



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

**PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS
PREPARADAS POR EL MÉTODO DE DOS PASOS COMO CAPAS
ABSORBEDORAS EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A:

M.I. PAOLA MARCELA MORENO ROMERO

TUTOR:

Dra. Hailin Zhao Hu
(IER-UNAM)

Temixco, Morelos, México

FEBRERO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

**PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS
PREPARADAS POR EL MÉTODO DE DOS PASOS COMO CAPAS
ABSORBEDORAS EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A:

M.I. PAOLA MARCELA MORENO ROMERO



TUTOR:

Dra. Hailin Zhao Hu

Temixco, Morelos, México

FEBRERO 2021

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Rincón González Marina Elizabeth

Secretario: Dr. Mathew Xavier

1er Vocal: Dra. Zhao Hu Hailin

2do Vocal: Dra. Sotelo Lerma Mérida

3er Vocal: Dra. Arenas Arroccena Ma. Concepción

Lugar donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGIAS 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.

A mi sobrina, Gabriela para que veas en mí un ejemplo a seguir.

A todos los míos, a los que están y a los que ya marcharon.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi 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 Doctorado que he podido desarrollar en sus instalaciones.

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

A los proyectos: CONACyT Fronteras de la Ciencia 2016-No.2024, CONACyT "Mantenimiento del Laboratorio de Innovación Fotovoltaica y Caracterización de Celdas Solares" No.315801 y PAPIIT-UNAM (IN102619).

A los técnicos del Instituto de Energías Renovables –UNAM, la M.C. Ma. Luisa Ramón G. por el apoyo técnico brindado en las mediciones de Rayos-X. Al Ing. Rogelio Morán Elvira, por su apoyo en el análisis de microscopía electrónica. A M.I. Gildardo Casarrubias-Segura por el apoyo técnico en el simulador solar.

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 Dr. Asiel Corpus por todo el apoyo recibido a lo largo del doctorado. Al Dr. Omar Armando Castelo-González por su apoyo en las mediciones de AFM. Al M. C. Mario Millán por su apoyo en el análisis de las muestras de AFM y al M.I. Mateus Torres por su apoyo en las mediciones de PL y EQE, además de las muchas discusiones productivas.

A la Ing. Gabriela Abrego por el apoyo recibido en las muestras de TiO_2 durante todo este tiempo. Agradezco a todos mis amigos y compañeros del laboratorio, por todos los momentos de convivencia y a todos los que de alguna forma contribuyeron a que este proyecto fuera llevado a término.

RESUMEN

Uno de los principales desafíos para la obtención de celdas solares de perovskita altamente eficientes es la fabricación de películas de alta calidad con morfología controlada, buena cobertura de la superficie y un mínimo de huecos. Las películas delgadas de perovskita se pueden preparar mediante la técnica de recubrimiento por rotación de dos pasos, en la que primero se deposita yoduro de plomo (PbI_2) seguido de haluro de metilamonio. En este método de depósito la cristalización de la perovskita se ve fuertemente influenciada por el depósito de la película de PbI_2 y el proceso de infiltración del MAI, el cual depende entre varios factores del espesor de la película de PbI_2 , el solvente seleccionado, la concentración de las soluciones precursoras, la temperatura a la cual ocurre la reacción y las propiedades del yoduro de plomo (orientación, cristalinidad, morfología).

El tratamiento térmico al que son sometidas las películas de perovskita busca eliminar los residuos del solvente utilizado, así como favorecer la formación de películas de perovskita con un mayor grado de cristalinidad, para comprender el efecto del tratamiento térmico sometimos las películas de perovskita a diferentes temperaturas durante su formación a través de dos variantes del método de dos pasos el depósito secuencial y la difusión sólida con el fin de analizar el crecimiento de las películas de perovskita. Los tratamientos térmicos propuestos mostraron que el valor de la brecha de energía de las películas no se vio afectado por el tratamiento térmico, sin embargo, la cristalización de la perovskita está limitada entre otros factores por la temperatura y el método de depósito, una mayor temperatura favorece el tamaño de grano, sin embargo, un tratamiento excesivo puede conducir a la degradación de la perovskita.

El uso de aditivos cambia la concentración y la morfología, así como la composición de las películas de perovskitas que se fabrican, la adición de isopropanol (IPA) en la primera deposición conduce a películas delgadas de PbI_2 más porosas y menos cristalinas. Para comprender el efecto del tratamiento con IPA, estudiamos los parámetros de morfología de la superficie de las películas delgadas de PbI_2 mediante el uso de análisis fractal estadístico en sus imágenes de microscopía de fuerza atómica a diferentes escalas de imagen. Encontramos que la rugosidad de la superficie de la capa de PbI_2 tratada con IPA (r- PbI_2) es casi el doble que la de la capa de PbI_2 sin dicho tratamiento (c- PbI_2). Además, la superficie de las películas delgadas de r- PbI_2 muestra una característica auto-similar, lo que significa que el patrón de rugosidad puede repetirse a diferentes escalas. Esto se confirma mediante la medición

de perfilometría, que muestra un patrón de rugosidad uniforme de muestras de $r\text{-PbI}_2$ en una escala milimétrica. Además, el tamaño de grano y la cristalinidad más grandes de películas delgadas de perovskita se obtienen con $r\text{-PbI}_2$, independientemente de la sustitución parcial del yoduro por cloruro o bromuro. Las celdas solares de perovskita basadas en $r\text{-PbI}_2$ muestran un PCE promedio de 10,27% sobre 127 muestras de celdas con un PCE máximo de 14,57%, mientras que las células fabricadas con películas de $c\text{-PbI}_2$ dan un PCE promedio de 7,20% sobre 107 muestras con el PCE máximo de 11,19%.

Por su parte la adición de 4-terbutilpiridina (tBP) en la solución precursora de PbI_2 en el método de depósito secuencial genera una película delgada de PbI_2 con un mayor porcentaje de porosidad. Para comprender el efecto del tratamiento estudiamos la morfología de las películas delgadas de PbI_2 resultante cuando agregábamos diferentes cantidades de tBP a la solución precursora. Encontramos que el porcentaje de porosidad de las películas aumenta con la cantidad de tBP adicionada. Probamos diferentes concentraciones de yoduro de metilamonio (MAI) para entender el proceso de formación de la película de perovskita y encontramos que el tamaño de la morfología de las películas de perovskita resultantes dependen de la concentración de MAI.

Las celdas solares de perovskita basadas en $\text{PbI}_2 \cdot xtBP$ (120 μL) – MAI [0.06 M] muestran un PCE promedio de 15.73% sobre 6 muestras de celdas con un PCE máximo de 16.25%, las celdas fabricadas con películas $\text{PbI}_2 \cdot xtBP$ (120 μL) – MAI [0.11 M] dan un PCE promedio de 14.45 % sobre 6 muestras con el PCE máximo de 15.09%, mientras que las celdas fabricadas con películas de $\text{PbI}_2 \cdot xtBP$ (120 μL) – MAI [0.16 M] dan un PCE promedio de 9.36 % sobre muestras con el PCE máximo de 11.33%.

Tabla de contenido

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN.....	IV
Tabla de contenido	VI
Índice de tablas.....	IX
Índice de figuras.....	X
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	15
1.1. Antecedentes	15
1.1.1. Conceptos fundamentales en celdas solares.....	15
1.1.1.1. Teoría de bandas y semiconductores.....	15
1.1.1.2. Principio de operación de la celda solar.....	16
1.1.1.3. Tipos de celdas solares.....	19
1.1.2. Celdas solares híbridas de perovskita.....	20
1.1.2.1. Estructura cristalina y materiales de perovskita híbrida orgánica-inorgánica.....	21
1.1.2.2. Haluros de perovskita híbrida	23
1.1.2.3. Principio de funcionamiento	31
1.1.2.4. Desafíos de las celdas solares de perovskita	33
1.1.2.5. Métodos de depósito.....	37
1.2. Justificación.....	40
1.3. Objetivos	41
1.3.1. Objetivo general	41
1.3.2. Objetivos específicos.....	41
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS	42
2.1. Sustancias, materiales precursores y preparación de materiales	42
2.1.1. Dióxido de titanio compacto (c-TiO ₂).....	42
2.1.2. Dióxido de titanio mesoporoso (c-TiO ₂).....	42
2.1.3. Perovskita.....	43
2.1.4. Spiro-OMeTAD	43
2.1.5. Oro.....	44
2.2. Preparación de celdas solares	44

2.2.1.	Preparación del sustrato conductor.....	45
2.2.2.	Depósito de la capa de TiO ₂ compacto (c-TiO ₂)	45
2.2.3.	Depósito de la capa de TiO ₂ mesoporoso (mp-TiO ₂)	45
2.2.4.	Depósito de perovskita	45
2.2.5.	Depósito de Spiro-OMeTAD	46
2.2.6.	Depósito de oro	46
2.3.	Técnicas de caracterización.....	46
2.3.1.	Espectroscopia UV-Vis.	46
2.3.2.	Difracción de Rayos X (XRD).	46
2.3.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	46
2.3.4.	Microscopia de fuerza atómica (AFM).	47
2.3.5.	Fotoluminiscencia.	47
2.3.6.	Curva de corriente voltaje I-V.....	47
2.3.7.	Eficiencia cuántica externa.....	47
CAPÍTULO 3. RESULTADOS		48
3.1.	Influencia de la temperatura de tratamiento en CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	49
3.1.1.	Caracterización óptica	50
3.1.2.	Caracterización estructural	54
3.1.3.	Caracterización morfológica	58
3.1.4.	Medición I-V de celdas solares y caracterización de dispositivos	60
3.2.	Influencia de la película de yoduro de plomo en CH ₃ NH ₃ PbX ₃ : Efecto del tratamiento con alcohol isopropílico (IPA).....	62
3.2.1.	Mecanismo de modificación de la película de PbI ₂ y formación de la película de perovskita.....	62
3.2.2.	Caracterización óptica	64
3.2.3.	Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido.....	65
3.2.4.	Caracterización morfológica: Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	66
3.2.5.	Caracterización estructural	70
3.2.6.	Fabricación de películas de perovskita.....	71
3.2.6.1.	Caracterización óptica	72
3.2.6.2.	Caracterización estructural	74
3.2.6.3.	Caracterización morfológica	77
3.2.7.	Medición I-V de celdas solares y caracterización de dispositivos	79

3.3.	Influencia de la película de yoduro de plomo en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$: Efecto del tratamiento con 4-tertbutilpiridina (tBP)	84
3.3.1.	Mecanismo de modificación de la película de PbI_2 y formación de la película de perovskita.....	85
3.3.2.	Caracterización óptica	87
3.3.3.	Caracterización morfológica	88
3.3.4.	Caracterización estructural	90
3.3.5.	Fabricación de películas de perovskita.....	91
3.3.5.1.	Caracterización óptica	92
3.3.5.2.	Caracterización morfológica	94
3.3.5.3.	Caracterización estructural	96
3.3.6.	Medición I-V de celdas solares y caracterización de dispositivos	97
3.3.6.1.	Estabilidad de celdas solares	105
3.4.	Influencia de la sustitución aniónica en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$	107
3.4.1.	Caracterización óptica	108
3.4.2.	Caracterización estructural	110
CAPITULO 4. CONCLUSIONES		112
REFERENCIAS		114
PRODUCTIVIDAD		128
APENDICE A. Parámetros morfológicos superficiales mediante análisis estadístico fractal.		131
APENDICE B. Evolución de los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares utilizando tBP como aditivo en la capa de PbI_2		134

Índice de tablas

Tabla 1. Tendencia de desarrollo en celdas solares de perovskita con detalles de la estructura y eficiencia del dispositivo.....	30
Tabla 2. Sustancias utilizadas en la síntesis de c-TiO ₂	42
Tabla 3. Sustancias utilizadas en la síntesis de mp-TiO ₂	42
Tabla 4. Sustancias utilizadas en la síntesis de perovskita.....	43
Tabla 5. Sustancias utilizadas en la síntesis de Spiro-OMeTAD	43
Tabla 6. Sustancias utilizadas en el depósito de oro	44
Tabla 7. Resumen de propiedades de las películas de perovskita tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.	54
Tabla 8. Parámetros estructurales de las películas de perovskita analizadas mediante XRD con variación de temperatura	55
Tabla 9. Relación de picos de difracción de rayos X de películas de perovskita con diferentes tratamientos térmicos en ángulos 2θ entre 5° y 13°.	56
Tabla 10. Parámetros de curva J-V de las celdas solares de perovskita con diferente tratamiento térmico.....	61
Tabla 11. Espesor, tamaño de cristal y propiedades ópticas de películas delgadas de PbI ₂ y perovskita	76
Tabla 12. Relación de picos de difracción de rayos X de películas de perovskita a) W/O e IPA CH ₃ NH ₃ PbI ₃ , b) W/O e IPA CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x y c) W/O e IPA CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Br _x	76
Tabla 13. Análisis EDS de las películas de perovskita depositadas sin sustitución y con sustitución de cloro y bromo	78
Tabla 14. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita usando c-PbI ₂ y r-PbI ₂	81
Tabla 15. Propiedades de películas de PbI ₂ sin y con adición de tBP en la solución precursora de PbI ₂	91
Tabla 16. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI.....	100
Tabla 17. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI.....	102
Tabla 18. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI.....	104

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de bandas.....	16
Figura 2. Curva I-V en oscuridad y bajo iluminación de una celda solar y sus parámetros.	17
Figura 3. Esquema de una celda DSSC.....	20
Figura 4. Estructura cristalina de una perovskita híbrida.	22
Figura 5. (a) Esquema de la estructura de un dispositivo TFT que tiene una capa de perovskita orgánico-inorgánica como canal semiconductor [37] y (b) sección transversal de la estructura del dispositivo OLED [39].	25
Figura 6. (a) Características de fotocorriente-voltaje para celdas que usan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3 / \text{TiO}_2$ (línea continua) y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 / \text{TiO}_2$ (línea discontinua) [41] y (b) Curva de fotocorriente-voltaje y EQE para la película de TiO_2 sensibilizada con perovskita $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ QD [42].	26
Figura 7. Desarrollo del estudio sobre las perovskitas a través del tiempo.....	28
Figura 8. Estructura de una celda solar de perovskita de unión n-i-p	32
Figura 9. Diagrama de bandas y principales procesos de una celda solar de perovskita: 1 Absorción de fotones y generación de cargas libres; 2 transporte de cargas; 3 extracción de cargas.	33
Figura 10. Esquema de degradación de la perovskita por varios factores.....	34
Figura 11. Esquema de una perovskita ABX_3 con los iones típicos que pueden ocupar las diferentes posiciones en la estructura.....	35
Figura 12. Métodos de fabricación representativos para películas delgadas de perovskita: (a) método de recubrimiento por rotación en un solo paso; (b) método de depósito secuencial o en dos pasos; (c) proceso de solución asistido por vapor y (d) depósito de vapor de doble fuente.	37
Figura 13. Esquema de fabricación de las celdas solares híbridas	44
Figura 14. Mecanismo de formación de películas de perovskita	48
Figura 15. Variantes del método en 2 pasos.....	49
Figura 16. Espectro UV-Vis de películas de perovskita depositadas por depósito secuencial (a) y por difusión sólida (b) con diferente tratamiento térmico.	50
Figura 17. Complejos de coordinación de PbI_2 con solvente [96].	51
Figura 18. Gráfico de Tauc y determinación de energía de Urbach para las películas de perovskita depositadas por depósito secuencial y por difusión sólida con diferente tratamiento térmico.....	52
Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de películas de perovskita depositadas por depósito secuencial y por difusión sólida con diferente tratamiento térmico.	54

Figura 20. Ampliación del espectro de difracción de rayos X en los ángulos 2θ entre 5° y 13° de las películas de perovskita depositadas por depósito secuencial tratadas a (a) 100°C , (b) 140°C y por difusión sólida tratadas a (c) 170°C , (d) 210°C . Las franjas amarillas corresponden a la presencia de PbI_2 , las franjas verdes a la presencia de $\text{PbI}_2\cdot\text{DMF}$, la franja color azul claro al compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ y la franja azul oscura al compuesto $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56
Figura 21. Mecanismo de degradación de la perovskita en presencia de humedad [107], [109].	57
Figura 22. Micrografías electrónicas de películas de perovskita depositadas por depósito secuencial tratadas a (a) 100°C , (b) 140°C y por difusión sólida tratadas a (c) 170°C , (d) 210°C . Histograma de frecuencias de tamaño de diámetro de grano de muestras por el método de depósito secuencial (e) y por difusión sólida (f).	59
Figura 23. Esquema que muestra el proceso de fabricación de celdas solares de perovskita y la estructura final del dispositivo.	60
Figura 24. Curvas J-V bajo iluminación de celdas solares con perovskita depositadas con diferente tratamiento térmico.	61
Figura 25. Mecanismo de modificación de la película de PbI_2 con IPA y formación de la película de perovskita	63
Figura 26. Imágenes de microscopía óptica de películas de c- PbI_2 (a) y r- PbI_2 (b).	64
Figura 27. Caracterización óptica de película de c- PbI_2 y r- PbI_2 : a) transmitancia y reflectancia, b) absorbancia y c) gráfica de Tauc.	65
Figura 28. Micrografías SEM de muestras de películas de (a) c- PbI_2 no tratadas y (b) r- PbI_2 tratadas con IPA. Distribuciones de tamaño de poro obtenidas del análisis de imagen de superficie para muestras de (c) c- PbI_2 y r- PbI_2	66
Figura 29. Imágenes AFM tridimensionales de muestras de (a) c- PbI_2 y (b) r- PbI_2 . Ventana de observación: $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$	67
Figura 30. imágenes AFM bidimensionales (2D) (a) c- PbI_2 y (b) r- PbI_2 . Tamaños de imagen: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, $7\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$	68
Figura 31. (a) Rugosidad σ , (b) Longitud de correlación lateral ξ y (c) exponente de rugosidad α de películas de c- PbI_2 y r- PbI_2 en función del tamaño de ventana de imagen. d) Perfiles de perfilometría de c- PbI_2 y r- PbI_2	69
Figura 32. Diagrama de XRD de las películas de PbI_2 compacto y poroso.	70
Figura 33. Imágenes de microscopía óptica de películas de perovskita a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y e) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ fabricadas a partir de c- PbI_2 , y de b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y f) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ fabricadas a partir de r- PbI_2	71

Figura 34. Espectro de absorbancia de películas de perovskita a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ fabricadas a partir de c-PbI ₂ , y r-PbI ₂	72
Figura 35. Espectros de fotoluminiscencia de películas de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ fabricadas a partir de c-PbI ₂ , y r-PbI ₂	73
Figura 36. Espectro de absorbancia de películas de perovskita a) W/O e IPA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, b) W/O e IPA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y c) W/O e IPA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$.	75
Figura 37. Micrografías electrónicas de películas de perovskita (a) (W/O) MAPbI_3 , (b) (IPA) MAPbI_3 , (c) distribución de tamaño de grano de MAPbI_3 , (d) (W/O) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, (e) (IPA) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, (f) distribución de tamaño de grano de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, (g) (W/O) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, (h) (IPA) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, (i) distribución de tamaño de grano de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$.	78
Figura 38. Esquema que muestra el proceso de fabricación de celdas solares de perovskita y la estructura final del dispositivo	79
Figura 39. Curva J-V de celdas solares de perovskita (W/O) y perovskita (IPA).....	80
Figura 40. Histogramas de (a) densidad de fotocorriente de cortocircuito (J_{sc}), (b) fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}), (c) factor de llenado (FF) y (d) eficiencia de conversión de potencia (PCE) de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de c -PbI ₂ (azul) y r-PbI ₂ (rojo).	81
Figura 41. Espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) de celdas solares de perovskita (W/O) (azul) y perovskita (IPA) (rojo) y (b) Diagrama de energía de una celda solar de perovskita con PbI ₂ residual [126], [129].	82
Figura 42. Estructura química de la 4-Tertbutilpiridina.....	85
Figura 43. Mecanismo de modificación de la película de PbI ₂ con IPA y formación de la película de perovskita	86
Figura 44. Representación gráfica de la interacción entre tBP y el PbI ₂	87
Figura 45. Caracterización óptica de película de c-PbI ₂ y PbI ₂ con tBP adicionado: a) transmitancia y reflectancia, b) absorbancia y c) gráfica de T_{auc} .	88
Figura 46. SEM de películas de PbI ₂ a) compacto y con tBP adicionada b)80uL, c) 120uL, d) 140 uL. (e) Distribución tamaño de poro de las películas de PbI ₂	89
Figura 47. Difractograma de XRD de las películas de PbI ₂ sin y con adición de tBP en la solución precursora de PbI ₂	91
Figura 48. Sección transversal de películas de (a) c-PbI ₂ y (b) PbI ₂ tBP 120 μL	92
Figura 49. Espectro de absorbancia de películas de perovskita con diferentes concentraciones de MAI preparadas a partir de películas de PbI ₂ con tBP adicionada a)80uL, b) 120uL y c) 140 uL.....	93

Figura 50. SEM de películas delgadas de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ fabricadas a partir de $\text{PbI}_2 \cdot x\text{TBP}$ (80 μL) con concentraciones de MAI de (a) [0.06 M], (b) [0.110 M] y (c) [0.157M].....	94
Figura 51. SEM de películas delgadas de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ fabricadas a partir de $\text{PbI}_2 \cdot x\text{TBP}$ (120 μL) con concentraciones de MAI de (a) [0.06 M], (b) [0.110 M] y (c) [0.157M]	95
Figura 52. SEM de películas delgadas de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ fabricadas a partir de $\text{PbI}_2 \cdot x\text{TBP}$ (140 μL) con concentraciones de MAI de (a) [0.06 M], (b) [0.110 M] y (c) [0.157M]	95
Figura 53. difractogramas de películas de perovskita	96
Figura 54. Esquema que muestra el proceso de fabricación de celdas solares de perovskita y la estructura final del dispositivo.	97
Figura 55. Diagrama de cajas de los parámetros fotovoltaicos para celdas de perovskita.....	98
Figura 56. Curvas J-V y EQE de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI.....	99
Figura 57. Diagrama de cajas de los parámetros fotovoltaicos para celdas de perovskita.....	101
Figura 58. Curvas J-V y EQE de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI.....	102
Figura 59. Diagrama de cajas de los parámetros fotovoltaicos para celdas de perovskita.....	103
Figura 60. Curvas J-V y EQE de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI.....	104
Figura 61. Estabilidad a largo plazo de celdas solares fabricadas a partir de (a) $\text{PbI}_2 \cdot x\text{TBP}$ (80 μL), (b) $\text{PbI}_2 \cdot x\text{TBP}$ (120 μL) y $\text{PbI}_2 \cdot x\text{TBP}$ (140 μL) con diferentes concentraciones de MAI almacenados en aire a temperatura ambiente en oscuridad y sin encapsulación.....	106
Figura 62. Formación de la película de perovskita con sustitución aniónica.	108
Figura 63. Espectro de absorbancia de películas de perovskita con (a) sustitución parcial de cloro y (b) sustitución parcial de bromo.....	109
Figura 64. Patrones de difracción de rayos X de películas de perovskita con a) sustitución de cloro y b) sustitución de bromo.....	110

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

1.1.1. Conceptos fundamentales en celdas solares

En este capítulo se describe el funcionamiento de la celda solar y los diferentes tipos de celdas solares que existen. Se describe además las propiedades y características de los haluros orgánicos inorgánicos de perovskita y las celdas solares basadas en ellos.

1.1.1.1. Teoría de bandas y semiconductores

La teoría de bandas es un modelo teórico utilizado para describir los rangos de energía prohibidos y permitidos en los que se pueden tener electrones dentro de un sólido, diferenciando entre aislantes, semiconductores y materiales conductores. En los átomos libres, los niveles de energía discretos están presentes, pero en los materiales sólidos (como aislantes, semiconductores y conductores) los estados de energía disponibles están tan cerca uno del otro que forman bandas de energía de electrones, las cuales pueden ser permitidas y prohibidas (Fig. 1). La diferencia de energía máxima y mínima es variable dependiendo de la distancia entre átomos y de su configuración electrónica. Las bandas más cercanas al núcleo del átomo ejercen poca influencia ya que están profundamente unidas al núcleo, por su parte las bandas que se encuentran en las capas externas del átomo son las que influyen en las propiedades macroscópicas. La banda de energía más baja, que normalmente está llena de electrones a 0 K en semiconductores se llama banda de valencia (BV), mientras que los niveles energéticos superiores no ocupados por electrones se denominan banda de conducción (BC), la diferencia de energía entre estas bandas es conocida como banda prohibida o *band gap* y es un rango de energía donde no hay estados electrónicos presentes. Esta estructura de banda influye en las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales, como su conducción y absorción de radiación electromagnética [1], [2].

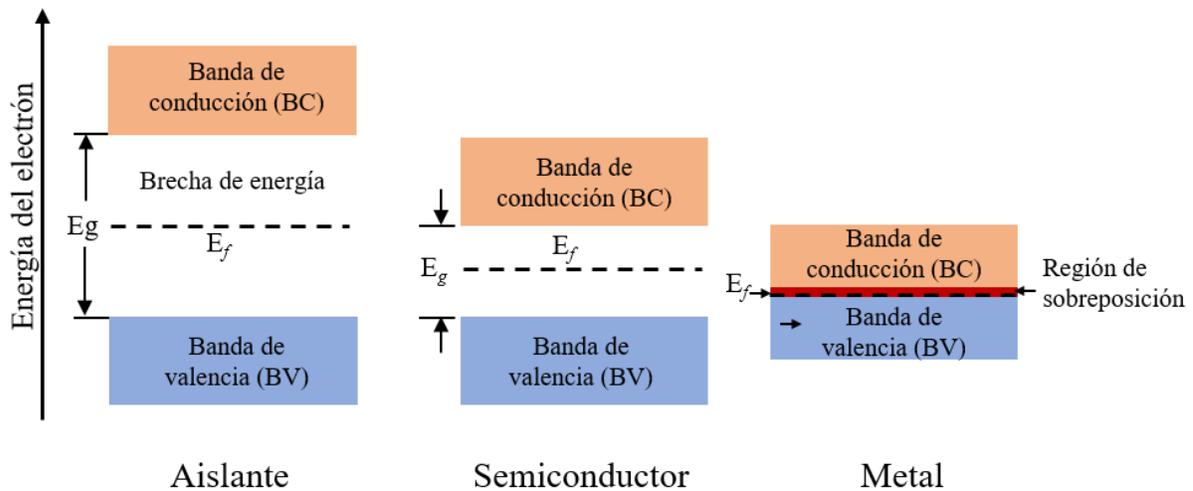


Figura 1. Diagrama de bandas

En los aislantes, la banda de valencia está separada de la banda de conducción por un gran espacio, en los buenos conductores como los metales, la banda de valencia se superpone a la banda de conducción, mientras que en los semiconductores hay un pequeño espacio entre las bandas de valencia y conducción, lo suficientemente pequeño como para permitir la excitación térmica de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Los semiconductores constituyen una de las partes más importantes para el adecuado funcionamiento de una celda solar, ya que es donde se crea la corriente de electrones. Existen dos tipos de semiconductores, tipo n y tipo p. El tipo n es aquel semiconductor dopado con un electrón de más en su capa de valencia, de esta forma este semiconductor es responsable de la conducción de electrones. Por su parte el tipo p es aquel semiconductor que contiene un electrón menos en su capa de valencia, de esta forma es el responsable de la conducción de huecos. En donde la unión p-n genera el fenómeno par electrón-hueco, haciendo que los electrones fluyan por la zona n y los huecos por la zona p generando un flujo de electrones y por ende una corriente eléctrica [3].

1.1.1.2. Principio de operación de la celda solar

En las celdas solares, la energía de la luz solar se convierte en energía eléctrica a través de un proceso de conversión, donde las cargas inducidas por la luz son transportadas y recogidas en electrodos. El

principio de operación de una celda solar se basa en el efecto fotovoltaico, el cual básicamente consiste en la interacción de fotones con electrones generando un par electrón-hueco, dando lugar a una corriente eléctrica [3].

Los procesos básicos que se involucran durante el efecto fotovoltaico son, 1) *la generación de los portadores de carga debido a la absorción de fotones en los materiales que forman la unión*. Un fotón, que posee una energía superior a la energía de la banda prohibida (brecha de energía - E_g) del semiconductor ($h\nu > E_g$), es capaz de excitar algunos electrones de la capa de valencia hasta la banda de conducción del mismo, generando pares electrón-hueco. 2) *La separación posterior de los portadores de carga fotogenerados en la unión*. Cuando la unión p-n es iluminada, un par electrón-hueco es generado por los fotones con mayor energía que la banda de energía prohibida. Los electrones libres del material tipo “n” tienden a ocupar los huecos del material tipo “p” y viceversa, creándose un campo eléctrico a medida que los electrones y huecos van difundiendo a lados opuestos, formándose la región de agotamiento. Esta separación genera un flujo de corriente a los electrodos correspondientes. 3) *La recolección de los portadores de carga fotogenerados en las terminales o contactos del dispositivo* [4].

Para describir el rendimiento de una celda solar se hace uso de diferentes parámetros. La intensidad y el espectro de energía de la radiación incidente afectan intrínsecamente la cantidad de fotocorriente generada dentro de una celda solar. La figura 2 muestra la curva de corriente – voltaje (I-V) característica de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación

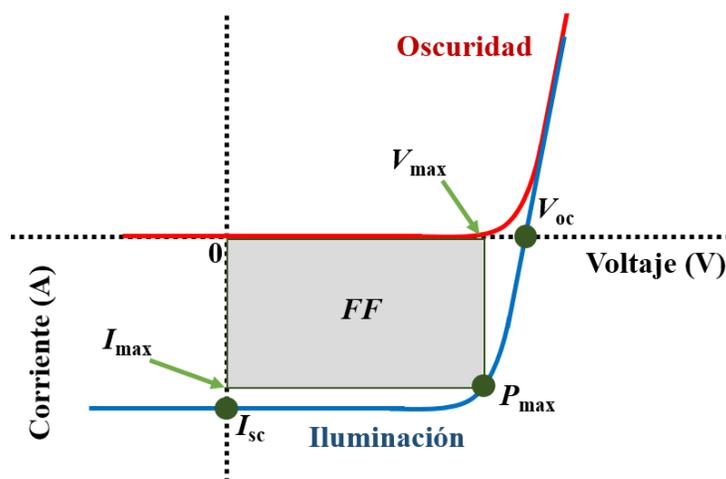


Figura 2. Curva I-V en oscuridad y bajo iluminación de una celda solar y sus parámetros.

Los principales parámetros que se utilizan para caracterizar el rendimiento de las celdas solares son la potencia máxima, P_{max} , la densidad de corriente de cortocircuito, J_{sc} , el voltaje de circuito abierto, V_{oc} , y el Factor de llenado, FF . Estos parámetros se determinan a partir de la curva característica iluminada como se ilustra en la Figura X. La eficiencia de conversión, η , se determina a partir de estos parámetros. A continuación, se proporcionan breves explicaciones para estos parámetros para un dispositivo de unión p-n simple.

La *densidad de corriente de cortocircuito* (J_{sc}), es la densidad de corriente que la celda solar genera cuando se encuentra en condiciones de cortocircuito.

El *voltaje de circuito abierto* (V_{oc}), es el voltaje al que no fluye corriente a través del circuito externo cuando los terminales de la celda solar no están conectados entre sí. Es el voltaje máximo que puede suministrar una celda solar. Depende de la densidad de corriente fotogenerada, J_{sc} .

El *factor de llenado* (FF), es la relación entre la potencia máxima ($P_{max} = I_{max} \times V_{max}$) generada por una celda solar y el producto de V_{oc} y J_{sc} . El factor de llenado describe la "cuadratura" de la curva I-V.

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.1)$$

Donde V_{max} e I_{max} son el voltaje y la corriente máximos generados por una celda solar (Figura 2).

La eficiencia de conversión de energía, η se calcula como la relación entre la potencia máxima generada y la potencia incidente. Esto viene dado por:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (2.2)$$

El valor de irradiancia, de 100 W/cm^2 del espectro AM1.5, se ha convertido en un estándar para medir la eficiencia de conversión de las celdas solares. Donde la potencia de irradiación, P_{in} , es la potencia incidente estándar en función del área de la celda solar.

1.1.1.3. Tipos de celdas solares

Desde la demostración del efecto fotovoltaico en 1839, diferentes tipos de celdas han sido propuestos los cuales pueden ser clasificados en 3 grandes grupos o generaciones las cuales se caracterizan por el tipo de materiales que se emplean.

Celdas solares fabricadas con tecnología de primera generación:

Las celdas de primera generación emplean silicio cristalino (c-Si) y arseniuro de galio (GaAs) como material fotoabsorbente [5]. A partir del empleo de estos materiales se han logrado las mayores eficiencias de conversión; con celdas basadas en Si se han logrado eficiencias del 26.7 % [6] y con celdas de GaAs se han logrado eficiencias del 29.1 % [6].

Celdas solares fabricadas con tecnología de segunda generación o película delgada:

La investigación en celdas solares de segunda generación, fabricadas con tecnología de película delgada, también ha logrado grandes avances mediante el desarrollo de materiales con propiedades fotovoltaicas excepcionales. Esta generación representa un esfuerzo por reducir los costos de fabricación de la tecnología basada en Si, e incrementar el uso de materiales.

En la actualidad tres tecnologías de película delgada son las más reconocidas y usadas en la producción a nivel industrial, estas son: Silicio amorfo (a-Si), Teluro de Cadmio (CdTe) y compuestos con estructura cristalina tipo calcopirita de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). Sin embargo, las desventajas son la necesidad de precursores de metales raros (Te) o tóxicos (Cd) y sus procesos de producción en condiciones de alto vacío y / o alta temperatura. Esto último conduce a altos costos de energía para la fabricación del dispositivo, así como a una elección restringida de sustratos [7], [8].

Celdas solares basadas en materiales emergentes de tercera generación:

Las celdas solares de tercera generación 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 moleculares y/o poliméricos, nano partículas inorgánicas o materiales híbridos, entre otros [9]. 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), siendo esta generación es la más barata de todas las otras generaciones de celdas solares. En la actualidad existen varias celdas solares pertenecientes a esta generación como lo son: las celdas solares orgánicas, las celdas sensibilizadas por tinte (DSSC, por sus siglas en ingles) y las celdas solares híbridas de perovskita [10], [11].

1.1.2. Celdas solares híbridas de perovskita

El desarrollo de las celdas solares híbridas de perovskita ha generado grandes expectativas debido a su excelente valor de eficiencia de conversión de energía (PCE), el cual ha aumentado rápidamente en los últimos años. Dentro de las celdas solares de tercera generación son las más recientes y parecen ser una posibilidad viable para contribuir en la producción de energía solar a gran escala dada su elevada eficiencia y la compatibilidad con procesos escalables [10]. Estas celdas tienen su base en las celdas sensibilizadas por tinte DSSC (Fig. 3), cuya estructura consta de [12]:

- A.** Un óxido conductor transparente (TCO), que generalmente comprende óxido de estaño dopado con flúor (FTO) u óxido de estaño dopado con indio (ITO).
- B.** Una capa de un óxido metálico mesoporoso, que actúa como un foto-ánodo generalmente desarrollado a partir de nanopartículas de TiO_2 .
- C.** Un sensibilizador (moléculas de tinte), que está anclado en el foto-ánodo.
- D.** Un electrolito, principalmente electrolito de yoduro-triyoduro (I^-/I_3^-) que sufre una reacción redox.
- E.** Un contraelectrodo (CE), generalmente un vidrio recubierto con platino.

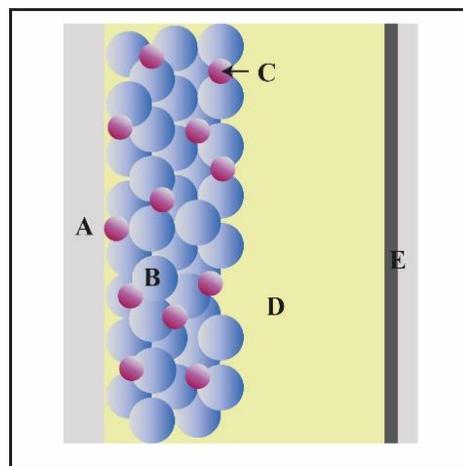


Figura 3. Esquema de una celda DSSC

En los DSSC, las moléculas de tinte que se adsorben en la superficie de la capa de TiO_2 mesoporosa absorben los fotones incidentes y se excitan. Estas moléculas de tinte excitadas inyectan un electrón en la banda de conducción de la red mesoporosa del fotoánodo y las moléculas de tinte que pierden un electrón se oxidan. Estos electrones inyectados viajan a través de la capa de TiO_2 a la carga externa

para alcanzar el contraelectrodo. Estos electrones luego se transfieren al electrolito donde el tinte oxidado recibe el electrón del ion I^- para reemplazar el electrón perdido y, simultáneamente, las moléculas de yoduro se oxidan a iones tri-yoduro (I_3^-). Finalmente, la regeneración de iones I^- tiene lugar en CE (cátodo), y la migración de electrones a través de la carga externa completa el circuito [12].

Fue el reemplazo de colorantes con $CH_3NH_3PbI_3$ y $CH_3NH_3PbBr_3$ dentro de las DSSC que proporcionaron la primera demostración de la capacidad de la perovskita para actuar como materiales ligeros de recolección dentro de las celdas solares y fue un paso clave que condujo a la explosión de interés de las celdas solares basadas en perovskita.

1.1.2.1. Estructura cristalina y materiales de perovskita híbrida orgánica-inorgánica

Los haluros de perovskita híbrida son materiales que han ganado relevancia en los últimos años debido a sus buenas propiedades para su aplicación en la industria fotovoltaica, debido a su fácil fabricación, un suministro suficientemente grande de materias primas para su elaboración [13], [14] y sus excelentes propiedades tales como, una estrecha brecha de energía directa [15], un alto coeficiente de absorción y un amplio rango de absorción (de infrarrojo a ultravioleta) [16], una pequeña energía de enlace del exciton (0.037 eV), así como una alta movilidad de portadores [17], [18].

La perovskita es el nombre dado a un mineral compuesto de titanato de calcio ($CaTiO_3$), el cual fue descubierto en los montes Urales en Rusia y descrito por primera vez en 1839 por el geólogo alemán Gustav Rose, recibió su nombre por el mineralogista ruso Lev Perovski [19]. A partir de la década de 1920 el nombre perovskita dejó de estar asociado exclusivamente al mineral $CaTiO_3$ y empezó a asociarse con su estructura cristalina, conocida como estructura tipo perovskita [20]. Los compuestos de la familia de perovskita existen ampliamente en la naturaleza, los cristales de perovskita más famosos son $CaTiO_3$ y $BaTiO_3$ [21]. Los materiales de perovskita exhiben muchas propiedades interesantes y aplicaciones prácticas, tales como magnetorresistencia, ferroelectricidad, superconductividad, propiedades de transporte, etc [19].

Los compuestos de perovskita se caracterizan por la fórmula general ABX_3 , donde generalmente A es un catión monovalente de gran tamaño el cual ocupa los sitios octaedrales en un espacio cúbico, B es un catión metálico divalente que ocupa los sitios octaedrales y X puede ser un halógeno, oxígeno, carbono o nitrógeno [22], [23]. Cuando el anión O^{2-} es usado A y B son usualmente divalente y tetravalente respectivamente, en perovskitas híbridas A es un catión monovalente orgánico, B es un catión metálico divalente y X es un anión haluro [23]. 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 [24] (Fig. 4). 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. La perovskita presenta una geometría cúbica, sin embargo, dicha estructura puede sufrir distorsiones dependiendo de la relación de tamaños de los iones involucrados o la temperatura, adoptando también estructuras tetraédricas u ortorrómbicas [25], [26]

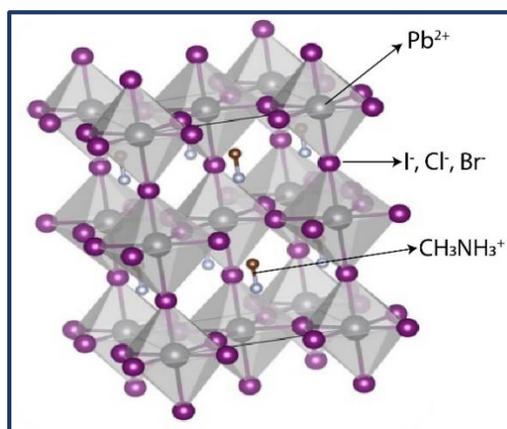


Figura 4. Estructura cristalina de una perovskita híbrida.

Para aplicaciones fotovoltaicas, los materiales de perovskita más interesantes en la actualidad son compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos que incorporan cationes orgánicos A como el metilamonio (MA) $CH_3NH_3^+$, el formamidinio $HC(NH_3)_2^+$ o el cesio, como cationes metálicos en la posición B pueden usarse iones Pb^{2+} o Sn^{2+} y en la posición X iones haluro (I^- , Br^- o Cl^-). Existen muchas variantes de material en la estructura de perovskita, pero en términos de celdas solares de

perovskita, el material más antiguo y más estudiado es el yoduro de plomo de metilamonio (MA) ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

Son semiconductores de banda prohibida directa que combinan tanto la ventaja de los compuestos inorgánicos como de las moléculas orgánicas, como el fácil procesamiento, la alta movilidad de portadores, la fuerte absorción óptica y las bajas tasas de recombinación del portador no radiativo, así como la capacidad de ajustar el valor de su banda prohibida por sustitución en alguno de los iones [22], [27]. El tamaño de catión monovalente y del ion metálico influirán en la estructura y serán un parámetro crucial para determinar las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales.

1.1.2.2. Haluros de perovskita híbrida

Históricamente, las perovskitas basadas en óxido ($\text{X} = \text{O}$) han sido las más estudiadas de esta familia debido a sus propiedades ferroeléctricas, magnéticas y superconductoras superiores [28]. Sin embargo, el interés en las perovskitas basadas en haluros data de hace más de un siglo, en los años posteriores al descubrimiento del mineral CaTiO_3 múltiples compuestos con características similares a este mineral fueron reportados; en 1892 Wells encontró un estilo de perovskita con una composición diferente al CaTiO_3 , la cual estaba compuesta por un catión alcalino +1 (Cs^+ y K^+), un catión plomo (Pb^{2+}) y un anión halógeno (I, Cl^- y Br^-) [29], [30]. En 1928 Giulio Natta demostró que la estructura del mineral perovskita también podía observarse en compuestos ABX_3 independiente de la naturaleza del átomo X, estos trabajos impulsaron la investigación sobre compuestos ABX_3 . A finales de la década de 1930 eran conocidas más de 40 combinaciones de elementos diferentes que tenían una estructura tipo perovskita [20]. En 1958, el científico danés C. Moller reportó el estudio cristalográfico de una perovskita de haluro de plomo de cesio (CsPbX_3 , donde X: Cl, Br o I). En este trabajo se observó que las propiedades fotoconductoras podían ajustarse a través de diferentes componentes de haluro para lograr diferentes respuestas espectrales siendo la máxima sensibilidad espectral del CsPbCl_3 en la región del violeta, del CsPbBr_3 en la región del azul al verde y del CsPbI_3 en la región roja [31]. En 1978, D. Weber reemplaza el catión cesio con el catión orgánico, metilamonio CH_3NH_3^+ (MA) para generar la primera perovskita híbrida orgánicas-inorgánica de haluro con estaño (Sn) y plomo (Pb) en 3 dimensiones [21], [29]. Por su parte Arend y Huber estudiaron las propiedades de las perovskitas híbridas de los compuestos de monoamonio ($(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$) y diamonio $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3\text{MX}_4$ con $\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Pd}$ y $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$,

algunos de los cuales presentaban propiedades dieléctricas o magnéticas [32]. En 1987, Poliglitsch y Weber estudiaron la dependencia de las estructuras cristalinas de $\text{H}_3\text{NH}_3^+\text{PbX}_3^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con la temperatura [33]. En la década de 1990 las investigaciones se enfocaron en el estudio de las perovskitas híbridas en 2 dimensiones. En 1994, Era et al. estudiaron las propiedades del compuesto de perovskita en capas $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ o PAPI y encontraron que este presentaba una fuerte electroluminiscencia, esto les permitió concluir que los compuestos de perovskitas en capas eran prometedoras en su aplicación en dispositivos electroluminiscentes debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, además de su flexibilidad en el diseño del material y la procesabilidad [34].

En 1997, Mitzi y Liang estudiaban las propiedades eléctricas y térmicas del compuesto $\text{NH}_2\text{CH}_3\text{NH}_2\text{SnI}_3$ y algunos sistemas relacionados, ellos establecieron que dicho compuesto puede formar la base de una serie de perovskitas de dimensiones inferiores con interesantes propiedades conductoras y luminiscentes [35]. En 1998 Liang, Mitzi y Prika presentan un método en 2 etapas para preparar películas delgadas de perovskitas $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{I}_{3n+1}$ (con R: butil, fenetil, M: Pb, Sn; n: 1, 2, ∞). En un primer momento depositaban el haluro metálico MI_2 usando evaporación al vacío o por revestimiento por centrifugación (spin coating), posteriormente el sustrato era sumergido en una solución de yoduro de metilamonio (u otro compuesto orgánico) formando una fase única de las películas delgadas de perovskita orgánico-inorgánica correspondientes, este método es conocido como depósito por inmersión [36].

En los años posteriores, Mitzi et al. se enfocaron en el estudio de haluros de perovskita orgánico-inorgánica en capas, las cuales presentaban una fuerte luminiscencia y una movilidad relativamente alta de los portadores y demostraron aplicaciones en transistores de película delgada (TFT) con el compuesto $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ [37] (fig. 5 a) y diodos emisores de luz orgánicos inorgánicos (OILED) con el compuesto $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_4^-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\text{PbX}_4$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) o $(\text{AEQT})\text{PbX}_4$ [38], [39] (fig. 5 b). Sin embargo, Mitzi discontinuó sus estudios debido a la toxicidad del Pb y la inestabilidad del Sn [29].

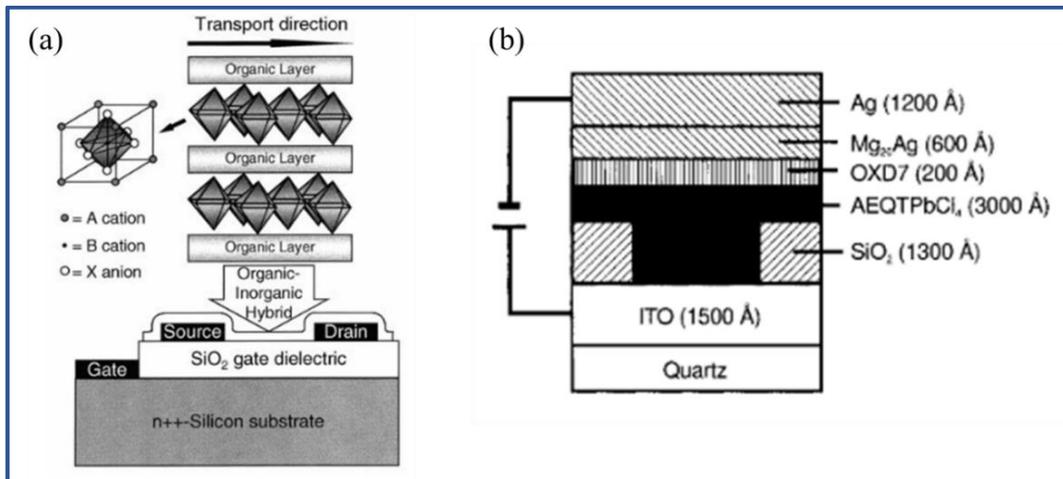


Figura 5. (a) Esquema de la estructura de un dispositivo TFT que tiene una capa de perovskita orgánico-inorgánica como canal semiconductor [37] y (b) sección transversal de la estructura del dispositivo OLED [39].

Los estudios realizados por el equipo del IBM a cargo de Mitzi en aplicaciones no fotovoltaicas despertaron interés en Japón, donde la Corporación de Ciencia y Tecnología de Japón (JST, Japan Science and Technology Corporation) financió un proyecto que explora aplicaciones similares bajo el programa CREST (Core Research for Evolutionary Science and Technology) desde abril 1997 hasta marzo de 2003 [29]. Después de completar el proyecto CREST, se continuó la investigación de la aplicación de compuestos de perovskita híbrida orgánica-inorgánica en celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSC, por sus siglas en inglés), a cargo de A. Kojima, K. Teshima y T. Miyasaka. Si bien la primera presentación de los resultados obtenidos fue en 2006, mostrando una eficiencia de conversión de 2.2 % con una perovskita MAPbBr_3 , no fue sino hasta el 2009 cuando apareció la primera publicación en un artículo de investigación con una eficiencia reportada de 3.13% con una perovskita de tipo MAPbBr_3 y de 3.81 % en una de tipo MAPbI_3 , estas perovskitas eran usadas como sensibilizadores en DSSC (Fig. 6 (a)) [40]. Sin embargo estas celdas presentaban un gran inconveniente, se descomponían muy rápidamente debido a la disolución de la perovskita en el electrolito líquido, típicamente la degradación era de aproximadamente 80 % después de 10 min expuestas a la iluminación [41]. En 2008 estas dos estructuras de perovskita se probaron para hacer una celda solar de estado sólido basada en perovskita usando un compuesto de carbón- polímero conductor como capa transportadora de huecos (HTM), sin embargo, las eficiencias reportadas fueron muy bajas 0.21 % en una celda son MAPbBr_3 y de 0.37 % en una de tipo MAPbI_3 [40].

La presentación de los resultados de Miyasaka et al. en 2009 puede ser considerado como el punto de partida en el desarrollo de las celdas solares de perovskita híbrida. En el 2010, mediante el uso de nanocristales de MAPbI_3 de 2-3nm de tamaño y tratamientos de superficie del TiO_2 , N. G. Park reporta una eficiencia mejorada de 6.5 % en celdas sensibilizadas por tinte (Fig. 6 (b)) [42].

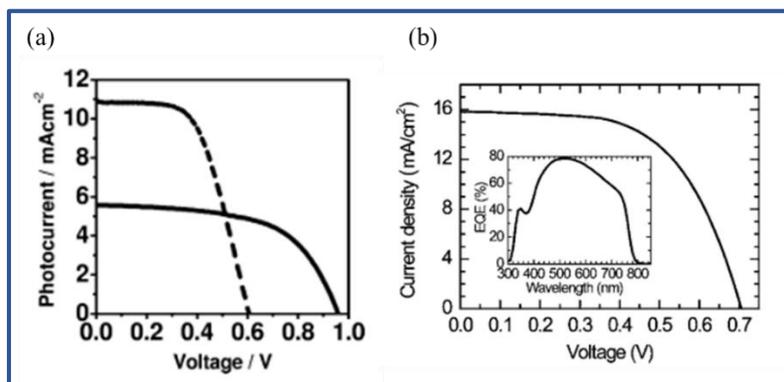


Figura 6. (a) Características de fotocorriente-voltaje para celdas que usan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{TiO}_2$ (línea continua) y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ (línea discontinua) [41] y (b) Curva de fotocorriente-voltaje y EQE para la película de TiO_2 sensibilizada con perovskita $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ QD [42].

En 2012 de manera independiente se realizaron 2 publicaciones con alrededor de 10 % de eficiencia, una correspondía a la colaboración entre N. G. Park y M. Grätzel y la otra a la colaboración entre T. Miyasaka y H. Snaith. Park y Grätzel fabricaron una celda solar mesoscópica en estado sólido que empleaba nano partículas de MAPbI_3 como absorbedor, además de sustituir el electrolito líquido por un conductor de huecos en estado sólido, ellos usaron spiro-OMeTAD ((2,2', 7,7'-tetrakis (N, N-di-p-methoxyphenamine)-9,9'-spirobifluorene) y alcanzaron una eficiencia de 9.7 % [43]. Por su parte Snaith y Miyasaka reportaron una eficiencia de 10.9 % usando spiro-OMeTAD como HTM y reemplazando el material transportador de electrones TiO_2 por Al_2O_3 , 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 (FTO), de esta forma se demostraba que la perovskita podía tener transporte ambipolar [44]. Una vez que el electrolito líquido fue reemplazado por spiro-OMeTAD, la eficiencia de conversión se duplicó y la estabilidad de las celdas solares también mejoró enormemente [45]. Esta mejora se debe a que dado que el spiro-OMeTAD se disuelve en disolventes orgánicos como el clorobenceno y el tolueno (disolventes que no disuelven la perovskita híbrida), hace que sea más fácil depositar encima de la perovskita híbrida [24]. Posteriores experimentos permitieron alcanzar una eficiencia de 12.3 % cuando se usaba una delgada capa de Al_2O_3 mesoporosa, la cual era infiltrada y cubierta con

una capa de perovskita, proporcionando evidencia clara adicional de que una película delgada de perovskita podría funcionar de manera muy eficiente como capa absorbente y de transporte de carga dentro de un dispositivo fotovoltaico [46]. Por su parte el grupo de trabajo del KRICT (Korean Research Institute of Chemical Technology) a cargo de Sang Il Seok estaba investigando las celdas solares desde una perspectiva diferente, dado que se enfocaba en conductores de huecos de tipo orgánico, en 2012 reportó una eficiencia de 12 % usando poli(triarilamina) (PTAA) como HTM [47]. En 2013 reportan una eficiencia mejorada de 12.3 % al incorporar una solución sólida de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$. Ellos demostraron que un bajo contenido de Br (<10%) mejoraba la eficiencia inicial, pero un mayor contenido de Br (> 20 %) favorecía la estabilidad y la sensibilidad a la humedad [48]. En los años posteriores el ritmo de desarrollo de las celdas solares de perovskita se intensificó generando una tendencia hacia el aumento en la eficiencia de los dispositivos.

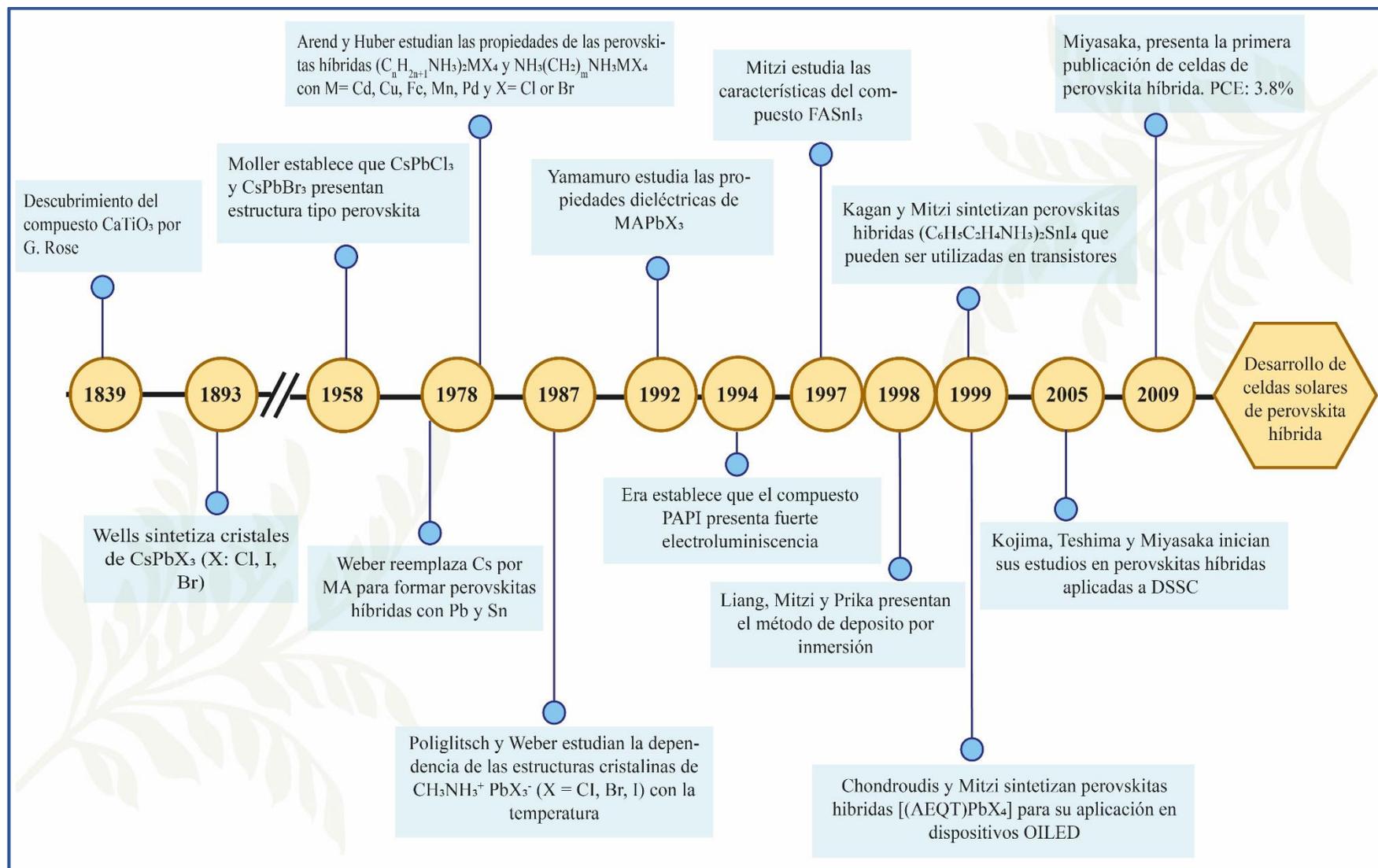


Figura 7. Desarrollo del estudio sobre las perovskitas a través del tiempo.

En 2013 Grätzel et al. informaron de un nuevo método en la fabricación de la perovskita, ellos introdujeron el método de depósito secuencial de la perovskita en la película m-TiO₂, lo cual mejoró la morfología y les permitió alcanzar una eficiencia de 15 % con alta reproducibilidad [49]. Ese mismo año Snaith et al. informaron una eficiencia superior al 15 %, ellos desarrollaron celdas solares de heterounión plana (PHJ) en la que se eliminó la capa mesoporosa y en la que la capa absorbadora de perovskita MAPbI_{3-x}Cl_x se preparó mediante un proceso de coevaporación térmica, alcanzando una eficiencia de 15.4 % [50]. A finales de ese mismo año Seok et al. del KRICT reportaron un 16.2 % de eficiencia en una celda solar usando MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ (con 10-15 % Br), a partir del desarrollo de la tecnología de ingeniería de solvente, la cual les permitió depositar capas extremadamente uniformes de perovskita [51], con la implementación de la ingeniería composicional alcanzan un 17.9 % de eficiencia al combinar el yoduro de plomo formamidinio relativamente inestable (FAPbI₃) con el bromuro de plomo metilamonio (MAPbBr₃) como absorbadores en una arquitectura de celdas solares de bicapas, ajustando el espesor de la capa de TiO₂ mesoporoso de 200 nm a 80 nm [52]. Si bien la mezcla entre FAPbI₃ con MAPbBr₃ les permitió alcanzar un 19.2 % de eficiencia cuando la solución contenía un 15 wt % de MABr, fue el desarrollo de una metodología diferentes para depositar películas de FAPbI₃ de alta calidad mediante un proceso de intercambio intramolecular el que les permitió alcanzar un 20.2% de eficiencia [53]. En 2016 Li et al. fabricaron una película de perovskita con una morfología uniforme y un comportamiento cristalino utilizando el método de procesamiento de solución instantánea de vacío (VASP). Utilizaron FA_{0.81}MA_{0.15}PbI_{2.51}Br_{0.45} como capa absorbente y alcanzaron un PCE de 20.5 % [54]. Por su parte Hagfeldt, Grätzel y sus colegas de EPFL (École polytechnique fédérale de Lausanne) presentaron un enfoque diferente para preparar películas de perovskita de alta calidad mediante el uso de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) como plantilla para controlar la nucleación y el crecimiento de cristales para preparar películas de perovskita en celdas solares con una eficiencia de 21 % [55]. Por su parte, Yang et al. usaron múltiples cationes (que comprenden FA) y aniones de haluros mixtos como capa absorbente. Lograron reducir la concentración de estados de defectos que reducen el rendimiento de la celda solar mediante la adición de una solución de iones yoduro en la solución de cationes orgánicos. Esta ingeniería de defectos permitió a los científicos lograr una eficiencia de 22.1 % para una celda a pequeña escala y 19.7 % en celdas de 1 cm² [56]. En 2019 los investigadores de la Academia de Ciencias China (ICCAS) alcanzaron una eficiencia de 23.3 %. Ellos presentan el uso de la una sal de yoduro de fenetilamonio (PEAI) en películas mixtas de HC(NH₂)₂-CH₃NH₃ (FA-MA) para la pasivación de defectos superficiales, el PEAi se puede formar en la superficie de la perovskita generando celdas solares de mayor eficiencia al reducir los defectos y suprimir la recombinación no radiativa [57]. En ese mismo

año Kim et al. reportaron estudios sistemáticos con MACl en películas delgadas de FAPbI₃, lo que resulto en una eficiencia de 24 %. La adición de MACl podría inducir la fase intermedia con la fase α pura sin horneado, estabilizando de manera efectiva la estructura únicamente a través de la sustitución del sitio catiónico [58].

En la actualidad, las mayores eficiencias en celdas solares han sido alcanzadas ya sea por la universidad de Corea, el KRICT en colaboración con el MIT [59], o por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología de Ulsan (UNIST) quienes actualmente ostentan el record de eficiencia con celdas solares de perovskita que alcanzan un 25.5 % de eficiencia [60].

El avance en el estudio de las perovskitas en los últimos años se la línea de tiempo asociada se muestra en la Figura 7 y los detalles correspondientes de los dispositivos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Tendencia de desarrollo en celdas solares de perovskita con detalles de la estructura y eficiencia del dispositivo.

Año	Estructura del dispositivo	η (%)	Ref.
2009	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / Electrolito liquido redox/Pt	3.8	[41]
2011	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (QD) / Electrolito liquido redox/Pt	6.5	[42]
2012	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (nanocristales)/ Spiro-OMeTAD /Au	9.7	[43]
2012	FTO/TiO ₂ (nanohojas)/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Au	5.5	[61]
2012	FTO/bl-TiO ₂ /mp-Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl/Spiro-OMeTAD/Ag	10.9	[44]
2013	FTO/bl-TiO ₂ /mp-Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD/Ag	12.3	[46]
2013	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PTAA /Au	12	[47]
2013	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ Pb(I _{1-x} Br _x) ₃ /PTAA/Au	12.3	[48]
2013	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	15	[49]
2013	FTO/bl-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD/Ag	15.4	[50]
2013	FTO/Grafeno-TiO ₂ /mp-Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD/Au	15.6	[62]
2013	ITO/np-ZnO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Ag	15.7	[63]
2014	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ Pb(I _{1-x} Br _x) ₃ /PTAA/Au	16.2	[51]

2014	ITO-PEIE/Y-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD/Au	19.3	[64]
2015	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /(FAPbI ₃) _{1-x} (MAPbBr ₃) _x /PTAA/Au	17.9	[52]
2015	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FAPbI ₃ /PTAA/Au	20.2	[53]
2016	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Cs _x (MA _{0.17} FA _{0.83}) _(1-x) Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	21.1	[65]
2016	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FA _{0.85} MA _{0.15} PbI _{2.55} Br _{0.45} /Spiro-OMeTAD/Au	20.5	[54]
2016	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /(FAI) _{0.81} (PbI ₂) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15} /Spiro-OMeTAD/Au	21.6	[55]
2017	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskita/PTAA/Au	22.1	[56]
2019	ITO/SnO ₂ /Perovskita/PEAI/Spiro-OMeTAD/Au	23.3	[57]
2019	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	24.0	[58]
2019	FTO/SnO/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	25.2	[66]*
2019	NA	25.5	[60]

* Eficiencia certificada en 2019, artículo de investigación publicado el 24 de febrero de 2021

El desarrollo de las celdas solares de perovskita ha generado grandes expectativas debido a su rápido aumento en la eficiencia de conversión, lo que hace que este material sea muy prometedor como una alternativa de bajo costo a las celdas solares inorgánicas convencionales. Los avances observados han derivado principalmente del uso de diferentes estrategias en la ingeniería de los dispositivos. Estas estrategias de ingeniería, se han enfocado en controlar las soluciones precursoras, las condiciones de procesamiento, la composición de la perovskita, las propiedades de la interfaz, etc, para dar lugar a películas delgadas de perovskita lisas y sin poros con granos grandes con buena cristalinidad. La combinación de estos métodos ha mejorado las propiedades optoelectrónicas de las películas y en consecuencia el rendimiento del dispositivo [67].

1.1.2.3. Principio de funcionamiento

Si bien las celdas solares basadas en perovskitas se incluyen dentro de los dispositivos DSSC, el funcionamiento de estos dos tipos de celdas es muy diferente. Se ha encontrado, por ejemplo, que las

celdas basadas en perovskitas a diferencia de las DSSC convencionales pueden funcionar eficientemente en ausencia de capa transportadora de huecos (HTL) [25], [68] y con una capa mesoporosa Al_2O_3 aislante [44], [46] e incluso sin ningún tipo de capa mesoporosa (heterounión plana), lo que implica que los electrones y los huecos pueden transportarse a través de la película de perovskita, sin la necesidad de ningún andamio semiconductor como se requiere en el caso de las celdas solares sensibilizadas [30].

Una de las principales hipótesis del principio de funcionamiento de las celdas solares de perovskita es que su funcionamiento coincide con los de las celdas solares n-i-p y p-i-n, (semiconductor tipo n – semiconductor intrínseco – semiconductor tipo p) donde la perovskita funciona como un material absorbedor intrínseco intercalado entre dos contactos selectivos (p y n) [30]. Las capas que las componen una celda solar de perovskita con estructura n-i-p se ilustran en la figura 8 y corresponden a:

- Un ánodo transparente hecho de vidrio recubierto por un material conductor que permite el paso de la luz (generalmente FTO)
- Una capa transportadora de electrones (tipo-n) (ETL, por sus siglas en inglés), ya sea capa compacta o mesoporosa, como TiO_2 , ZnO , SnO_2 .
- Una capa de perovskita que funciona como el material absorbedor intrínseco (i).
- Una capa transportadora de huecos (tipo p) (HTL por sus siglas en inglés) como spiro-OMeTAD, P3HT, CuSCN.
- Un cátodo metálico donde se da la recombinación del par electrón-hueco

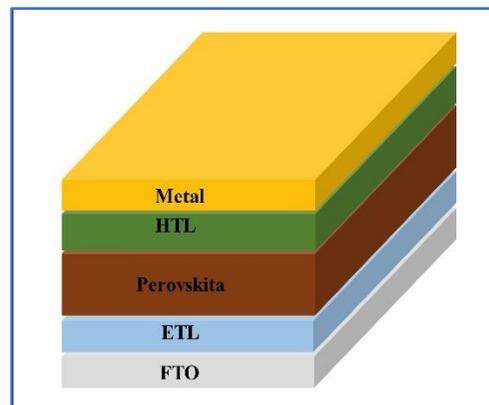


Figura 8. Estructura de una celda solar de perovskita de unión n-i-p

En las celdas híbridas, los fotones son absorbidos en la capa intrínseca (compuesto tipo perovskita) generando pares electrón-hueco que son arrastrados hacia los contactos eléctricos por el campo eléctrico intenso generado en la zona intrínseca del dispositivo, dando lugar a una fotocorriente. Los

electrones son recogidos selectivamente por la capa tipo-n, mientras que los huecos son recogidos por la capa tipo p. Los electrones fluyen a través del circuito externo para llegar a la capa de tipo p y se combinan con los huecos [69]. La Figura 9 muestra el diagrama de bandas de un dispositivo típico de perovskita.

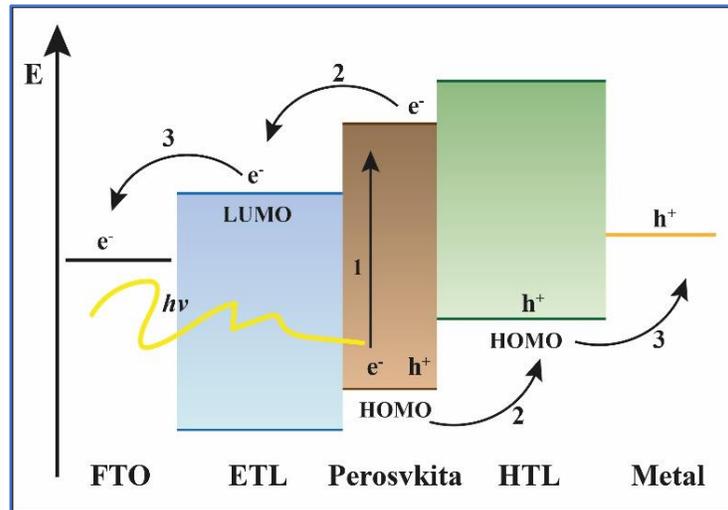


Figura 9. Diagrama de bandas y principales procesos de una celda solar de perovskita: 1 Absorción de fotones y generación de cargas libres; 2 transporte de cargas; 3 extracción de cargas.

1.1.2.4. Desafíos de las celdas solares de perovskita

Pese al impresionante potencial de los dispositivos fotovoltaicos basados en perovskita y en particular la rápida mejora en cuanto a la eficiencia de conversión de energía, las celdas solares de perovskita deben resolver algunas cuestiones claves antes de su aplicación en la industria, tales como la reproducibilidad, la estabilidad y la toxicidad de las mismas.

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 [70]. Los haluros de perovskitas orgánicas-inorgánicas son susceptibles a la humedad, el calor, la luz ultravioleta, el oxígeno, y diversos procesos de solución [70], su degradación dará como resultado plomo que es altamente contaminante [71] (Fig. 10). El agua ha sido identificada como la principal fuente de degradación de la película de perovskita, siendo su acción independiente de la presencia de luz [16].

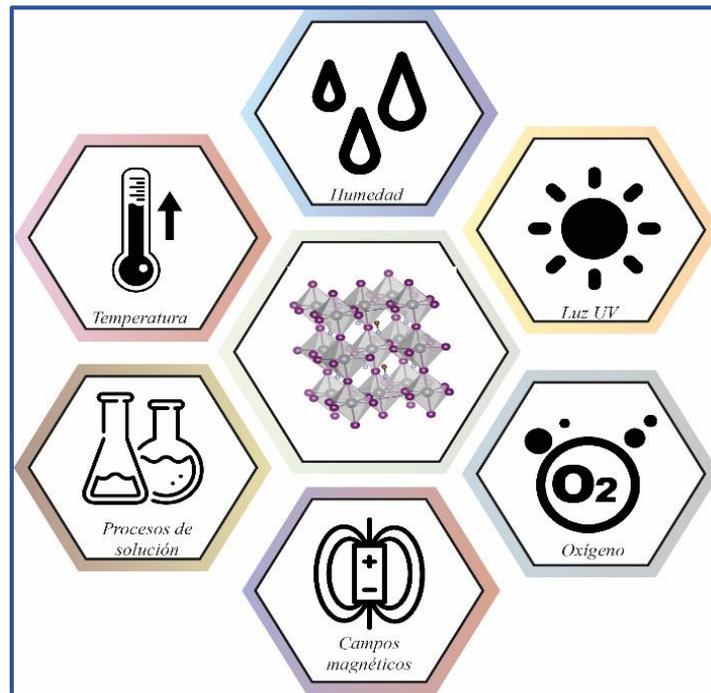


Figura 10. Esquema de degradación de la perovskita por varios factores

Dado que las películas de perovskita se degradan rápidamente al ser expuestas a condiciones atmosféricas, la búsqueda de alternativas que permitan una larga vida de uso de estos materiales toma relevancia. Para ello se ha estudiado la modificación de la estructura a partir de la sustitución total y parcial de sus componentes, así como mecanismos de encapsulación que aíslen estos materiales del medio en el que se encuentran. La clave para resolver el problema de la degradación es encontrar materiales de perovskita estables o arquitecturas de dispositivos capaces de lograr estabilidad a largo plazo [72].

Como estrategia para mejorar la estabilidad de la perovskita, la surge la ingeniería de composición como alternativa para hacer variaciones en este material (Fig. 11). La ingeniería de composición de la perovskita híbrida de plomo se realiza a través de sustitución parcial o total de haluros yoduro/ bromuro/ cloruro y los cationes mixtos de $\text{FA}^+/\text{MA}^+/\text{Cs}^+$, los cuales exhiben una mejor estabilidad a la humedad que el MAPbI_3 . Una película de perovskita compacta y densa con grandes tamaños de grano también ayuda a promover la resistencia a la humedad [73].

Las sustituciones tanto en la posición aniónica como en las posiciones catiónicas han generado resultados sobresalientes. La mezcla de MAI y PbCl_2 , desarrollada por Snaith y colaboradores, se encontró que era notablemente más estable que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ al procesamiento en el aire, como se demuestra por 1000 horas de iluminación constante [74]. Noh et al. demostró que la mezcla de 20-29% de Br en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mejora en gran medida la estabilidad de celdas solares, mediante la modificación de la estructura de cristal de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con Br, para sintetizar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{3-x}\text{Br}_x)$ [75]. Esta estabilidad mejorada se atribuyó a una constante de red reducida, y una transición de la fase cúbica a la tetragonal [48].

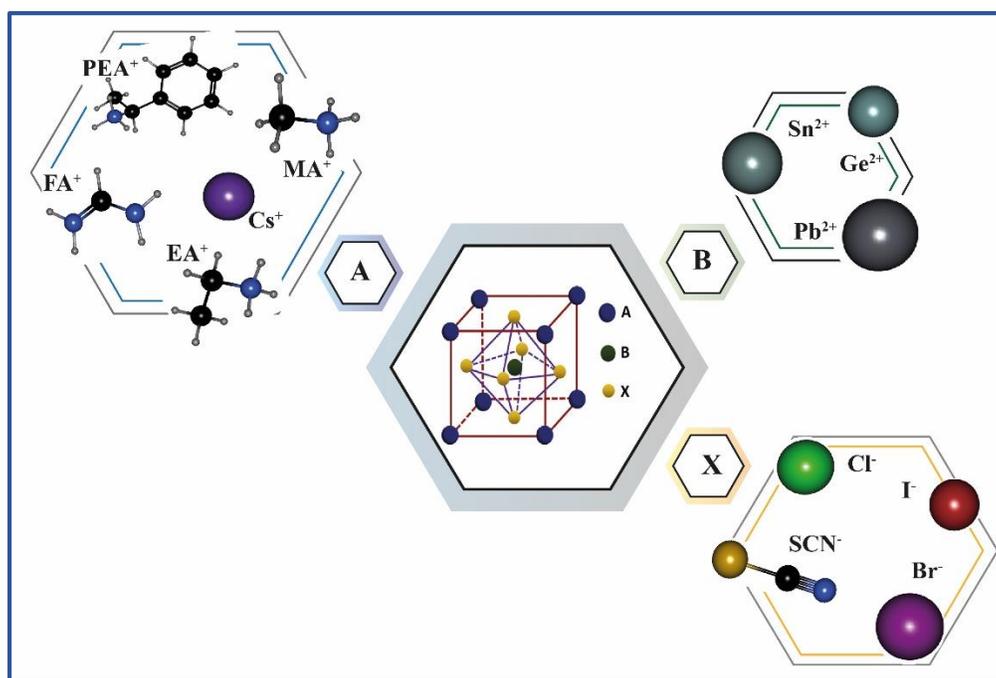


Figura 11. Esquema de una perovskita ABX_3 con los iones típicos que pueden ocupar las diferentes posiciones en la estructura.

Así mismo se han propuesto las sustituciones catiónicas, donde el catión metilamonio (MA^+) ha sido sustituido con otros iones orgánicos, tales como formamidinio (FA^+) y etilamonio (EA^+), siendo el formamidinio el más estable de los estudiados [76]. Eperon y colaboradores demostraron que reemplazar el catión metilamonio (MAI) con el catión formamidinio (FAI), el cual es más grande, resulta en una reducción de la brecha de banda de energía de 1,55 a 1,48 eV [15]. Este valor de banda más estrecha permite que las perovskitas basadas en FAI generen fotocorriente sobre una región espectral más grande, provocando un aumento en la densidad de corriente (J_{sc}) [15]. Un estudio

inicial sugirió que las películas de perovskita FAI eran más estables térmicamente cuando se exponían a temperaturas de hasta 150 °C en aire, ya que, a diferencia del MAI, las películas no sufrieron decoloración. Lee y colaboradores más tarde demostraron que esta estabilidad está relacionada con la estructura cristalina [77].

El compuesto FAPbI₃ ha demostrado su efectividad para su aplicación en celdas solares debido a su rango de absorción más amplio en comparación con MAPbI₃. Sin embargo, la perovskita compuesta por FAPbI₃ tiene un factor de tolerancia mayor, lo que lleva a una estructura cristalina menos estable. Por lo tanto, varios estudios han investigado la composición apropiada de los cationes MA⁺ y FA⁺ en los materiales de perovskita ABX₃ para mejorar el rendimiento de las celdas solares[72].

También se ha estudiado la sustitución total de metilamonio por cationes inorgánicos como el cesio. La perovskita a base de cesio (CsPbX₃, X: Cl, Br, I) ha atraído mucha atención debido a su buena estabilidad. Sin embargo, su valor de brecha de energía (~ 1.73 eV) no es ideal para la absorción de la luz. Por lo tanto, Cs⁺ se ha incorporado en mezcla con otros cationes en perovskita para lograr celdas solares más estables con mayor eficiencia. Li y colaboradores estudiaron la estabilidad del compuesto FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃ experimentalmente a través de difracción de rayos X (XRD). Los patrones de XRD mostraron una diferencia insignificante en el aire después de 30 días [72], indicando una buena estabilidad cristalina del compuesto. las perovskitas con incorporación de cloro (Cl) y bromo (Br) son más estables, la incorporación de cloro da origen a una mayor longitud de difusión de portadores, mientras que la incorporación de bromo genera una mejor movilidad de portadores y menor tasa de recombinación de los mismos [14].

Las configuraciones de triple catión también se han explorado (Cs / MA / FA), dando como resultado películas de perovskita que exhiben una estabilidad sólida contra la humedad y el calor. Saliba y colaboradores desarrollaron celdas solares de perovskita con triple catión (Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃) y encontraron que estos dispositivos son más estables térmicamente que las celdas solares basadas en MAPbI₃[73]. Las celdas solares de perovskita más eficientes se han preparado utilizando múltiples cationes, las cuales, además, exhiben una mayor estabilidad contra la humedad y el calor en comparación con la perovskita de MAPbI₃ [73].

La sola presencia de plomo en la estructura cristalina es la toxicidad de las mismas es un elemento disuasorio para la implementación de perovskitas en las celdas solares y el consiguiente uso en una

capacidad comercial. La toxicidad del plomo es conocida [78]–[80], y se han propuesto soluciones iniciales para superar este desafío. Reemplazando el plomo dentro de la estructura cristalina de perovskita por otro elemento del mismo grupo de tablas periódica, se han propuesto como solución las perovskitas de estaño, el cual se cree es el elemento más apropiado para reemplazar a Pb es el estaño (Sn), ya que también es un metal del grupo 14 con cuatro electrones en él [81]. Sin embargo, estudios recientes han estimado que las perovskitas a base de estaño no son una sustitución completamente libre de toxicidad [82]. También se han sugerido germanio [83], [84], bismuto [84], [85], estroncio [86] y cobre [87]. A pesar de todos estos intentos, el rendimiento de las celdas solares de perovskita sin plomo es peor en comparación con el de las perovskitas a base de plomo [87].

1.1.2.5. Métodos de depósito

Hasta la fecha se han desarrollado diversos métodos para fabricar películas de perovskita de alta calidad que pueden ser aplicados tanto en arquitecturas planares como mesoporosas, recubrimiento por rotación en una sola etapa, depósito secuencial o en dos pasos, proceso de solución asistido por vapor y evaporación en fuente dual, entre otros [88]. Los dos primeros se consideran métodos en solución y son más convenientes y económicos que los métodos de vapor [89].

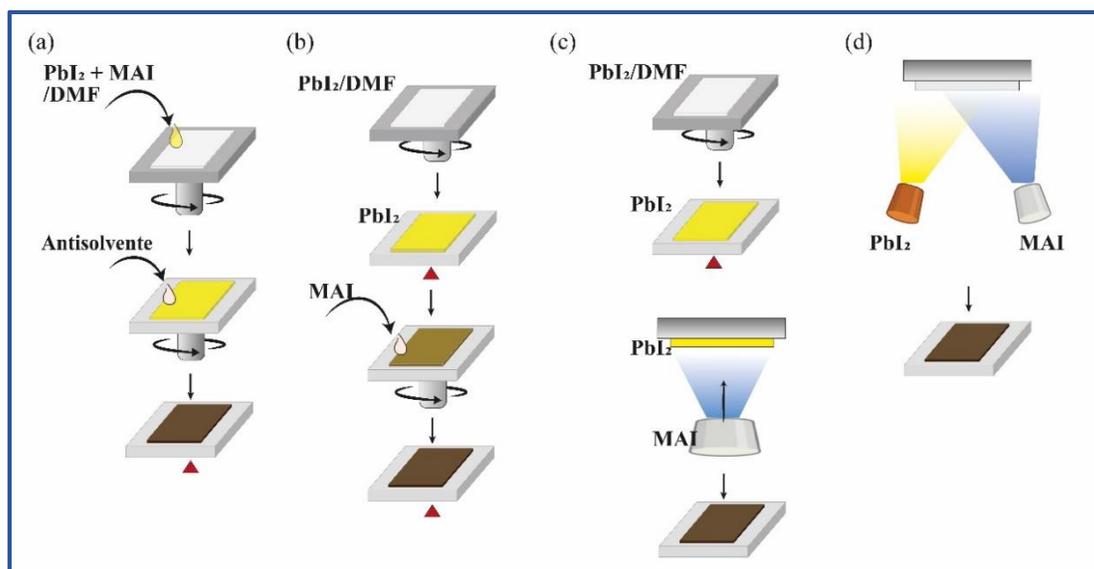


Figura 12. Métodos de fabricación representativos para películas delgadas de perovskita: (a) método de recubrimiento por rotación en un solo paso; (b) método de depósito secuencial o en dos pasos; (c) proceso de solución asistido por vapor y (d) depósito de vapor de doble fuente.

El método de rotación en una sola etapa (Fig. 12 a), en la cual, todos los reactivos se mezclan antes de la deposición de la película, es una opción sencilla de preparar la perovskita, sin embargo, sólo junto con la ingeniería de solvente este método puede producir celdas con eficiencia competitiva [90]. Por su parte el método de depósito en dos etapas, en el que los reactivos se depositan de forma encadenada uno después de otro, fue desarrollado para que las películas fueran de alta eficiencia en un forma reproducible [90], dentro de este método existen algunas variaciones como el método de inmersión, el depósito secuencial y el método de difusión sólida (interdifusión), entre otros.

Los métodos de depósito en dos etapas requieren la difusión del MAI en el PbI_2 (Fig. 12 b), así como su posterior reacción para llevar a cabo la formación de la perovskita [36], en los métodos en solución tales como el de inmersión o el depósito secuencial se suelen observar películas no continuas, lo cual puede estar relacionado con la dificultad del MAI de penetrar en la capa de PbI_2 [91]. El método de difusión sólida por su parte genera películas continuas y libres de pin-hole cuando se lleva a cabo el horneado adecuado. El proceso de horneado cumple con las funciones de permitir la difusión del MAI hacia el PbI_2 y llevar a cabo la formación de la perovskita, así como introducir la recristalización y el crecimiento de los granos en las películas de perovskita ya formadas [92]. Dado que en los métodos de depósito en dos pasos la reacción que ocurre es del tipo sólido-líquido es necesario tomar en consideración que la tasa de reacción puede verse afectada por tres factores: (1) la temperatura a la que ocurre la reacción, (2) la concentración del metilamonio, y (3) las propiedades del yoduro de plomo (orientación, cristalinidad, morfología) [93].

El proceso de solución asistido por vapor (Fig. 12 c) (VASD por sus siglas en inglés) es una modificación del de depósito en solución en dos pasos, en este método el MAI se introduce mediante una técnica de deposición de vapor en lugar de mediante el procesamiento de solución [94]. Este método de depósito permite un mejor control de la morfología y el tamaño de grano mediante la cristalización gas-sólido. Las películas de perovskita preparadas por este método exhiben una cobertura de superficie uniforme, gran tamaño de grano y conversión completa. Sin embargo, el uso de este método es limitado porque la reacción gas-sólido generalmente requiere decenas de horas para la conversión completa [67].

El depósito en fase de vapor de películas delgadas de perovskita híbrida fue demostrada por primera vez por Mitzi et al en 1999 [95], este tipo de depósito es ampliamente utilizado para fabricar películas delgadas de semiconductores de alta calidad con espesor y composición uniformes. Después de

modificar la técnica de evaporación térmica de fuente dual (Fig. 12 d), Snaith y col. prepararon la primera celda solar de perovskita de heterounión plana $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ con una eficiencia que excedía el 15% [67]. Las películas de perovskita preparadas por deposición térmica de vapor son extremadamente uniformes y sin poros. En comparación con la cobertura superficial incompleta que se puede encontrar para las películas de perovskita preparadas mediante procesamiento en solución.

1.2. Justificación

El desarrollo de este trabajo se justifica en la posibilidad de mejorar la calidad de las películas de perovskita que se utilizan como capas absorbedoras en celdas solares.

Unos de los problemas que impiden la comercialización de las celdas solares de perovskita a pesar de sus excelentes propiedades, es la estabilidad, la perovskita es susceptible a degradarse cuando es expuesta a ciertas condiciones ambientales, tales como humedad, oxígeno, luz UV, entre otros. La estabilidad de las películas de perovskita a su vez está relacionada con la morfología y la arquitectura de los dispositivos en los que se aplica. Por tal razón se propone el método de depósito en dos pasos para la obtención de películas delgadas de perovskita, el cual permite obtener películas continuas y reproducibles en las que el espesor es controlado por la concentración de los precursores. Para mejorar los problemas de estabilidad, se propone la sustitución aniónica, lo cual es esencial para poder desarrollar dispositivos que puedan ser utilizados durante largos periodos de tiempo.

La mezcla de haluros, como sustitución aniónica, constituye una de las estrategias desarrolladas para aumentar la estabilidad de la película de perovskita, teniendo al menos tres efectos positivos: la mayor estabilidad, la mejora en el transporte de portadores de carga, y la posibilidad de modular la banda prohibida.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Preparar películas delgadas de perovskitas híbridas por el método de dos pasos como capas absorbedoras en dispositivos fotovoltaicos.

1.3.2. Objetivos específicos

- Analizar el efecto de la temperatura de procesamiento en la fabricación de películas delgadas de perovskitas híbridas por el método de dos pasos.
- Analizar el efecto del uso de aditivos en la fabricación de películas delgadas de perovskitas híbridas por el método de dos pasos.
- Estudiar el efecto de las sustituciones aniónicas en la fabricación de películas delgadas de perovskitas híbridas por el método de dos pasos.
- Estudiar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de las películas de perovskita obtenidas.
- Elaborar celdas solares utilizando las películas de perovskitas fabricadas como absorbedores de luz.
- Evaluar la estabilidad de las celdas solares utilizando las perovskitas sintetizadas como absorbedor de luz.

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS

En este capítulo describo los métodos de preparación de las películas delgadas, así como de las celdas solares y las técnicas de caracterización utilizadas en los siguientes capítulos durante la evaluación de las capas de perovskita y los dispositivos.

2.1. Sustancias, materiales precursores y preparación de materiales

2.1.1. Dióxido de titanio compacto (c-TiO₂)

Para la preparación del dióxido de titanio compacto se utilizan las siguientes sustancias

Tabla 2. Sustancias utilizadas en la síntesis de c-TiO₂

Reactivo	Fórmula	Marca	Características
Tetraisopropóxido de titanio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma Aldrich	
2-propanol (IPA)	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Sigma Aldrich	Anhidro
Ácido clorhídrico	HCl		

Para la preparación de la solución de c-TiO₂ se le agregan 0.6 mL de isopropóxido de titanio lentamente a 10 mL de isopropanol, con agitación constante, posteriormente se agregan 0.2 mL de ácido clorhídrico (HCl), finalmente la solución se somete a agitación ultrasónica durante 30 minutos.

2.1.2. Dióxido de titanio mesoporoso (c-TiO₂)

Para la preparación del dióxido de titanio mesoporoso se utilizan las siguientes sustancias

Tabla 3. Sustancias utilizadas en la síntesis de mp-TiO₂

Reactivo	Fórmula	Marca	Características
Pasta de titania 30 NRD		Greatcell solar	
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH		

Para la preparación de la solución de mp-TiO₂ se añade la cantidad de pasta de titania deseada y se agrega alcohol etílico en una relación 4:1 en peso de pasta a solvente, la mezcla se somete a agitación magnética de 450 rpm durante 5 horas.

2.1.3. Perovskita

Para la preparación la perovskita se utilizan las siguientes sustancias

Tabla 4. Sustancias utilizadas en la síntesis de perovskita

Reactivo	Fórmula	Marca	Características
Yoduro de plomo	PbI ₂	Lumtec	>99.9%
N,N dimetilformamida (DMF)	HCON(CH ₃) ₂	Sigma- Aldrich	Anhidro
Yoduro de metilamonio	CH ₃ NH ₃ I	Lumtec	>99.9%
Cloruro de metilamonio	CH ₃ NH ₃ Cl	Lumtec	>99.9%
2-propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Sigma Aldrich	Anhidro
4-tertbutilpiridina	C ₉ H ₁₃ N	Sigma- Aldrich	

La perovskita se prepara por el método en dos pasos por lo que es necesario preparar dos soluciones que contengan los precursores, para la solución 1 se pesa el PbI₂ en un vial ámbar, se agrega 1 ml de DMF y se somete a agitación magnética de 450 rpm por 30 min a 70 °C. Para la solución 2 se pesan en un vial las cantidades correspondientes de MAI y MACl, se agrega 1 ml de IPA y se somete a agitación magnética de 450 rpm por 30 min a 70 °C.

2.1.4. Spiro-OMeTAD

Para la preparación del Spiro-OMeTAD se utilizan las siguientes sustancias

Tabla 5. Sustancias utilizadas en la síntesis de Spiro-OMeTAD

Reactivo	Fórmula	Marca	Características
Spiro-OMeTAD	C ₈₁ H ₆₈ N ₄ O ₈	Lumtec	
Clorobenceno	C ₆ H ₅ Cl	Sigma-Aldrich	
Li-TFSI	LiC ₂ F ₆ NO ₄ S ₂	Sigma-Aldrich	
Acetonitrilo	CH ₃ CN	Sigma-Aldrich	Anhidro
4-tertbutilpiridina	C ₉ H ₁₃ N	Sigma-Aldrich	

Para preparar la solución de Spiro-OMeTAD se requiere preparar una solución de Li-TFSI (solución A) por separado, para ello se pesan 258 mg de Li-TFSI en un vial, se agregan 500 µL de acetonitrilo y se somete a agitación magnética de 1000 rpm por al menos 10 minutos.

En un vial se pesan 100 mg de Spiro-MeOTAD, agregar 996 μL de clorobenceno, 20 μL de la solución A y 36 μL de 4-terbutyl-piridina. Someter a agitación magnética de 1000 rpm por 60 minutos cubriendo el vial con papel aluminio.

2.1.5. Oro

Para el depósito del oro se utiliza

Tabla 6. Sustancias utilizadas en el depósito de oro

<i>Reactivo</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Marca</i>	<i>Características</i>
Oro	Au		24 quilates

2.2. Preparación de celdas solares

La fabricación de las celdas solares se realiza de acuerdo a la figura 13 y se lleva a cabo en dos ambientes, uno de humedad controlada (perovskita y Spiro-OMeTAD) y otro de condiciones ambientales (c-TiO_2 , mp-TiO_2 y oro).

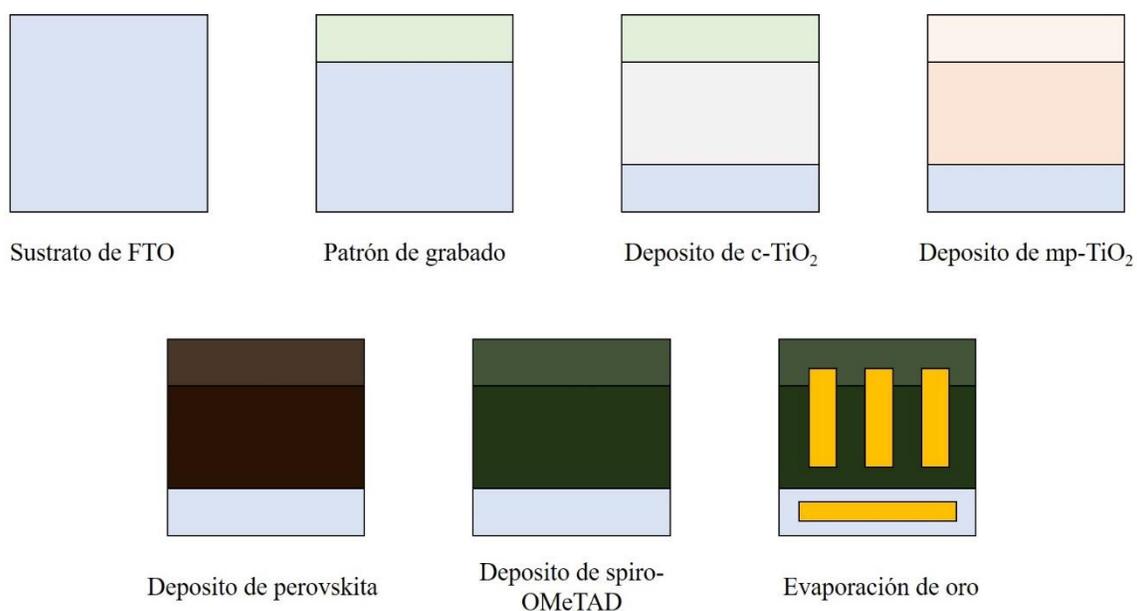


Figura 13. Esquema de fabricación de las celdas solares híbridas

2.2.1. Preparación del sustrato conductor

Para la elaboración de las celdas solares se utilizaron sustratos conductores de óxido de estaño dopado con flúor (FTO Tec 15, Sigma Aldrich, resistividad superficial de $\sim 15 \Omega/\text{cm}^2$) cortados en cuadros de 2.5 x 2.5 cm. Sobre los sustratos se grabó una franja al realizar un tratamiento químico con HCl 3M y zinc en polvo, los cuales retiran el óxido conductor. Posteriormente se lleva a cabo el lavado de los sustratos con agua corriente, agua destilada, jabón y agua destilada nuevamente. A continuación, los sustratos son introducidos en un baño ultrasónico durante 10 minutos en recipientes con acetona y alcohol isopropílico consecutivamente. Después del proceso de lavado los sustratos son tratados en limpiador de superficies de luz ultravioleta (UV) y ozono durante 20 minutos.

2.2.2. Depósito de la capa de TiO_2 compacto (c- TiO_2)

Se depositan 100 μL de la solución precursora de c- TiO_2 sobre sustratos limpios mediante el método de spin coating (Laurell Technologies Corporation, modelo WS-650MZ-23NPPB/UD3). La solución se deposita por goteo sobre la superficie con una micropipeta y se dispersó a una velocidad de 2000 rpm durante 1 minuto. Los sustratos depositados se secan en una parrilla de calentamiento a 150 °C durante 5 minutos y posteriormente son sometidos a un tratamiento térmico a 450 °C durante 30 minutos. Las películas delgadas se tratan en el limpiador UV/ozono durante 20 minutos antes de realizar el depósito del siguiente material.

2.2.3. Depósito de la capa de TiO_2 mesoporoso (mp- TiO_2)

Se depositan 100 μL de la solución precursora de mp- TiO_2 sobre sustratos con la capa de c- TiO_2 mediante el método de spin coating. La solución se deposita por goteo sobre la superficie con una micropipeta y se dispersó a una velocidad de 5500 rpm durante 30 segundos. Los sustratos depositados son sometidos a un tratamiento térmico a 500 °C durante 30 minutos. Las películas delgadas se tratan en el limpiador UV/ozono durante 20 minutos, y se calientan a 100°C durante 30 min antes de realizar el depósito del siguiente material.

2.2.4. Depósito de perovskita

Se depositan 80 μL de la solución de PbI_2 sobre sustratos que contienen las capas de TiO_2 mediante el método de spin coating. La solución se deposita sobre la superficie y se dispersa a una velocidad de 3000 rpm durante 40 segundos. Los sustratos depositados son sometidos a tratamiento térmico en parrilla a 70 °C durante 30 minutos y se enfrían para el depósito de la solución 2. Se depositan 120

μL de la solución de MAI/MACl sobre los sustratos con la capa de PbI_2 y se dispersa a una velocidad de 4000 rpm durante 20 segundos. Los sustratos depositados son sometidos a tratamiento térmico en horno a $135\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos.

2.2.5. Depósito de Spiro-OMeTAD

Dentro de la cámara de guantes se depositan $80\ \mu\text{L}$ de la solución de Spiro-OMeTAD sobre los sustratos con perovskita, se da un tiempo de infiltración de 45 segundos y se dispersan a 5000 rpm durante 30 segundos. Posteriormente los sustratos son retirados de la cámara de guantes y se dejan secar en aire con una humedad relativa de 30% durante 12 horas.

2.2.6. Depósito de oro

Se realizan recubrimientos de 80-100 nm de espesor a través del método de evaporación térmica en condiciones de alto vacío $2.5 \times 10^{-5}\ \text{T}$, a una tasa de $0.5\ \text{Å/s}$ en 3 contactos con un área aproximada de $0.105\ \text{cm}^2$.

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Espectroscopia UV-Vis.

La transmitancia, reflectancia especular y absorbancia de las películas delgadas se analizaron mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis- 1800, en un intervalo de longitudes de onda de 300 nm hasta 900 nm.

2.3.2. Difracción de Rayos X (XRD).

Las fases cristalinas de los materiales se investigaron a través de un difractómetro Rigaku DMAX 2200, con una radiación de cobre $\text{K}\alpha$ ($1.5406\ \text{Å}$) en un ángulo de detección 2θ de 5° a 70° . El ángulo incidente de rayos W fue de 1.5.

2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El análisis de la superficie de las películas de perovskita se hizo mediante un microscopio electrónico de barrido Hitachi FE-5500.

2.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM).

La morfología superficial de las películas de perovskita se realizó mediante un microscopio de fuerza atómica Veeco.

2.3.5. Fotoluminiscencia.

Los espectros de fotoluminiscencia de las películas de perovskita se realizaron a través de un sistema basado en lente óptica Newport con zoom 60X, asistido por un láser DPSS con un rango de 515 nm, un filtro supresor de dispersión Rayleigh y un espectrómetro Horiba iHR 550 equipado con un detector Synapse CCD XX con un rango de láser de 512 nm.

2.3.6. Curva de corriente voltaje I-V.

Las curvas de corriente-voltaje (I – V) de las celdas solares de perovskita se midieron en un simulador solar Oriel 81174 bajo 1 iluminación solar (100 mW cm^{-2}) calibrado al estándar AM 1.5 g. Se usó una máscara de sombra negra entre la muestra de las celdas solares y el simulador para permitir un área activa de celdas de $\sim 0,105 \text{ cm}^2$. El intervalo de voltaje aplicado fue de 1.1 V a - 0.1 V (hacia atrás).

2.3.7. Eficiencia cuántica externa

La eficiencia cuántica externa de las celdas solares se midió a través de un sistema Oriel QEPVSI-B asistido por un fotodetector Newport 71889, en un intervalo de longitudes de onda de 300 nm hasta 900 nm.

.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

En el presente capítulo se muestra el desarrollo de películas delgadas de perovskita depositadas por el método de dos pasos. La figura 14 presenta el mecanismo de formación de la perovskita a través del método de depósito en 2 pasos. Para la formación de la película de perovskita en un primer momento se deposita una capa continua de PbI_2 (a) la cual se trata térmicamente, en un segundo momento cuando se agrega la capa de MAI, el proceso de conversión se lleva a cabo a través de un mecanismo de difusión en el cual se da una primera reacción de los precursores en la interfaz (b), conforme transcurre el tiempo el MAI sigue difundiendo a través de la película de PbI_2 y la va transformando, dependiendo de algunos factores es posible obtener 2 tipos de película, en primer lugar una película completamente de perovskita, es decir se ha llevado a cabo la conversión completa de la capa de PbI_2 (c), o una película que además de la perovskita contiene una cierta cantidad de PbI_2 sin reaccionar, es decir, se ha realizado una conversión incompleta (d).

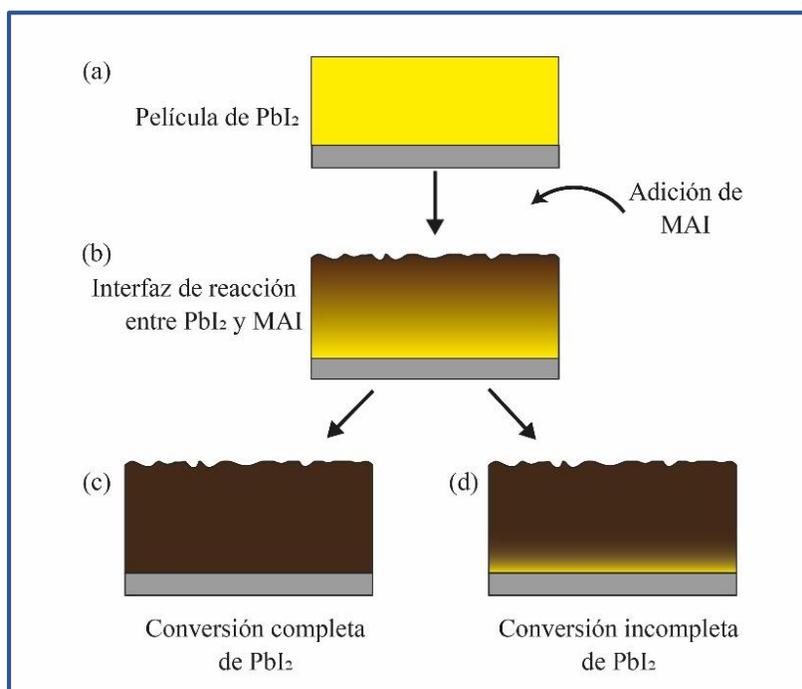


Figura 14. Mecanismo de formación de películas de perovskita

La infiltración de la perovskita depende entre varios factores del espesor de la película de PbI_2 , el solvente seleccionado, la concentración de las soluciones precursoras, la temperatura a la cual ocurre la reacción y las propiedades del yoduro de plomo (orientación, cristalinidad, morfología).

3.1. Influencia de la temperatura de tratamiento en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

En este apartado se muestran las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de las películas de perovskita bajo diferentes tratamientos térmicos.

Las condiciones del tratamiento térmico se han propuesto con la intención de analizar el crecimiento de las películas de perovskita. Durante el tratamiento térmico que se les realiza a las películas de perovskita se busca promover una conversión completa del PbI_2 , eliminar los residuos de los solventes, así como mejorar la cristalización.

Para este estudio particular se realizó el análisis de películas de perovskita a través de dos variantes del método de dos pasos, (1) el depósito secuencial, en el cual se deposita una solución de MAX sobre la película de PbI_2 para la formación de la película de perovskita (fig. 15 a) y (2) el depósito de por difusión sólida, en ese caso la solución de MAX es depositada sobre un sustrato, posteriormente los sustratos de PbI_2 y MAI se ponen en contacto para promover la formación de la película de perovskita (fig. 15 b). Para ambos casos se utiliza la misma concentración y volumen de los precursores y únicamente se varía la temperatura a la cual se promueve la reacción.

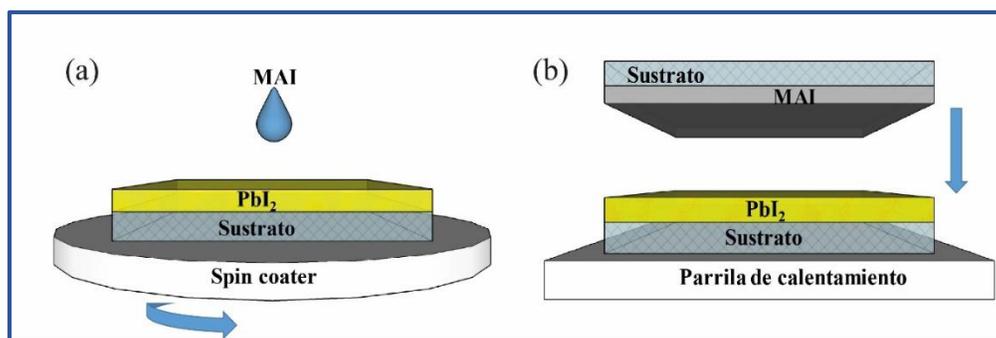


Figura 15. Variantes del método en 2 pasos

Para el método de depósito secuencial se exploraron temperaturas 100°C, 120°C y 140°C, por encima de los 140 °C se observa la descomposición de la perovskita por tal motivo no se utilizan más temperaturas, por su parte en el método de difusión sólida cuando se utilizan temperaturas ente los 100 y los 160°C no se observa la formación de la perovskita, por ende, es necesario explorar temperaturas más altas, entre 170°C y 210°C.

3.1.1. Caracterización óptica

En la figura 16 se muestran los espectros de absorción de las películas de perovskita depositadas por los métodos de depósito secuencial y por difusión sólida tratadas a diferentes temperaturas. Las diferentes películas presentan un borde de absorción alrededor de 780 nm. El aumento en la temperatura de tratamiento de la perovskita muestra un aumento de la absorbancia conforme aumenta la temperatura de tratamiento.

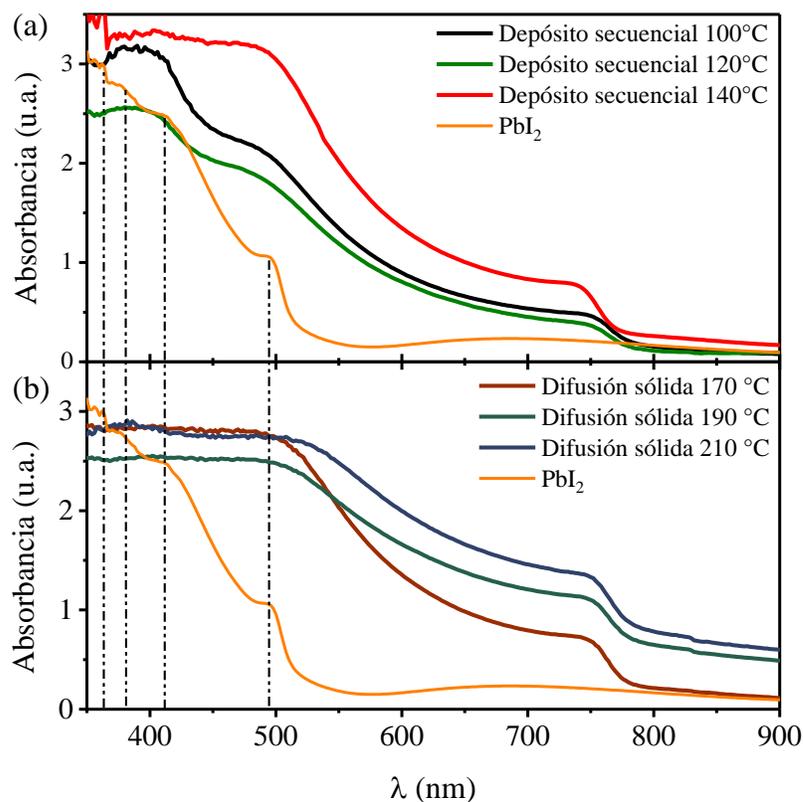


Figura 16. Espectro UV-Vis de películas de perovskita depositadas por depósito secuencial (a) y por difusión sólida (b) con diferente tratamiento térmico.

material semiconductor con una brecha de energía directa el coeficiente de absorción está relacionado con la brecha de energía $\alpha \propto \sqrt{hv - E_g}/hv$, la transformación matemática de esta expresión da como resultado [97]:

$$(\alpha hv)^2 \propto hv - E_g$$

Para el método de Tauc se grafica $(\alpha hv)^2$ en función de la energía hv y se ajusta la región lineal de modo que la brecha de energía resulta de una extrapolación de este ajuste lineal, el ajuste para cada película de perovskita se muestra en la figura X y los valores obtenidos se resumen en la tabla X.

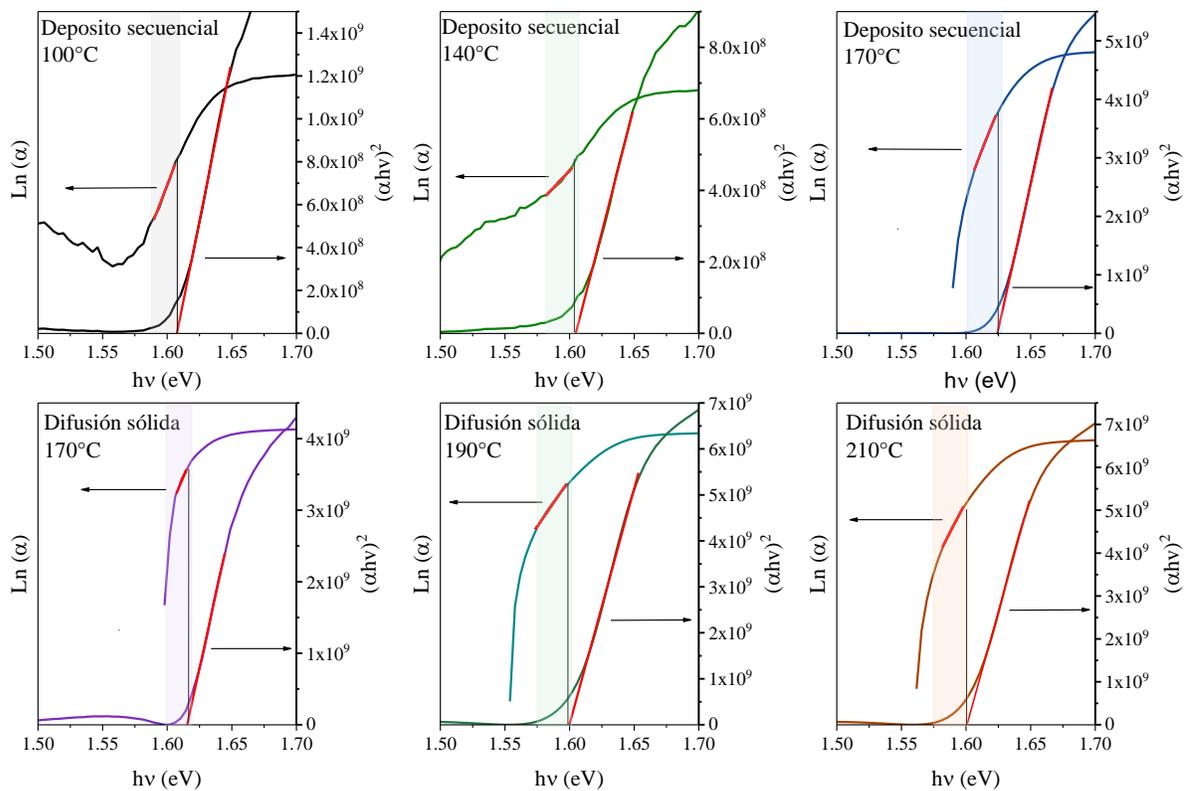


Figura 18. Gráfico de Tauc y determinación de energía de Urbach para las películas de perovskita depositadas por depósito secuencial y por difusión sólida con diferente tratamiento térmico.

Las perovskitas híbridas exhiben una fuerte absorción en el parte visible del espectro, además presentan un coeficiente de absorción (α) alto debido a la naturaleza directa de su brecha de energía acompañada de un borde de absorción agudo [17]. Un coeficiente de absorción tan alto permite una aplicación eficiente de las películas de perovskita como un material absorbedor en celdas solares [98].

Sin embargo, la absorción del material puede alterarse cambiando las propiedades cristalinas de la capa absorbente. En las perovskitas híbridas al igual que en otros materiales semiconductores, las transiciones relacionadas con defectos y desórdenes dentro de la banda prohibida inducen una cola de absorción exponencial, conocida como cola de Urbach [99] y está dada por:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)$$

$$\ln(\alpha) = \ln \alpha_0 + (h\nu/E_u)$$

Dónde α_0 es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón incidente y E_u es el ancho de la cola de banda (energía de Urbach) de los estados localizados en la brecha de energía óptica. Existe un consenso general de que la cola de Urbach en los semiconductores cristalinos está relacionada con el desorden de fonones dinámicos y el desorden estructural estático que pueden surgir de defectos de dislocaciones, deformaciones, desviación de la estequiometría ideal, así como el efecto de la superficie del grano [100]. La energía de Urbach se calcula a partir de la porción lineal de la gráfica el $\ln(\alpha)$ vs $h\nu$, tomando el inverso de la pendiente de la parte lineal de la gráfica.

La energía de Urbach calculada para las perovskita fabricadas con diferente tratamiento térmico se muestran en la figura 18, los valores obtenidos para cada película se encuentran resumidos en la tabla 7. De acuerdo con los valores reportados en la literatura, la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ presenta una baja energía de Urbach de 15 meV [17]. Los valores obtenidos de E_u para las películas no muestran una dependencia hacia la temperatura del tratamiento térmico. Se puede suponer que el valor de E_u es un reflejo del desorden y / o defectos en el cristal semiconductor [17], [101]. Por lo tanto, el ancho de la cola exponencial aumenta al aumentar la densidad de defectos. El mayor valor de E_u determinado para las perovskita tratadas a 100 °C, 120 °C, 190 °C y 210 °C, comparadas con la película tratada a 140 °C implica que podría haber estados de defectos más altos en estas muestras lo que conduciría a una recombinación más rápida de los portadores fotoexcitados y durante su aplicación como capas absorbedoras en celdas solares conducirían a menores valores de V_{oc} y FF.

Tabla 7. Resumen de propiedades de las películas de perovskita tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

T. de tratamiento (°C)	Eg (eV)	Energía de Urbach (meV)	Espesor (nm)
100	1.60	21.14	346
120	1.60	46.80	352
140	1.62	15.14	361
170	1.61	12.52	320
190	1.59	22.88	334
210	1.59	22.51	338

3.1.2. Caracterización estructural

La figura 19 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas de perovskita depositadas por el método de difusión sólida y depósito secuencial tratadas a diferentes temperaturas. Mediante el análisis estructural se ha podido observar los picos característicos de la fase tetragonal de la perovskita correspondientes a los planos cristalinos (110), (112), (211), (302) y (220). El pico principal en las diferentes muestras se encuentra $\sim 14^\circ$ y corresponde a la dirección (110).

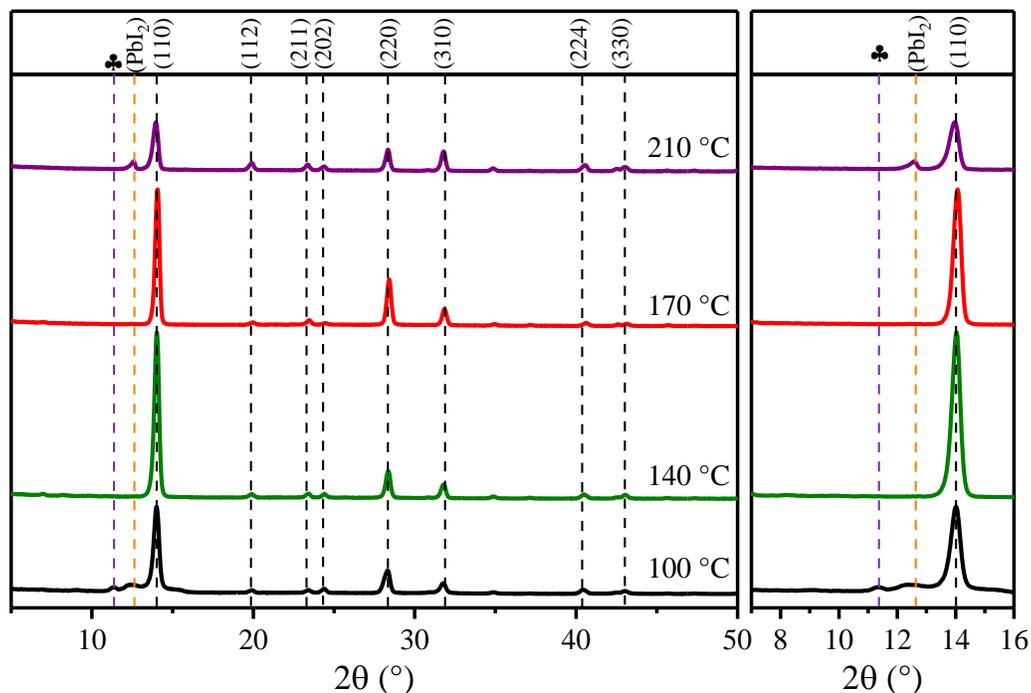


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de películas de perovskita depositadas por depósito secuencial y por difusión sólida con diferente tratamiento térmico.

Al aumentar la temperatura de tratamiento de las películas delgadas depositadas por depósito secuencial (T:100°C, T:140°C) la intensidad del pico principal de XRD aumenta, mientras que en el método de difusión sólida (T:170°C, T: 210°C) se observa una reducción en la intensidad del mismo. La intensidad del pico (110) a 14 es de 5234 a 100°C, de 10771 a 140 °C, de 8860 a 170 °C y de 3075 a 210°C.

El tamaño de cristal de las diferentes muestras fue obtenido mediante la ecuación de Scherrer, para ello se analizó el pico de mayor intensidad y se logra observar que en el método de depósito secuencial el tamaño de cristal es de 22.77 nm en la muestra tratada a 100°C y este valor incrementa hasta 26.78 nm cuando la película se trata a 140°C. Por su parte las muestras depositadas por difusión sólida presentan tamaños de cristal muy similares, 26.24 nm a 170°C y 26.34 a 210°C.

En la tabla 8 se muestran los parámetros estructurales de las películas de perovskita analizadas mediante XRD con variación de temperatura.

Tabla 8. Parámetros estructurales de las películas de perovskita analizadas mediante XRD con variación de temperatura

Temperatura de tratamiento (°C)	2θ (°)	a [Å]	c [Å]	D (nm)	d [Å]
100	14.02	8.92	12.58	22.77	6.3117
140	14.02	8.91	12.59	26.78	6.3114
170	14.06	8.88	12.54	26.24	6.2936
210	13.96	8.92	12.50	26.34	6.3385

La figura 20 presenta una ampliación del espectro de difracción de rayos X de las diferentes películas en los ángulos 2θ entre 5° y 13°. Las películas de perovskita tratadas a 100°C y 210°C mostraron la presencia de un pico alrededor de 12° el cual corresponde al PbI₂ (PDF#07-0235). La presencia de PbI₂ está relacionada con una conversión incompleta de este material hacia la fase perovskita o con una descomposición térmica de la perovskita debido al elevado tratamiento térmico al que fue sometido.

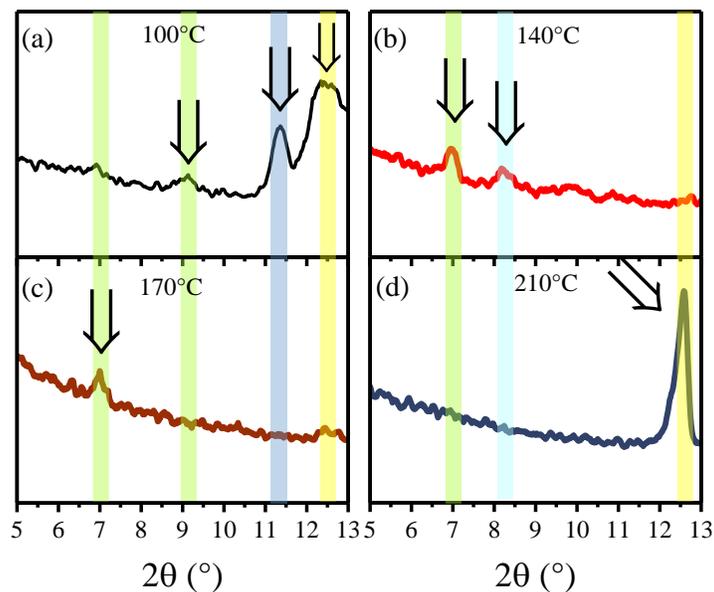


Figura 20. Ampliación del espectro de difracción de rayos X en los ángulos 2θ entre 5° y 13° de las películas de perovskita depositadas por depósito secuencial tratadas a (a) 100°C , (b) 140°C y por difusión sólida tratadas a (c) 170°C , (d) 210°C . Las franjas amarillas corresponden a la presencia de PbI_2 , las franjas verdes a la presencia de $\text{PbI}_2\cdot\text{DMF}$, la franja color azul claro al compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ y la franja azul oscura al compuesto $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Además de la presencia de PbI_2 fueron identificados picos en 9.14° , 11.36° y 12.34° para las muestras tratadas a 100°C ; 6.96° y 8.18° en la muestra tratada a 140°C y 7° para la muestra tratada a 170°C . Ver tabla 9.

Tabla 9. Relación de picos de difracción de rayos X de películas de perovskita con diferentes tratamientos térmicos en ángulos 2θ entre 5° y 13° .

Temperatura de tratamiento ($^\circ\text{C}$)	2θ ($^\circ$)	Compuesto	Ref.
100	9.14	$\text{PbI}_2\cdot\text{DMF}$	[102]–[104]
	11.36	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[105]
	12.34	PbI_2	
140	6.96	$\text{PbI}_2\cdot\text{DMF}$	[103]
	8.18	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	[105]
170	7	$\text{PbI}_2\cdot\text{DMF}$	[103]
210	12.58	PbI_2	

El compuesto $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ ha sido reportado como una fase intermedia o un subproducto de reacción, producto de la intercalación de las moléculas de DMF en el espacio entre capas de PbI_2 , formando así el complejo $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ [106]; por su parte los compuestos $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ han sido identificados como fases hidratadas de la perovskita las cuales se forman en condiciones de humedad moderadas y son indicadores de degradación de la perovskita.

El mecanismo de degradación de la perovskita en presencia de humedad se describe en la figura 21. En este mecanismo, la degradación ocurre por la desprotonación de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por acción del H_2O dando como resultado la formación de los productos de degradación PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (ec. 1) [107]. Se considera que la fuerte interacción que se presenta entre el H_2O y un enlace N-H en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ es la causante de la descomposición del material [108]. Éste proceso de degradación se lleva a cabo a bajas temperaturas relativamente ($\sim 140^\circ\text{C}$ para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), por tal razón mientras se haga uso del catión metilamonio (MA), la sublimación del CH_3NH_2 y HI (ec. 1.1) llevará eventualmente a la formación de PbI_2 [107]. La reacción entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y H_2O conlleva la formación de dos complejos, una fase hidratada intermedia compuesta por el plomo yoduro de metilamonio monohidratado $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ec. 2) y el plomo yoduro de metilamonio dihidratado $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ec.3) [107]. La formación del plomo yoduro de metilamonio monohidratado fue descrita en 1987 por Poglitsch y Weber; éste es un producto intermedio que puede convertirse fácilmente en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [105].

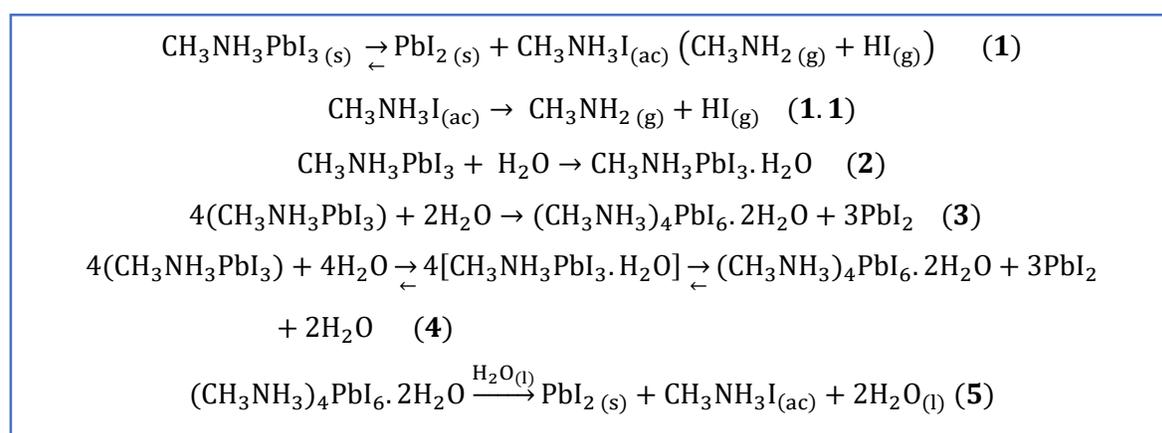
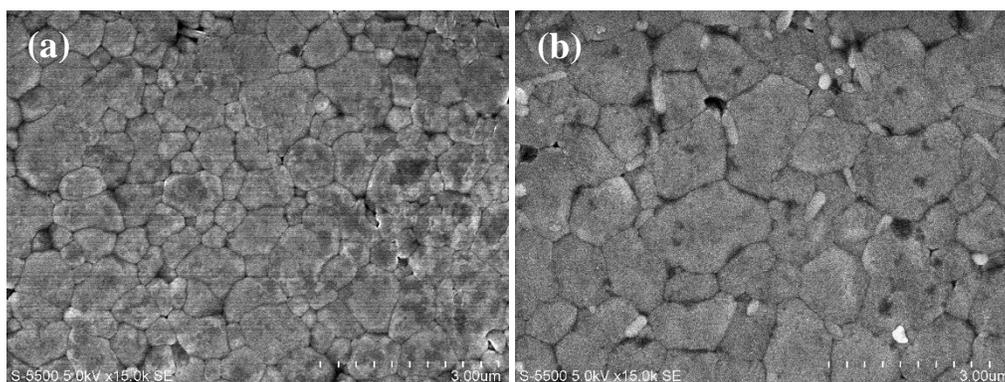


Figura 21. Mecanismo de degradación de la perovskita en presencia de humedad [107], [109].

La hidratación es un paso intermedio en la degradación de la capa de perovskita, y puede ser reversible, sin embargo, debido a la propensión del PbI_2 a cristalizar y separar fases, es improbable que el proceso sea completamente reversible [110]. Cuando el equilibrio de la reacción se ve desplazado hacia la derecha por la exposición prolongada a vapor de agua, se inicia la formación del plomo yoduro de metilamonio dihidratado, acompañado por la formación de yoduro de plomo (PbI_2) y la liberación de dos moléculas de agua (ec. 4). Eventualmente, cuando la película entera se convierte, un exceso de agua puede resultar en la disolución de CH_3NH_3^+ , degradando de forma irreversible la estructura (ec. 5)

3.1.3. Caracterización morfológica

La figura 22 muestra la superficie de las películas de perovskita depositadas por el método de depósito secuencial tratadas a 100 °C (a) y 140 °C (b) y por el método de difusión sólida tratadas a 170 °C (c) y 210 °C (d). Independientemente del método de depósito las micrografías SEM muestran una morfología policristalina, cuando se aumenta la temperatura aumenta el tamaño de grano en las diferentes películas. La película tratada a 140 °C muestra una película con granos de mayor tamaño que la película tratada a 100 °C. El tamaño de los granos en la película tratada a 100 °C se encuentra en un rango de 84 nm – 1868 nm con un máximo en 568 nm, mientras que para la película tratada a 140 °C se encuentra en un rango de 57 nm – 1694 nm con un máximo en 638 nm (Fig. 22 e).



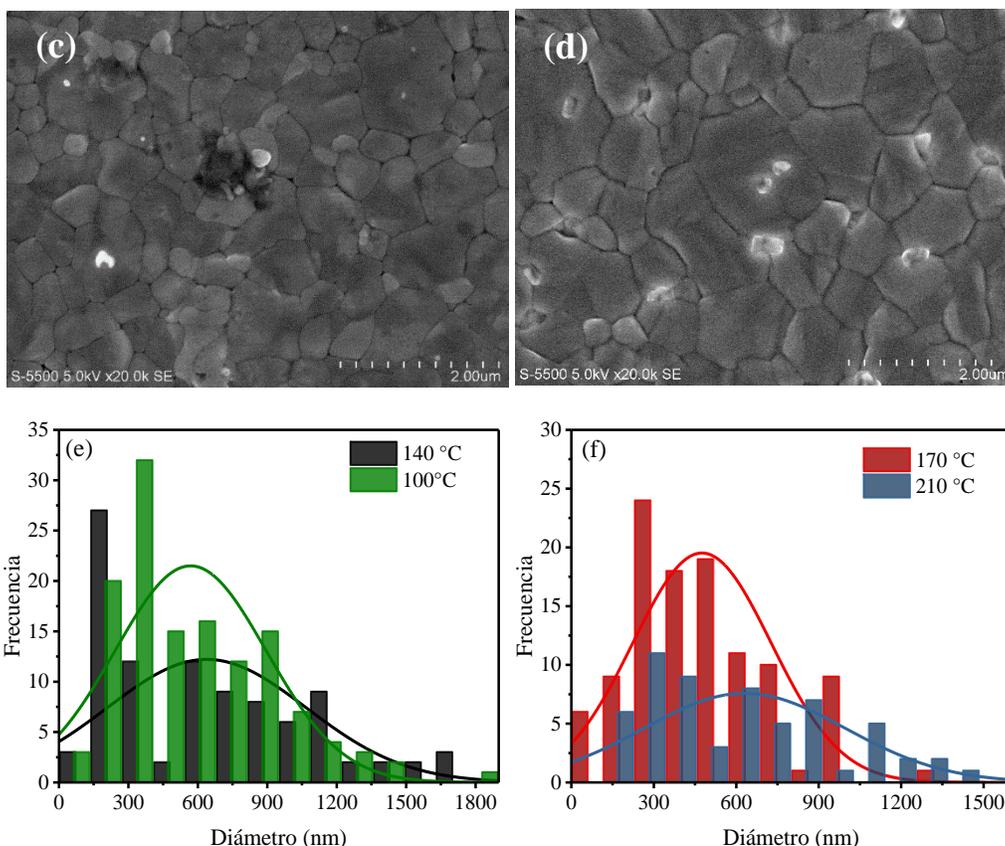


Figura 22. Micrografías electrónicas de películas de perovskita depositadas por depósito secuencial tratadas a (a) 100°C, (b) 140°C y por difusión sólida tratadas a (c) 170°C, (d) 210°C. Histograma de frecuencias de tamaño de diámetro de grano de muestras por el método de depósito secuencial (e) y por difusión sólida (f).

Las películas depositadas por el método de difusión sólida exhiben películas planas, teniendo más diversidad de tamaño de grano en la película a 170 °C comparada con la película tratada a 210 °C. El tamaño de los granos para la película tratada a 170 °C se encuentra en un rango de 90 nm – 1359 nm con un máximo en 475 nm, mientras que para la película tratada a 210 °C se encuentra en un rango de 114 nm – 1603 nm con un máximo en 630 nm.

El aumento en la temperatura favorece la cristalización y el crecimiento del tamaño de grano de las películas de perovskita dado que la velocidad de cristalización de la perovskita aumenta de manera similar al aumento de la temperatura, por su parte las temperaturas más bajas permiten la formación y el subsiguiente crecimiento de cristales de un gran número de sitios de nucleación, lo que conduce a la formación de granos más pequeños [111].

3.1.4. Medición I-V de celdas solares y caracterización de dispositivos

Celdas solares en configuración n-i-p con la arquitectura FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au fueron fabricadas para cada variación de temperatura y método de depósito (fig. 23).

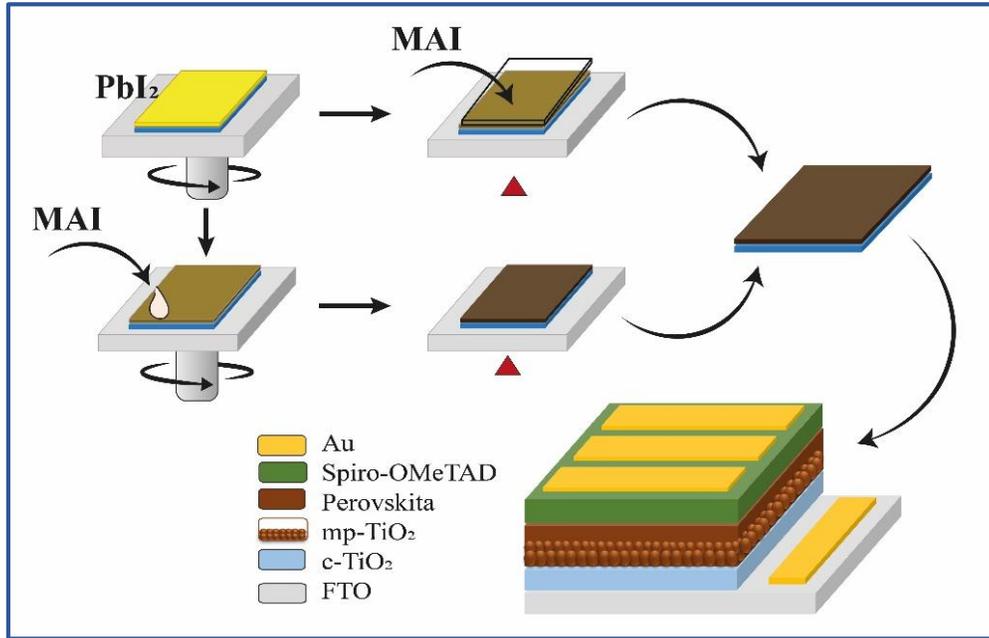


Figura 23. Esquema que muestra el proceso de fabricación de celdas solares de perovskita y la estructura final del dispositivo.

Las mejores curvas J-V de las celdas solares de perovskitas tratadas a diferentes temperaturas y por los métodos de difusión sólida y depósito secuencial bajo condiciones de iluminación con irradiancia de 100 mW/cm² son presentadas en la figura 24 y los datos correspondientes son listados en la tabla X. La medición se realiza en modo *reverse*, esto significa que el potencial aplicado a la celda solar hace un barrido hacia atrás desde 1.1 V hasta -0.1 V.

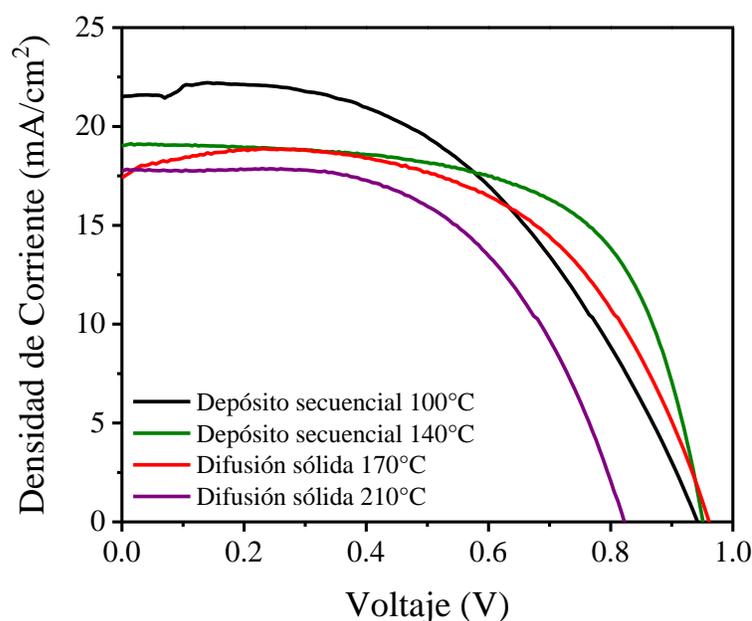


Figura 24. Curvas J-V bajo iluminación de celdas solares con perovskita depositadas con diferente tratamiento térmico.

Para el caso del depósito secuencial la máxima eficiencia se obtiene a una temperatura de 140°C, la mejora en la eficiencia es principalmente contribuida por el ligero aumento en V_{oc} y el aumento en FF el cual puede ser un efecto de la mejora en el tamaño de grano, la cristalinidad y la morfología de la película de perovskita. En las celdas fabricadas a partir de difusión sólida la mejor eficiencia se obtuvo a una temperatura de 170°C, la mejora en la eficiencia es principalmente debida a un mayor valor de V_{oc} y FF comparado con la celda a 210 °C. El bajo FF en las diferentes muestras está relacionado con un elevado valor de la resistencia en serie (R_{Voc}) la cual podría indicar que hay demasiados centros de recombinación en la capa de perovskita y su interfaz con las capas transportadoras de electrones, por lo tanto, es necesario reducir los defectos en la capa de perovskita depositada.

Tabla 10. Parámetros de curva J-V de las celdas solares de perovskita con diferente tratamiento térmico

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	R_{Voc} Ω	R_{Isc} Ω
Depósito secuencial 100°C	21.61	0.94	50.23	10.20	128.85	4476.48
Depósito secuencial 140°C	19.05	0.95	63.69	11.53	56.27	21566.58
Difusión sólida 170°C	17.70	0.96	59.89	10.17	101.34	1520.05
Difusión sólida 210°C	17.73	0.82	56.42	8.21	101.17	21728.97

3.2. Influencia de la película de yoduro de plomo en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$: Efecto del tratamiento con alcohol isopropílico (IPA)

La temperatura a la que ocurre la reacción entre el PbI_2 y el MAI constituye un parámetro fundamental para la formación de una capa de perovskita homogénea y con características deseables para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, sin embargo, no es el único parámetro a considerar. La cristalización de las películas de perovskita depende en gran medida de la cristalización de la película de PbI_2 y el proceso de difusión del MAI, así como su posterior reacción para llevar a cabo la formación de la perovskita [36], en los métodos en solución tales como el de inmersión o el depósito secuencial se suelen observar películas no continuas, lo cual puede estar relacionado con la dificultad del MAI de penetrar en la capa de PbI_2 [91].

Para cualquiera de las variantes del método de depósito en 2 etapas, la reacción uniforme entre el PbI_2 y el MAI es necesaria y se consigue reemplazando la capa densa de PbI_2 por una porosa, una película de PbI_2 altamente cristalizado podría obstruir la interdifusión profunda del MAI favoreciendo la incompleta conversión del PbI_2 originando así una película de perovskita enriquecida con PbI_2 [112]; por su parte los poros de PbI_2 permiten la capilaridad efectiva del MAI.

En este apartado se presenta un tratamiento con extracción de solvente para modificar la morfología de las películas de PbI_2 en el método de depósito secuencial. Con el fin de asegurar la conversión completa de PbI_2 en MAPbI_3 , las películas de PbI_2 fueron tratadas con IPA y sometidas a un proceso de tratamiento térmico. Debido a la baja solubilidad del PbI_2 en IPA este precipita rápidamente y cristaliza originando una superficie con mayor rugosidad que la película no tratada, lo cual facilita la difusión del MAI para convertirse en perovskita.

3.2.1. Mecanismo de modificación de la película de PbI_2 y formación de la película de perovskita.

La figura 25 representa las etapas de formación y modificación de la película de PbI_2 tratadas con IPA, así como su posterior conversión hacia perovskita. En un primer momento se deposita una solución de PbI_2 en DMF y se inicia el proceso de recubrimiento por centrifugación (a), mientras el sustrato está girando se adiciona IPA (b), en el momento que el IPA es adicionado se puede observar

un cambio de coloración debido a la rápida extracción de la DMF por parte del IPA en un breve periodo de tiempo, debido a que el PbI_2 es soluble en DMF pero no en IPA, cuando este último es adicionado el PbI_2 precipita rápidamente modificando su morfología hacia una con mayor rugosidad (c). El aumento en la rugosidad del PbI_2 permite que haya mayor área superficial de contacto entre el PbI_2 y el MAI y así este pueda difundir con mayor facilidad a través de la película (d) y transformar la totalidad del PbI_2 en perovskita (e).

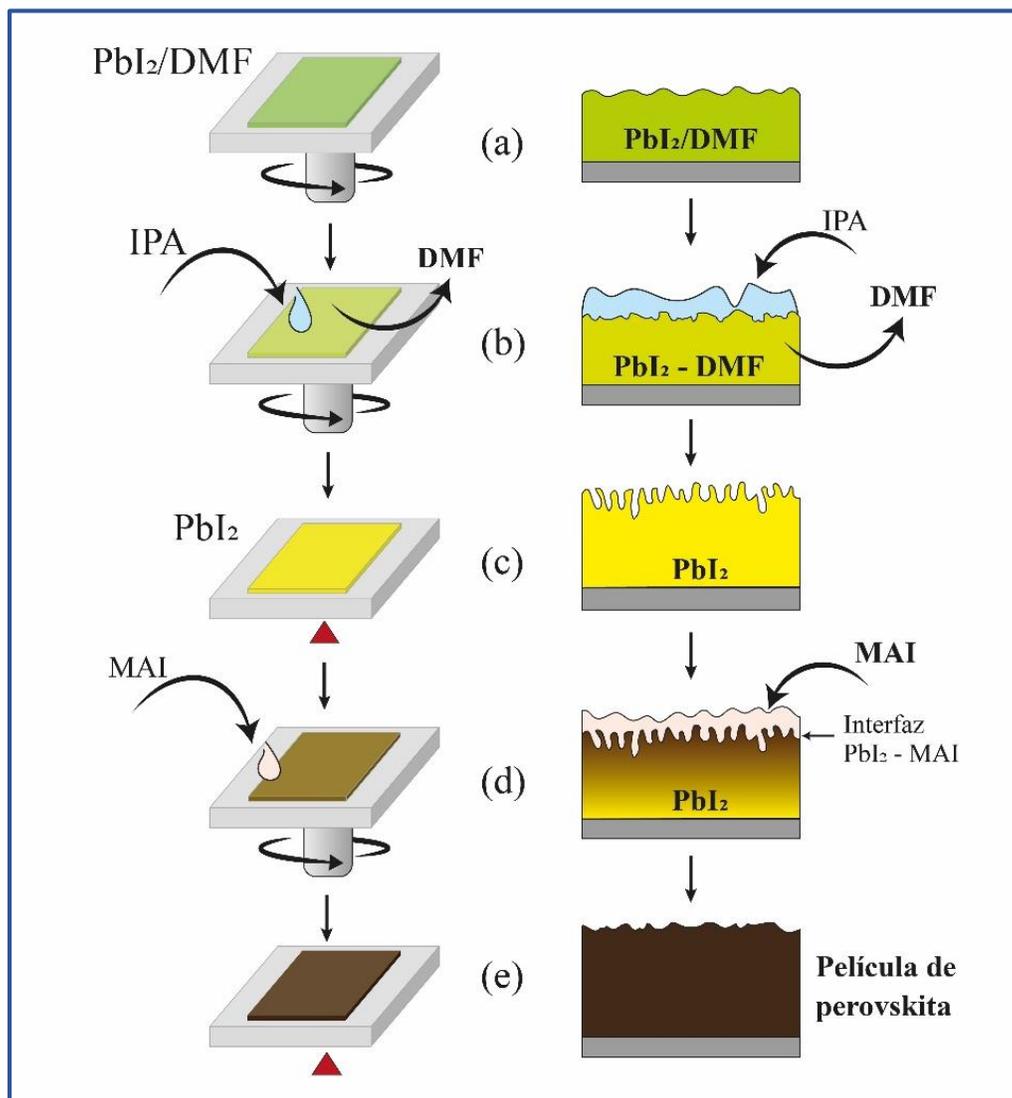


Figura 25. Mecanismo de modificación de la película de PbI_2 con IPA y formación de la película de perovskita

La figura 26 muestra las imágenes de microscopía óptica de las películas de PbI_2 sin y con tratamiento de IPA a las que denominaremos $c\text{-PbI}_2$ y $r\text{-PbI}_2$ respectivamente. Las imágenes de microscopía óptica del $c\text{-PbI}_2$ (a) muestran una película uniforme con presencia de huecos o acumulaciones de diferentes tamaños en diferentes zonas, el $r\text{-PbI}_2$ poroso (b) presenta una superficie presumiblemente rugosa y homogénea en la película, no se observan huecos o aglomerados en la misma medida que en la película compacta.

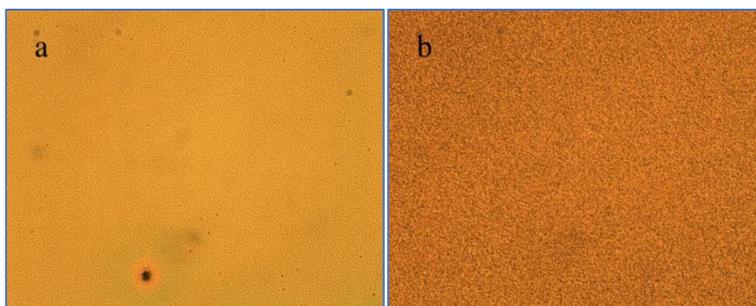


Figura 26. Imágenes de microscopía óptica de películas de $c\text{-PbI}_2$ (a) y $r\text{-PbI}_2$ (b).

3.2.2. Caracterización óptica

La figura 27 presenta los espectros de transmitancia, reflectancia y absorbancia de las películas de $c\text{-PbI}_2$ y $r\text{-PbI}_2$. Los espectros de transmitancia y reflectancia (a), muestran que la película de $r\text{-PbI}_2$ presenta una menor transmitancia y una menor reflectancia que la película de $c\text{-PbI}_2$ debido al cambio en la morfología de la película por el tratamiento; la figura 3 (b) presenta los espectros de absorbancia, el aumento de la absorción en el $r\text{-PbI}_2$ en los espectros de absorción reflejan el efecto ocasionado por una mayor dispersión de la luz, la cual se encuentra asociada a la presencia de una superficie más áspera, lo cual es consistente con la disminución en la transmitancia de la película.

El valor de la brecha de energía de las películas con y sin tratamiento fueron calculadas por el método de Tauc (c), los valores obtenidos fueron de 2.41 eV para la película compacta y de 2.39 eV para la película porosa.

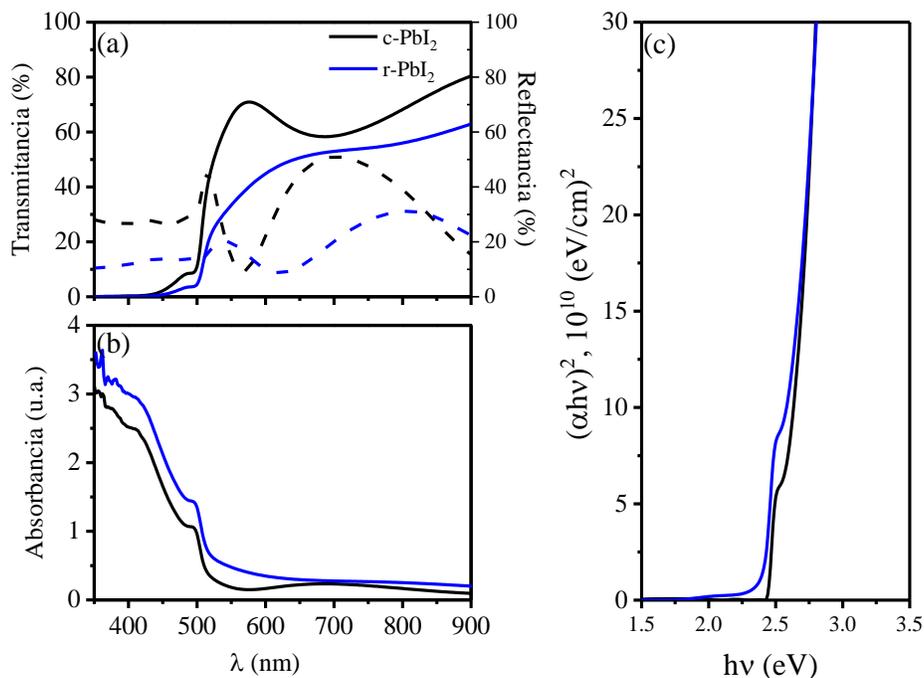


Figura 27. Caracterización óptica de película de c-PbI₂ y r-PbI₂: a) transmitancia y reflectancia, b) absorbancia y c) gráfica de Tauc.

A través de perfilometría se obtuvo el valor del espesor de las películas de PbI₂ compactas y porosas las cuales fueron de 183 y 259 nm respectivamente, el cambio en el espesor de la película se encuentra asociado a la formación de poros por el tratamiento con isopropanol, esto también es consistente con la mayor línea de absorción de la película porosa mostrada en la figura X (b).

3.2.3. Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido

La figura 28 muestra imágenes SEM de la morfología de la superficie de ambos tipos de películas de PbI₂ en escala micrométrica, en las que la muestra de c-PbI₂ (figura 28a) exhibe áreas más grandes de zonas más oscuras y claras que la de r-PbI₂ (figura 28b). Las distribuciones de poros se presentan para c-PbI₂ (Fig. 28c azul) y r-PbI₂ (Fig. 28c rojo). Se observa que el tamaño máximo de poro aumenta después del tratamiento con IPA de 37.5 ± 18.0 nm en c-PbI₂ a 45.2 ± 22.0 nm en r-PbI₂, y la densidad del tamaño de poro alrededor del máximo es más del doble en esa muestra. El tratamiento con IPA de hecho hace que la película delgada de yoduro de plomo sea mucho más porosa, como se informa en la literatura [113], [114].

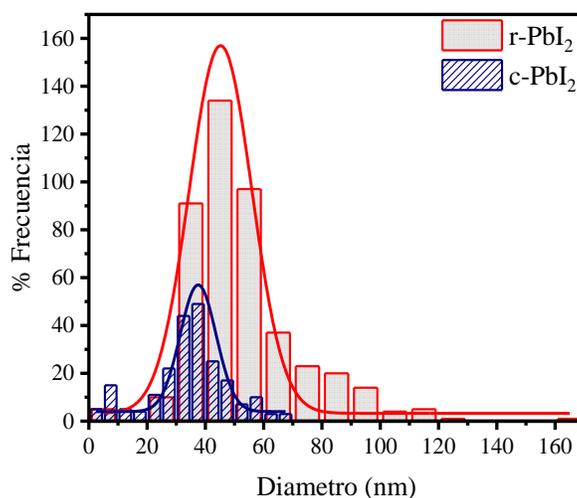
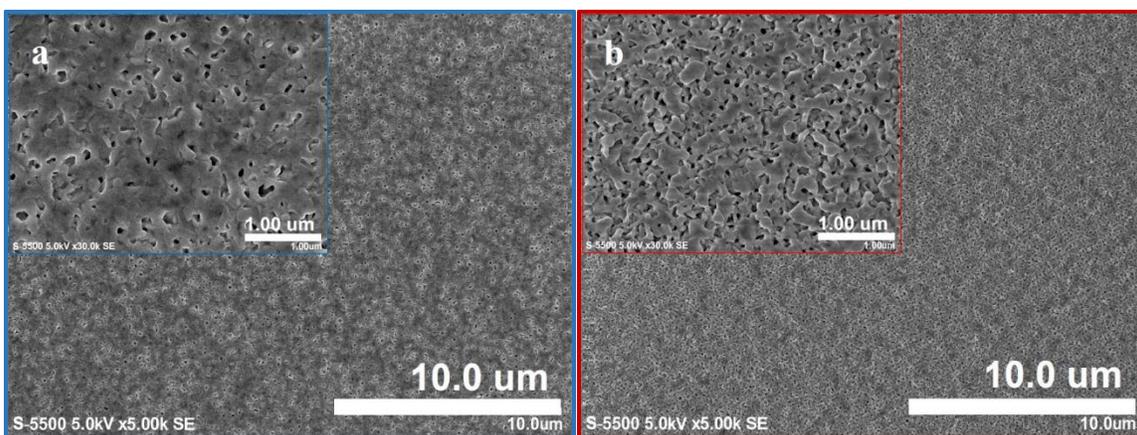


Figura 28. Micrografías SEM de muestras de películas de (a) c-PbI₂ no tratadas y (b) r-PbI₂ tratadas con IPA. Distribuciones de tamaño de poro obtenidas del análisis de imagen de superficie para muestras de (c) c-PbI₂ y r-PbI₂.

La distribución del tamaño de los poros de una superficie, deducida de los métodos de imagen, solo describe su estructura geométrica. La rugosidad de la superficie, por otro lado, está relacionada con el área de superficie específica, que a su vez es proporcional a la densidad del sitio activo en la superficie.

3.2.4. Caracterización morfológica: Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La Figura 29 muestra imágenes AFM tridimensionales (3D) de las muestras de c-PbI₂ (Fig. 29a) y r-PbI₂ (Fig. 29b) en una ventana de 10 μm × 10 μm. Observamos un aumento de la rugosidad superficial

en la muestra de PbI_2 tratada con IPA (Fig. 29b) como consecuencia de la rápida precipitación de PbI_2 en IPA, en comparación con el PbI_2 sin tratar (Fig. 29a).

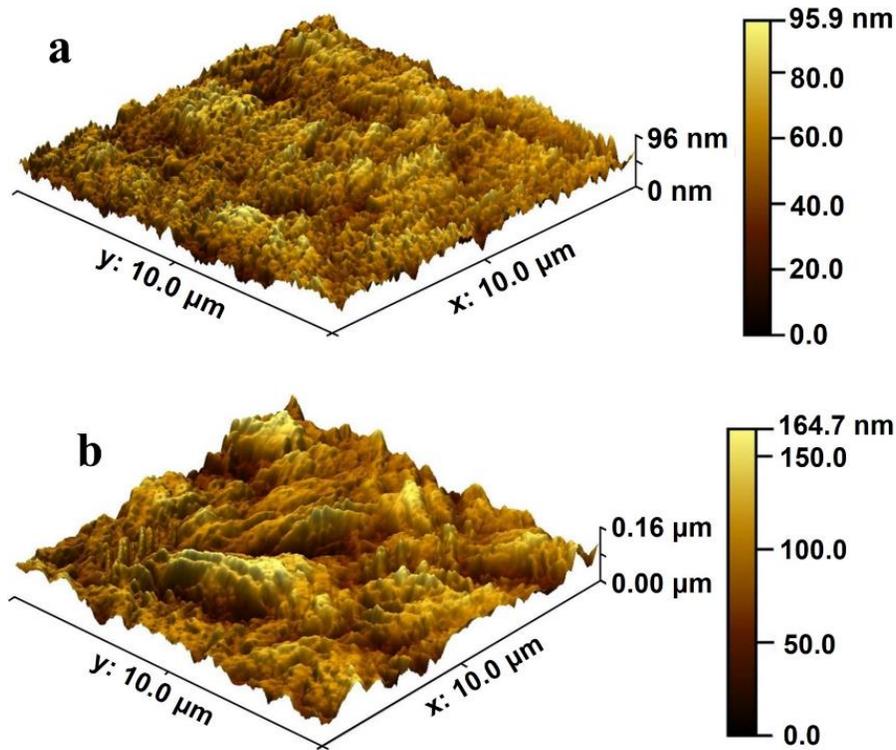


Figura 29. Imágenes AFM tridimensionales de muestras de (a) *c*- PbI_2 y (b) *r*- PbI_2 . Ventana de observación: $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

Un análisis detallado de la morfología o rugosidad de la superficie de las dos muestras de PbI_2 se logra mediante el análisis de sus imágenes AFM bidimensionales (2D) con los conceptos fractales [115], [116].

Se obtienen tres parámetros morfológicos del análisis de imágenes AFM basado en los conceptos fractales en el crecimiento superficial de Barabási-Stanley [116]: (a) rugosidad superficial σ , (b) correlación lateral longitud ξ y (c) rugosidad exponente α . Para obtener estos parámetros, se midieron imágenes AFM bidimensionales (2D) en tres tamaños de imagen o ventanas: $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (Fig. 30). Estas imágenes corresponden a una matriz de datos de altura (a lo largo del eje Z) para todos los puntos (píxeles) de la superficie de la muestra, proyectada en una escala física en el plano X – Y. Se utilizan las imágenes con una matriz de 512×512 píxeles, donde la

equivalencia en la escala física cambia con el tamaño de la imagen. Para un tamaño de imagen de $L = 5 \mu\text{m}$, 1 píxel = $5/512 \mu\text{m} = 0.00976 \mu\text{m}$ o 9.76 nm , que es la escala física para una imagen de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. RUGOS es el software utilizado para realizar el análisis de morfología AFM [117].

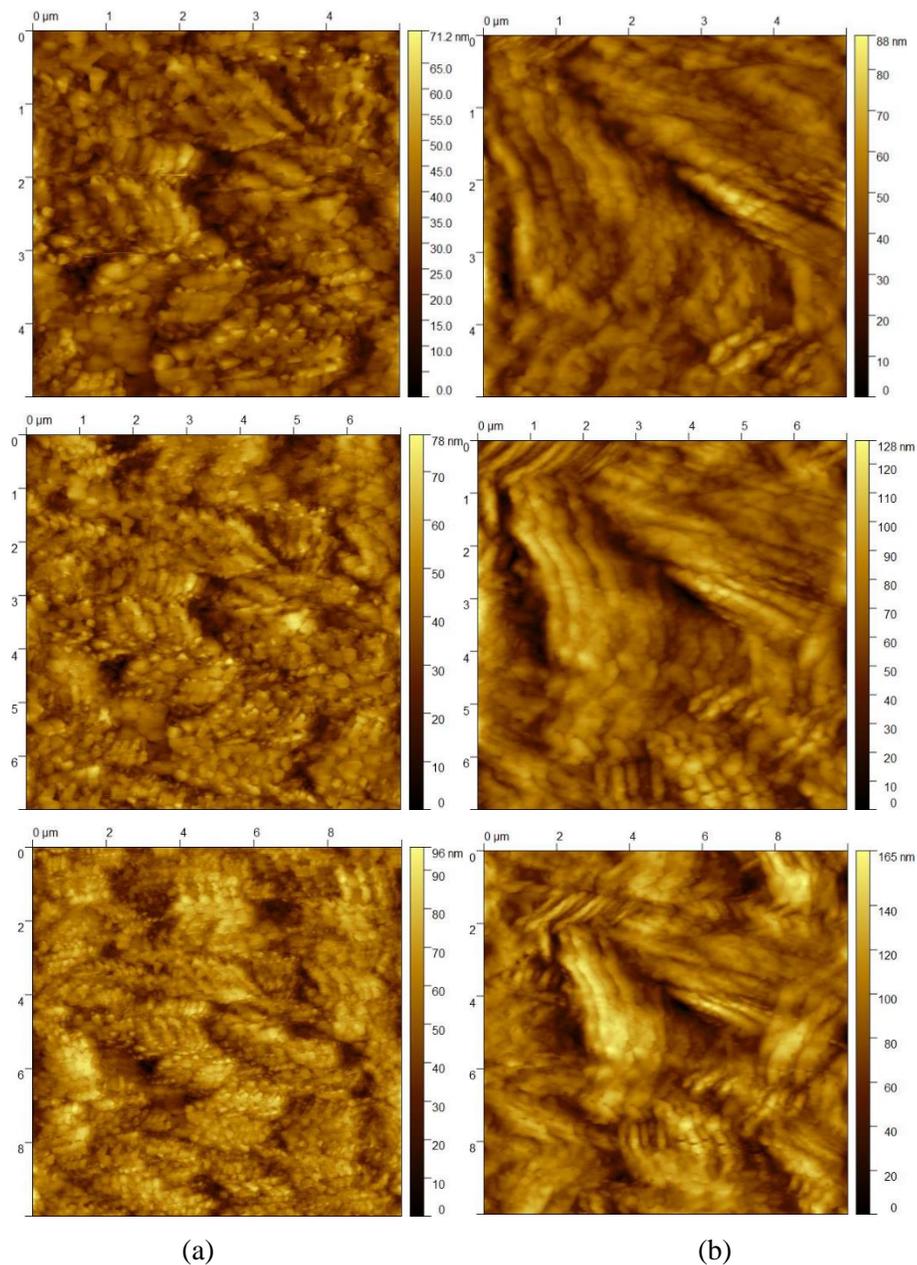


Figura 30. imágenes AFM bidimensionales (2D) (a) $c\text{-PbI}_2$ y (b) $r\text{-PbI}_2$. Tamaños de imagen: $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$

Después del análisis de los datos de imagen, se obtiene la función de correlación de altura $H(r)$ (Apéndice 1) para cada muestra de PbI_2 , y se deducen los valores correspondientes de los tres parámetros morfológicos en función del tamaño de la imagen, graficados en Fig.31 y enumerados en la Tabla A1 (apéndice A).

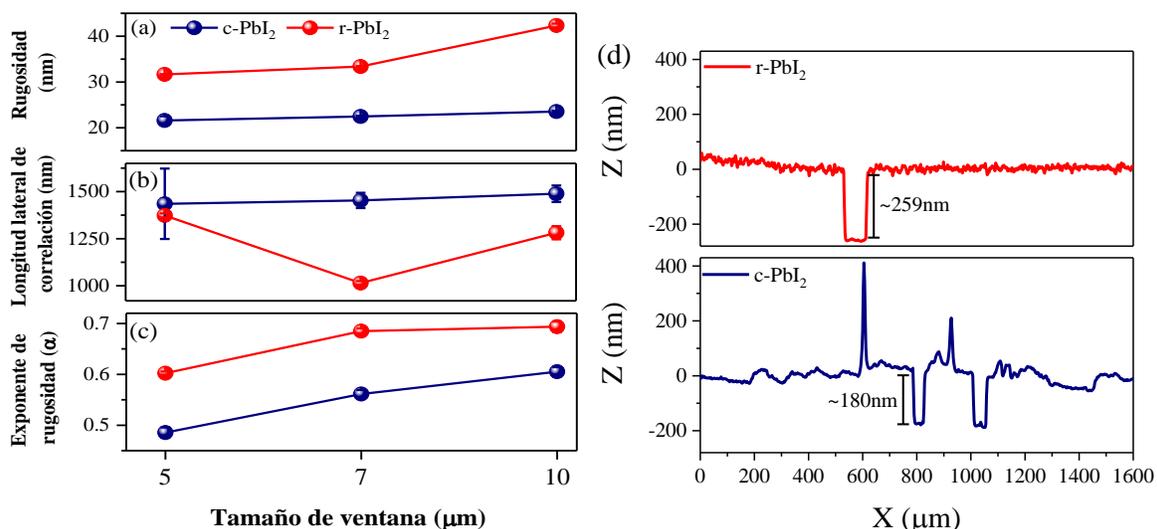


Figura 31. (a) Rugosidad σ , (b) Longitud de correlación lateral ξ y (c) exponente de rugosidad α de películas de c-PbI₂ y r-PbI₂ en función del tamaño de ventana de imagen. d) Perfiles de perfilometría de c-PbI₂ y r-PbI₂.

La rugosidad (σ) mide el cambio de altura promedio en unidades de nm, y la longitud de correlación lateral (ξ) es la distancia de medición más grande en la que se correlacionan las alturas. Se observa que la σ de la película de c-PbI₂ está entre 21 y 23 nm, mientras que la de r-PbI₂ casi se duplica, de 31 a 42 nm (Fig. 31a). Al mismo tiempo, ξ de la muestra de c-PbI₂ es 1.4 μm, y la de r-PbI₂, entre 1.0 y 1.3 μm (Fig. 31b). Tanto la rugosidad como los datos de longitud de correlación lateral de las imágenes de AFM 2D confirman la observación de AFM 3D: r-PbI₂ es más rugoso que c-PbI₂ [115].

La información más valiosa de nuestro análisis fractal proviene de los valores relativos del exponente de rugosidad (α). Cuando α es mayor que cero y menor que 1, la superficie es auto-afín, lo que significa que la escala del patrón de rugosidad es anisotrópica. A medida que el valor de α se aproxima a 1, la superficie se vuelve auto-similar, lo que significa que la escala del patrón fractal es isotrópica [116]. En este trabajo, encontramos que los valores de α en dos casos son mayores que 0 y menores que 1 (Fig.31c), sin embargo, los valores α de r-PbI₂ (de 0.6 a 0.7) son sistemáticamente mayores que los de c-PbI₂ (0.5 a 0.6) en las ventanas de observación. Esto sugiere que las muestras de PbI₂ tratadas

con IPA están más cerca de la auto-similitud que c-PbI₂, por lo tanto, la escala del patrón de rugosidad en el primer caso es más isotrópica que en el segundo [116]. Dicha deducción se confirma a mayor escala (de 50 a 1500 μm) con medidas de perfilometría. La Figura 3d demuestra que la película r-PbI₂ tiene un patrón más rugoso repetible de largo alcance, mientras que la película c-PbI₂ tiene un perfil más suave en una distancia más corta pero un patrón significativamente más aleatorio en una escala más larga. El patrón de rugosidad isotrópica también se refleja en una superficie mucho más homogénea de r-PbI₂ tratado con IPA, lo que disminuye la variación en el espesor de la película, como se observa en la misma medición de perfilometría en la Fig. 31d. Finalmente, el tratamiento con IPA en películas de PbI₂ no solo aumenta la porosidad y rugosidad, sino también el grosor de la película al pasar de 183.4 ± 29.6 nm para las películas de c-PbI₂ a 259.6 ± 5.51 nm para las de r-PbI₂.

3.2.5. Caracterización estructural

La figura 32 presenta los patrones de difracción de rayos X de las películas de c-PbI₂ y r-PbI₂. El tratamiento IPA aumenta la porosidad y rugosidad del PbI₂ películas, pero reduce su cristalinidad, como se observa en los patrones XRD de muestras de c-PbI₂ y r-PbI₂ (Fig. 32, PDF # 07-0235 de PbI₂ cristalino). El tamaño del cristal calculado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer es 35 nm para c-PbI₂ y 21 nm para r-PbI₂.

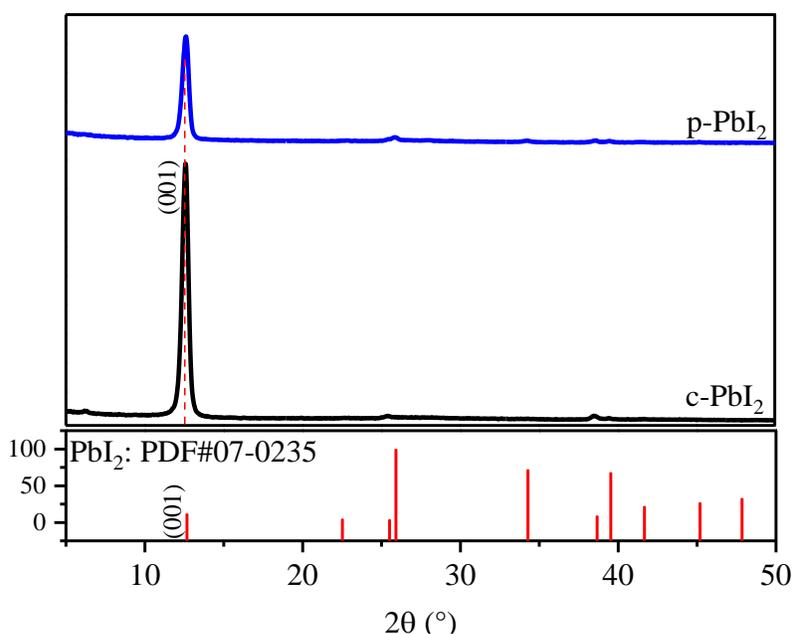


Figura 32. Diagrama de XRD de las películas de PbI₂ compacto y poroso.

3.2.6. Fabricación de películas de perovskita

A partir de la modificación de la superficie en la película de PbI_2 se fabricaron películas de perovskita con las siguientes formulaciones $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$. Las imágenes de microscopía óptica de las películas correspondientes se muestran en la figura 33.

La caracterización de microscopia óptica fue llevada a cabo para percibir la influencia en la morfología del PbI_2 (c- PbI_2 y r- PbI_2) en la formación de películas de perovskita.

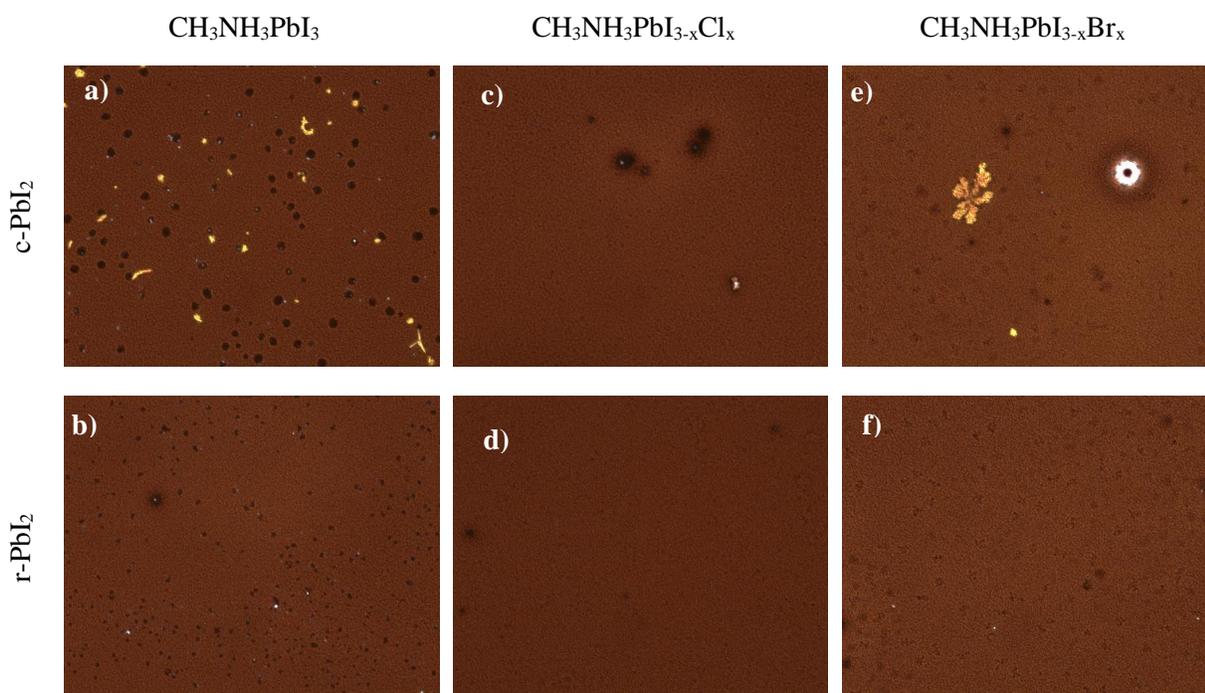


Figura 33. Imágenes de microscopia óptica de películas de perovskita a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y e) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ fabricadas a partir de c- PbI_2 , y de b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y f) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ fabricadas a partir de r- PbI_2

Películas de perovskita fabricadas a partir de c- PbI_2 (Fig. 33 a, c y e) muestran la presencia de puntos de tonalidad amarilla los cuales podrían ser yoduro de plomo sin reaccionar, los puntos negros pueden corresponder a aglomeraciones dentro de la película, por su parte las películas de perovskita fabricadas a partir de r- PbI_2 (Fig. 33 b, d y f) presentan una superficie más homogénea, con menor presencia de defectos tales como aglomerados en diferentes zonas de la película.

3.2.6.1. Caracterización óptica

La figura 34 muestra los espectros de absorbanza de las películas de perovskita sin y con sustitución aniónica parcial del 10% con cloro y bromo. Las películas de perovskita fabricadas a partir de r-PbI₂ (IPA) presentan intensidad de absorción ligeramente mayor que las fabricadas a partir de c-PbI₂ (W/O), así como un desplazamiento del borde de absorción hacia el rojo (red-shift).

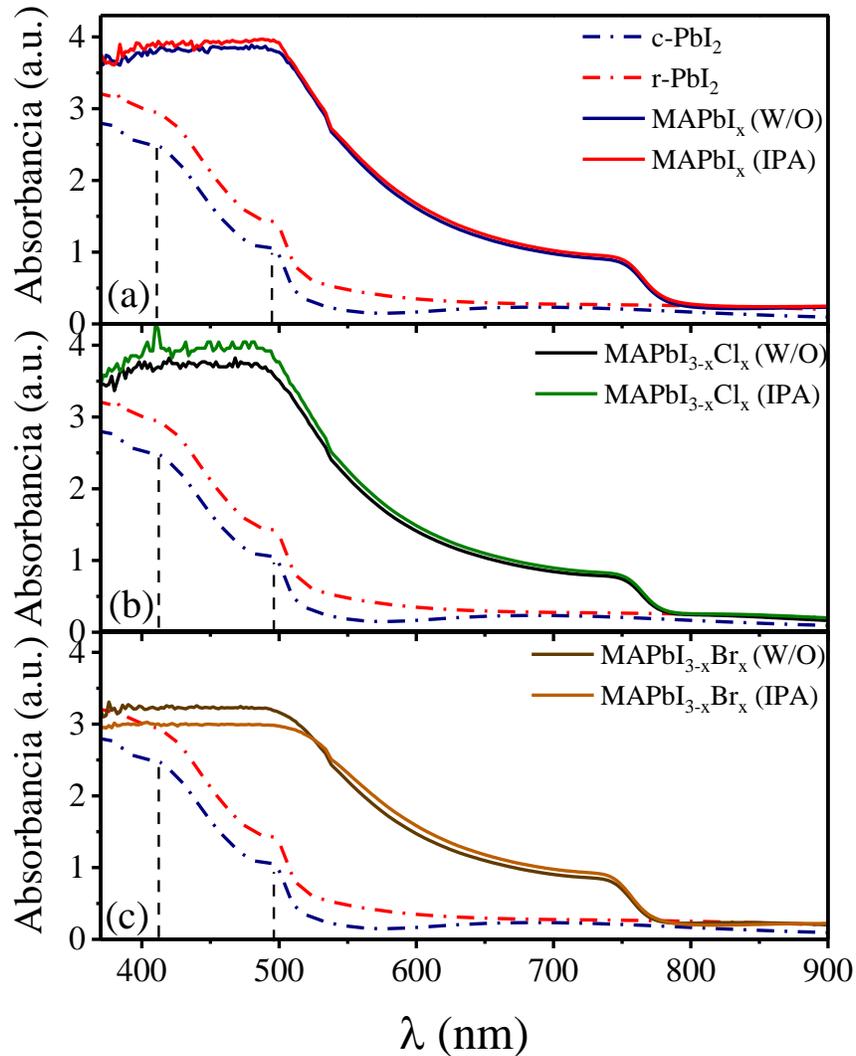


Figura 34. Espectro de absorbanza de películas de perovskita a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ fabricadas a partir de c-PbI₂, y r-PbI₂

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de perovskitas, por otro lado, dan una mejor descripción de la modificación de la banda prohibida debido al tratamiento con IPA en capas anteriores de PbI₂. La

Figura 35 muestra las emisiones de fotoluminiscencia (PL) de 6 tipos de películas MAPbI₃, MAPbI_{3-x}Cl_x y MAPbI_{3-x}Br_x que representan la recombinación radiativa banda a banda en el material [118]. Se observa que para todos los casos las perovskitas (IPA) fabricadas a partir de r-PbI₂ tienen una intensidad de emisión mayor que la de sin tratamiento con IPA. Una mayor intensidad de fotoemisión sugiere una menor densidad de centros de recombinación no radiativa o una menor densidad de estados defectuosos en el material [113], [119].

La deconvolución de los picos de PL conduce a la presencia de dos emisiones de PL para la perovskita MAPbI₃, una a 773 nm (principal) y la otra a 806 nm (secundaria), dos para MAPbI_{3-x}Cl_x, una a 767 nm (principal) y la otra a 800 nm (secundaria) y una para MAPbI_{3-x}Br_x en 766 nm.

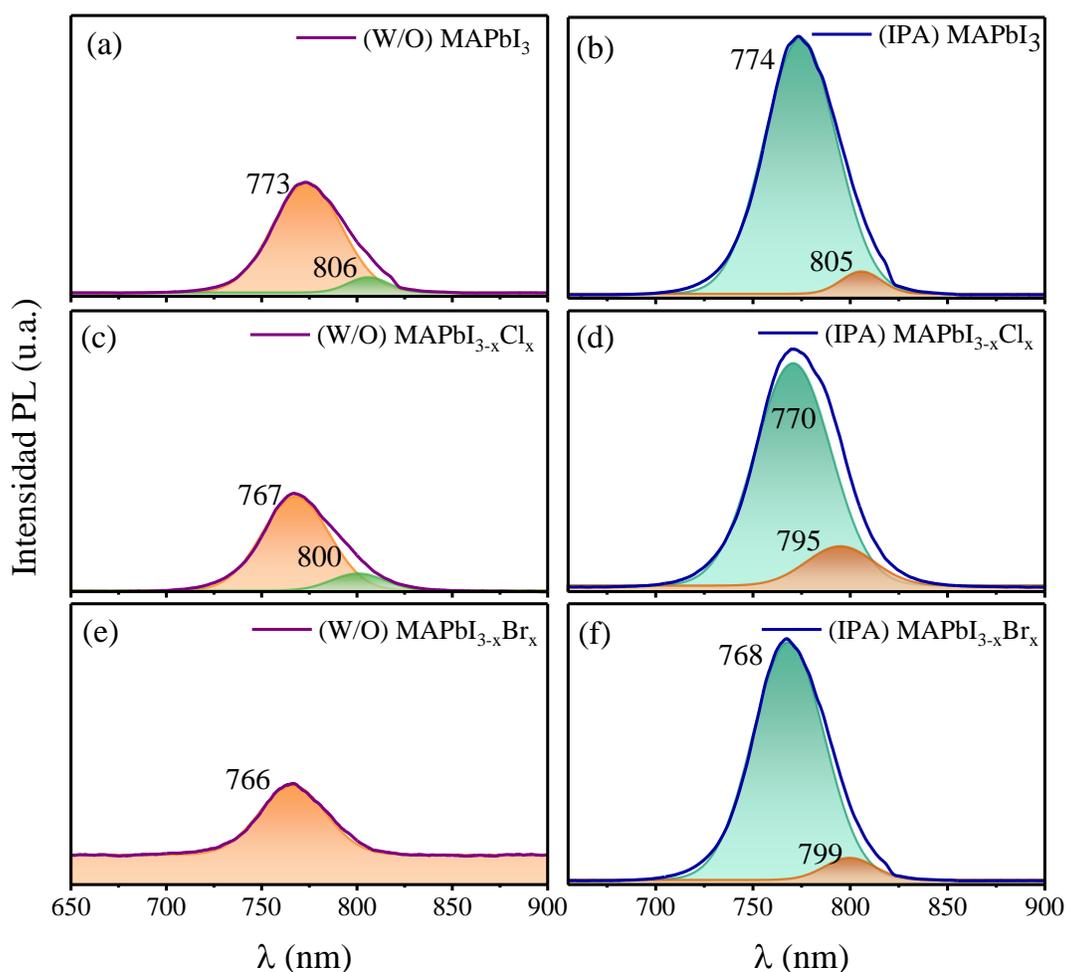


Figura 35. Espectros de fotoluminiscencia de películas de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ y $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ fabricadas a partir de *c*-PbI₂ y *r*-PbI₂

El pico principal debe provenir de la transición de electrones de banda a banda, y el secundario, de la transición de electrones entre los estados de frontera de grano y el borde de la banda de valencia. Las diferentes perovskitas formadas a partir de r-PbI₂ muestran un cambio ligeramente rojo en el pico de emisión principal (de 773 a 774 nm para MAPbI₃, de 767 a 770 nm para MAPbI_{3-x}Cl_x y de 766 a 768 nm para MAPbI_{3-x}Br_x) y un cambio azul en el segundo pico (de 806 a 805 nm para MAPbI₃, de 800 a 795 nm para MAPbI_{3-x}Cl_x y la aparición de 799 en MAPbI_{3-x}Br_x) en comparación con el pico (W/O). El desplazamiento hacia el rojo del pico principal debería estar relacionado con el tamaño del cristal ligeramente aumentado en la perovskita (IPA), y el desplazamiento hacia el azul del secundario sugiere una diferencia reducida entre los estados de los límites del grano y los bordes de las bandas en la perovskita (IPA).

3.2.6.2. Caracterización estructural

La figura 36 presenta los patrones XRD de las películas delgadas de MAPbI₃, MAPbI_{3-x}Cl_x y MAPbI_{3-x}Br_x obtenidas de c-PbI₂ y r-PbI₂. Los patrones indican que las perovskitas sintetizadas a partir de r-PbI₂ (llamadas (IPA) perovskita) son más cristalinas que las de c-PbI₂ (llamado (W/O) perovskita).

Los picos de difracción en 2θ de 14 °, 19,9 °, 23,42 °, 24,44 ° y 28,4 ° corresponden a los planos cristalinos de (110), (200), (211), (202) y (220) en el sistema tetragonal de MAPbI₃ [120]. El pico de alta intensidad y ancho estrecho a 2θ ~ 14 ° (110) indica que la película tiene una buena cristalización y un tamaño de cristal grande [121]. Además, las intensidades de los planos (110) y (220) son mayores en las perovskitas (IPA) que aquellas sin tratamiento con IPA independientemente del tipo de haluro, lo que sugiere que el tratamiento con IPA en las capas de PbI₂ mejora la cristalinidad de los compuestos de perovskita que vienen.

Dado que la incorporación de cloruro en las perovskitas híbridas se realizó mediante la adición de una pequeña cantidad de MAcl y podría descomponerse y disiparse durante el recocido térmico, los iones de cloruro pueden considerarse elementos de dopaje dentro de las perovskitas [122]–[124] y no deben modificar la estructura cristalina de MAPbI₃. En efecto, la perovskita dopada con MAcl (Fig. 36 b) muestra el mismo patrón XRD que MAPbI₃ (Fig. 36a). Por su parte las perovskitas con sustitución de bromuro, muestran el pico principal de XRD desplazado hacia valores mayores de 2θ

debido a la sustitución de yoduro por bromuro (Fig. 36c). Las celdas cristalinas de las perovskitas sustituidas con bromuro se reducen debido a la diferencia en el radio iónico entre el bromuro (1,96 Å) y el yoduro (2,2 Å) [125], [126].

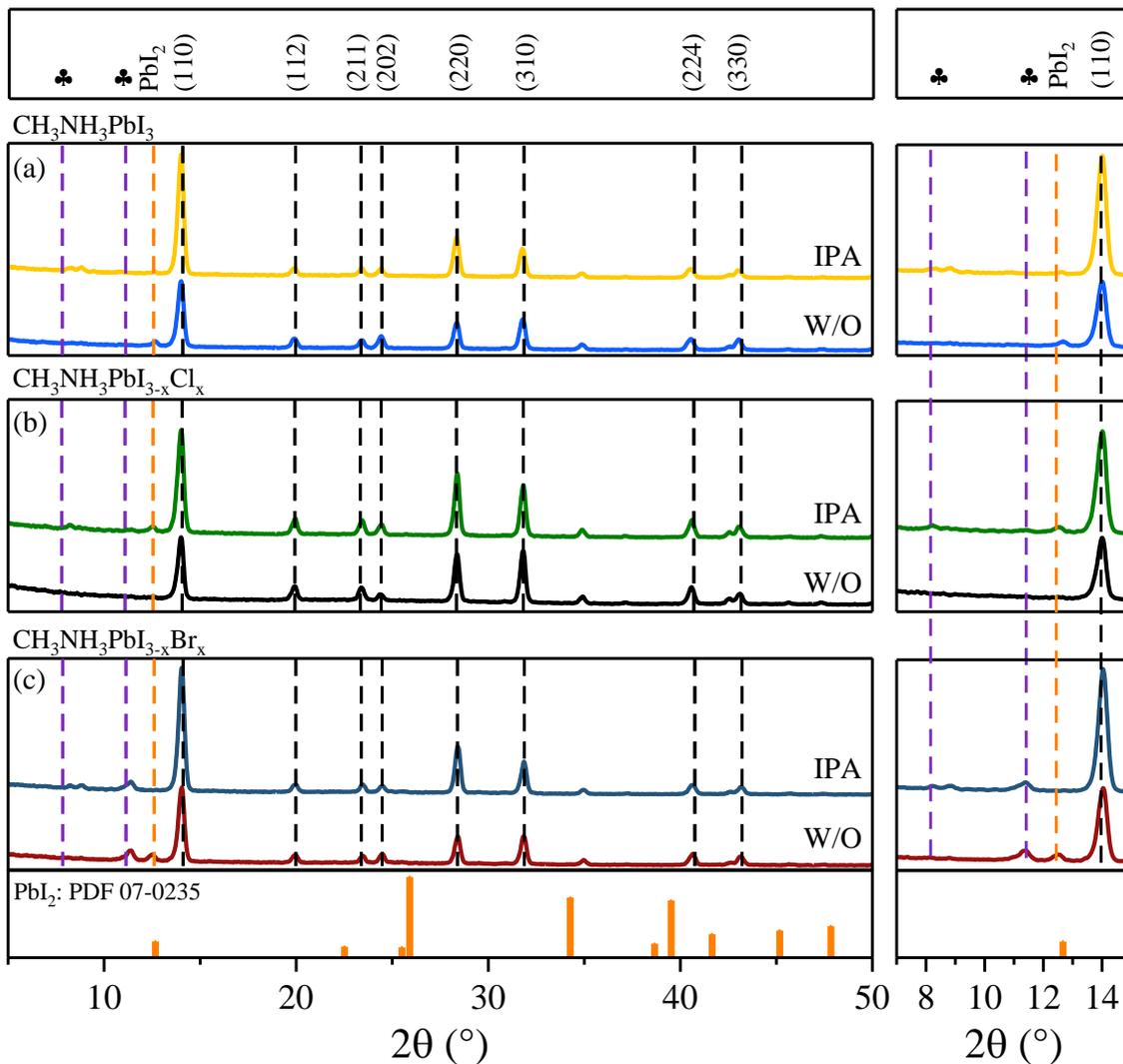


Figura 36. Espectro de absorbancia de películas de perovskita a) W/O e IPA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, b) W/O e IPA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y c) W/O e IPA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$.

Los tamaños de cristal de las muestras de perovskita se muestran en la Tabla 11, lo que indica un tamaño de cristal sistemáticamente mayor en los compuestos de perovskita (IPA) que en la perovskita sin tratamiento con IPA. Sugiere que un tamaño de poro y una porosidad más grandes, además de una

superficie más rugosa y casi auto-similar con un tamaño de cristal más pequeño en r-PbI₂ promueven la formación de una mayor cristalinidad en los compuestos de perovskita.

Tabla 11. Espesor, tamaño de cristal y propiedades ópticas de películas delgadas de PbI₂ y perovskita

Muestra	PbI ₂		MAPbI ₃		MAPbI _{3-x} Cl _x		MAPbI _{3-x} Br _x	
	W/O	IPA	W/O	IPA	W/O	IPA	W/O	IPA
Espesor (nm)	183±30	259±6	280±27	346±38	372±12	389±6	351±18	291±29
Tamaño de cristal (nm) en (220)	35.4	21.0	26.7	27.7	28.2	30.1	28.3	28.5
λ _{g1} (nm)	516*	516*	773	774	767	770	766	768
λ _{g2} (nm)	--	--	806	805	800	795	--	799
Intensidad PL (u.a.)	--	--	3800	7500	2900	5500	1200	6500

* Desde el borde de absorbancia.

Además de los picos característicos de la perovskita se encuentra además la presencia del pico asociado con el PbI₂, así como de los compuestos de perovskita mono y di hidrato, los cuales se listan en la tabla 12.

Tabla 12. Relación de picos de difracción de rayos X de películas de perovskita a) W/O e IPA CH₃NH₃PbI₃, b) W/O e IPA CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x y c) W/O e IPA CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x.

	2θ (°)	Compuesto	Ref.
(W/O) CH ₃ NH ₃ PbI ₃	12.68	PbI ₂	
	8.34	CH ₃ NH ₃ PbI ₃ ·H ₂ O	[105]
(IPA) CH ₃ NH ₃ PbI ₃	8.84	CH ₃ NH ₃ PbI ₃ ·H ₂ O	[105]
	12.621	PbI ₂	
(W/O) CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	12.6	PbI ₂	
	8.238	CH ₃ NH ₃ PbI ₃ ·H ₂ O	[105]
(IPA) CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	12.52	PbI ₂	
	11.419	(CH ₃ NH ₃) ₄ PbI ₆ ·2H ₂ O	[105]
(W/O) CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Br _x	12.501	PbI ₂	
	8.239	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Br _x ·H ₂ O	[127]
(IPA) CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Br _x	8.861	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Br _x ·H ₂ O	[127]
	11.381	(CH ₃ NH ₃) ₄ PbI ₆ ·2H ₂ O	[105]

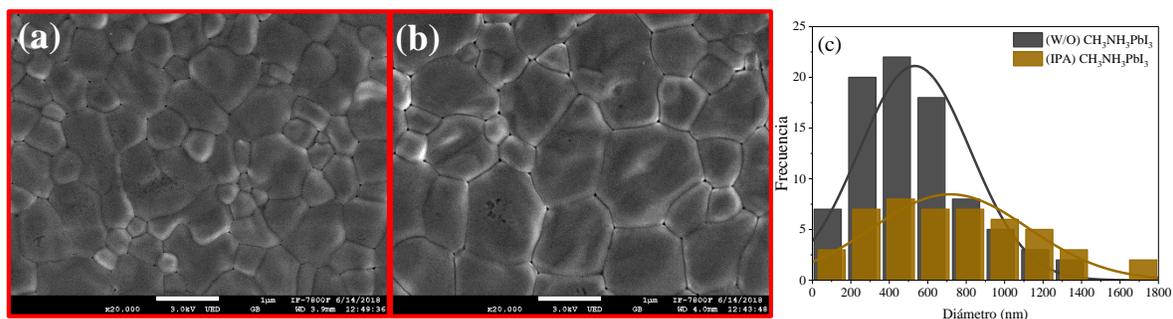
3.2.6.3. Caracterización morfológica

La figura X muestra la superficie de películas de perovskita MAPbI_3 , $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, y $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, fabricadas a partir de $c\text{-PbI}_2$ y $r\text{-PbI}_2$. Además de una mayor cristalinidad y mejores propiedades ópticas, las perovskitas (IPA) exhiben tamaños de grano más grandes, como se observa en las imágenes SEM.

Las figuras 37 a, y b muestran la imagen SEM de películas de MAPbI_3 con (IPA) y sin tratamiento de IPA (W/O), las cuales presentan una morfología policristalina con tamaños de grano en un rango entre 50 nm - 1350 nm con un máximo en 530 nm para la película sin tratamiento y de 65 nm – 1650 nm con un máximo en 715 nm para la película tratada con IPA (fig. 37 c).

Por su parte las películas de perovskita $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ con y sin tratamiento con IPA muestran que en la película (W/O) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ presenta defectos de borde grano (fig. 37 d), por otro lado, (IPA) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ muestra una superficie más lisa y compacta (fig. 37 e); los tamaños de grano de (W/O) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ se encuentran en un rango entre 50 nm - 2800 nm con un máximo en 861 nm y de 150 nm – 2800 nm con un máximo en 1150 nm para (IPA) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (fig. X f).

La película (IPA) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ (fig. X g) presenta una superficie compacta de granos de diversos tamaños, se observa además una menor presencia de pin-holes que la película (W/O) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ (fig. 37 h), la cual además presenta notables defectos superficiales. Los tamaños de grano de (W/O) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ se encuentran en un rango entre 80 nm - 1300 nm con un máximo en 550 nm y de 110 nm – 2450 nm con un máximo en 702 nm para (IPA) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ (fig. 37 i). Independientemente de la sustitución del haluro el PbI_2 tratado con IPA aumenta el tamaño del grano y reduce los defectos en los límites del grano en la perovskita resultante.



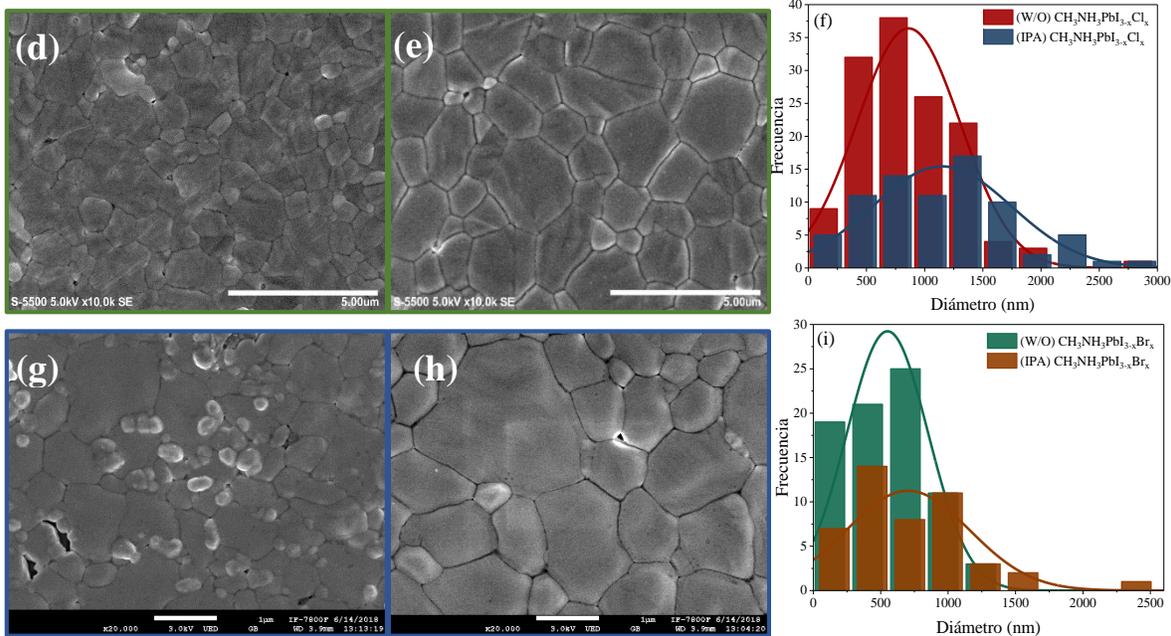


Figura 37. Micrografías electrónicas de películas de perovskita (a) (W/O) MAPbI_3 , (b) (IPA) MAPbI_3 , (c) distribución de tamaño de grano de MAPbI_3 , (d) (W/O) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, (e) (IPA) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, (f) distribución de tamaño de grano de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, (g) (W/O) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, (h) (IPA) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, (i) distribución de tamaño de grano de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$.

Se realizó análisis por EDS para determinar la composición de cada una de las muestras y determinar la presencia de los átomos sustituyentes. A nivel general, la relación entre plomo y yodo se mantuvo alrededor de 1:1.7, la muestra con sustitución de cloro mostró cantidades muy bajas de éste elemento, lo cual es consistente con lo reportado por Williams y colaboradores, quienes manifestaron que el cloro no permanece en cantidades suficientes para ser medido, sino que éste debe volatilizarse para permitir la formación de la perovskita [128].

Tabla 13. Análisis EDS de las películas de perovskita depositadas sin sustitución y con sustitución de cloro y bromo

Elemento	MAPbI_3 (Wt%)	$\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (Wt%)	$\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ (Wt%)
C	12.5	11.47	12.93
Cl	-	0.26	-
Br	-	-	1.85
I	46.3	46.93	43.4
Pb	25.76	26.49	25.82

3.2.7. Medición I-V de celdas solares y caracterización de dispositivos

Se fabricaron celdas solares en configuración n-i-p con la arquitectura FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au a partir de c-PbI₂ y r-PbI₂. (fig 38).

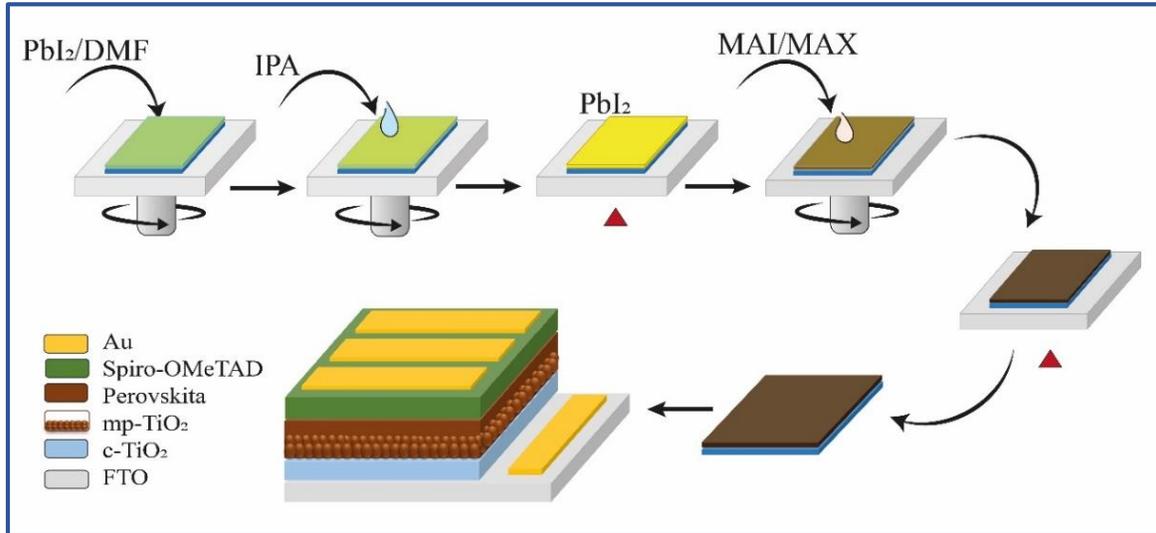


Figura 38. Esquema que muestra el proceso de fabricación de celdas solares de perovskita y la estructura final del dispositivo

La figura 39 presenta las curvas J-V bajo una iluminación estándar AM 1.5 de las celdas solares de perovskita (W/O) (azul) y de perovskita (IPA) (rojo). La celda solar basada en r-PbI₂ presenta una J_{sc} de 21,57 mA cm⁻², un V_{oc} de 0,98 V, un FF del 69% y un PCE del 14,57%, mientras que la celda solar basada en c-PbI₂ muestra un menor rendimiento fotovoltaico. La menor rugosidad y mayor cristalinidad en las películas de c-PbI₂ pueden conducir a una menor reacción cinética de PbI₂ con soluciones / películas de haluro de metilamonio, lo que conduce a eficiencias más bajas en las celdas solares basadas en c-PbI₂.

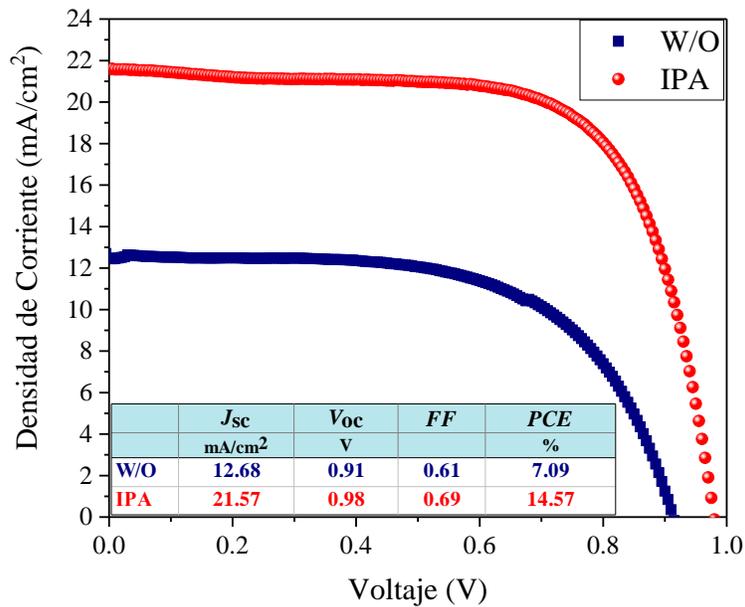


Figura 39. Curva J-V de celdas solares de perovskita (W/O) y perovskita (IPA).

Un resumen estadístico de 107 celdas solares con perovskita (W/O) y 127 dispositivos con perovskitas (IPA) se muestran en la Figura 40: (a) densidad de fotocorriente de cortocircuito (J_{sc}), (b) fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}), (c) factor de llenado (FF) y (d) eficiencia de conversión de energía (PCE). Se observa que los cuatro parámetros de las celdas solares de perovskita (IPA) son superiores a los de las perovskita (W/O). La Tabla 15 enumera el promedio y los mejores valores de los cuatro parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de perovskita (W/O) e (IPA). Con el tratamiento con IPA en las capas iniciales de PbI_2 , el promedio de J_{sc} se incrementa de 15.96 a 18.33 mA/cm², el de V_{oc} de 0.87 a 0.92 V, el de FF de 51.80 % a 60.37 % y el promedio de PCE, de 7.20 % a 10,23 %. La Tabla 14 también incluye la resistencia en serie en V_{oc} y la resistencia en paralelo en J_{sc} de las celdas. La resistencia media en serie se reduce de 149,56 a 73,55 Ω , y la resistencia en paralelo aumenta de 8046 a 15276 Ω , después del tratamiento con IPA en películas de PbI_2 .

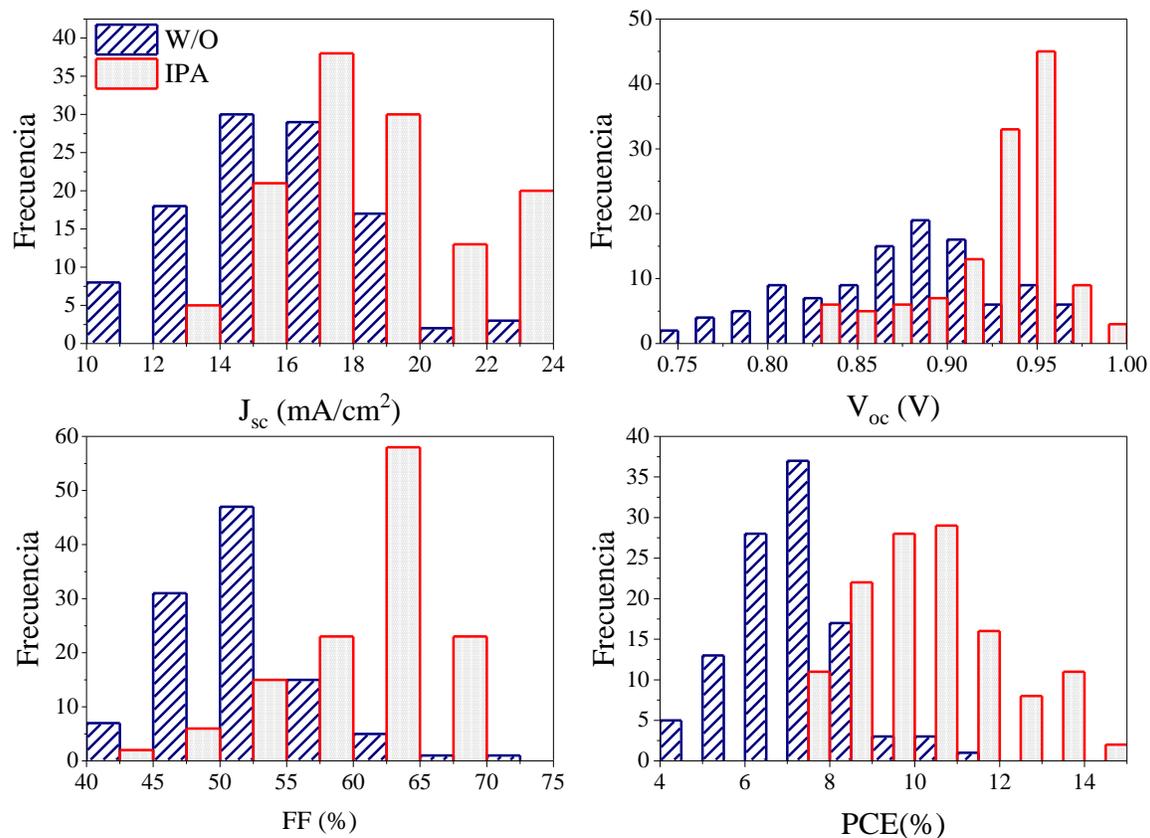


Figura 40. Histogramas de (a) densidad de fotocorriente de cortocircuito (J_{sc}), (b) fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}), (c) factor de llenado (FF) y (d) eficiencia de conversión de potencia (PCE) de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de *c*-PbI₂ (azul) y *r*-PbI₂ (rojo).

Tabla 14. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita usando *c*-PbI₂ y *r*-PbI₂

Muestras		J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R at V_{oc} (Ω)	R at J_{sc} (Ω)
<i>c</i> -PbI ₂	Mejor	23.03	0.979	71.83	11.19	68.07	30973.9
	Promedio sobre 107 celdas.	15.96 ± 2.6	0.87 ± 0.05	51.8 ± 5.3	7.2 ± 1.2	149.56 ± 67.6	8046 ± 6915
<i>r</i> -PbI ₂	Mejor	23.80	0.98	69.18	14.57	48.37	73468
	Promedio sobre 127 celdas.	18.33 ± 2.7	0.92 ± 0.04	60.37 ± 5.4	10.23 ± 1.7	73.55 ± 22.1	15276 ± 14121

El espectro de EQE de las celdas solares de perovskita (W/O) (azul) y de perovskita (IPA) (rojo) se presenta en la figura 41. Si comparamos los valores de EQE de ambas celdas, hay valores de EQE

más bajos generalizados en la celda solar de perovskita (W/O), y se observa una diferencia particular en longitudes de onda alrededor de 420 nm. A partir de los espectros de absorbancia óptica se sabe que el PbI_2 comienza a absorber luz a partir de 500 nm y alcanza el máximo alrededor de 420 nm (Figura 27b). Por lo tanto, la reducción de EQE a 420 nm debe provenir de la fase PbI_2 sin reaccionar o que permaneció entre las capas de TiO_2 y perovskita, reduciendo el V_{oc} y FF de la celda [120]. En la literatura se informa que una capa muy delgada de PbI_2 entre TiO_2 y perovskita podría tener un efecto beneficioso sobre la celda solar al pasivar los estados trampa en los límites de grano de la perovskita [121] o permitir una flexión de banda favorable para reducir la recombinación del portador de carga [118]. Sin embargo, la presencia de PbI_2 también podría provocar un efecto negativo, como podemos ver en el esquema energético ilustrado en la Figura 41 (b). Dado que tiene una banda de conducción más alta que la de la perovskita, la inyección de electrones de la perovskita al TiO_2 se ve obstaculizada cuando PbI_2 está entre ellos [119] y, por lo tanto, J_{sc} se reduce significativamente.

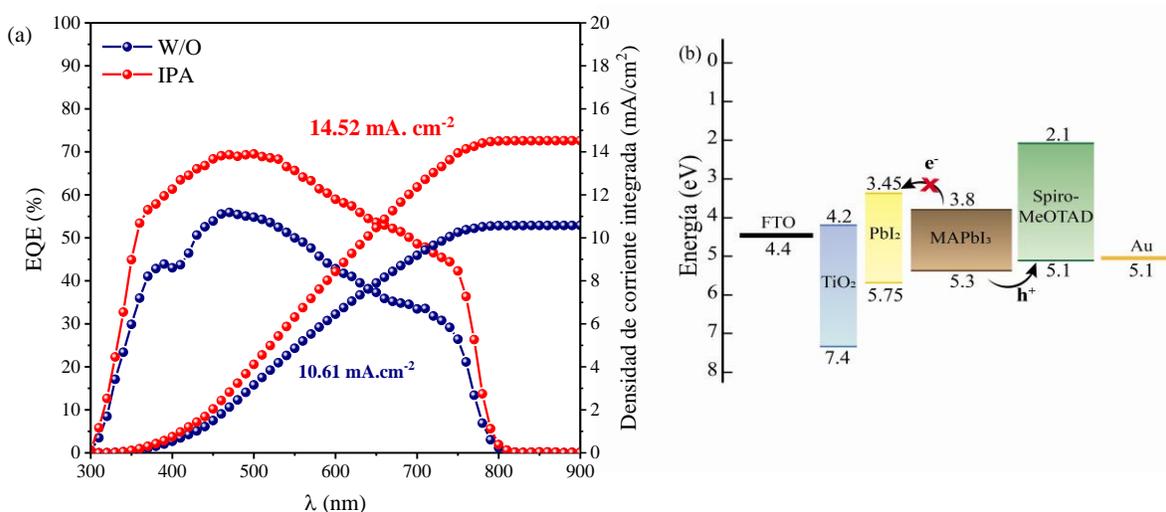


Figura 41. Espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) de celdas solares de perovskita (W/O) (azul) y perovskita (IPA) (rojo) y (b) Diagrama de energía de una celda solar de perovskita con PbI_2 residual [126], [129].

Los valores de J_{sc} integrados en los espectros EQE son $10,61 \text{ mA cm}^{-2}$ y $14,52 \text{ mA cm}^{-2}$ para celdas solares de perovskita (W/O) e (IPA), respectivamente, que son inferiores a los mismos valores obtenidos de las curvas J-V: $12,68$ y $21,57 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Esta diferencia podría provenir del espectro de luz diferente de los equipos J-V y EQE, o la forma de medición (hacia atrás en J-V) [130], o la descomposición de la celda en el aire, como lo observaron Cao et al. [131].

Un incremento en la rugosidad y porosidad de la película de PbI_2 con tratamiento con IPA aumenta la infiltración de la solución de metilamonio, resultando en una mejor conversión hacia la fase de perovskita y una menor cantidad de yoduro de plomo residual. Por esta razón, los incrementos en los valores de J_{sc} y V_{oc} se atribuyen a una mayor conversión de PbI_2 en perovskita. Asimismo, este tratamiento produce una mejora de la cristalinidad y absorción de la luz. Por otro lado, cabe señalar que el mayor FF puede estar relacionado con una reducción de los procesos de recombinación en la superficie de la perovskita debido a un mayor crecimiento de cristales, lo que finalmente favorece una cobertura homogénea por parte de la capa de transporte de huecos (Spiro-OMeTAD), evitando el contacto entre la perovskita y el contacto de oro.

3.3. Influencia de la película de yoduro de plomo en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$: Efecto del tratamiento con 4-terbutilpiridina (tBP)

Una de las estrategias que se ha desarrollado para la formación de una perovskita con buena morfología es la modificación de la película de yoduro de plomo que permita una mayor infiltración de MAI en el método de depósito en 2 pasos o depósito secuencial. Existen diferentes factores que pueden influenciar la morfología de la película de perovskita tales como, los solventes usados con los precursores, la naturaleza, concentración y relación de los diferentes precursores, la naturaleza y concentración de los aditivos, así como la temperatura de secado, el tiempo y el ambiente de secado [30].

El uso de aditivos cambia la concentración y la morfología, así como la composición de las películas de perovskitas que se fabrican [30], [132]. Ellos pueden ser agregados a las soluciones precursoras y facilitar la conversión de perovskita, mejorando la morfología de la película y reduciendo los defectos de los cristales, mejorando así la eficiencia de transferencia de carga como es el caso de la adición de DMF en la solución FAI/MAI/IPA [102]. O actuar como agentes que promueven la nucleación y el crecimiento de cristales debido al cambio en la morfología cristalina del PbI_2 , que pasa de cristales en forma de varilla a cristales hexagonales en forma de placa, como es el caso del HI o del HCl [133]. Algunos ligandos tales como TBP [130], NMP [134], MAAC [88], MACl [135], Py [136] se utilizan para modificar la morfología de la capa de PbI_2 de una densa a una con poros que permita la infiltración efectiva de MAI.

En este apartado se presenta la modificación de la película de PbI_2 por la adición de 4-terbutilpiridina (tBP) en la solución precursora de PbI_2 en el método de depósito secuencial. El uso de 4-terbutilpiridina en celdas solares de perovskita antecede a su uso como modificador de la capa de PbI_2 . Habitualmente se ha incorporado tBP en celdas solares de perovskita como aditivo en la solución conductora de huecos de Spiro-OMeTAD, donde sus funciones dentro de la solución son ayudar a controlar la morfología de la capa conductores de huecos, y mejorar la solubilidad de la sal de Li-TFSI (en acetonitrilo) [137], [138]. Sin embargo, sus primeros usos fueron en celdas sensibilizadas por tinte (DSSC, por sus siglas en inglés), en las cuales se utilizaba como un inhibidor en la recombinación de carga; en estas celdas la tBP se adsorbía en la superficie del TiO_2 mesoporoso

(fotoánodo) suprimiendo el contacto directo entre el TiO_2 y electrolito para reducir la recombinación de carga, generando un aumento en el voltaje a circuito abierto (V_{oc}) [138].

Por su parte el uso de la tBP como aditivo en la fabricación de películas delgadas de perovskita se ha justificado desde la necesidad de generar películas con mayor resistencia a la degradación ocasionada por la humedad. La 4-terbutilpiridina (fig. 42) es considerada una molécula anfipática o anfifílica [139], es decir tiene un extremo hidrofílico y un extremo hidrófobo (fig. 1. círculo rojo).

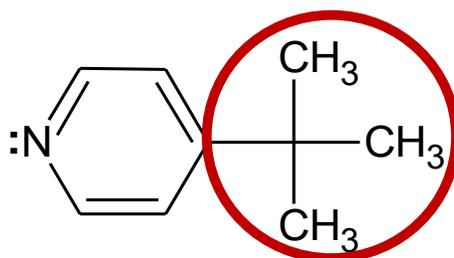


Figura 42. Estructura química de la 4-Tertbutilpiridina

Las moléculas anfifílicas cuando entran en contacto con un medio polar (como el agua) se reorganizan de tal forma que las partes del extremo hidrófobo se organizan hacia el centro de la estructura y alrededor en contacto con el agua se quedan los extremos hidrofílicos, quedando estable y dejando protegidas las áreas hidrófobas en el centro.

3.3.1. Mecanismo de modificación de la película de PbI_2 y formación de la película de perovskita.

La figura 43 representa las etapas de formación y modificación de la película de PbI_2 con tBP, así como su posterior conversión hacia perovskita. En un primer momento se deposita una solución de PbI_2 en DMF a la cual se le agregó previamente x cantidad de tBP y se inicia el proceso de recubrimiento por centrifugación (a), posteriormente la película es sometida a un tratamiento térmico en el cual el solvente DMF es liberado (b), así como cierta cantidad de tBP (c), la liberación de tBP de la película de PbI_2 conduce a la formación de una estructura porosa en la película. La estructura porosa del PbI_2 permite una rápida difusión del MAI a través de la película de PbI_2 (d) y que facilita su conversión hacia una película de perovskita (e).

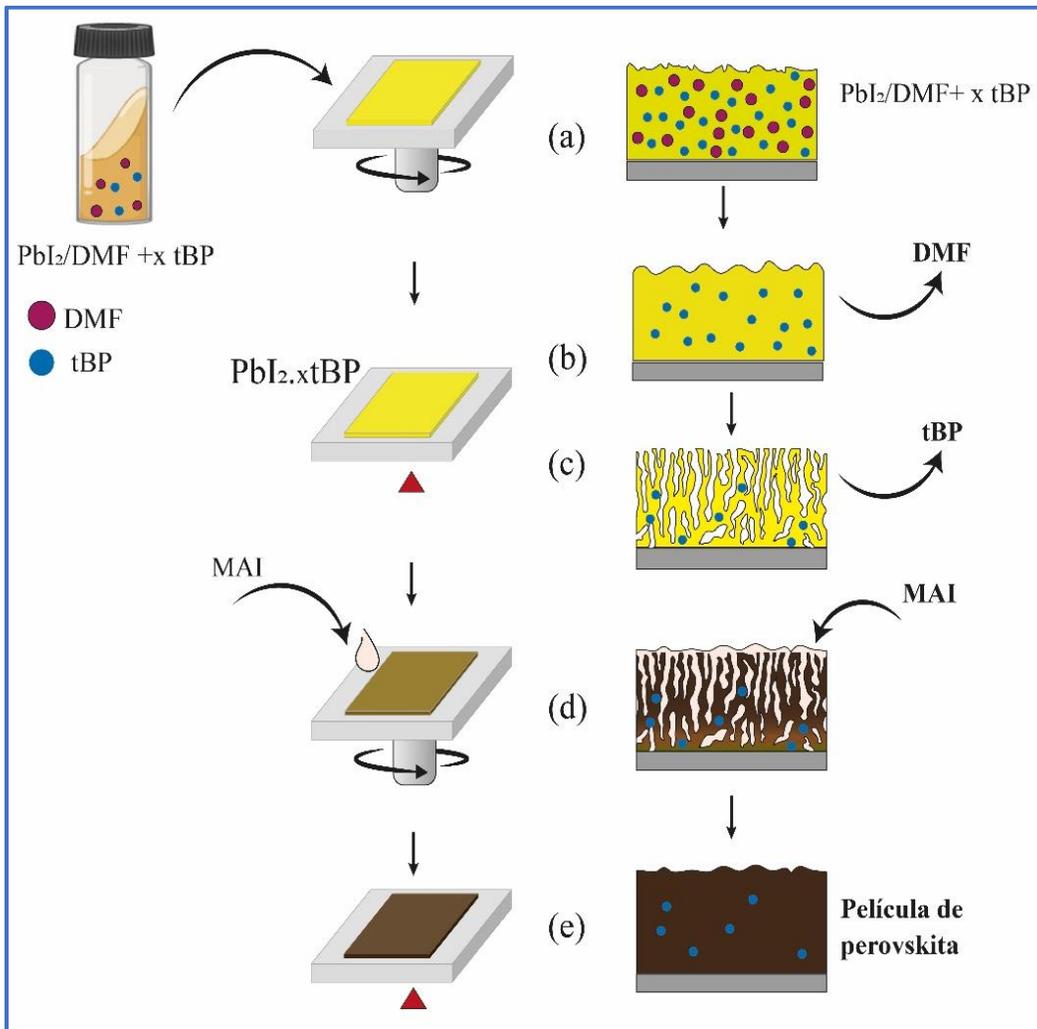


Figura 43. Mecanismo de modificación de la película de PbI_2 con IPA y formación de la película de perovskita

Tal y como se muestra en la figura 43 c, d y e se espera que la tBP no sea eliminada en su totalidad, sino que queden rastros de la misma en la película final de perovskita.

Cómo se mencionó anteriormente la molécula de tBP es considerada una molécula anfipática o anfifílica la cual contiene además de un extremo hidrófobo un nitrógeno con un par electrónico libre el cual tiene una elevada afinidad con el Pb^{2+} , que puede resultar en numerosos grupos piridilo anclados en la superficie del PbI_2 , con los grupos hidrofóbicos terbutilo rodeando en el exterior [132], [140]. Ver figura 44.

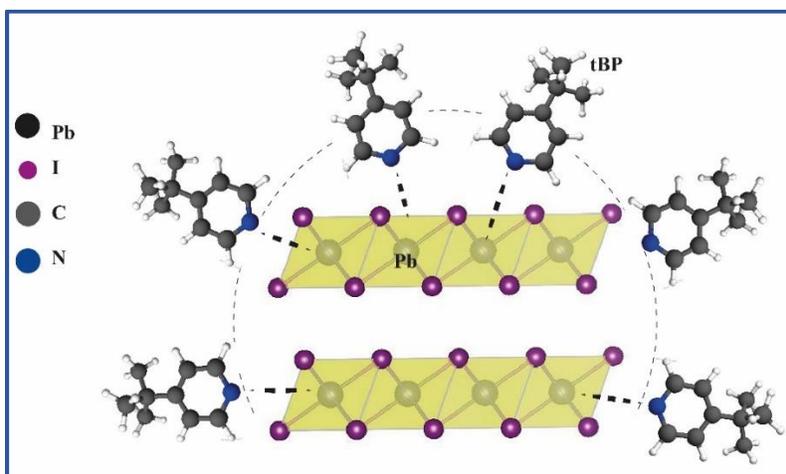


Figura 44. Representación gráfica de la interacción entre tBP y el PbI_2 .

3.3.2. Caracterización óptica

La figura 45 presenta los espectros de transmitancia, reflectancia y absorbancia de las películas de c-PbI_2 y aquellas a las que se les adicionó 80 μL y 120 μL de tBP. Es necesario establecer la cantidad de tBP a adicionar a la solución de PbI_2 debido a que un exceso de éste podría conducir a la descomposición química de la perovskita que se forme a continuación, por la formación del complejo con el PbI_2 [141].

Los espectros de transmitancia y reflectancia (Fig. 45 a), muestran que las películas de PbI_2 en cuya solución se añadió diferente cantidad de tBP presentan una menor transmitancia y una menor reflectancia que la película de c-PbI_2 debido al cambio en la morfología de la película por el tratamiento; la figura 45 (b) presenta los espectros de absorbancia, las películas con 80 μL y 120 μL de tBP adicionados presentan mayor absorbancia que la película de c-PbI_2 la cual puede provenir de una mayor dispersión de la luz por efecto de una morfología nanoporosa,

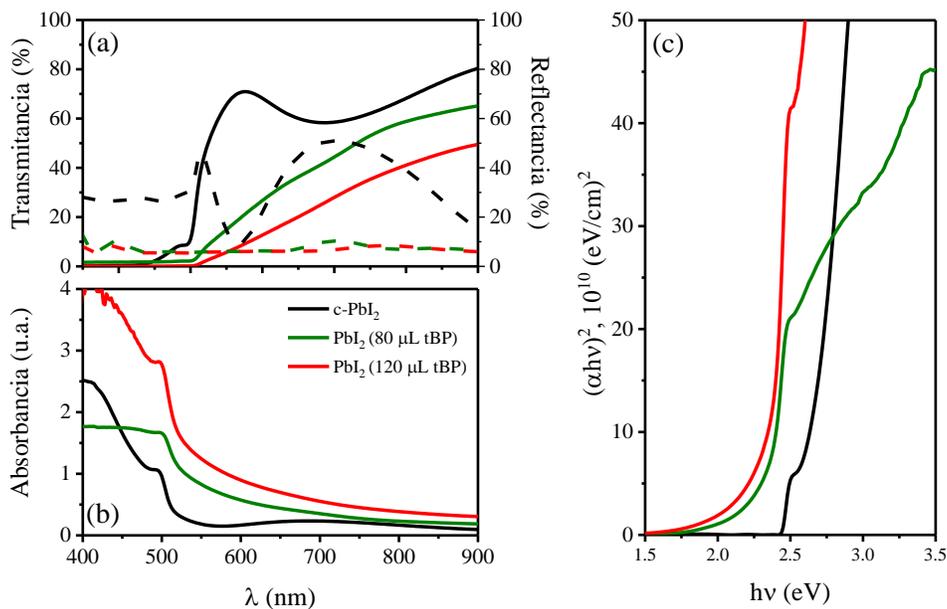


Figura 45. Caracterización óptica de película de *c*-PbI₂ y PbI₂ con tBP adicionado: a) transmitancia y reflectancia, b) absorbancia y c) gráfica de Tauc.

El valor de la brecha de energía de las películas de PbI₂ compactas y aquellas en cuya solución se añadió diferente cantidad de tBP fueron calculadas por el método de Tauc (Fig. 45 c), los valores obtenidos fueron de 2.41 eV para la película compacta, de 2.38 eV para la película con 80 μL y 2.37 eV para la película con 120 μL de tBP.

3.3.3. Caracterización morfológica

La figura 46 presenta las imágenes SEM de la morfología superficial de las películas con y sin adición de tBP en la solución. Las películas de PbI₂ con incorporación de tBP presentan una morfología altamente porosa como se muestra en la Figura 46 (b, c, d). De acuerdo con Zhang y colaboradores cuando se agrega tBP a las solución precursora de PbI₂ se lleva a cabo la formación de poros en la película de debido a que el PbI₂ se coordina con el nitrógeno en la tBP para formar el complejo de coordinación $PbI_2 \cdot xtBP$, este complejo se descompone cuando la película es tratada térmicamente liberando la tBP ($PbI_2 \cdot xtBP \rightarrow PbI_2 + tBP \uparrow$) y dejando huecos en los lugares que antes estaban siendo ocupados [130], [142].

El compuesto PbI_2 es un ácido de Lewis, mientras que la tBP es una base de Lewis, por lo tanto, la reacción ácido–base de Lewis entre ellos da lugar a la formación del aducto $PbI_2 \cdot xtBP$. Un ácido de Lewis es un aceptor de electrones, mientras que una base es un donante de un par de electrones. Los haluros de Pb (II) son ácidos de Lewis porque aceptan aniones yoduro para formar aniones yodoplumbato como $[Pb_3I_{10}]^{4-}$ y $[Pb_5I_{16}]^{6-}$ [143]. En $PbI_2 \cdot xtBP$, el nitrógeno donador es contribuido por la tBP debido a que contiene un par de electrones libre en el nitrógeno (Fig. 42).

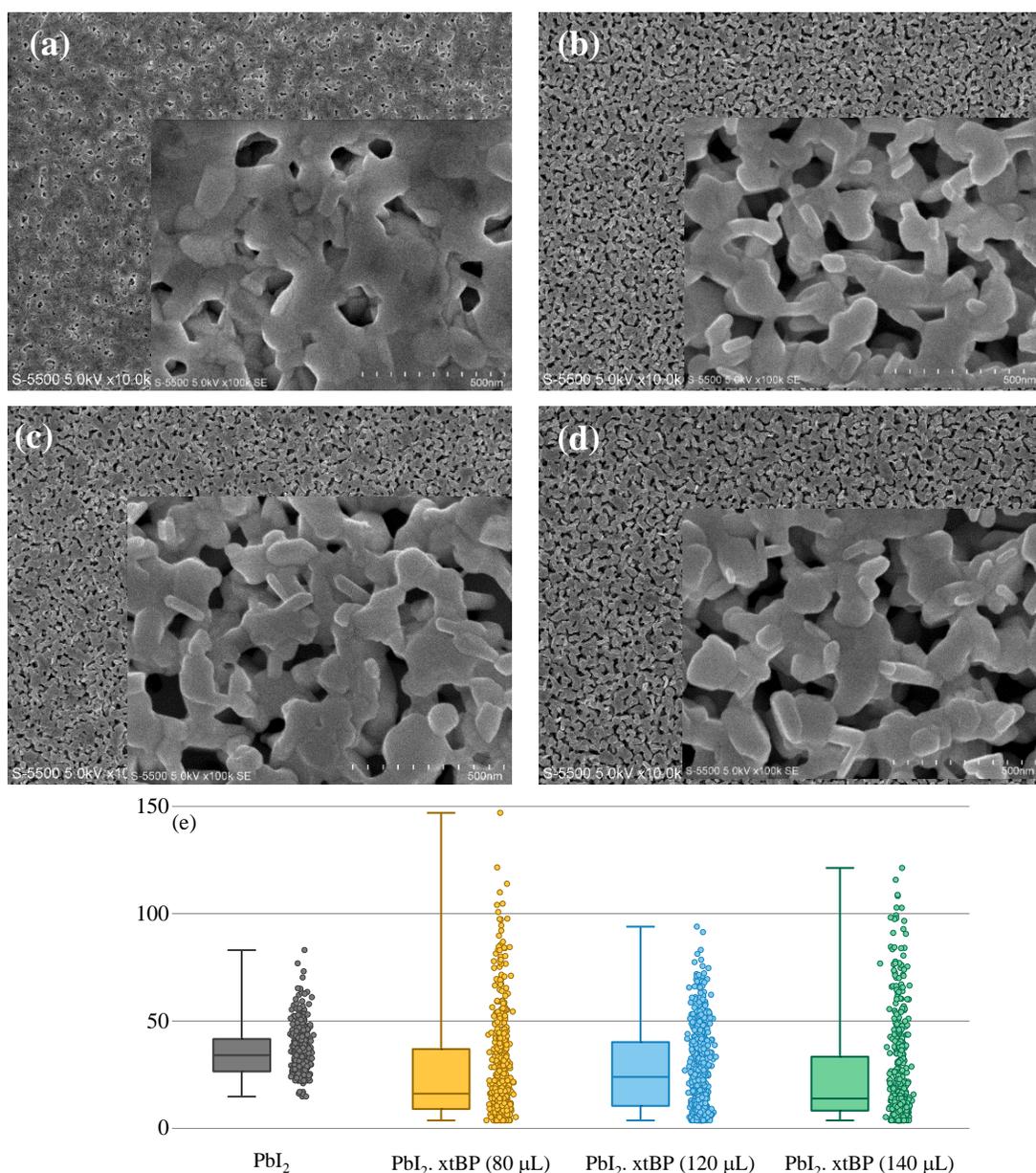


Figura 46. SEM de películas de PbI_2 a) compacto y con tBP adicionada b)80uL, c) 120uL, d) 140 uL. (e) Distribución tamaño de poro de las películas de PbI_2 .

La distribución del tamaño de los poros de las diferentes películas es de 35.6 ± 10.9 nm para la película de c-PbI₂, de 25.3 ± 23 para la película a la que se le adicionó 80 uL de tBP, de 26.9 ± 18.5 para la película a la que se le adicionó 120 uL de tBP y de 24.0 ± 23.5 para la película a la que se le adicionó 140 uL de tBP. El tamaño de los poros en las películas de *PbI₂ · xtBP* es semejante entre ellos, pero la frecuencia de los poros es diferente en cada muestra (Fig. 46 e), se calculó el porcentaje de porosidad de las muestras a partir de la expresión

$$\%Porosidad = \frac{\text{área de huecos}}{\text{área total}} \times 100\%$$

El porcentaje de porosidad fue de 3.5 % para la película de c-PbI₂, de 4.6 % para la película a la que se le adicionó 80 uL de tBP, de 5 % para la película a la que se le adicionó 120 uL de tBP y de 7.8 % para la película a la que se le adicionó 140 uL de tBP, el aumento en la porosidad es consistente con lo reportado en la literatura, de acuerdo con Xu y colaboradores, la porosidad de la película de PbI₂ puede ser controlado por la cantidad de tBP y el tiempo de tratamiento térmico al que es sometida la película [144], [145]. Cuando las moléculas de tBP reaccionan con el PbI₂ inducen un mayor volumen de expansión, producto del efecto estérico que ocasiona el anillo bencénico en la estructura de la tBP.

3.3.4. Caracterización estructural

La figura 47 presenta los patrones de difracción de rayos X de las películas de c-PbI₂ y PbI₂.xtBP. Las muestras de PbI₂. xtBP presentan mayor porosidad, pero menor cristalinidad como se observa en los patrones de XRD de las muestras de c-PbI₂ y PbI₂ (80 μL tBP, 120 μL tBP y 140 μL tBP) (PDF # 07-0235 de PbI₂ cristalino).

Cuando se utiliza únicamente DMF como solvente la película de PbI₂ está altamente orientada en una única dirección (001), sin embargo, cuando se adiciona tBP se observa que empiezan a presentarse múltiples direcciones cristalinas en la película, esto dado por el aumento en la intensidad de otros picos no observados en la muestra compacta; se observa además la presencia del pico $2\theta \cong 28.1^\circ$ el cual pertenece al complejo *PbI₂ · xtBP* indicando que este aún permanece incluso después del tratamiento térmico al que es sometida la película de PbI₂ [146].

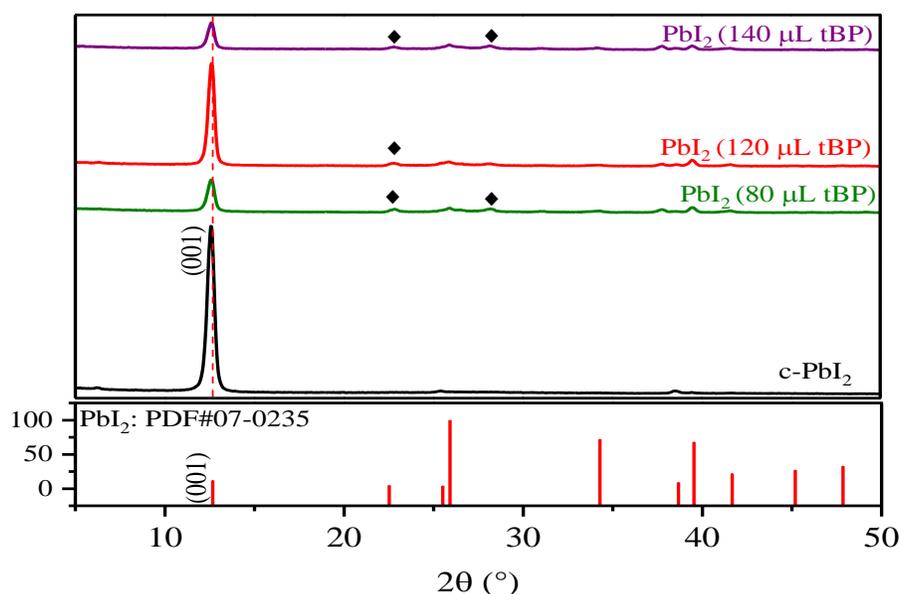


Figura 47. Difractograma de XRD de las películas de PbI_2 sin y con adición de tBP en la solución precursora de PbI_2 .

El tamaño del cristal calculado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer es 35 nm para c- PbI_2 , de 17 nm para PbI_2 80 μ L tBP, 20 nm para PbI_2 120 μ L tBP y 19 nm para PbI_2 140 μ L tBP).

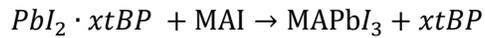
La tabla 15 presenta el resumen de propiedades de las películas de PbI_2 con y sin adición de tBP en la solución precursora de PbI_2 .

Tabla 15. Propiedades de películas de PbI_2 sin y con adición de tBP en la solución precursora de PbI_2 .

Muestra	Espesor (nm)	Brecha de energía (eV)	FWHM	Tamaño de cristal promedio (nm)
c- PbI_2	183 nm	2.41	0.425	35.4
PbI_2 tBP 80 μ L	203 nm	2.38	0.432	17.2
PbI_2 tBP 120 μ L	247 nm	2.37	0.387	20.1
PbI_2 tBP 140 μ L	299 nm		0.401	19.1

3.3.5. Fabricación de películas de perovskita

El proceso de formación de la película de perovskita a partir del aducto $PbI_2 \cdot xtBP$ se da a través del intercambio molecular entre tBP y MAI, de acuerdo con la siguiente reacción



Las moléculas de *tBP* intercaladas adentro de $PbI_2 \cdot xtBP$ son reemplazadas por el MAI debido a que el donante I^- es más fuerte que en *tBP*. A nivel general las piridinas son bases débiles debido a que el nitrógeno hibrida con carácter sp^2 por lo que sus electrones están más retenidos, no dándole la posibilidad de ceder con más facilidad sus pares de electrones libres haciéndolo menos básico, por su parte el ión yoduro es un buen nucleófilo (donador de electrones) ya que es capaz de donar un par de sus electrones externos a un electrófilo (aceptor de electrones) debido a su gran radio atómico.

Adicionar diferentes cantidades de *tBP* en la solución de PbI_2 ocasiona diferencias en la porosidad de la película resultante de PbI_2 que afectan el bulto de la película (figura 48), por tal razón es necesario establecer la concentración de la solución de MAI que se requerirá para formar una película de perovskita sin residuos de PbI_2 . Por esta razón se evaluaron 3 concentraciones diferentes de MAI las cuales son [0.06 M], [0.110M] y [0.157M], con 10% de Cl.

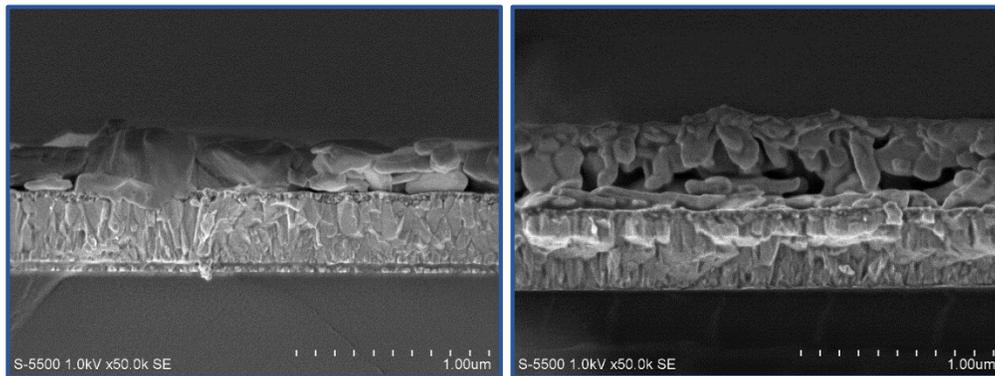


Figura 48. Sección transversal de películas de (a) *c-PbI₂* y (b) PbI_2tBP 120 μL

3.3.5.1. Caracterización óptica

La figura 49 muestra los espectros de absorbancia de las películas de perovskita con las diferentes concentraciones de MAI fabricadas a partir de las películas de $PbI_2 \cdot xtBP$ (80 μL , 120 μL y 140 μL), la película de perovskita elaborada a partir de *c-PbI₂* se fabricó con una concentración de [0.157 M] de MAI + 10% Cl.

A nivel general se observa que las películas de perovskita fabricadas a partir de $PbI_2 \cdot xtBP$ presentan intensidad de absorción mayor que las fabricadas a partir de $c-PbI_2$ (W/O), así como un desplazamiento del borde de absorción hacia el rojo (red-shift).

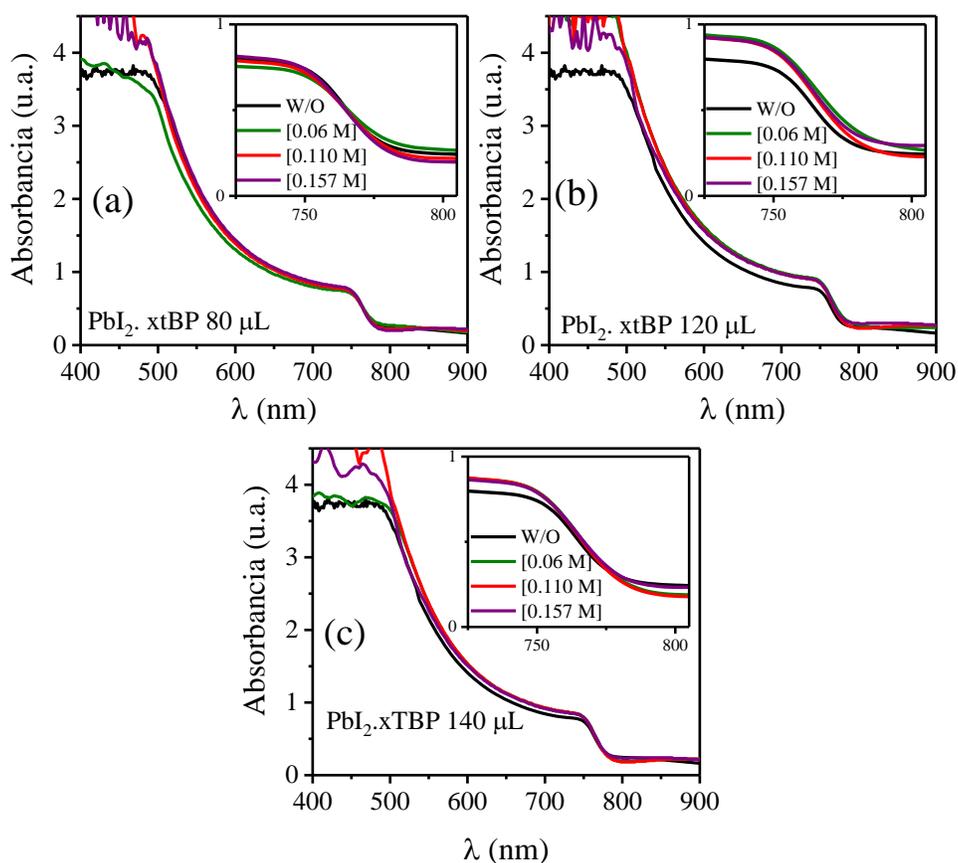


Figura 49. Espectro de absorbancia de películas de perovskita con diferentes concentraciones de MAI preparadas a partir de películas de PbI_2 con tBP adicionada a) 80 μ L, b) 120 μ L y c) 140 μ L

En las películas de perovskita formadas a partir de $PbI_2 \cdot xtBP$ (80 μ L) (Fig. 49 a) se observa un aumento en la absorción conforme aumenta la concentración de MAI de [0.06 M] a [0.16 M] adicionado. Sin embargo, la película formada a partir de una concentración de MAI de [0.06 M], presenta una menor absorción que las demás películas en el rango entre 350 y 750 nm. En los casos de $PbI_2 \cdot xtBP$ (120 μ L y 140 μ L) (Fig. 49 b y c) los diferentes espectros de absorción no presentan diferencias significativas entre ellos.

La mayor absorción de luz observada en las películas de perovskita formadas a partir de $PbI_2 \cdot xtBP$ podría deberse a una calidad mejorada de la película, con una mejor morfología.

3.3.5.2. Caracterización morfológica

La figura 50 muestra la superficie de películas delgadas de $MAPbI_{3-x}Cl_x$ fabricadas a partir de $PbI_2 \cdot xtBP$ (80 μ L) con 3 concentraciones diferentes de MAI+10%MACl. La figura 50 (a), (b) y (c) muestran la morfología de $MAPbI_{3-x}Cl_x$ fabricadas con concentraciones de MAI de [0.06 M], [0.110 M] y [0.16M] respectivamente. Se observa una variación de la morfología en función de la concentración de MAI. Cuando la concentración de MAI es baja [0.06 M] (fig. 50 a) se observa un crecimiento heterogéneo con granos de diferentes tamaños, cuando la concentración incrementa a [0.110 M] (fig. 50 b) podemos observar que granos crecen de manera aleatoria, además se empiezan a observar granos que parecen tener forma de “hojuelas” dispersos en la superficie, finalmente cuando se aumenta la concentración hasta [0.16M] (fig. 50 c) se pueden observar claramente 2 tipos de cristalizaciones diferentes en la estructura, una es uniforme con granos de gran tamaño, la otra por su parte son granos que están creciendo sobre la primera capa que cristalizó, este tipo de morfología ya había observada por Shi y colaboradores quienes consideran que este segundo tipo de cristalización podría ser ocasionado por la orientación preferente de la perovskita cuando se utiliza tBP [146].

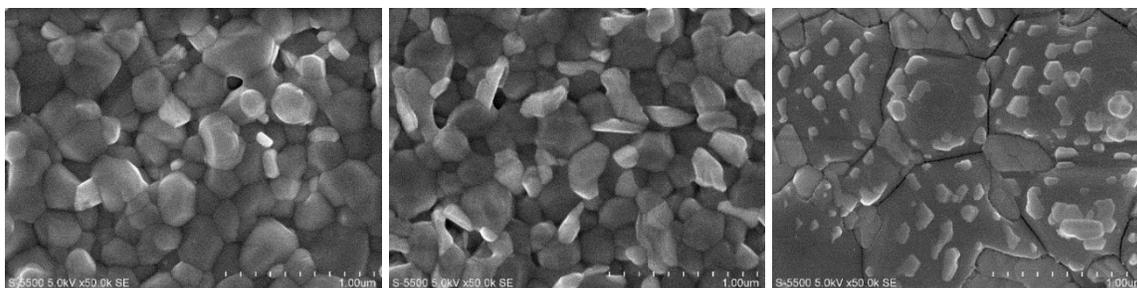


Figura 50. SEM de películas delgadas de $MAPbI_{3-x}Cl_x$ fabricadas a partir de $PbI_2 \cdot xtBP$ (80 μ L) con concentraciones de MAI de (a) [0.06 M], (b) [0.110 M] y (c) [0.157M]

La figura 51 muestra la superficie de películas delgadas de $MAPbI_{3-x}Cl_x$ fabricadas a partir de $PbI_2 \cdot xtBP$ (120 μ L) con 3 concentraciones diferentes de MAI. Al igual que se observó en la fig. 50, la morfología de las películas cambia conforme se aumenta la concentración de MAI, a una baja

concentración [0.06 M] (fig. 51 a) se observan partículas de diferentes tamaños con la presencia de huecos en la superficie, cuando la concentración incrementa a [0.110 M] (fig. 51 b) podemos observar un aumento en el tamaño de los granos que se forman, finalmente en la perovskita con una concentración de [0.16M] se observa una película más uniforme pero con el efecto de doble cristalización que observamos anteriormente en figura 51c, aunque el crecimiento de la segunda fase parece tener una menor proporción en este caso.

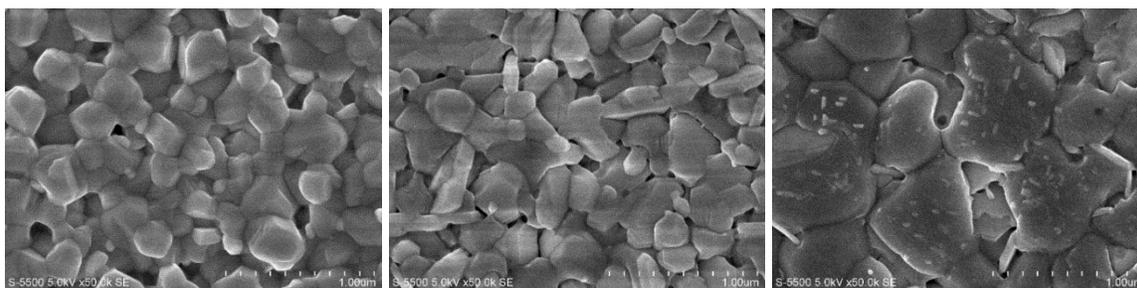


Figura 51. SEM de películas delgadas de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ fabricadas a partir de $\text{PbI}_2 \cdot x\text{TBP}$ (120 μL) con concentraciones de MAI de (a) [0.06 M], (b) [0.110 M] y (c) [0.157M]

La figura 52 muestra la superficie de películas delgadas de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ fabricadas a partir de $\text{PbI}_2 \cdot x\text{tBP}$ (140 μL) con 3 concentraciones diferentes de MAI. A una baja concentración de MAI [0.066 M] se presenta un crecimiento de grano con tamaños variados, con presencia de un segundo tipo de granos, cuando aumentamos la concentración a [0.110 M] ya no se observa la formación de 2 tipos de granos, sino que se nota una distribución más homogénea de los granos formados, finalmente cuando se utiliza una concentración de [0.16M] se observa que los granos son de mayor tamaño que en los casos anteriores.

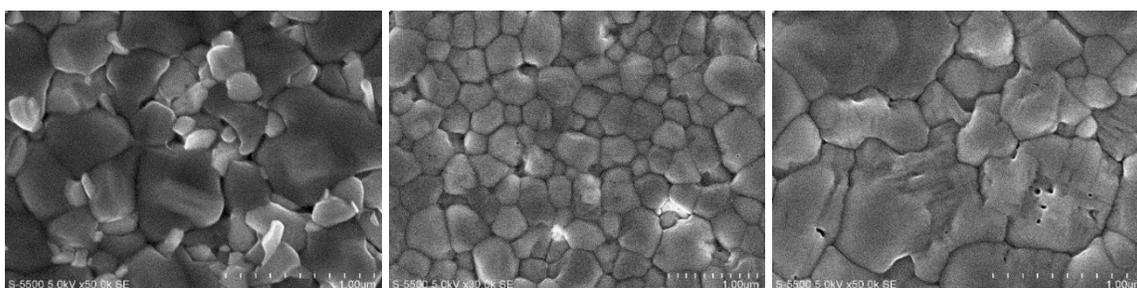


Figura 52. SEM de películas delgadas de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ fabricadas a partir de $\text{PbI}_2 \cdot x\text{TBP}$ (140 μL) con concentraciones de MAI de (a) [0.06 M], (b) [0.110 M] y (c) [0.157M]

3.3.5.3. Caracterización estructural

La figura 53 presenta los patrones de XRD de las películas de perovskita formadas a partir de una solución de PbI_2 a la que se le adicionó 80 uL de tBP y con diferentes concentraciones de metilamonio.

Los picos de difracción en 2θ de 14° , $19,9^\circ$, $23,42^\circ$, $24,44^\circ$ y $28,4^\circ$ corresponden a los planos cristalinos de (110), (200), (211), (202) y (220) en el sistema tetragonal de MAPbI_3 [120]. Además de los picos característicos de la perovskita se observa el pico característico del PbI_2 en la dirección (001) ($* 2\theta \cong 12,51^\circ$). La intensidad de dicho pico se reduce conforme se aumenta la concentración de MAI en la película.

Se calculó el tamaño de cristal de las películas de perovskita con las diferentes concentraciones, siendo de 25.2 nm en la película sin adición de tBP, de 23 nm y 22.3 nm para las películas fabricadas con una concentración de MAI de 10 mg y 17.5 mg respectivamente.

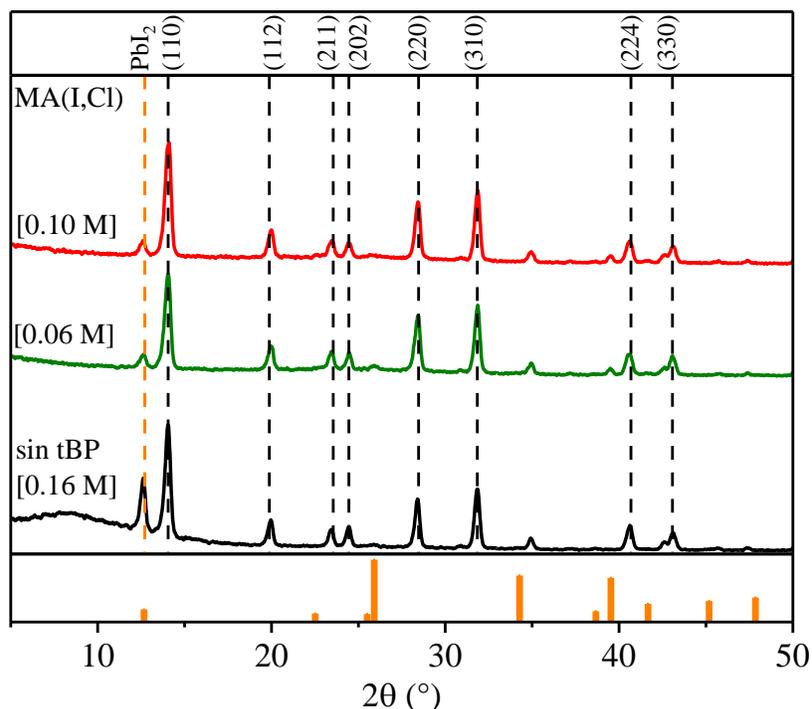


Figura 53. difractogramas de películas de perovskita

3.3.6. Medición I-V de celdas solares y caracterización de dispositivos

Celdas solares en configuración n-i-p con la arquitectura FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au fueron fabricadas para cada variación de temperatura y método de depósito (Fig. 54).

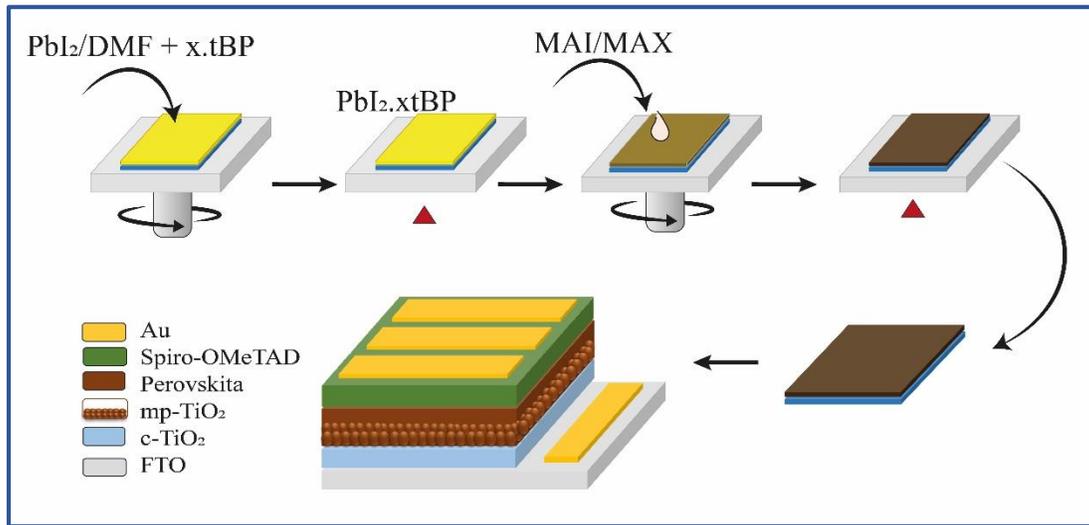


Figura 54. Esquema que muestra el proceso de fabricación de celdas solares de perovskita y la estructura final del dispositivo.

En la figura 55 se muestra el análisis estadístico de celdas solares de perovskita fabricadas con diferentes concentraciones de MAI a partir de PbI₂ al que se le adicionó 80 uL de tBP. Se utilizan los dispositivos realizados con modificación con IPA como referencia para evaluar el rendimiento de los dispositivos realizados a partir de la modificación de PbI₂ con tBP.

El valor de la densidad de corriente (J_{sc}) aumenta conforme se aumenta la concentración de MAI adicionado, dicho aumento puede estar relacionado con el aumento en la absorción observado en los espectros de absorbancia de las películas. Se observa una reducción en el Voc el cual se vuelve muy pronunciado cuando se adiciona una concentración de [0.16 M], la reducción en este parámetro puede estar relacionado con una mayor recombinación causada por un espesor muy grande de la capa de perovskita. Se observa además una reducción en el FF la cual puede estar asociada con la presencia de pin holes en la capa de perovskita los cuales permiten la infiltración del spiro-OMeTAD, finalmente la combinación de estos factores afecta la eficiencia de conversión de la celda la cual es mayor en las muestras que se prepararon con la menor concentración de MAI.

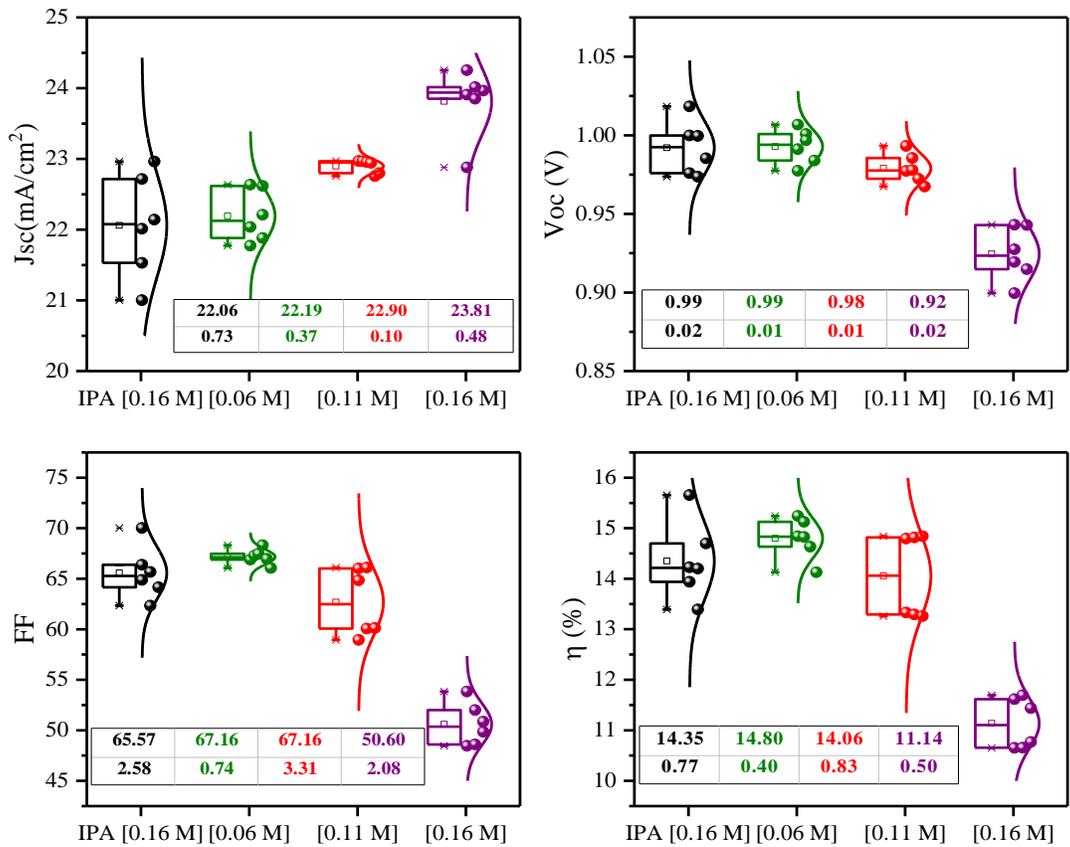


Figura 55. Diagrama de cajas de los parametros fotovoltaicos para celdas de perovskita

En la figura 56 (a) presenta las mejores curvas de corriente voltaje de celdas preparadas con las diferentes concentraciones y en la figura (b) se muestran los espectros de eficiencia cuántica externa (EQE por sus siglas en inglés) de las celdas. Así mismo la tabla 16 se resumen los parámetros fotovoltaicos obtenidos en las celdas.

La celda solar basada en una concentración de [0.06 M] presenta una J_{sc} de 22.64 mA cm⁻², un V_{oc} de 1.0 V, un FF del 67% y un PCE del 15.24 %, mientras que las celdas solares basada en concentraciones de [0.11 M] y [0.16 M] muestran un menor rendimiento fotovoltaico.

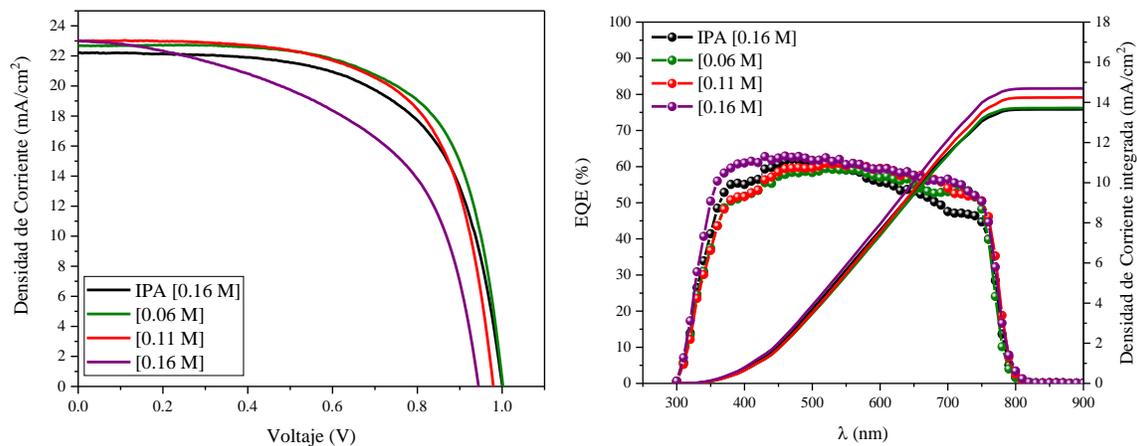


Figura 56. Curvas J-V y EQE de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI

La determinación de la eficiencia cuántica externa (EQE) es una medida básica para las celdas solares. La EQE mide la conversión de un fotón incidente en un electrón por el dispositivo fotovoltaico y, en general, es una función de la longitud de onda del fotón. El recuadro del EQE (λ) puede proporcionar las regiones espectrales que contribuyen a la generación de fotocorriente de la celda solar. Su forma espectral revela, por ejemplo, la eficacia con la que un material absorbente transforma la luz en corriente y puede revelar mecanismos de pérdida dentro las capas del dispositivo [147].

Las mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) se muestran en la figura 56 (b), si comparamos los valores de EQE de las diferentes celdas, la celda preparada con una concentración de [0.16 M] tiene valores de EQE más altos que las demás celdas, esta celda comparada con las demás no presenta una reducción de EQE alrededor de los 420 nm; esta zona ha sido identificada como la zona correspondiente al PbI_2 , su ausencia nos indica que con esta concentración es posible convertir la totalidad del PbI_2 en perovskita, situación que no ocurre en las demás concentraciones en donde si se observa dicha reducción lo cual es consistente con los espectros de difracción de rayos X en donde el pico correspondiente al PbI_2 fue identificado.

Dado que la EQE es la respuesta espectral de la celda solar; por lo tanto, se puede utilizar para calcular el J_{SC} de la celda iluminada a través de la expresión

$$\int J_{SC,EQE} = \int qEQE(\lambda)S(\lambda)d\lambda$$

Donde $S(\lambda)$ son fotones por segundo.

La figura 57 b presenta además de los espectros de EQE los valores de la densidad de corriente integrada a partir de los espectros de EQE, la comparación de los valores de la J_{sc} integrada con la medida a través de I-V muestran diferencias significativas, algunas de las razones por las cuales se da esta diferencia están dadas por que las condiciones de medición en el simulador solar no son las mismas que las condiciones durante la medición EQE. Se puede suponer que el barrido I-V en el simulador solar correspondía a un preacondicionamiento que no es el caso en la caracterización EQE, otra posible razón es la fuerte dependencia de la frecuencia del EQE para las células solares de perovskita. Por lo tanto, una medición de EQE que involucre un chopper o una frecuencia de perturbación puede resultar en una disparidad en estos valores [147].

Tabla 16. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI

Muestras		J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R en V_{oc} (Ω)	R en J_{sc} (Ω)
IPA	Mejor	22.14	1.00	64.16	14.20	48.13	181003
	Promedio sobre 6 celdas.	22.06 ± 0.7	0.99 ± 0.02	65.57 ± 2.6	14.35 ± 0.8	45.99 ± 3.9	85172 ± 81678
[0.06 M]	Mejor	22.64	1.00	67.28	15.24	39.32	27608.27
	Promedio sobre 6 celdas.	22.19 ± 0.4	0.99 ± 0.01	67.16 ± 0.7	14.80 ± 0.4	40.89 ± 1.9	19846 ± 4909
[0.10 M]	Mejor	22.96	0.98	66.11	14.84	40.33	84966
	Promedio sobre 6 celdas.	22.90 ± 0.1	0.98 ± 0.01	62.69 ± 3.31	14.06 ± 0.8	44.22 ± 4.6	111401 ± 142335
[0.16 M]	Mejor	23.85	0.94	52.00	11.69	49.46	2388.53
	Promedio sobre 6 celdas.	23.81 ± 0.5	0.92 ± 0.02	50.60 ± 2.1	11.14 ± 0.5	50.61 ± 1.8	3075 + 497

En la figura 57 se lleva a cabo el análisis estadístico de los dispositivos de perovskita preparados a partir de PbI_2 al que se le adiciona 120 μ L de tBP, los diferentes parámetros siguen la misma tendencia observada en las celdas solares fabricadas a partir de 80 μ L de tBP.

El valor de la densidad de corriente (J_{sc}) aumenta conforme se aumenta la concentración de MAI adicionado y hay una reducción en el V_{oc} , además de una reducción en el FF. Las celdas fabricadas con una concentración de [0.066 M] además de exhibir mejores parámetros fotovoltaicos presentan mayor reproducibilidad.

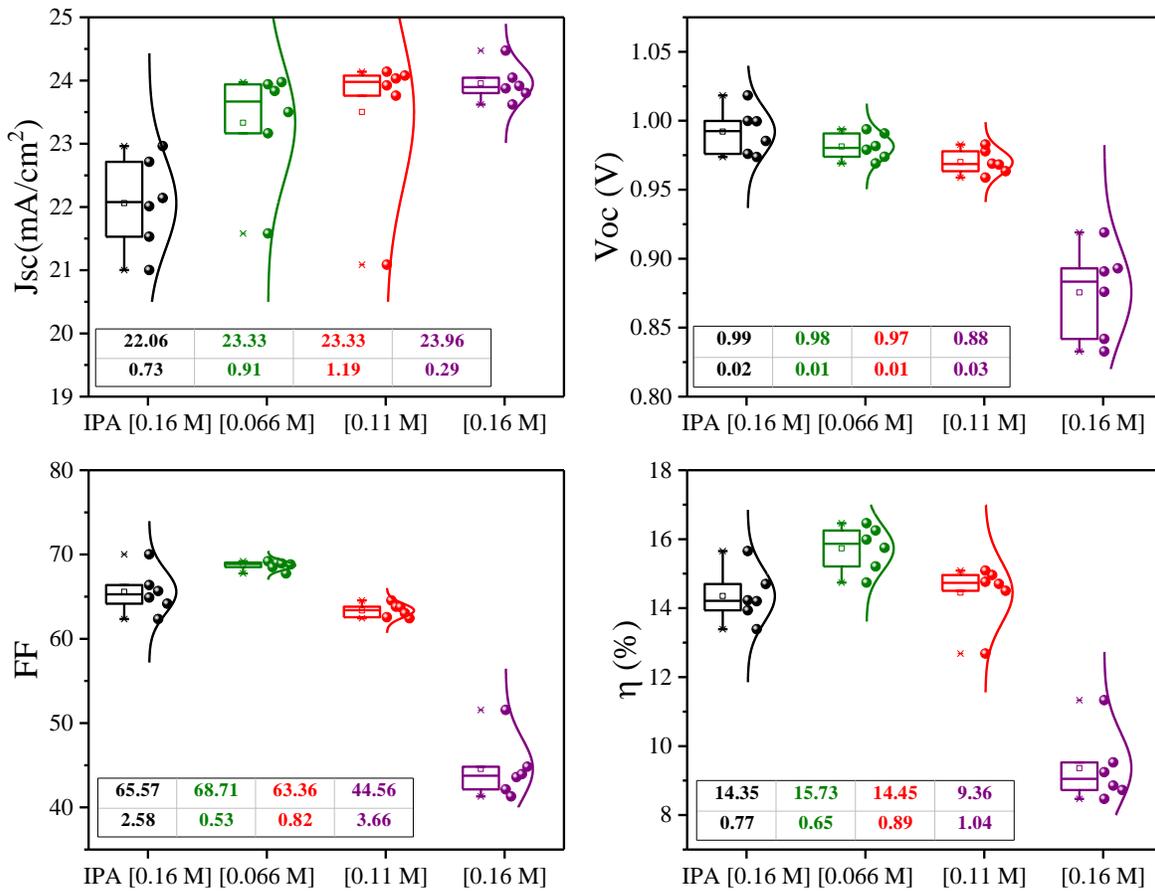


Figura 57. Diagrama de cajas de los parametros fotovoltaicos para celdas de perovskita

En la figura 58 (a) presenta las mejores curvas de corriente voltaje de celdas preparadas con las diferentes concentraciones y en la figura (b) se muestran los espectros de eficiencia cuántica externa (EQE por sus siglas en inglés) de las celdas. Así mismo la tabla 17 se resumen los parámetros fotovoltaicos obtenidos en las celdas.

La celda solar basada en una concentración de [0.06 M] presenta una J_{sc} de 23.97 mA cm⁻², un V_{oc} de 0.98 V, un FF del 69% y un PCE del 16.25 %, mientras que las celdas solares basada en concentraciones de [0.11 M] y [0.16 M] muestran un menor rendimiento fotovoltaico. El aumento observado en FF en la celda fabricada con una concentración de [0.66 M] se da por el cambio en la resistencia en V_{oc} y en J_{sc} , la cual puede provenir de una morfología más adecuada de la capa de perovskita, comparada con las otras concentraciones utilizadas.

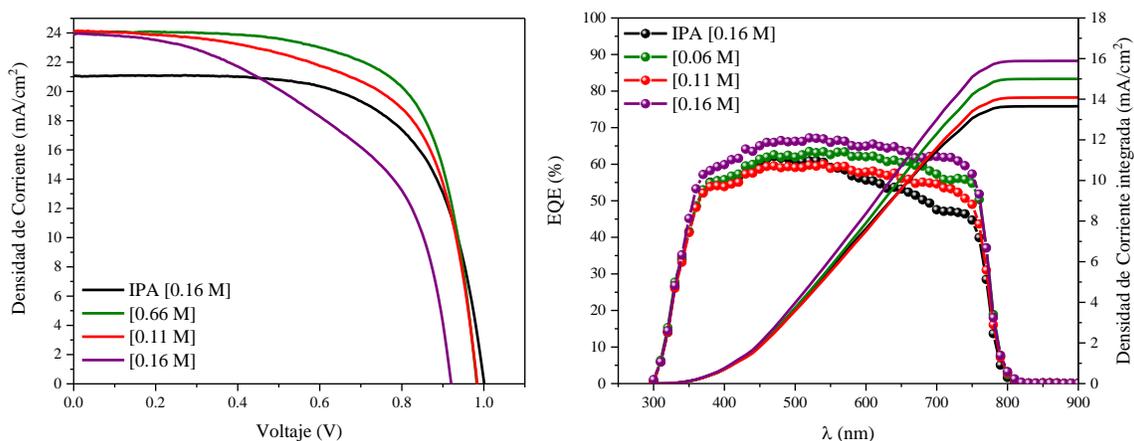


Figura 58. Curvas J-V y EQE de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI

Las mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) se muestran en la figura 58 (b), nuevamente los valores de EQE de la celda solar preparada con una concentración de [0.16 M] presenta valores más altos de EQE que las demás celdas, la reducción de EQE alrededor de los 420 nm no es tan pronunciada como en el caso anterior (80 μ L tBP), lo que podría indicar que hay menor presencia de PbI_2 como residuo en la celda solar.

Tabla 17. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita fabricadas con diferentes concentraciones de MAI

Muestras	J_{sc} [$mA\ cm^{-2}$]	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R en V_{oc} (Ω)	R en J_{sc} (Ω)	
IPA	Mejor	22.14	1.00	64.16	14.20	48.13	181003
	Promedio sobre 6 celdas.	22.06 ± 0.7	0.99 ± 0.02	65.57 ± 2.6	14.35 ± 0.8	45.99 ± 3.9	85172 ± 81678
[0.066 M]	Mejor	23.97	0.98	69.05	16.25	36.48	22668.03
	Promedio sobre 6 celdas.	23.33 ± 0.9	0.98 ± 0.01	68.71 ± 0.5	15.73 ± 0.6	36.87 ± 2.0	36224 ± 20132
[0.11 M]	Mejor	24.08	0.98	63.76	15.09	39.80	9894.65
	Promedio sobre 6 celdas.	23.5 ± 1.2	0.97 ± 0.01	63.36 ± 0.8	14.45 ± 0.9	42.67 ± 3.6	8840 ± 1799
[0.16 M]	Mejor	23.92	0.92	51.55	11.33	44.25	4818.89
	Promedio sobre 6 celdas.	23.95 ± 0.3	0.88 ± 0.03	44.56 ± 3.7	9.36 ± 1	50.07 ± 3.9	3786.92 ± 1122

En la figura 59 se lleva a cabo el análisis estadístico de los dispositivos de perovskita preparados a partir de PbI_2 al que se le adiciona 140 μL de tBP. El valor de la densidad de corriente (J_{sc}) no presenta variaciones significativas en las concentraciones de [0.11 M] y [0.16 M] pero es menor en una concentración de [0.066 M], esto podría deberse a que al haber mayor porosidad en la película de PbI_2 la concentración de MAI utilizada no es suficiente para que reaccione el PbI_2 completamente.

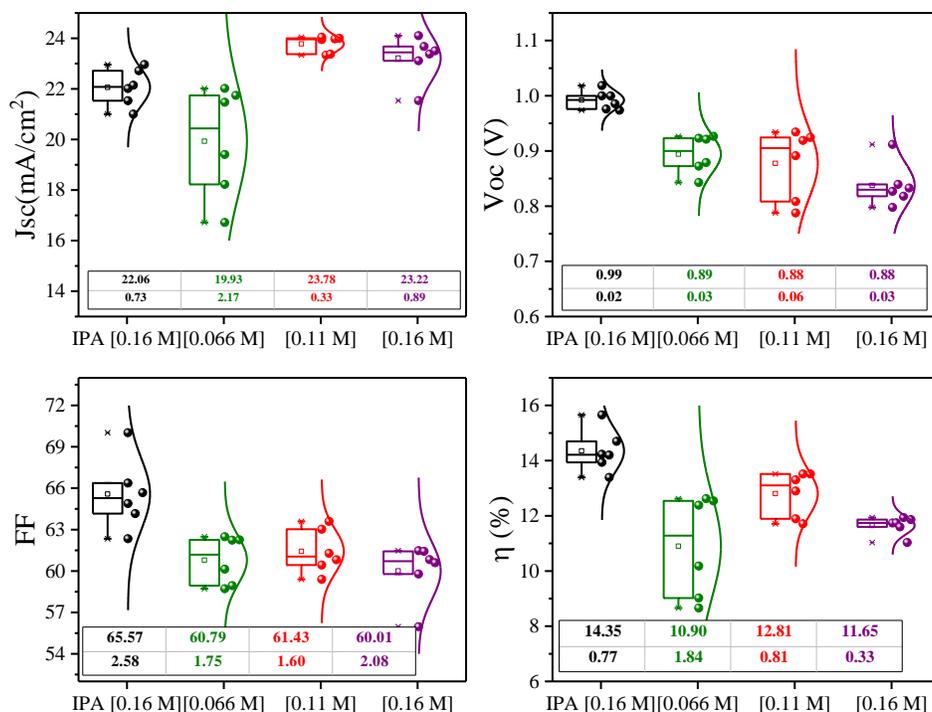


Figura 59. Diagrama de cajas de los parámetros fotovoltaicos para celdas de perovskita

En la figura 60 (a) presenta las mejores curvas de corriente voltaje de celdas preparadas con las diferentes concentraciones y en la figura (b) se muestran los espectros de eficiencia cuántica externa (EQE por sus siglas en inglés) de las celdas. Así mismo la tabla 18 se resumen los parámetros fotovoltaicos obtenidos en las celdas. La celda solar basada en una concentración de [0.011 M] presenta una J_{sc} de 24.00 mA cm^{-2} , un V_{oc} de 0.92 V, un FF del 61.28% y un PCE del 13.52 %, mientras que las celdas solares basada en concentraciones de [0.06 M] y [0.16 M] muestran un menor rendimiento fotovoltaico.

Los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares fabricadas a partir de la película de PbI_2 con 140 μL de tBP presentan menor rendimiento que las fabricadas con volúmenes más bajos de tBP, esto

debido a que una mayor concentración de tBP podría provocar resistencias eléctricas desfavorables y obstaculizar el rendimiento fotovoltaico de las celdas solares de perovskita [142].

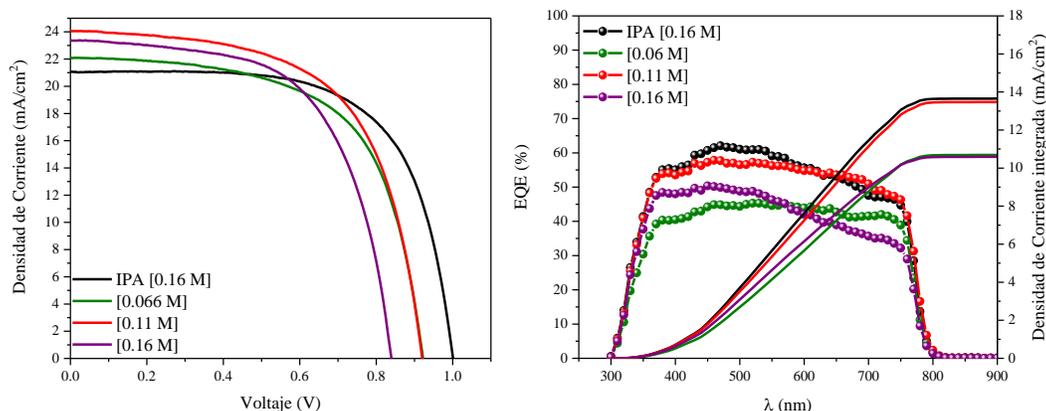


Figura 60. Curvas J-V y EQE de celdas solares de perovskita fabricadas a partir de diferentes concentraciones de MAI

Las mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) se muestran en la figura 60 (b), los valores de EQE de la celda solar preparada con una concentración de [0.11 M] presenta valores más altos de EQE que las demás celdas, además de la reducción alrededor de los 420 nm producto de la presencia de PbI_2 residual, se observa una reducción entre los 600 y los 800 nm la cual podría estar asociado a un deficiente contacto entre la perovskita y el spiro-OMeTAD.

Tabla 18. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita fabricadas con diferentes concentraciones de MAI

Muestras		J_{sc} [mA cm^{-2}]	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R en V_{oc} (Ω)	R en J_{sc} (Ω)
IPA	Mejor	22.14	1.00	64.16	14.20	48.13	181003
	Promedio sobre 6 celdas.	22.06 ± 0.7	0.99 ± 0.02	65.57 ± 2.6	14.35 ± 0.8	45.99 ± 3.9	85172 ± 81678
[0.06 M]	Mejor	22.02	0.92	62.23	12.62	48.70	15351.50
	Promedio sobre 6 celdas.	19.93 ± 2.2	0.89 ± 0.03	60.79 ± 1.8	10.9 ± 1.8	60.21 ± 12.1	18684 ± 12736
[0.10 M]	Mejor	24.00	0.92	61.28	13.52	45.75	8641.68
	Promedio sobre 6 celdas.	23.95 ± 0.3	0.88 ± 0.03	44.56 ± 3.7	9.36 ± 1.0	50.07 ± 3.9	3786 ± 1122
[0.16 M]	Mejor	23.38	0.84	60.82	11.93	47.95	5920.19
	Promedio sobre 6 celdas.	23.22 ± 0.9	0.84 ± 0.04	60.01 ± 2.1	11.65 ± 0.3	50.88 ± 11.9	6977 ± 1750

3.3.6.1. Estabilidad de celdas solares

La gráfica 61 presenta la evolución de la eficiencia de conversión (η) a largo plazo de las celdas solares fabricadas a partir de $PbI_2 \cdot xtBP$ con diferentes concentraciones de MAI almacenados en oscuridad a temperatura ambiente y sin encapsulación. La evolución de los demás parámetros fotovoltaicos es posible observarlo en el Apéndice B.

La estabilidad de las celdas solares de perovskita es uno de los problemas que deben ser resueltos para poder comercializar estos dispositivos. Las celdas solares de perovskita dependiendo de su estructura tienen a degradarse significativamente después de horas de uso, por lo que la medición de la estabilidad de los dispositivos fabricados constituye una medida relevante. La evaluación de la estabilidad de los dispositivos se hace a partir de la prueba T80 [148]–[150], dicha prueba evalúa el momento en el que el dispositivo se ha degradado al 80% de la eficiencia inicial. Después de este tiempo, se considera que el dispositivo necesita ser reemplazado porque los mecanismos de degradación más serios se vuelven relevantes [148].

Para cualquiera de los volúmenes de tBP adicionado es posible observar que la eficiencia presenta un comportamiento de saltos a través del tiempo, es decir, por momentos se da un incremento en la eficiencia y posteriormente una reducción en el valor de la misma, este fenómeno ha sido reportado previamente y se conoce como “pérdidas reversibles”, es decir una ganancia en la eficiencia obtenida al volver a medir después de la recuperación en oscuridad. El fenómeno de pérdida reversible se ha asociado con la migración de iones y defectos dentro de la capa de perovskita, así como con la acumulación en las interfaces de perovskita / contacto selectivo [148].

La eficiencia de conversión de una celda solar está determinada por J_{sc} , V_{oc} y FF. Durante todo el periodo de evaluación, las celdas con las combinaciones $PbI_2 \cdot xtBP$ (80 μ L) – MAI [0.16 M] (Fig. 61 a) y $PbI_2 \cdot xtBP$ (120 μ L) – MAI [0.16 M] (Fig. 61 b) presentaron una mejora en el valor de la eficiencia con respecto al valor inicial, manteniéndola durante el periodo de evaluación. Este dramático aumento de PCE se beneficia de la mejora de FF (Apéndice B. Fig. B1 y B2), el cual depende de la resistencia en serie (R_s), que se origina particularmente en las propiedades de transporte de carga del HTM [151]. Por su parte la celda con la combinación $PbI_2 \cdot xtBP$ (140 μ L) – MAI [0.16 M] perdió más del 80% de su eficiencia inicial durante sus primeros 7 días de evaluación.

La evolución en la eficiencia de las celdas con una concentración de MAI de [0.06 M] es similar independiente de la cantidad de tBP adicionado en la solución de PbI_2 , con el paso de los días su eficiencia va disminuyendo hasta alcanzar su T80 alrededor de los 70 días de evaluación. Por su parte la celda con una $PbI_2 \cdot xtBP$ (80 μL) - MAI [0.11 M] exhibe una menor variación en su eficiencia comparado con las celdas con la misma concentración de MAI y diferentes volúmenes de PbI_2 .

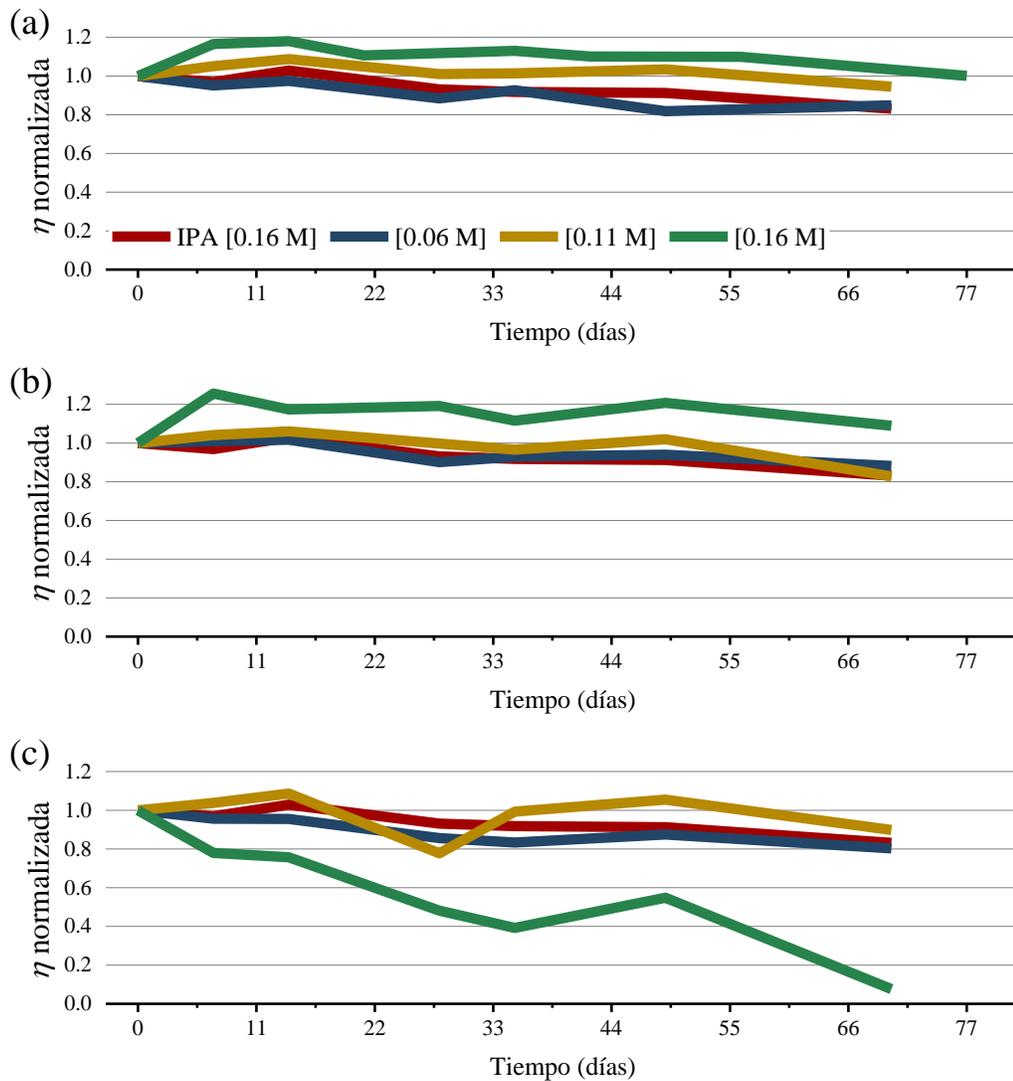


Figura 61. Estabilidad a largo plazo de celdas solares fabricadas a partir de (a) $PbI_2 \cdot xtBP$ (80 μL), (b) $PbI_2 \cdot xtBP$ (120 μL) y $PbI_2 \cdot xtBP$ (140 μL) con diferentes concentraciones de MAI almacenados en aire a temperatura ambiente en oscuridad y sin encapsulación.

3.4. Influencia de la sustitución aniónica en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$

Además de las modificaciones morfológicas que se realizan sobre la capa de yoduro de plomo en el método en dos pasos, otra alternativa para mejorar la calidad de la película de perovskita y el rendimiento de las celdas solares es a través de la ingeniería de composición mediante la sustitución parcial o total de los iones presentes en la perovskita.

Una de las posiciones más comúnmente sustituida es la posición que ocupa el haluro. De acuerdo a lo reportado la sustitución parcial (mezclas) de los haluros en perovskita 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 modificación de la banda prohibida.

La sustitución parcial de aniones I⁻ por haluros más pequeños como Br⁻ o Cl⁻ permite ralentizar el crecimiento del cristal y suprimir la formación de defectos cristalográficos, permitiendo el crecimiento de cristales de gran tamaño [152]. Se ha encontrado que los iones cloro mejoran la cristalinidad de las películas de perovskita y las hace más compactas [152], [153]. Dado que el cloro únicamente tiende a permanecer en pequeñas cantidades en las películas de perovskita su incorporación ha sido considerada como un agente dopante el cual no genera variaciones en el valor de la brecha de energía de la película de perovskita pero si mejora sus propiedades electrónicas resultantes de las películas de perovskita han mejorado considerablemente, siendo las más notables la vida útil del portador y la longitud de difusión, las cuales aumentan en más de un orden de magnitud [122], [123], [128]. La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ no se utiliza como capa absorbidora en celdas solares debido a que una brecha de energía demasiado grande (3.17 eV) [154], [155].

La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ también presenta una brecha de energía grande (2.39 eV) [155], por lo que su uso en celdas solares se realiza más comúnmente como una sustitución parcial del ión yoduro por el bromuro más que por una sustitución total del mismo. Las perovskitas que incorporan haluros de yoduro y bromuro son ampliamente versátiles ya que el valor de la brecha de energía de la perovskita resultante puede ser alterada ajustando la relación entre I/Br [48], [100], [156]. Además que es posible mejorar la estabilidad a largo plazo mientras se mantienen las propiedades de absorción de luz [157], [158]. La mejora en la estabilidad a largo plazo por la adición de Br, se da por la reducción del tamaño de red de la perovskita que restringe la difusión de agua en las vacancias de

metilamonio, dicha reducción en el parámetro de red se da debido al menor radio iónico del Br con respecto al I (Br: 1.96 Å, I: 2.2Å) [48], [126].

En este apartado se presentan las propiedades ópticas y estructurales de películas de perovskita con sustitución parcial del halogenuro. Dado que en el método en dos pasos primero se lleva a cabo el depósito de la capa de PbI_2 y posteriormente de la capa de MAI, es posible realizar la sustitución del haluro ya sea por la incorporación de PbCl_2 o PbBr_2 en la primera capa, o por la adición de MACl o MABr en el segundo depósito. Para este caso las sustituciones parciales han sido llevadas a cabo de acuerdo con la segunda vía, es decir, por la adición de pequeñas cantidades de MACl o MABr en la solución de MAI. Ver figura 62.

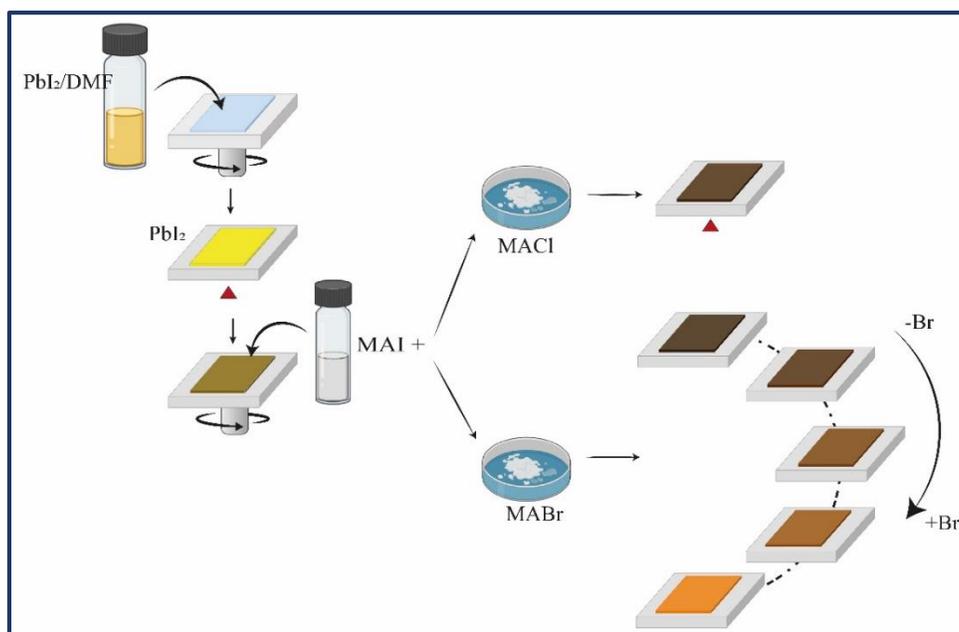


Figura 62. Formación de la película de perovskita con sustitución aniónica.

3.4.1. Caracterización óptica

En la figura 63 se muestran los espectros de absorción de las películas de perovskita fabricadas con sustitución aniónica parcial de cloro (a) y de bromo (b). Las sustituciones con bromo se llevaron a cabo en los mismos porcentajes que las sustituciones con cloro, además de una sustitución completa de MAI por MABr.

Las películas con sustitución de cloro (Fig. 65 a) muestran un espectro similar que la película MAPbI₃ en la región comprendida entre 700 y 900 nm, la película de perovskita MAPbI_{3-x}Cl_x con 5% de cloro muestra un borde de absorción desplazado hacia longitudes de onda mayores. La poca variación en los espectros absorbancia de las muestras dopadas es consistente lo reportado en la literatura donde se menciona que con la incorporación de una cantidad de cloro, no se observa un cambio obvio en el valor de la brecha de energía en el caso de la perovskita mixta de yodo-cloruro, dado que la red de MAPbI₃ solamente puede tolerar un bajo porcentaje de cloro debido a la fuerte diferencia de radio iónico entre el yodo (I) y el cloro (Cl), la cual no permite la formación de un cristal mixto estable [74], [122], [123]. El valor de la brecha de energía calculado para las películas con la configuración MAPbI₃, MAPbI_{3-x}Cl_x se realizó a través del método de Tauc y los valores obtenidos fueron de 1.605 eV para la película sin cloro y de 1.601 eV, 1.602 eV, 1.607 eV y 1.609 eV, para las películas de perovskita con sustitución de cloro en los porcentajes de 5%, 10%, 15% y 20%, respectivamente.

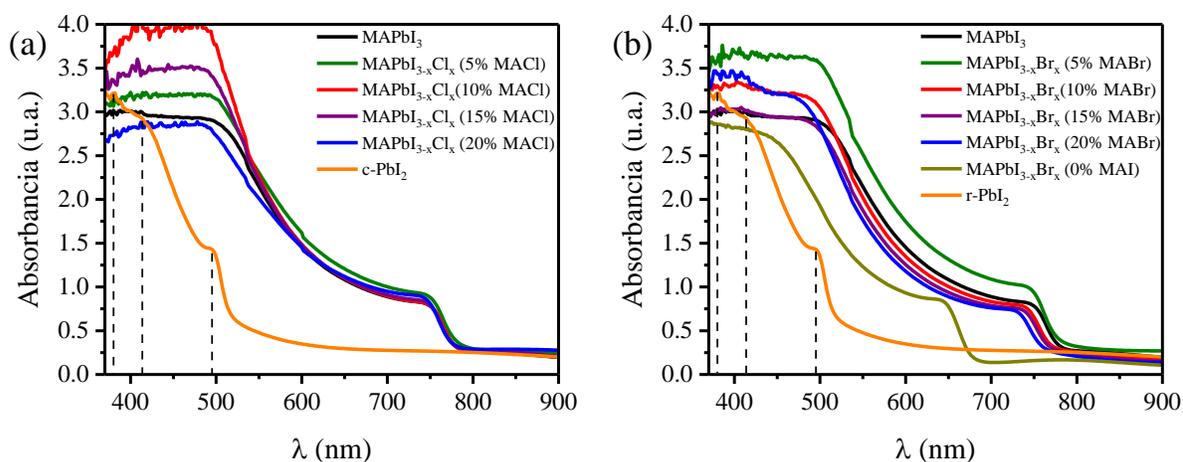


Figura 63. Espectro de absorbancia de películas de perovskita con (a) sustitución parcial de cloro y (b) sustitución parcial de bromo.

En la figura 63 (b) se puede observar que la sustitución de bromo en las películas de perovskita presentan un corrimiento en el borde de absorción hacia longitudes de onda menores conforme se aumenta el contenido de Br, este corrimiento afecta el valor de la brecha de energía la cual se va haciendo cada vez más grande al pasar de 1.605 eV para la película si sustitución a 1.607, 1.617 eV, 1.629 eV y 1.642 eV, para los porcentajes de 5%, 10%, 15% y 20% respectivamente, el valor de la brecha de energía en la película en la que únicamente se utilizó MABr fue de 1.80 eV. El aumento en el valor de la brecha de energía se atribuye a la distorsión estructural de los enlaces Pb-I debido a la

sustitución con Br, así como a la transición de la estructura cristalina de tetragonal a pseudocúbica [158].

3.4.2. Caracterización estructural

La figura 64 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas de perovskita fabricadas con sustitución aniónica parcial de cloro (a) y de bromo (b). Mediante el análisis estructural se ha podido observar los picos característicos de la fase tetragonal de la perovskita correspondientes a los planos cristalinos (110), (112), (211), (302) y (220).

Los patrones de difracción de las muestras MAPbI_3 , $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ con 5%, 10% y 20% de Cl, se muestran en los difractogramas de la figura 68 (a), el pico principal asociado a la fase perovskita se encuentra en $2\theta \cong 14.02^\circ$, es posible observar en las películas con 5% y 10% de cloro además el pico de difracción característico del PbI_2 (* $2\theta \cong 12.51^\circ$).

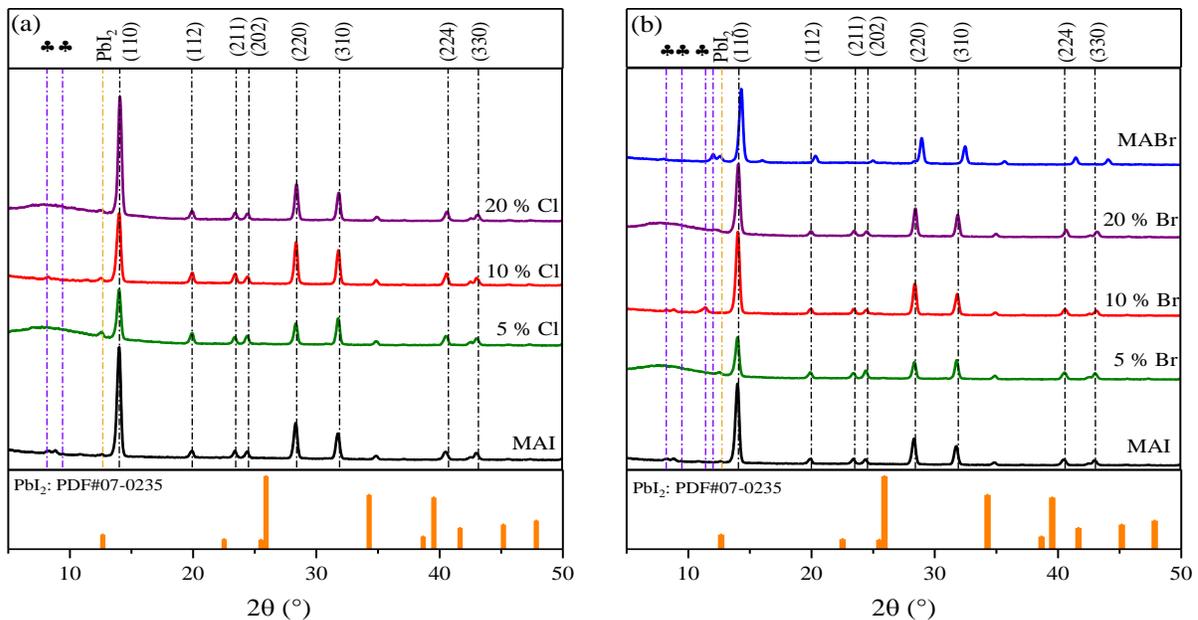


Figura 64. Patrones de difracción de rayos X de películas de perovskita con a) sustitución de cloro y b) sustitución de bromo.

Se calculó el tamaño de cristal de las películas de perovskita con y sin adición de cloro, sobre PbI_2 poroso y compacto, el tamaño de cristal promedio de las películas de perovskita que corresponden al difractograma mostrados en la figura 14, muestran que conforme se aumenta la cantidad de cloro a la estructura aumenta también el tamaño de cristal siendo de 24.2 nm, 25.4 nm 25.6 nm y 25.1 nm para las películas de MAPbI_3 , $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ con 5%, 10% y 20% de Cl, respectivamente.

Por su parte la figura 64 (b), muestra el análisis estructural de las películas de perovskita con sustitución parcial de bromo a través de difracción de rayos X. Allí se observa que las películas de MAPbI_3 , $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ con 5%, 10% y 20% de Br, además de la 0% MAI, presentan el pico principal de la formación de la perovskita $2\theta \cong 14.02^\circ$, $2\theta \cong 14.02^\circ$, $2\theta \cong 14.04^\circ$, $2\theta \cong 14.08^\circ$ y $2\theta \cong 14.32^\circ$, respectivamente, la película de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ con 5 % de Br, muestra la fase cristalográfica asociada al PbI_2 (* $2\theta \cong 12.51^\circ$) la cual puede ser asociado a una conversión incompleta de este material durante la formación de la perovskita. Las películas de perovskita con bromo muestran una tendencia a recorrer el pico principal de las estructuras de perovskita formadas, éste corrimiento se da por una reducción en los parámetros de red producto del incremento en la concentración de bromo, debido a la diferencia del radio iónico del bromo (1.96 Å) y el yodo (2.2 Å) [14], [126].

Se observa además la presencia de picos de difracción en $2\theta \cong 8.2^\circ$ (001), $2\theta \cong 8.6^\circ$ (100) y $2\theta \cong 11.4^\circ$, los picos alrededor de 8° han sido asociados a fases intermedias en el proceso de degradación de la perovskita y corresponden a los compuestos $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ [105], [127] por su parte, el pico en $2\theta \cong 11.4^\circ$ el cual corresponden al compuesto $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reportado como una de las fases intermedias en la degradación de la capa de perovskita, y puede ser reversible, sin embargo, debido a la propensión del PbI_2 a cristalizar y separar fases, es improbable que el proceso sea completamente reversible [110], [127].

Se calculó el tamaño de cristal de las películas de perovskita con y sin adición de cloro, sobre PbI_2 poroso y compacto, el tamaño de cristal promedio de las películas de perovskita fue de 25.4 nm, 26.6 nm, 23.4 nm, 25.6 nm y 25.3 nm para las películas de MAPbI_3 , $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ con 5%, 10% y 20% de Br y 0% de MAI, respectivamente

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

Dado que la calidad y la morfología de la capa de perovskita afectan significativamente el rendimiento de las celdas solares basadas en ellas, se deben analizar los diferentes aspectos que pueden influenciar la formación de las películas para garantizar que la calidad de la capa resultante de perovskita cumpla una adecuada función como absorbedor en la celda solar.

Las películas de perovskita fabricadas por el método en dos pasos se puede ver afectada por la temperatura tratamiento, la morfología del PbI_2 o la elección de los precursores para la formación de la perovskita resultante. Durante la evaluación de estos parámetros se puede concluir que la cristalización de la perovskita está limitada entre otros factores por la temperatura y el método de depósito. Una temperatura más alta de tratamiento térmico favorece que los cristales presenten mayor tamaño, pero un tratamiento excesivo puede conducir a la degradación de la perovskita.

La modificación superficial la película delgada de PbI_2 con IPA afecta la formación de la película de perovskita (MAPbX , donde $X = \text{I}_3$, $(\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x)$ o $(\text{I}_{3-x}\text{Br}_x)$) resultante. La adición de IPA durante el proceso de rotación de la solución de PbI_2 da como resultado películas de PbI_2 ($r\text{-PbI}_2$) con mayor porosidad y rugosidad de la superficie, estas características ocasionan que las películas de perovskita resultantes presenten mejores características morfológicas y estructurales, independientemente de la sustitución parcial del yoduro por cloruro o bromuro, lo que a su vez con lleva a un mejor rendimiento fotovoltaico de las celdas solares fabricadas a partir de estas.

El uso de materiales con características hidrófobas como la tBP pueden dar mayor estabilidad a las películas de perovskita, pero además pueden modificar la morfología de la capa de PbI_2 . La adición de tBP en la solución de PbI_2 genera películas con mayor porcentaje de porosidad, las cuales permiten una infiltración más eficiente de la solución de MAI y una mayor conversión de los precursores hacia la fase perovskita. La calidad de las películas de perovskita resultantes están estrechamente ligadas con la concentración de MAI utilizado. Las celdas solares fabricadas con el uso de tBP exhiben mejor rendimiento fotovoltaico y mayor estabilidad ambiental que las preparadas con la modificación con IPA.

Se fabricaron películas de perovskita híbrida orgánica inorgánica MAPbX_3 , donde $X = \text{I}_3$, $(\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x)$ o $(\text{I}_{3-x}\text{Br}_x)$. La incorporación de cloro en la estructura de la perovskita híbrida no genera una variación en las propiedades ópticas de la película, ni en las estructurales, por su parte la incorporación de bromo genera un desplazamiento en el borde de absorción de la película de perovskita hacia longitudes de onda menores, se observa además un ligero desplazamiento en el pico principal de difracción de rayos X.

REFERENCIAS

- [1] U. K. Mishra and J. Singh, *Semiconductor device physics and design*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008.
- [2] C. Kittel and D. F. Holcomb, “Introduction to Solid State Physics,” *Am. J. Phys.*, 1967, doi: 10.1119/1.1974177.
- [3] M. Zeman, *Introduction to photovoltaic solar energy*. TU Delft Academic Press, 2006.
- [4] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Published by Imperial College Press and distributed by world scientific publishing co., 2003.
- [5] J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green, “Accelerated publication 23.5% efficient silicon solar cell,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 1994, doi: 10.1002/pip.4670020306.
- [6] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and A. W. Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (Version 55),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 28, no. 1, pp. 3–15, Jan. 2020, doi: 10.1002/pip.3228.
- [7] M. T. Kibria, A. Ahammed, S. M. Sony, and F. Hossain, “A Review : Comparative studies on different generation solar cells technology,” *Int. Conf. Environ. Asp. Bangladesh*, 2014.
- [8] J. Y. Huang, C. Y. Lin, C.-H. Shen, J.-M. Shieh, and B.-T. Dai, “Low cost high-efficiency amorphous silicon solar cells with improved light-soaking stability,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, pp. 277–282, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.11.023.
- [9] G. F. Brown and J. Wu, “Third generation photovoltaics,” *Laser Photonics Rev.*, vol. 3, no. 4, pp. 394–405, Jul. 2009, doi: 10.1002/lpor.200810039.
- [10] J. Yan and B. R. Saunders, “Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 82, pp. 43286–43314, 2014, doi: 10.1039/C4RA07064J.
- [11] G. Conibeer, “Third-generation photovoltaics,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, pp. 42–50, Nov. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70278-X.
- [12] S. Shalini, R. Balasundara prabhu, S. Prasanna, T. K. Mallick, and S. Senthilarasu, “Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 1306–1325, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.07.052.
- [13] M. F. Mohamad Noh *et al.*, “The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 4, pp. 682–712, 2018, doi: 10.1039/c7tc04649a.
- [14] W. Zhu *et al.*, “A halide exchange engineering for CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x perovskite solar

- cells with high performance and stability,” *Nano Energy*, vol. 19, pp. 17–26, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.11.024.
- [15] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, “Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, p. 982, 2014, doi: 10.1039/c3ee43822h.
- [16] I. Deretzis, E. Smecca, G. Mannino, A. La Magna, T. Miyasaka, and A. Alberti, “Stability and Degradation in Hybrid Perovskites: Is the Glass Half-Empty or Half-Full?,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 11, pp. 3000–3007, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b00120.
- [17] S. De Wolf *et al.*, “Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1035–1039, 2014, doi: 10.1021/jz500279b.
- [18] B. J. Foley *et al.*, “Temperature dependent energy levels of methylammonium lead iodide perovskite,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 24, p. 243904, Jun. 2015, doi: 10.1063/1.4922804.
- [19] Z. Cheng and J. Lin, “Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering,” *CrystEngComm*, vol. 12, no. 10, p. 2646, 2010, doi: 10.1039/c001929a.
- [20] S. A. Narayanasamy and D.N. Vellalpalayam, *Revolution of Perovskite*. Singapore: Springer Singapore, 2020.
- [21] S. Ito, “Research Update: Overview of progress about efficiency and stability on perovskite solar cells,” *APL Mater.*, vol. 4, no. 9, 2016, doi: 10.1063/1.4961955.
- [22] D. B. Mitzi, “Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites,” *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 1, pp. 1–12, 2001, doi: 10.1039/b007070j.
- [23] I. Hussain, H. P. Tran, J. Jaksik, J. Moore, N. Islam, and M. J. Uddin, “Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell,” *Emergent Mater.*, vol. 1, no. 3–4, pp. 133–154, Dec. 2018, doi: 10.1007/s42247-018-0013-1.
- [24] M. Grätzel, “The light and shade of perovskite solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 838–842, Sep. 2014, doi: 10.1038/nmat4065.
- [25] Z. Yang and W.-H. Zhang, “Organolead halide perovskite: A rising player in high-efficiency solar cells,” *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 7, pp. 983–988, Jul. 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60162-5.
- [26] H. S. Kim, S. H. Im, and N. G. Park, “Organolead halide perovskite: New horizons in solar cell research,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 11, pp. 5615–5625, 2014, doi:

10.1021/jp409025w.

- [27] S. A. Olaleru, J. K. Kirui, D. Wamwangi, K. T. Roro, and B. Mwakikunga, “Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics,” *Sol. Energy*, vol. 196, no. December 2019, pp. 295–309, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.12.025.
- [28] Q. Chen *et al.*, “Under the spotlight: The organic—inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications,” *Nano Today*, 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>.
- [29] M. A. Green and A. Ho-Baillie, “Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 822–830, 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00137.
- [30] A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, “Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects,” *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 5, pp. 3036–3103, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00539.
- [31] C. K. Moller, “Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides,” *Nature*, 1958, doi: 10.1038/1821436a0.
- [32] H. Arend and W. Huber, “Layer Perovskites of the $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MX_4$ and $NH_3(CH_2)_mNH_3MX_4$ Families with $M = Cd, Cu, Fe, Mn, \text{ or } Pd$ and $X = Cl \text{ or } Br$: Importance, Solubilities,” *J. Cryst. Growth*, vol. 43, no. September, pp. 213–223, 1978.
- [33] A. Poglitsch and D. Weber, “Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 11, pp. 6373–6378, 1987, doi: 10.1063/1.453467.
- [34] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito, “Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 6, pp. 676–678, 1994, doi: 10.1063/1.112265.
- [35] D. B. Mitzi and K. Liang, “Synthesis, Resistivity, and Thermal Properties of the Cubic Perovskite $NH_2CH_3NH_2SnI_3$ and Related Systems,” *J. Solid State Chem.*, vol. 134, no. 2, pp. 376–381, Dec. 1997, doi: 10.1006/jssc.1997.7593.
- [36] K. Liang, D. B. Mitzi, and M. T. Prikas, “Synthesis and Characterization of Organic–Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique,” *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 403–411, Jan. 1998, doi: 10.1021/cm970568f.
- [37] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopoulos, “Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors,” *Science (80-.)*, vol. 286, no. October, pp. 945–948, 1999.

- [38] D. B. Mitzi, "Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials," in *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 48, 2007, pp. 1–121.
- [39] K. Chondroudis and D. B. Mitzi, "Electroluminescence from an Organic–Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3028–3030, Nov. 1999, doi: 10.1021/cm990561t.
- [40] T. Miyasaka, "Perovskite Photovoltaics: Rare Functions of Organo Lead Halide in Solar Cells and Optoelectronic Devices," *Chem. Lett.*, vol. 44, no. 6, pp. 720–729, Jun. 2015, doi: 10.1246/cl.150175.
- [41] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [42] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, and N.-G. Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, p. 4088, 2011, doi: 10.1039/c1nr10867k.
- [43] H. S. Kim *et al.*, "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%," *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 1, p. 591, Dec. 2012, doi: 10.1038/srep00591.
- [44] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites," *Science (80-.)*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, Nov. 2012, doi: 10.1126/science.1228604.
- [45] Y. Chen, M. He, J. Peng, Y. Sun, and Z. Liang, "Structure and Growth Control of Organic-Inorganic Halide Perovskites for Optoelectronics: From Polycrystalline Films to Single Crystals," *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 4, p. 1500392, Apr. 2016, doi: 10.1002/advs.201500392.
- [46] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, and H. J. Snaith, "Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1739–1743, 2013, doi: 10.1039/c3ee40810h.
- [47] J. H. Heo *et al.*, "Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors," *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 6, pp. 486–491, Jun. 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.80.
- [48] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. Il Seok, "Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1764–1769, Apr. 2013, doi: 10.1021/nl400349b.
- [49] J. Burschka *et al.*, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized

- solar cells,” *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, Jul. 2013, doi: 10.1038/nature12340.
- [50] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,” *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, Sep. 2013, doi: 10.1038/nature12509.
- [51] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, “Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, Sep. 2014, doi: 10.1038/nmat4014.
- [52] N. J. Jeon *et al.*, “Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells,” *Nature*, vol. 517, no. 7535, pp. 476–480, Jan. 2015, doi: 10.1038/nature14133.
- [53] W. S. Yang *et al.*, “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange,” *Science (80-.)*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237, Jun. 2015, doi: 10.1126/science.aaa9272.
- [54] X. Li *et al.*, “A vacuum flash–assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells,” *Science (80-.)*, vol. 353, no. 6294, pp. 58–62, Jul. 2016, doi: 10.1126/science.aaf8060.
- [55] D. Bi *et al.*, “Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 10, p. 16142, Oct. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.142.
- [56] W. S. Yang *et al.*, “Iodide management in formamidinium-lead-halide–based perovskite layers for efficient solar cells,” *Science (80-.)*, vol. 356, no. 6345, pp. 1376–1379, Jun. 2017, doi: 10.1126/science.aan2301.
- [57] Q. Jiang *et al.*, “Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells,” *Nat. Photonics*, vol. 13, no. 7, pp. 460–466, 2019, doi: 10.1038/s41566-019-0398-2.
- [58] M. Kim *et al.*, “Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells,” *Joule*, vol. 3, no. 9, pp. 2179–2192, 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.06.014.
- [59] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 56),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 28, no. 7, pp. 629–638, Jul. 2020, doi: 10.1002/pip.3303.
- [60] NREL, “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL,” *Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL*. 2020.
- [61] L. Etgar *et al.*, “Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 42, pp. 17396–17399, Oct. 2012, doi: 10.1021/ja307789s.

- [62] J. T.-W. Wang *et al.*, “Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 2, pp. 724–730, Feb. 2014, doi: 10.1021/nl403997a.
- [63] D. Liu and T. L. Kelly, “Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 133–138, 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.342.
- [64] H. Zhou *et al.*, “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,” *Science* (80-), vol. 345, no. 6196, pp. 542–546, Aug. 2014, doi: 10.1126/science.1254050.
- [65] M. Saliba *et al.*, “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, 2016, doi: 10.1039/C5EE03874J.
- [66] J. J. Yoo *et al.*, “Efficient perovskite solar cells via improved carrier management,” *Nature*, vol. 590, no. 7847, pp. 587–593, Feb. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03285-w.
- [67] Z. Song, S. C. Watthage, A. B. Phillips, and M. J. Heben, “Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications,” *J. Photonics Energy*, vol. 6, no. 2, p. 022001, Apr. 2016, doi: 10.1117/1.JPE.6.022001.
- [68] S. Aharon, B. Cohen, and L. Etgar, “Hybrid Lead Halide Iodide and Lead Halide Bromide in Efficient Hole Conductor Free Perovskite Solar Cell Hybrid Lead Halide Iodide and Lead Halide Bromide in Efficient Hole Conductor Free Perovskite Solar Cell,” 2014, doi: 10.1021/jp5023407.
- [69] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, and Y. Tu, “Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives,” *J. Nanomater.*, vol. 2018, pp. 1–15, 2018, doi: 10.1155/2018/8148072.
- [70] G. Niu, X. Guo, and L. Wang, “Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, p. 8970, 2015, doi: 10.1039/c4ta04994b.
- [71] C. Jiang, Y. Wang, R. Zhou, H. Wang, and Q. Chen, “Air molecules in XPbI₃ (X=MA, FA, Cs) perovskite: A degradation mechanism based on first - principles calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 8, p. 085105, Aug. 2018, doi: 10.1063/1.5037005.
- [72] F. Li and M. Liu, “Recent efficient strategies for improving the moisture stability of perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 30, pp. 15447–15459, 2017, doi: 10.1039/c7ta01325f.
- [73] Q. Wang and A. Abate, “Strategies toward Stable Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater.*

- Interfaces*, vol. 5, no. 22, p. 1800264, Nov. 2018, doi: 10.1002/admi.201800264.
- [74] P. Gao, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, “Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 2448–2463, 2014, doi: 10.1039/C4EE00942H.
- [75] W.-J. W. J. Yin, J.-H. H. J. Yang, J. Kang, Y. F. Yan, and S.-H. H. Wei, “Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 8926–8942, 2015, doi: 10.1039/C4TA05033A.
- [76] S. Wozny *et al.*, “Controlled Humidity Study on the Formation of Higher Efficiency Formamidinium Lead Triiodide-Based Solar Cells,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 4814–4820, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01691.
- [77] D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, and A. Uddin, “Stability of perovskite solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.12.025.
- [78] I. R. Benmessaoud, E. Horváth, B. Maco, M. Spina, H. A. Lashuel, and L. Forró, “Health hazards of methylammonium lead iodide based perovskites: cytotoxicity studies,” *Toxicol. Res. (Camb.)*, vol. 5, no. 2, pp. 407–419, 2016, doi: 10.1039/c5tx00303b.
- [79] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, and B. Conings, “Toxicity of organometal halide perovskite solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 3, pp. 247–251, Mar. 2016, doi: 10.1038/nmat4572.
- [80] J. Li *et al.*, “Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 310, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-019-13910-y.
- [81] N. K. Noel *et al.*, “Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications,” *Energy Environ. Sci.*, 2014, doi: 10.1039/c4ee01076k.
- [82] A. Babayigit *et al.*, “Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio*,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 18721, May 2016, doi: 10.1038/srep18721.
- [83] T. Krishnamoorthy *et al.*, “Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications,” *J. Mater. Chem. A*, 2015, doi: 10.1039/c5ta05741h.
- [84] M. Kong *et al.*, “Nontoxic (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ perovskite solar cells free of hole conductors with an alternative architectural design and a solution-processable approach,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 56, pp. 35549–35557, 2017, doi: 10.1039/c7ra04924b.
- [85] H. Yang, H. Ye, S. Zhai, and G. Wang, “Recent advances in low-toxic lead-free metal halide perovskite materials for solar cell application,” *ASIS-PACIFIC J. Chem. Eng.*, vol. 11, pp. 392–398, 2016, doi: 10.1002/apj.1998.

- [86] H. Zhang, R. Li, M. Zhang, and M. Guo, "The effect of SrI2 substitution on perovskite film formation and its photovoltaic properties: Via two different deposition methods," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 5, no. 6, pp. 1354–1364, 2018, doi: 10.1039/c8qi00131f.
- [87] H. Siddiqui, "Lead-free perovskite quantum structures towards the efficient solar cell," *Mater. Lett.*, vol. 249, pp. 99–103, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.04.051.
- [88] J. Cao *et al.*, "Porous PbI₂ films for the fabrication of efficient, stable perovskite solar cells via sequential deposition," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 26, pp. 10223–10230, 2016, doi: 10.1039/C6TA03121H.
- [89] H. Zheng, W. Wang, S. Yang, Y. Liu, and J. Sun, "A facile way to prepare nanoporous PbI₂ films and their application in fast conversion to CH₃NH₃PbI₃," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 2, pp. 1611–1617, 2016, doi: 10.1039/C5RA21250B.
- [90] Z. Yang *et al.*, "An up-scalable approach to CH₃NH₃PbI₃ compact films for high-performance perovskite solar cells," *Nano Energy*, vol. 15, pp. 670–678, 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.05.027.
- [91] Z. Xiao *et al.*, "Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 2619–2623, 2014, doi: 10.1039/C4EE01138D.
- [92] C. Bi *et al.*, "Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 43, pp. 18508–18514, 2014, doi: 10.1039/c4ta04007d.
- [93] H. Zheng, W. Wang, S. Yang, Y. Liu, and J. Sun, "A facile way to prepare nanoporous PbI₂ films and their application in fast conversion to CH₃NH₃PbI₃," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 2, pp. 1611–1617, 2016, doi: 10.1039/c5ra21250b.
- [94] P. Tonui, S. O. Oseni, G. Sharma, Q. Yan, and G. Tessema Mola, "Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.04.069.
- [95] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, and L. L. Kosbar, "Structurally tailored organic-inorganic perovskites: Optical properties and solution-processed channel materials for thin-film transistors," *Chem. Mater.*, 2001, doi: 10.1021/cm010105g.
- [96] A. W. P. Sanches, M. A. T. Da Silva, N. J. A. Cordeiro, A. Urbano, and S. A. Lourenço, "Effect of intermediate phases on the optical properties of PbI₂-rich CH₃NH₃PbI₃ organic-inorganic hybrid perovskite," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 9, pp. 5253–5261, 2019, doi: 10.1039/c8cp06916f.

- [97] L. Krückemeier, U. Rau, M. Stollerfoht, and T. Kirchartz, “How to Report Record Open-Circuit Voltages in Lead-Halide Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, 2020, doi: 10.1002/aenm.201902573.
- [98] M. a. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, “The emergence of perovskite solar cells,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, Jul. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.134.
- [99] F. Urbach, “The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids [8],” *Physical Review*. 1953, doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
- [100] P. Fedeli *et al.*, “Influence of the Synthetic Procedures on the Structural and Optical Properties of Mixed-Halide (Br, I) Perovskite Films,” *J. Phys. Chem. C*, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03923.
- [101] W. Zhang *et al.*, “Ultrasootherganic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells,” *Nat. Commun.*, 2015, doi: 10.1038/ncomms7142.
- [102] J. Wu *et al.*, “DMF as an Additive in a Two-Step Spin-Coating Method for 20% Conversion Efficiency in Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 32, pp. 26937–26947, Aug. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b08504.
- [103] B. Li, M. Li, C. Fei, G. Cao, and J. Tian, “Colloidal engineering for monolayer CH₃NH₃PbI₃ films toward high performance perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, 2017, doi: 10.1039/c7ta08761f.
- [104] X. B. Cao, Y. H. Li, F. Fang, X. Cui, Y. W. Yao, and J. Q. Wei, “High quality perovskite films fabricated from Lewis acid-base adduct through molecular exchange,” *RSC Adv.*, 2016, doi: 10.1039/c6ra15378j.
- [105] A. M. A. Leguy *et al.*, “Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals, and Solar Cells,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 9, pp. 3397–3407, May 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00660.
- [106] D. Shen *et al.*, “Understanding the solvent-assisted crystallization mechanism inherent in efficient organic-inorganic halide perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 48, pp. 20454–20461, 2014, doi: 10.1039/c4ta05635c.
- [107] J. S. Manser, M. I. Saidaminov, J. A. Christians, O. M. Bakr, and P. V. Kamat, “Making and Breaking of Lead Halide Perovskites,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 2, pp. 330–338, 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00455.
- [108] M. Shirayama *et al.*, “Degradation mechanism of CH₃NH₃PbI₃ perovskite materials upon exposure to humid air,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 11, 2016, doi: 10.1063/1.4943638.

- [109] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, “Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics,” *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 613–617, 2015, doi: 10.1039/C4SC03141E.
- [110] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, and T. L. Kelly, “An Investigation of CH₃NH₃PbI₃ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in situ Techniques.,” *ACS Nano*, p. Advance, 2015, doi: 10.1021/nn506864k.
- [111] A. Dualeh, N. Tétreault, T. Moehl, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Effect of annealing temperature on film morphology of organic-inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 21, pp. 3250–3258, 2014, doi: 10.1002/adfm.201304022.
- [112] H.-Y. Y. Wang *et al.*, “The adverse effects of excessively remained PbI₂ on photovoltaic performance, charge separation, and trap-state properties in mesoporous structured perovskite solar cells,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 23, no. 16, pp. 3986–3992, Mar. 2017, doi: 10.1002/chem.201605668.
- [113] W. T. Wang, S. K. Das, and Y. Tai, “Fully Ambient-Processed Perovskite Film for Perovskite Solar Cells: Effect of Solvent Polarity on Lead Iodide,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 12, pp. 10743–10751, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b01038.
- [114] H. Zheng, W. Wang, S. Yang, Y. Liu, and J. Sun, “A facile way to prepare nanoporous PbI₂ films and their application in fast conversion to CH₃NH₃PbI₃,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 2, pp. 1611–1617, 2016, doi: 10.1039/C5RA21250B.
- [115] “Diffraction Techniques – Experimentation,” in *Experimental Methods in the Physical Sciences*, vol. 37, no. C, Academic Press, 2001, pp. 157–177.
- [116] A. L. Barabasi and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [117] J. G. Ramírez, F. Pérez, M. E. Gómez, and P. Prieto, “Statistical study of AFM images on manganite thin films,” *Phys. status solidi*, 2004, doi: 10.1002/pssc.200304912.
- [118] F. Deschler *et al.*, “High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 8, pp. 1421–1426, 2014, doi: 10.1021/jz5005285.
- [119] J. J. Zhang *et al.*, “Accelerated formation and improved performance of CH₃NH₃PbI₃-based perovskite solar cells via solvent coordination and anti-solvent extraction,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 8, pp. 4190–4198, 2017, doi: 10.1039/c6ta10526b.
- [120] T. Oku, “Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for

- Solar Cells,” in *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, Leonid A. Kosyachenko, Ed. InTech, 2015, pp. 77–102.
- [121] Y. Yang *et al.*, “Annealing induced re-crystallization in CH₃NH₃PbI₃-xCl_x for high performance perovskite solar cells,” *Sci. Rep.*, 2017, doi: 10.1038/srep46724.
- [122] S. Colella *et al.*, “MAPbI₃-xCl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 22, pp. 4613–4618, Nov. 2013, doi: 10.1021/cm402919x.
- [123] M. Bouchard *et al.*, “Direct Evidence of Chlorine-Induced Preferential Crystalline Orientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites Grown on TiO₂,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 14, pp. 7596–7602, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11529.
- [124] B. Lee, T. Hwang, S. Lee, B. Shin, and B. Park, “Microstructural Evolution of Hybrid Perovskites Promoted by Chlorine and its Impact on the Performance of Solar Cell,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 4803, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-41328-5.
- [125] W. Zhu *et al.*, “A halide exchange engineering for CH₃NH₃PbI₃-xBr_x perovskite solar cells with high performance and stability,” *Nano Energy*, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.11.024.
- [126] Y. Tu *et al.*, “Modulated CH₃NH₃PbI₃-xBr_x film for efficient perovskite solar cells exceeding 18%,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. March, p. 44603, 2017, doi: 10.1038/srep44603.
- [127] R. Ruess, F. Benfer, F. Böcher, M. Stumpp, and D. Schlettwein, “Stabilization of Organic-Inorganic Perovskite Layers by Partial Substitution of Iodide by Bromide in Methylammonium Lead Iodide,” *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 10, pp. 1505–1511, 2016, doi: 10.1002/cphc.201501168.
- [128] S. T. Williams, F. Zuo, C.-C. Chueh, C.-Y. Liao, P.-W. Liang, and A. K.-Y. Jen, “Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10640–10654, Oct. 2014, doi: 10.1021/nn5041922.
- [129] Y. Tu *et al.*, “Solvent engineering for forming stonehenge-like PbI₂ nano-structures towards efficient perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 9, pp. 4376–4383, 2017, doi: 10.1039/c6ta11004e.
- [130] H. Zhang *et al.*, “A Smooth CH₃NH₃PbI₃ Film via a New Approach for Forming the PbI₂ Nanostructure Together with Strategically High CH₃NH₃I Concentration for High Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 23, p. 1501354, Dec. 2015, doi: 10.1002/aenm.201501354.
- [131] S. Wang *et al.*, “Credible evidence for the passivation effect of remnant PbI₂ in CH₃NH₃PbI₃ films in improving the performance of perovskite solar cells,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 12,

- pp. 6600–6608, 2016, doi: 10.1039/c5nr08344c.
- [132] Y. Wu *et al.*, “Incorporating 4- tert -Butylpyridine in an Antisolvent: A Facile Approach to Obtain Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 4, pp. 3602–3608, Jan. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b16912.
- [133] L. Yang, J. Wang, and W. W.-F. Leung, “Lead Iodide Thin Film Crystallization Control for High-Performance and Stable Solution-Processed Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 27, pp. 14614–14619, Jul. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01049.
- [134] X. Cao *et al.*, “Control of the morphology of PbI₂ films for efficient perovskite solar cells by strong Lewis base additives,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 30, pp. 7458–7464, 2017, doi: 10.1039/c7tc01973d.
- [135] Y. Zhao and K. Zhu, “Three-step sequential solution deposition of PbI₂-free CH₃NH₃PbI₃ perovskite,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9086–9091, 2015, doi: 10.1039/C4TA05384B.
- [136] H. Zhang *et al.*, “Room temperature formation of organic-inorganic lead halide perovskites: design of nanostructured and highly reactive intermediates,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 7, pp. 3599–3608, 2017, doi: 10.1039/C6TA09845B.
- [137] S. Wang *et al.*, “Role of 4- tert -Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 9, pp. 5594–5600, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b02158.
- [138] S. N. Habisreutinger, N. K. Noel, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, “Investigating the Role of 4- Tert Butylpyridine in Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 1, p. 1601079, Jan. 2017, doi: 10.1002/aenm.201601079.
- [139] G. Dong *et al.*, “4-Tert butylpyridine induced MAPbI₃ film quality enhancement for improving the photovoltaic performance of perovskite solar cells with two-step deposition route,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 484, no. April, pp. 637–645, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.04.069.
- [140] C. Liu *et al.*, “Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Prepared in Ambient Air Based on Surface-Modified Perovskite Layer,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 12, pp. 6546–6553, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00847.
- [141] B. Xu *et al.*, “4- Tert -butylpyridine Free Organic Hole Transporting Materials for Stable and Efficient Planar Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 19, p. 1700683, Oct. 2017, doi: 10.1002/aenm.201700683.
- [142] L. Qiu *et al.*, “Highly efficient and stable perovskite solar cells produced by maximizing

- additive engineering,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 5, no. 2, pp. 469–477, 2021, doi: 10.1039/D0SE01498B.
- [143] J. W. Lee, H. S. Kim, and N. G. Park, “Lewis Acid-Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells,” *Acc. Chem. Res.*, 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00440.
- [144] K. Sun *et al.*, “Lewis Acid-Base Interaction-Induced Porous PbI₂ Film for Efficient Planar Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 2114–2122, May 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00160.
- [145] W. Chen *et al.*, “Simple fabrication of perovskite solar cells with enhanced efficiency, stability, and flexibility under ambient air,” *J. Power Sources*, vol. 442, no. September, p. 227216, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227216.
- [146] Y. Shi *et al.*, “Effects of 4-tert-butylpyridine on perovskite formation and performance of solution-processed perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 44, pp. 22191–22198, 2015, doi: 10.1039/C5TA05988G.
- [147] M. Saliba and L. Etgar, “Current density mismatch in Perovskite solar cells,” *ACS Energy Lett.*, 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c01642.
- [148] M. Saliba, M. Stollerfoht, C. M. Wolff, D. Neher, and A. Abate, “Measuring Aging Stability of Perovskite Solar Cells,” *Joule*. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.05.005.
- [149] M. O. Reese *et al.*, “Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.01.036.
- [150] A. Urbina, “The balance between efficiency, stability and environmental impacts in perovskite solar cells: a review,” *J. Phys. Energy*, 2020, doi: 10.1088/2515-7655/ab5eee.
- [151] A. D. Sheikh *et al.*, “Atmospheric effects on the photovoltaic performance of hybrid perovskite solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, pp. 6–14, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.01.023.
- [152] Y. Sun, H. Chen, T. Zhang, and D. Wang, “Chemical state of chlorine in perovskite solar cell and its effect on the photovoltaic performance,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 19, pp. 13976–13986, Oct. 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2571-2.
- [153] J. A. McLeod, Z. Wu, B. Sun, and L. Liu, “The influence of the I/Cl ratio on the performance of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x-based solar cells: Why is CH₃NH₃I : PbCl₂ = 3 : 1 the ‘magic’ ratio?,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 12, pp. 6361–6368, 2016, doi: 10.1039/c5nr06217a.
- [154] R. Comin, G. Walters, E. S. Thibau, O. Voznyy, Z. H. Lu, and E. H. Sargent, “Structural, optical, and electronic studies of wide-bandgap lead halide perovskites,” *J. Mater. Chem. C*, 2015, doi: 10.1039/c5tc01718a.

- [155] D. Ji *et al.*, “Role of an external electric field on hybrid halide perovskite CH₃NH₃PbI₃ band gaps,” *Sci. Rep.*, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-29935-0.
- [156] A. Sadhanala *et al.*, “Preparation of Single Phase Films of CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ with Sharp Optical Band Edges,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 15, pp. 2501–2505, 2014, doi: 10.1021/jz501332v.
- [157] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews, and S. Mhaisalkar, “Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process,” *J. Mater. Chem. A*, 2014, doi: 10.1039/c4ta00435c.
- [158] H. F. Zarick, N. Soetan, W. R. Erwin, and R. Bardhan, “Mixed halide hybrid perovskites: A paradigm shift in photovoltaics,” *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, doi: 10.1039/c7ta09122b.
- [159] V. Ioannou-Sougleridis, V. Constantoudis, M. Alexe, R. Scholz, G. Vellianitis, and A. Dimoulas, “Effects on surface morphology of epitaxial Y₂O₃ layers on Si (001) after postgrowth annealing,” *Thin Solid Films*, 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.05.076.
- [160] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, “X-ray and neutron scattering from rough surfaces,” *Phys. Rev. B*, 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.38.2297.
- [161] R. P. Yadav, S. Dwivedi, A. K. Mittal, M. Kumar, and A. C. Pandey, “Fractal and multifractal analysis of LiF thin film surface,” *Appl. Surf. Sci.*, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.08.053.
- [162] J. G. Ramirez, M. E. Gomez, F. Perez, and P. Prieto, “Estudio estadístico de imágenes de AFM aplicado a películas delgadas magnéticas basadas en el sistema La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃,” *Rev. Colomb. Fis.*, vol. 35, no. 1, pp. 30–33, 2003.

PRODUCTIVIDAD

Congresos

Moreno-Romero, P. M., Corpus-Mendoza, A. Hernández-Granados, A., García-Cerrillo, J., Rodríguez-Castañeda, C., Hu, H. “*Comparison of two deposition methods of perovskite films for solar cell application*”. **XXVI International Materials Research Congress**. 2017. Modalidad: Oral

Moreno-Romero, P. M., Corpus-Mendoza, A. N. Millán-Franco, M., Rodríguez-Castañeda, C. Torres-Herrera, D. Liu, F. Hu, H. “*Rugosidad y modificación estructural de películas delgadas de PbI₂ mediante tratamiento con isopropanol para mejorar la formación de haluros de plomo metilamonio y su eficiencia en celdas solares*”, “**3er Congreso Internacional en Energías Renovables**”2019. Modalidad: Oral

Artículos publicados

- A. N. Corpus-Mendoza, **P. M. Moreno-Romero**, and H. Hu, “Impact of magnetic fields on the morphology of hybrid perovskite films for solar cells,” *AIP Adv.*, vol. 8, no. 5, p. 055221, May 2018, doi: 10.1063/1.5026797.
- A. N. Corpus-Mendoza, **P. M. Moreno-Romero**, and H. Hu, “Evaluation of Mulliken Electronegativity on CH₃NH₃PbI₃ Hybrid Perovskite as a Thought-Provoking Activity,” *J. Chem. Educ.*, vol. 96, no. 5, pp. 974–978, May 2019, doi: 10.1021/acs.jchemed.8b00717.
- **P. M. Moreno-Romero**, A. N. Corpus-Mendoza, M. A. Millán-Franco, C. A. Rodríguez-Castañeda, D. M. Torres-Herrera, F. Liu, and H. Hu, “Roughness and structural modification of PbI₂ thin films by isopropanol treatment to improve methylammonium lead halide formation and solar cell efficiency,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 18, pp. 17491–17503, Sep. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02100-7.

- A. N. Corpus-Mendoza, B. S. Cruz-Silva, G. Ramirez-Zúñiga, **P. M. Moreno-Romero**, F. Liu, and H. Hu, “Use of Magnetic Fields for Surface Modification of PbI₂ Layers to Increase the Performance of Hybrid Perovskite Solar Cells,” *J. Electron. Mater.*, vol. 49, no. 5, pp. 3106–3113, May 2020, doi: 10.1007/s11664-020-08009-w.
- D. M. Torres-Herrera, **P. M. Moreno-Romero**, D. Cabrera-German, H. J. Cortina-Marrero, M. Sotelo-Lerma, and H. Hu, “Thermal co-evaporated MoOx:Au thin films and its application as anode modifier in perovskite solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 206, pp. 136–144, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.105.
- C. A. Rodríguez-Castañeda, **P. M. Moreno-Romero**, A. N. Corpus-Mendoza, G. Suárez-Campos, M. Miranda-Hernández, M. Sotelo-Lerma, and H. Hu, “Thermal Evaporation–Oxidation Deposited Aluminum Oxide as an Interfacial Modifier to Improve the Performance and Stability of Zinc Oxide-Based Planar Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 9618–9627, Oct. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01106.
- Y. Kumar, T. D. Pérez, O. A. Jaramillo-Quintero, E. Regalado-Pérez, **P. M. Moreno Romero**, N. R. Mathews, E. Pérez-Tijerina, and X. Mathew, “Effects of inorganic surface blocking layer of SnS on the performance and stability of perovskite solar cells,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 119, p. 105224, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105224.
- C. A. Rodríguez-Castañeda, **P. M. Moreno-Romero**, D. M. Torres-Herrera, C. A. Enríquez-Alamares, H. J. Cortina-Marrero, I. Montoya De Los Santos, M. Courel, F. J. Sánchez-Rodríguez, H. Hu, and L. Hechavarría-Difur, “Impact of PC71BM layer on the performance of perovskite solar cells prepared at high moisture conditions using a low temperature annealed ZnO thin film as the electron transport layer,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, Nov. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04766-w.

Talleres impartidos y eventos de divulgación

Congreso Nacional de Estudiantes de Energías Renovables 2018: *Taller de Celdas Solares de Perovskita*. Realizado del 7 al 9 de noviembre de 2017

Participación en Escuela de Investigación en Energía 2019: Taller “*Investiga, fabrica y evalúa tu celda solar*”. Realizado del 21 al 25 de enero de 2019

Congreso Nacional de Estudiantes de Energías Renovables 2019: *Taller de fabricación y caracterización de celdas solares de perovskita híbrida*: Realizado el 22, 23 y 24 de octubre de 2019.

Jornada de las energías renovables, dirigida a estudiantes de secundaria y preparatoria. Realizada en 7 de noviembre de 2019.

Unidad de educación continua: *Taller intensivo de fabricación de celdas solares de perovskita híbrida*. Realizado del 2 al 6 de diciembre de 2019.

APENDICE A. Parámetros morfológicos superficiales mediante análisis estadístico fractal.

El análisis fractal de las muestras de PbI_2 se realiza a partir de las imágenes AFM analizadas con los softwares gratuitos GWYDDION y RUGOS. El primero transforma la altura y coordenadas de cada punto de la imagen en valores numéricos, mientras que el segundo calcula los valores de exponente de rugosidad, longitud de correlación lateral y rugosidad de la muestra a partir de los valores numéricos de la altura y coordenadas de todos los puntos en la imagen. Para ello, las imágenes se transforman en una matriz 2-D de datos o matriz con GWYDDION, donde el valor de la coordenada en la dimensión z (fuera del plano) es la altura de la imagen. La Fig. A1 muestra el sistema de coordenadas, o la matriz de datos obtenida después de la transformación, utilizada para el cálculo. En este caso, $N_x \times N_y$ representan el tamaño de la matriz, que representa el tamaño de la ventana de medición. N_x y N_y son ambos iguales a 512 en este trabajo, y el tamaño de la matriz es de 512 x 512 píxeles. En este trabajo se utilizan diferentes tamaños de ventana para observar los valores de rugosidad en función del tamaño de la ventana.

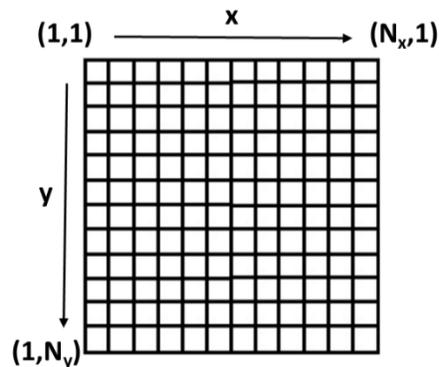


Fig A1. Sistema de coordenadas (matriz de datos) utilizado para análisis estadístico fractal.

Vamos a denotar $h_{i,j} = h(i,j)$ como la altura de la superficie medida por AFM en el punto (i,j) , $N_x \times N_y$ el número total de puntos en los que se han medido las alturas de la superficie (que se considera el tamaño del área de la ventana), y d la distancia horizontal entre dos

puntos medidos sucesivamente (i,j) . Entonces, el valor cuadrático medio (rms) de la rugosidad de la superficie (o morfología), σ , se define de la siguiente manera [159]:

$$\langle \sigma \rangle_N = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i,j=1}^N (h_{i,j} - \langle h(i,j) \rangle_N)^2}, \quad (1)$$

dónde $\langle h(i,j) \rangle_N$ es el promedio de la totalidad de los puntos superficiales:

$$\langle h(i,j) \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N h_{i,j}, \quad (2)$$

Si r es el tamaño de la ventana, la función de correlación altura-altura $H(r)$ se calcula a lo largo de la dirección de escaneo rápido (dirección x) usando la siguiente formula [160]:

$$H(r = ms) = \frac{1}{N(N-m)} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{N-m} [h(i+m, j) - h(i, j)]^2, \quad (3)$$

donde $s = (\text{tamaño lateral de la imagen}) / (\text{número lateral de píxeles})$ y m es la ruta a lo largo de la imagen ($m = 0, 1, 2, 3, \dots, N$). Para superficies autoafines, la función de correlación se puede expresar de la siguiente manera [160], [161]

$$H(r) = \begin{cases} br^{2\alpha} & \text{for } r < \xi \\ 2(\sigma)^2 & \text{for } r \gg \xi \end{cases}, \quad (4)$$

Dónde $b = \frac{\sigma^{1/\alpha}}{\xi}$ es la pendiente local que caracteriza las propiedades de corto alcance de la superficie, α es el exponente de rugosidad, ξ la longitud de correlación lateral, α se puede obtener de $H(r)$ trazando $H(r)$ frente a r en una escala logarítmica con 2α como pendiente. Cada curva $H(r)$ alcanza una meseta a medida que r aumenta. El punto de cruce de la parte lineal creciente y la meseta de la curva determinan la longitud de correlación lateral ξ . El

algoritmo para extraer la información de rugosidad de las imágenes digitalizadas con el software RUGOS se encuentra en la Ref. [117], [162].

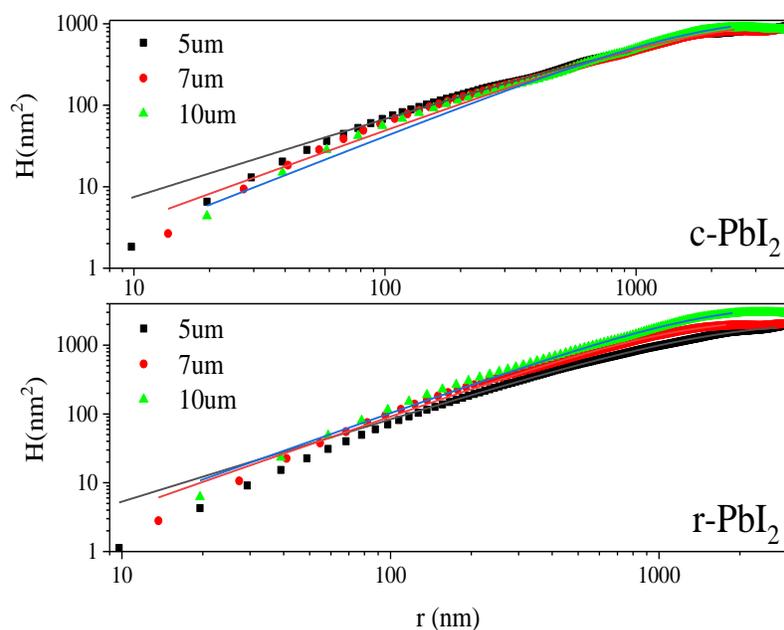


Fig. A2. Función de correlación de altura $H(r)$ en función del tamaño de la ventana utilizada en el análisis r .

Tabla A1. Parámetros morfológicos de $c\text{-PbI}_2$ y $r\text{-PbI}_2$

Tamaño de ventana, L $c\text{-PbI}_2$	Rugosidad, σ (nm)	Longitud de correlación lateral, ξ (nm)	Exponente de rugosidad, α
$5 \mu\text{m}^2$	21.60 ± 0.92	1435.39 ± 187.23	0.48 ± 0.01
$7 \mu\text{m}^2$	22.46 ± 0.18	1453.15 ± 40.57	0.56 ± 0.01
$10 \mu\text{m}^2$	23.54 ± 0.22	1488.97 ± 43.52	0.60 ± 0.01

Tamaño de ventana, L $c\text{-PbI}_2$	Rugosidad, σ (nm)	Longitud de correlación lateral, ξ (nm)	Exponente de rugosidad, α
$5 \mu\text{m}^2$	31.64 ± 0.073	1373.65 ± 10.81	0.602 ± 0.003
$7 \mu\text{m}^2$	33.38 ± 0.12	1014.31 ± 10.91	0.685 ± 0.005
$10 \mu\text{m}^2$	42.32 ± 0.42	1281.56 ± 34.67	0.693 ± 0.010

APENDICE B. Evolución de los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares utilizando tBP como aditivo en la capa de PbI_2 .

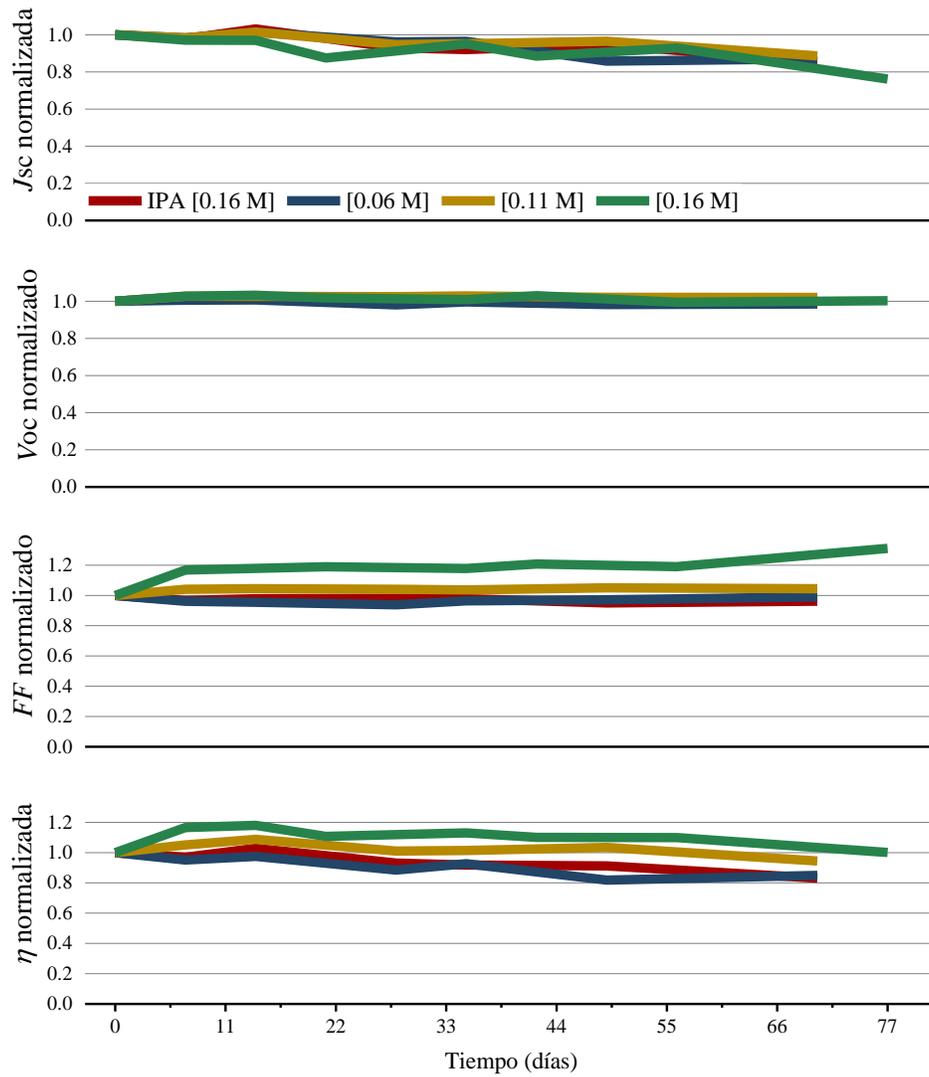


Fig. B1. Estabilidad a largo plazo de celdas solares fabricadas a partir de $\text{PbI}_2 \cdot x\text{tBP}$ ($80 \mu\text{L}$) con diferentes concentraciones de MAI almacenados en aire a temperatura ambiente en oscuridad y sin encapsulación.

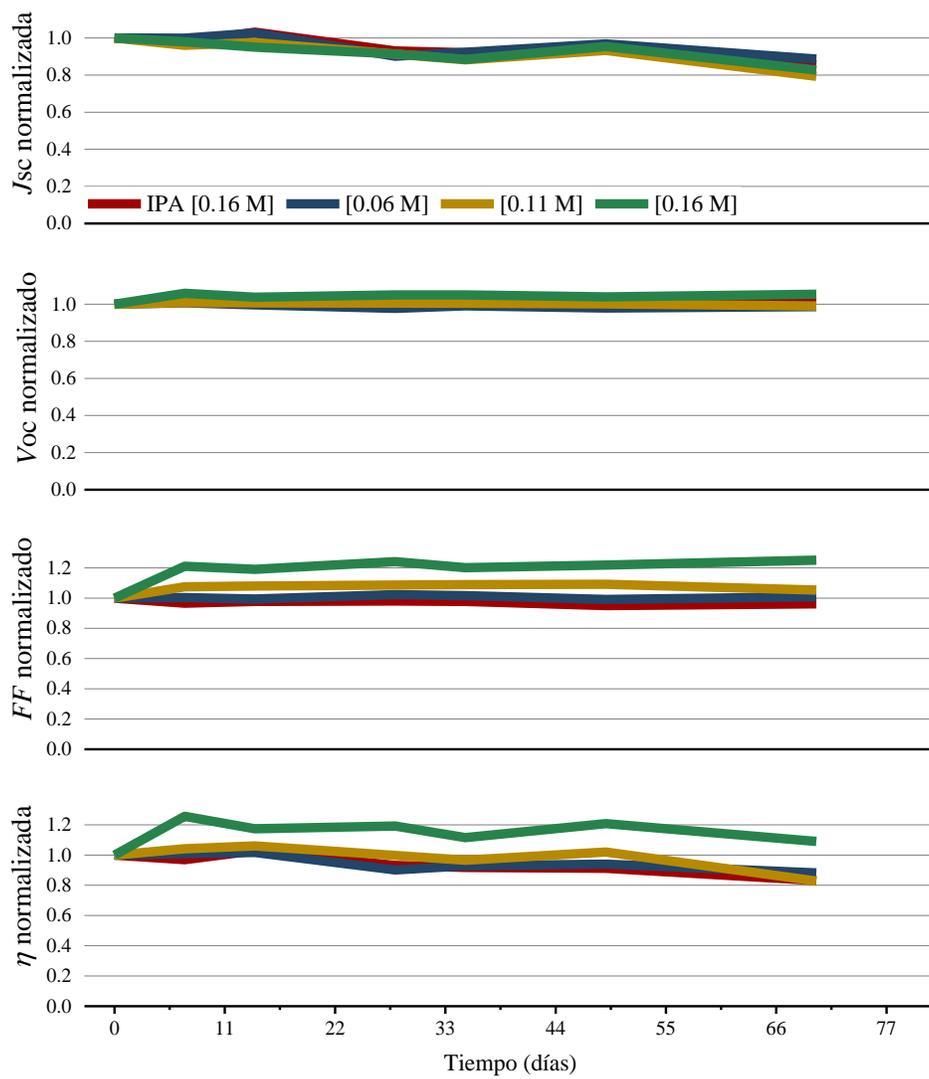


Fig. B2. Estabilidad a largo plazo de celdas solares fabricadas a partir de $PbI_2 \cdot xtBP$ ($120 \mu L$) con diferentes concentraciones de MAI almacenados en aire a temperatura ambiente en oscuridad y sin encapsulación.

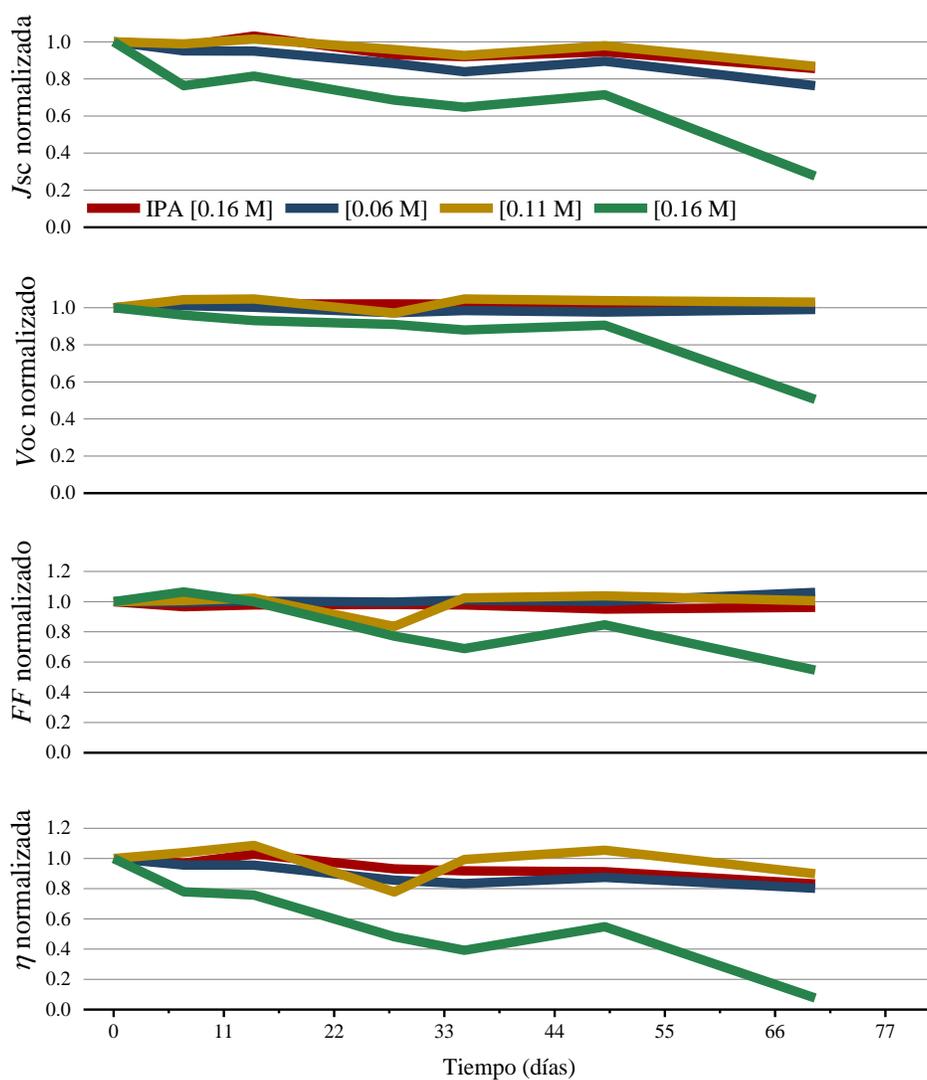


Fig. B3. Estabilidad a largo plazo de celdas solares fabricadas a partir de $PbI_2 \cdot xBP$ ($140 \mu L$) con diferentes concentraciones de MAI almacenados en aire a temperatura ambiente en oscuridad y sin encapsulación.