasos dos calentamientos.

La Figura 4.2 muestra las imágenes de SEM de vista transversal de la película de perovskita depositada con el método de *un paso* sobre una capa de TiO<sub>2</sub>/FTO. En la Figura 4.2a se observa la película antes de ser expuesta a iluminación. Mientras que en la 4.2b es una imagen de la perovskita después de iluminar durante 50 minutos. Se observa una ligera expansión de la película (~20%) atribuyendo el fenómeno a una posible di-hidratación de la perovskita, ya que en presencia de humedad tiende a hidrolizarse, como se mencionó en los mecanismos de degradación.

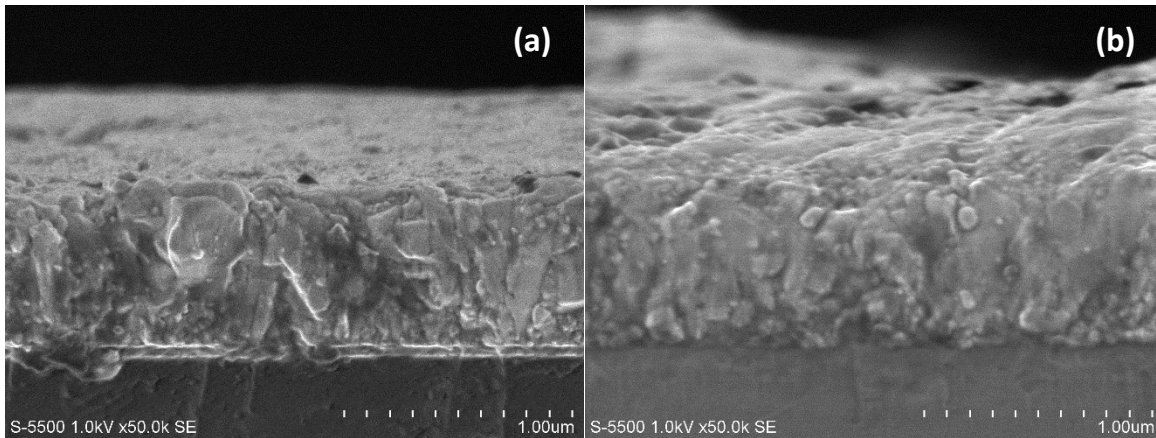


Fig.4.2 Imágenes SEM de sección transversal del método de depósito a un paso. a) antes y b) después de iluminación.

A continuación, se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la película de perovskita depositada por el método secuencial *dos pasos un calentamiento* sobre una capa de dióxido de titanio y FTO. En la Figura 4.3a se observa la película de

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  antes de iluminación. Después de 50 minutos en iluminación se obtuvo la imagen 4.3b donde se aprecia una ligera contracción de la película de perovskita y la formación de cristales de  $\text{PbI}_2$ , dando inicio al proceso de degradación de la muestra. El proceso de degradación se corroboró con los difractogramas obtenidos con picos característicos de  $\text{PbI}_2$ .

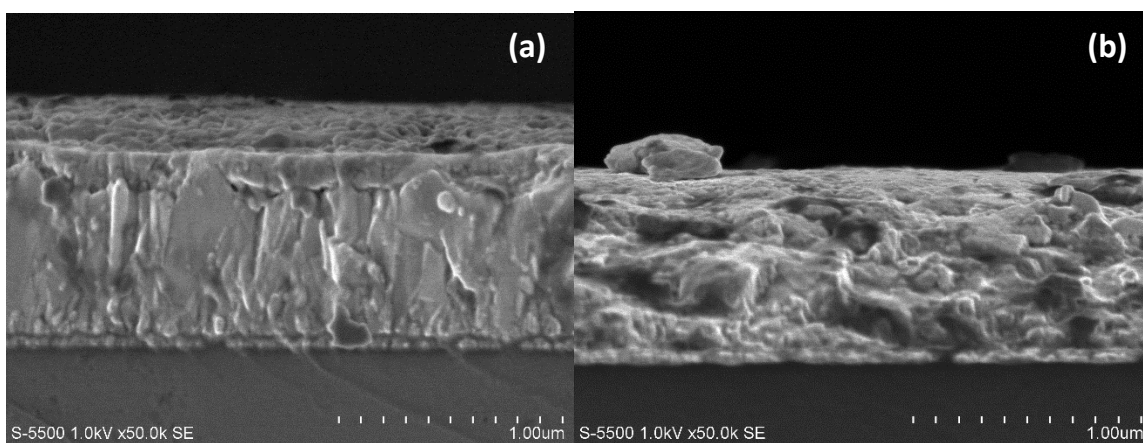


Fig.4.3 Imágenes SEM de sección transversal del método de depósito dos pasos un calentamiento. a) antes y b) después de iluminación

Del método secuencial *dos pasos dos calentamientos* se obtuvieron las siguientes imágenes. En la Figura 4.4a se puede apreciar claramente la película de perovskita, sin indicios de degradación. Por el contrario, la imagen 4.4b sufrió una expansión dramática (~100%) en la película. La expansión es un fenómeno que indica el inicio del proceso irreversible de degradación.

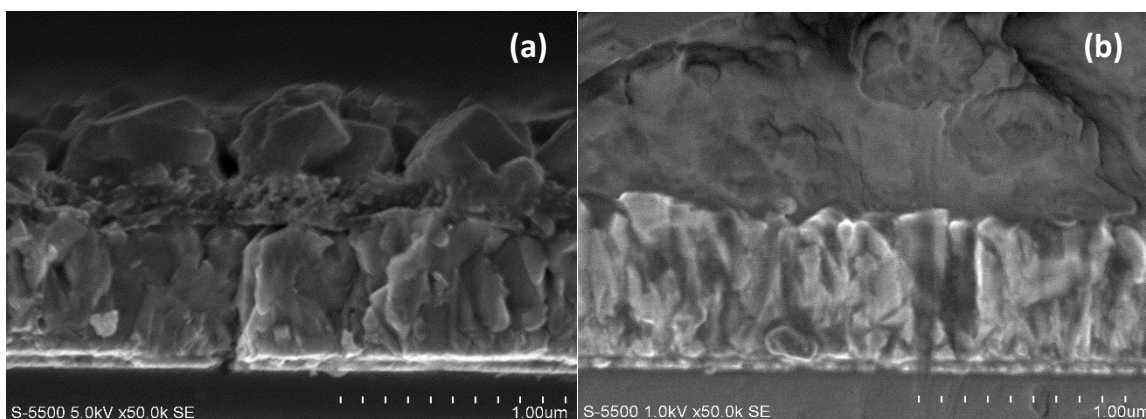


Fig.4.4 Imágenes SEM de sección transversal del método de depósito dos pasos dos calentamientos. a) antes y b) después de iluminación.

## 4.2 Caracterización estructural

Las diferentes propiedades de la perovskita dependen en buena medida de la forma en que los átomos que la integran se enlazan para formar redes tridimensionales, es decir dependen de su fase cristalina. Por ello resulta fundamental el análisis mediante difracción de rayos X, el cual permite identificar la fase de dicho compuesto y conocer los cambios estructurales.

La Figura 4.5a-b muestra los patrones GIXRD a  $1.5^\circ$  de las películas de perovskita sobre  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  antes (a) y después de iluminación (b). Se aprecia que todos los depósitos de perovskita (un paso, dos pasos un calentamiento, dos pasos dos calentamientos) presentan los picos característicos de difracción que pueden ser registrados como la fase tetragonal de la perovskita, resultando en concordancia con otros trabajos reportados en la literatura. El pico de difracción más intenso  $2\theta = 14.04^\circ$  corresponde a la formación de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Se puede observar que la imagen 4.5a además de tener el pico más intenso atribuido a la perovskita, se cuenta con un pico de difracción  $2\theta = 12.58^\circ$  que indica la formación del  $\text{PbI}_2$  en la película. Después de la iluminación de la muestra (Figura 4.5b) con estructura  $\text{FTO}/\text{TiO}_2 / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , el pico de difracción característico de la formación del  $\text{PbI}_2$  se intensificó para dos de las rutas de síntesis (*un paso y dos pasos un calentamiento*), correlacionado con la dihidratación de la perovskita de acuerdo a la literatura citada en el proceso de degradación por humedad.

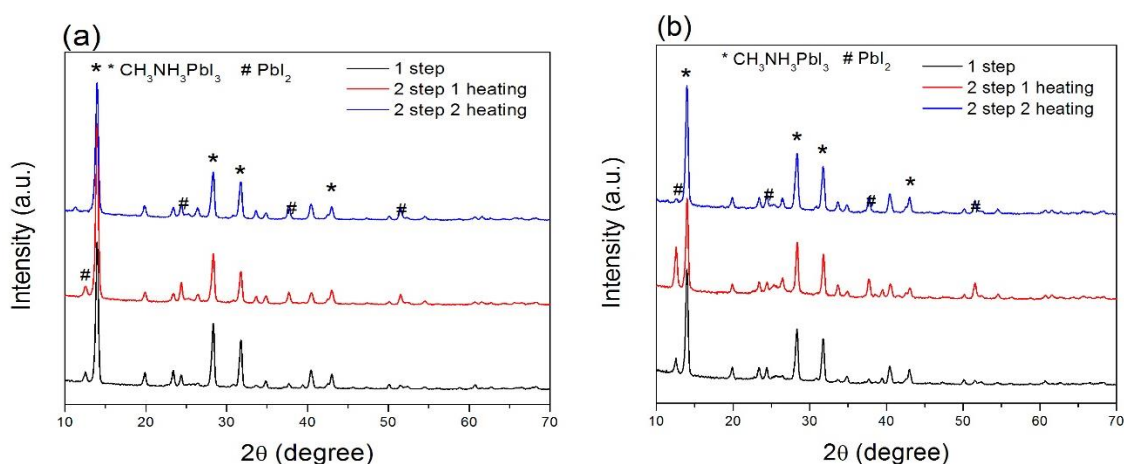


Fig.4.5 Difractogramas de las tres rutas de síntesis. a) antes y b) después de iluminación.

### 4.3 Caracterización termográfica

La caracterización termográfica resulta indispensable para conocer las cinéticas de degradación de la capa absorbadora, ya que, hasta el momento la degradación de la perovskita solo ha sido expresada con imágenes SEM, AFM y TEM. Para la caracterización termográfica de la capa de perovskita se elaboraron muestras con la configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>.

En la Figura 4.6 se observan imágenes de la película de perovskita depositada por el método *un paso*. Las imágenes fueron capturadas a T<sub>amb</sub> de 26°C y con H<sub>relat</sub> de 42%, bajo condiciones ambientales. Las imágenes muestran una distribución de temperatura uniforme con un mínimo de defectos superficiales. El aumento de temperatura va de 28.5°C a 31.3°C en 30 min, y en 50 minutos se aprecian un mínimo aumento de temperatura de 0.4 °C.

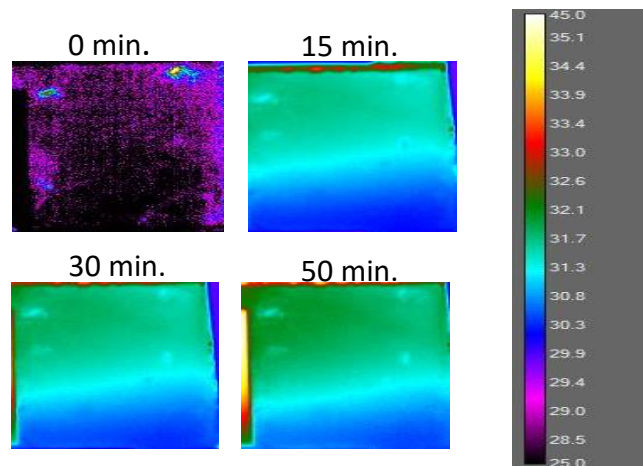


Figura 4.6 Imágenes termográficas de la película de perovskita con el método de depósito a un paso.

La figura 4.7 muestra las imágenes de la película de perovskita obtenida por el método secuencial *dos pasos un calentamiento*. Las imágenes fueron capturadas a T<sub>amb</sub> de 29°C y con H<sub>relat</sub> de 43%, bajo condiciones ambientales. Se observa una distribución de calor heterogénea. El aumento de temperatura va de 29.6°C a 30.6°C en 30 min, y en 50 minutos se aprecian un mínimo aumento de temperatura de 0.2 °C.

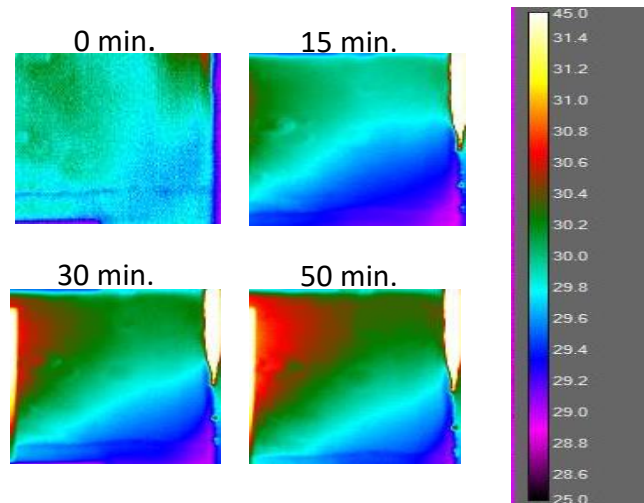


Figura 4.7 Imágenes termográficas de la película de perovskita con el método de depósito dos pasos un calentamiento.

Para la película basada en el depósito de método secuencial *dos pasos dos calentamientos*, las condiciones de captura de imagen fueron:  $T_{amb.}$  de 27°C y  $H_{relat.}$  de 44%. La Figura 4.8 muestra un aumento de temperatura de 28.3°C a 31.1°C en 30 minutos y en 50 minutos la temperatura se mantiene constante, sin un aumento significativo. Se puede apreciar que a tiempo bajos como los 15 minutos la película comienza a mostrar indicios del proceso de degradación por hidratación de la perovskita.

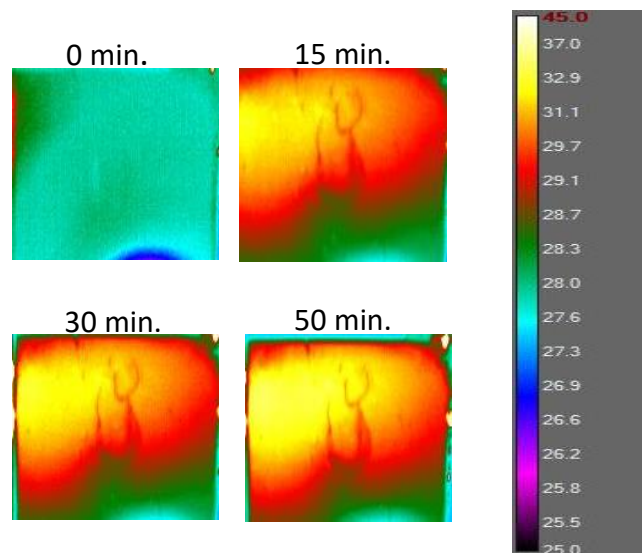


Figura 4.8 Imágenes termográficas de la película de perovskita con el método de depósito dos pasos dos calentamientos.

## 5. Estudios in situ de las PeSCs

En este capítulo, para poder realizar las mediciones in situ tanto fotovoltaicas como termográficas, se construyó la celda en su totalidad por medio de la adición de la capa conductora de huecos (Spiro-OMeTAD) y el contraelectrodo de oro, quedando con la configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au.

### 5.1 Análisis termográfico

En la Figura 5.1 se observan imágenes del dispositivo fotovoltaico con una película de perovskita depositada por el método *un paso*. Las imágenes fueron capturadas a T<sub>amb</sub> de 27°C y con H<sub>relat</sub> de 50%, bajo condiciones ambientales. Las imágenes muestran una distribución de temperatura uniforme con un mínimo de defectos superficiales. El aumento de temperatura va de 29.5°C a 32.1°C en 30 min, y en 50 minutos se aprecian zonas más calientes indicativas de un proceso de degradación por iluminación.

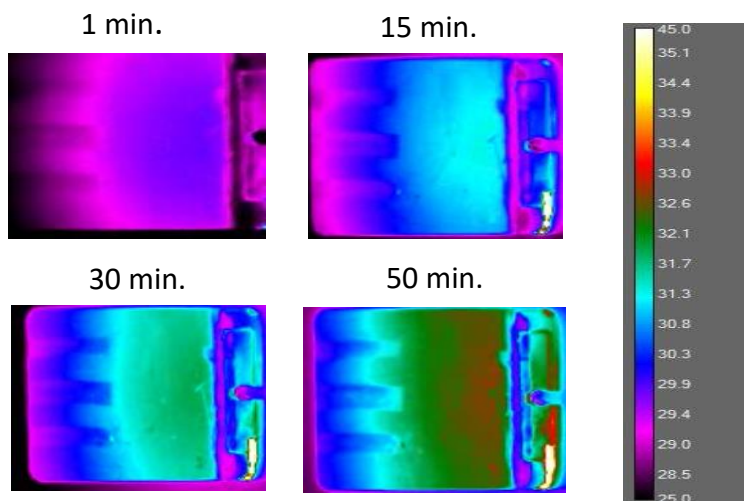


Fig.5.1 Imágenes termográficas de la PeSC con el método de depósito a un paso.

La Figura 5.2 muestra las imágenes de dispositivos con películas de perovskita obtenidas por el método secuencial *dos pasos un calentamiento*. Las imágenes fueron capturadas a  $T_{amb}$  de 27°C y con  $H_{relat}$  de 52%, bajo condiciones ambientales. Se puede apreciar una mayor heterogeneidad en la paleta de colores de las imágenes y la presencia de puntos de calor (hot spots) resultado de la capa delgada de spiro-OMeTAD, que no cubre en su totalidad a la perovskita, dejándola en contacto directo con la humedad. A tiempos tan bajos como los 15 minutos, la película va de 25.5 a 32.6°C y a mayores tiempos de iluminación los “hot spots” aumentan su temperatura y se reproducen rápidamente, indicativo de procesos de degradación por hidratación.

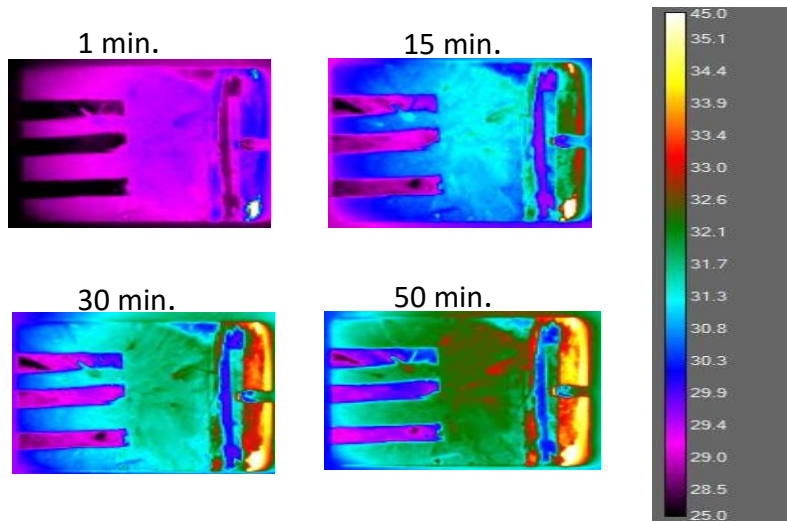


Fig.5.2 Imágenes termográficas de la PeSC con del método de depósito dos pasos un calentamiento.

Para el dispositivo basado en la película obtenida por *dos pasos-dos calentamientos*, Las condiciones de captura fueron:  $T_{amb}$  de 27°C y con  $H_{relat}$  de 53%, bajo condiciones ambientales. La Figura 5.3 también muestra gran heterogeneidad en la paleta de colores, aunque los puntos calientes no son tantos como en la Figura 5.2, y a los 50 minutos es clara la desestabilización del dispositivo. Las imágenes del dispositivo de la Figura 5.3 contrastan con las de la película en las que está basado (Figura 4.8), haciendo evidente el papel protector de la película de spiro-OMeTAD, que inhibe los procesos exotérmicos de hidratación de la perovskita.

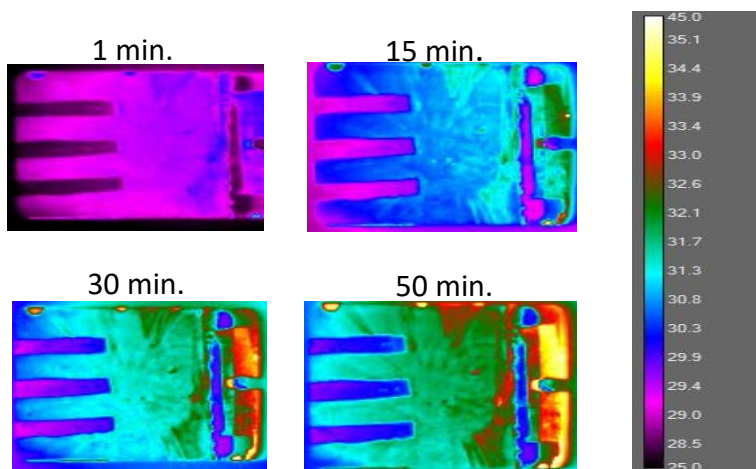


Fig.5.3 Imágenes termográficas de la PeSC con del método de depósito dos pasos dos calentamientos.

## 5.2 Desempeño fotovoltaico

Los cambios en las imágenes termográficas se siguieron también con las curvas J-V. Las Figuras 5.4 a 5.6 muestran las curvas J-V de las PeSCs (FTO/TiO<sub>2</sub>/Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au) obtenidas bajo condiciones de iluminación durante 50 minutos y medidas a diferentes tiempos. Tanto en el dispositivo basado en el depósito de *un paso*, como en el de *dos pasos un calentamiento*, se observa un decaimiento progresivo de las curvas J-V respecto al tiempo, aunque los peores comportamientos corresponden a la última. Esto concuerda con la mayor degradación evidenciada en los análisis ex situ de XRD, e in situ de las imágenes termográficas de películas y dispositivos.

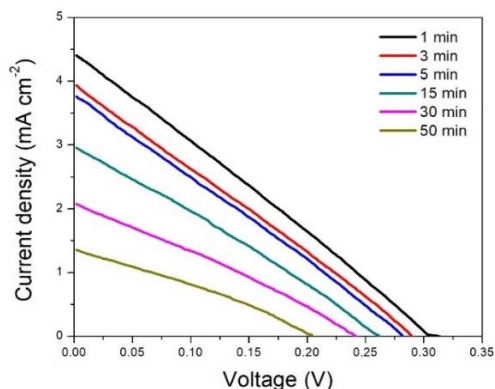


Ilustración 1Fig.5.4 Curvas de densidad de corriente vs. voltaje de la PeSC con depósito de perovskita a un paso.



Fig.5.4 Curvas de densidad de corriente vs. voltaje de la PeSC con depósito de perovskita a un paso.

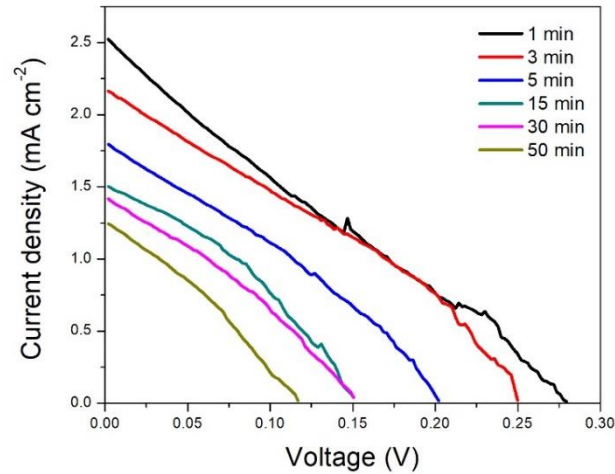


Fig.5.5 Curvas de densidad de corriente vs. voltaje de la PeSC con depósito de perovskita dos pasos un calentamiento.

La figura 5.6, correspondiente a las curvas J-V de la celda solar de perovskita por depósito secuencial *dos pasos dos calentamientos*, es más compleja. El voltaje de inicio decae de forma abrupta ( $\sim 200$  mV) pero conforme el tiempo transcurre, el voltaje aumenta significativamente aumentando en un 200% en menos de 15 minutos. También es evidente el aumento en el factor de llenado de la celda con el tiempo. Se podría especular que la gran tendencia de esta película a hidratarse compromete la conductividad tipo-p del spiro-OMeTAD (le secuestra huecos y/o oxígeno), haciéndolo resistivo (menor factor de llenado y menor Voc; éste último está determinado por los niveles de Fermi del HTM y el ETM). Durante la iluminación en presencia de oxígeno, el spiro-OMeTAD recupera su conductividad tipo p, desplazando su nivel de Fermi a valores más cercanos a la banda de valencia (mayor factor de llenado y mayor Voc), como se ilustra en el diagrama de la Fig. 5.7.

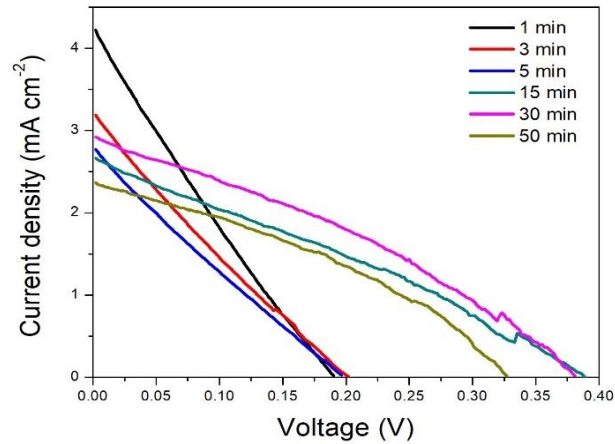


Fig.5.6 Curvas de densidad de corriente vs. voltaje de la PeSC con depósito de perovskita dos pasos dos calentamientos.

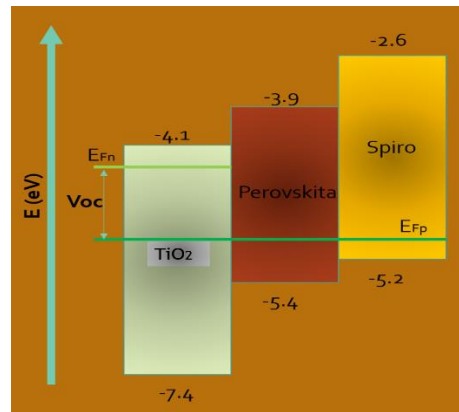


Fig. 5.7 Diagrama de bandas de la estructura: TiO<sub>2</sub>/Perovskita/Spiro-OMeTAD.

Aunque las celdas no se elaboraron ni caracterizaron en condiciones de control óptimas, es notable la rapidez del deterioro de las mismas. Avala las predicciones teóricas de que son sistemas inherentemente inestables. La descomposición, más que la hidratación, es la limitante principal y sólo necesita variaciones de pocos grados para manifestarse.

## 6. Conclusiones

Se sintetizó perovskita en forma de películas delgadas mediante dos métodos de depósito: método de *un paso* y método secuencial de *dos pasos*. El método de *dos pasos* esta subdividido en dos metodologías post calentamiento: *un calentamiento* y *dos calentamientos*. Las películas de perovskita fueron depositadas por recubrimiento de centrifugado (spin coating) en sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido de estaño dopado con flúor y una capa bloqueadora y mesoporosa de dióxido de titanio.

La película del absorbedor (perovskita) depositada por el procedimiento en *un paso* es la más homogénea y con buena cristalinidad, sin embargo, no tiene el mejor desempeño fotovoltaico. El método de depósito secuencial *dos pasos dos calentamientos*, muestra una mayor heterogeneidad, mejor formación y cristalinidad de la capa de perovskita y el mejor desempeño fotovoltaico. Las imágenes termográficas y SEM podrían indicar que esta película es susceptible a hidratarse, por lo que en el dispositivo tiende a dopar al HTM, y requiere de un tiempo de inducción para manifestar los mejores valores de la curva J-V. El peor comportamiento correspondió al método secuencial *dos pasos un calentamiento*, y podría ser correlacionado a una mayor densidad de fronteras de grano y a la presencia de remanentes de DMF, mismos que aceleran la descomposición en  $\text{PbI}_2$ .

El estudio se realizó con la finalidad de comprender el impacto de los métodos de depósito de la perovskita en su susceptibilidad a la degradación. Adicionalmente, los métodos in situ de termografía y curvas de desempeño fotovoltaico, proporcionaron información sobre la rapidez de este deterioro.

## Referencias

- [12] Nelson, J., *The physics of solar cells*, Imperial College Press, (2004).
- [13] Tom Markvart, Luis Castañer. *McEvoy's Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Principles of Solar Cell Operation. Third Edition. (2016).
- [14] Imagen de celda solar convencional de homounion p-n. Obtenido de <http://www.cemaer.org/celdas-solares/>.
- [15] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23:805–812. (2015).
- [16] Pabitra K. Nayak, Germa Garcia-Belmonte, Antoine Kahn, Juan Bisquert and David Cahen. *Energy Environ. Sci.*, 5, 6022–6039. (2012).
- [17] Constantinos C. Stoumpos and Mercouri G. Kanatzidis. *Acc. Chem. Res.* 48, 2791–2802. (2015).
- [18] Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K. Nazeeruddin<sup>1</sup> and Michael Gratzel. *Nature*, Vol. 499, 316-318. (2013).
- [19] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, Henry J. Snaith. *Nature*, Vol. 501, 395-398. (2013).
- [20] Jeong-Hyeok Im, Hui-Seon Kim, and Nam-Gyu Park. *APL Materials* 2, 081510 (2014).
- [21] Bart Roose, a Sandeep Pathak and Ullrich Steine. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 8326. (2015).
- [22] Yasser Ochoa, Yamileth Ortégón, Jorge Enrique Rodríguez Páez. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 52 pp. 29-40. Marzo, (2010).
- [23] Xiaoxi He. *Transl. Mater. Res.* 2 030301. (2015)
- [24] Federico Brivio, Alison B. Walker, Aron Walsh. *APL Materials* 1, 042111 (2013)
- [25] U. Shirwadkar, E. V.D. van Loef, R. Hawrami, S. Mukhopadhyay, J. Glodo, K. S. Shah. *New promising scintillators for gamma-ray spectroscopy: Cs(Ba,Sr)(Br,I)3*. IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. (2011).
- [26] S. Hesse, J. Zimmermann, H. von Seggern, H. Ehrenberg, H. Fuess, C. Fasel, and R. Riedel. *Journal of Applied Physics* 100, 083506 (2006).
- [27] David A. Egger, Andrew M. Rappe, Leeor Kronik. *Acc. Chem. Res*

- [28] Zhijun Yi \*, Zhou Fang. *Journal of Physics and Chemistry of Solids. Theoretical studies on the structural, electronic and optical properties of orthorhombic perovskites  $CH_3NH_3PbX_3$  ( $X = \frac{1}{4} I, Br, Cl$ ). (2017).*
- [29] Naresh K. Kumawat Amrita Dey, Aravindh Kumar, Sreelekha P. Gopinathan, K. L. Narasimhan, Dinesh Kabra. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 13119–13124. (2015).
- [30] Guangda Niu, Xudong Guo and Liduo Wang. *Mater. Chem. A*, 3, 8970–8980. (2015).
- [31] Aurélien M. A. Leguy, Yinghong Hu, Mariano Campoy-Quiles, M. Isabel Alonso, Oliver J. Weber, Pooya Azarhoosh, Mark van Schilfgaarde, Mark T. Weller, Thomas Bein, Jenny Nelson, Pablo Docampo, and Piers R. F. Barnes. *Chem. Mater.* 27, 3397–3407. (2015).
- [32] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe y H. Nishino. *J. Phys. Chem. C*, 118, 16995-17000. (2014).
- [33] C. Müller, T. Glaser, M. Plogmeyer, M. Sendner, S. Doring, A. Bakulin, C. Brzuska, R. Scheer, S. Pshenichnikov, W. Kowalsky, A. Pucci, and R. Lovrincic. *Chem. Mater.* 27, 7835–7841. (2015).
- [34] Wenzhe Li, Haopeng Dong, Liduo Wang, Nan Li, Xudong Guo, Jiangwei Li and Yong Qiu. *J. Mater. Chem. A*, 2, 13587. (2014).
- [35] Severin N. Habisreutinger, Nakita K. Noel, Henry J. Snaith, and Robin J. Nicholas. *Adv. Energy Mater.* 7, 1601079. (2017)
- [36] Qi Chen, Huanping Zhou, Tze-Bin Song, Song Luo, Ziruo Hong, Hsin-Sheng Duan, Letian Dou, Yongsheng Liu, and Yang Yang. *Nano Lett.* 14, 4158–4163. (2014).
- [37] Amalie Dualeh, Peng Gao, Sang Il Seok, Mohammad Khaja Nazeeruddin and Michael Grätzel. | *Chem. Mater.* 26, 6160–6164. (2014).
- [38] Andrea Pisoni, Jaćim Jaćimović, Osor S. Barišić, Massimo Spina, Richard Gaál, László Forró and Endre Horváth. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2488–2492. (2014).
- [39] Vela Perez, Angela-Alonso Girón, Jesús Ma. *Radiación infrarroja y ultravioleta. Tecnología y aplicación*, Ed. Mc Graw Hill, 1998.