



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES
ENERGÍA

EFFECTOS CAPACITIVOS EN LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA
DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA HÍBRIDA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA EN ENERGÍA

PRESENTA:

ING. PAOLA GABRIELA ABREGO MARTÍNEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. ASIEL NEFTALÍ CORPUS MENDOZA (IER-UNAM)

TEMIXCO, MORELOS, MÉXICO, ENERO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. ZHAO HU HAILIN
Secretario: DRA. MIRANDA HERNÁNDEZ MARGARITA
1 er. Vocal: DR. CORPUS MENDOZA ASIEL NEFTALÍ
2 do. Vocal: DR. JARAMILLO QUINTERO OSCAR ANDRÉS
3 er. Vocal: DR. JIMÉNEZ GRAJALES HUMBERTO RAÚL

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (IER-UNAM)

TUTOR DE TESIS:

DR. ASIEL NEFTALÍ CORPUS MENDOZA

FIRMA

DEDICATORIA

Y ahora, que toda la gloria sea para Dios, quien puede lograr mucho más de lo que pudiéramos pedir o incluso imaginar mediante su gran poder, que actúa en nosotros.

A Dios

A quien me debo, por quien y para quien existo. Por mostrar y dirigir mi vida con su amor eterno, fidelidad y gracia. Y bendecirme en todas mis metas, porque Él da la sabiduría; conocimiento y ciencia brotan de sus labios.

A mis padres, Francisco Abrego y Graciela Martínez

por enseñarme el camino de la fe y brindarme una excelente educación en el transcurso de mi vida. Por su sabiduría que me ha guiado, su paciencia que me ha alentado y su amor que me ha llevado de la mano siempre. Los honro y amo con todo mi corazón.

A Nancy Abrego

solo una hermana podría entenderme, apoyarme o respaldarme como tú. Por ser mi dulce hermana, tu cariño y ser mi gran amiga para toda la vida. Me encantas.

A Alberto Muñoz

por inspirarme cada día con tu vida, alegría y amor. Por todas las veces que estas cuando te necesito, por todas las formas en que me ayudas a crecer, por todos los días que llenas mi vida de amor y felicidad y, sobre todo, por ser siempre tú. Te amo.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque Su gran poder es mi apoyo, ciertamente Su bondad y Su amor inagotable me seguirán todos los días de mi vida, y para siempre viviré donde Él vive.

A mi familia por sus oraciones, amor, fuerza y entrega. Por darme tanto y amarme aún más.

A Alberto Muñoz por su apoyo único e incondicional y a su familia, son una bendición.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, una institución de prestigio a nivel nacional e internacional, por permitirme cursar mis estudios de Maestría en el Instituto de Energías Renovables ¡Orgullosamente UNAM!

Al Dr. Asiel Corpus, mi director de tesis, por todo su apoyo, paciencia y asesoramiento en el trabajo de investigación, el cual no hubiera sido posible concluir de manera satisfactoria sin sus valiosos conocimientos, experiencia y dirección.

A la Dra. Hailin Zhao, por su valiosa confianza y generosidad para trabajar en su grupo de investigación para el desarrollo de mi formación académica y profesional. Por su gran cariño, atención y comprensión que siempre estuvo dispuesta a darme.

A la Dra. Margarita Miranda, al Dr. Humberto Jiménez y al Dr. Oscar Jaramillo por ser parte de mi jurado, apoyarme durante el proceso y ayudarme con sus invaluable comentarios.

A la Dra. Paola Moreno, al Dr. Carlos Rodríguez y al Dr. Mateus Herrera por siempre ayudarme en el trabajo experimental. A mis compañeros del Laboratorio de Síntesis del IER-UNAM por apoyarme de distintas maneras, y a todos los que de alguna forma contribuyeron a que este proyecto de investigación fuera llevado a término.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado durante los estudios de Maestría en la modalidad de tiempo completo.

Al Proyecto PAPIIT-UNAM (IN104422) por el financiamiento a los trabajos experimentales.

ÍNDICE

Índice de figuras	8
Índice de tablas	10
Resumen	11
Abstract	12
1 Capítulo 1. Introducción	13
1.1 Antecedentes	13
1.2 Planteamiento del problema	23
1.3 Justificación.....	25
1.4 Hipótesis	25
1.5 Objetivo	26
1.5.1 General.....	26
1.5.2 Específicos	26
2 Capítulo 2. Aspectos Teóricos	27
2.1 Material de perovskita para aplicaciones fotovoltaicas	27
2.1.1 Perovskita	27
2.1.2 Estructura cristalina de la perovskita híbrida basada en haluros	28
2.1.3 Propiedades de la perovskita híbrida basada en haluros	31
2.2 Celdas solares de perovskita híbrida	33
2.2.1 Historia de las celdas solares de perovskita híbrida	33
2.2.2 Descripción de la estructura de la celda solar de perovskita híbrida	39
2.2.3 Componentes de la celda solar de perovskita híbrida	40
2.2.3.1 Absorbentes	40
2.2.3.2 Capa transportadora de electrones	42
2.2.3.3 Capa transportadora de huecos	44
2.2.3.4 Contactos de metales.....	45
2.2.3.5 Sustratos	45
2.2.4 Estructuras de las celdas solares de perovskita híbrida	46
2.2.4.1 Celdas solares de perovskita híbrida con arquitectura mesoporosa	47
2.2.4.2 Celdas solares de perovskita híbrida con arquitectura planar	47
2.2.5 Principio de funcionamiento de las celdas solares de perovskita híbrida	49

3 Capítulo 3. Metodología/Desarrollo Experimental	53
3.1 Métodos de fabricación de celdas solares de perovskita	53
3.1.1 Técnicas de depósito de películas delgadas	53
3.1.1.1 Spin coating.....	53
3.1.1.2 Evaporación térmica.....	55
3.1.2 Métodos de depósito de películas de perovskita	56
3.1.2.1 Método basado en soluciones en dos pasos	57
3.2 Fabricación de celdas solares de perovskita híbrida	59
3.2.1 Sustratos	59
3.2.2 Celdas solares de perovskita híbrida con arquitectura mesoporosa.....	60
3.2.2.1 Capa transportadora de electrones	61
3.2.2.2 Capa transportadora de electrones mesoporosa	62
3.2.2.3 Capa absorbedora de luz de perovskita híbrida.....	63
3.2.2.4 Capa transportadora de huecos	64
3.2.2.5 Contactos de metales.....	65
3.2.3 Celdas solares de perovskita híbrida con arquitectura planar	66
3.2.3.1 Capa transportadora de electrones	67
3.2.3.2 Capa absorbedora de luz de perovskita híbrida.....	69
3.2.3.3 Capa transportadora de huecos	70
3.2.3.4 Contactos de metales.....	71
3.3 Técnicas de caracterización eléctrica de celdas solares de perovskita híbrida	72
3.3.1 Espectroscopía de impedancia	72
3.3.1.1 Principio y definición de la medición de impedancia	72
3.3.1.2 Representación de la medición de impedancia.....	76
3.3.1.3 Interpretación y análisis de la medición de impedancia en celdas solares de perovskita híbrida.....	78
3.3.1.4 Configuración de la medición de impedancia en celdas solares de perovskita híbrida.....	86
3.3.2 Medición de corriente - voltaje	89
3.3.2.1 Principio y definición de la medición de corriente - voltaje	89
3.3.2.2 Representación de la medición de corriente - voltaje.....	90
3.3.2.3 Interpretación y análisis de la medición de corriente - voltaje en celdas solares de perovskita híbrida.....	92
3.3.2.4 Configuración de la medición de una curva $I - V$ en celdas solares de perovskita híbrida.....	97

3.4 Configuración experimental para la caracterización eléctrica de celdas solares de perovskita híbrida.....	98
3.4.1 Espectroscopía de impedancia	98
3.4.2 Curva $I - V$	99
4 Capítulo 4. Resultados y discusión	100
4.1 Análisis de mediciones de espectroscopía de impedancia	101
4.1.1 Análisis del diagrama de Nyquist	101
4.1.2 Modelado de un circuito electrónico equivalente	102
4.1.3 Análisis del diagrama de Bode.....	104
4.1.4 Análisis de los parámetros	105
4.1.5 Análisis de la función de transferencia	107
4.2 Análisis de las curvas $I - V$ en oscuridad.....	108
4.2.1 Evaluación de la corriente en relación con el voltaje aplicado V_{DC}	109
4.2.1.1 Evaluación de las curvas $I - V$ sin los efectos de elementos parásitos	109
4.2.1.2 Evaluación de las curvas $I - V$ considerando el efecto del elemento capacitivo	110
4.3 Perspectivas.....	111
5 Capítulo 5. Conclusiones.....	113
6 REFERENCIAS.....	114

Índice de figuras

Figura 1. Promedios mensuales de dióxido de carbono a nivel mundial desde 1760.	14
Figura 2. Producción de energía primaria a nivel mundial desde 1965.	15
Figura 3. Generación mundial de electricidad por fuentes, 2011 y 2021.	16
Figura 4. Capacidad global fotovoltaica y adiciones anuales a nivel mundial.	17
Figura 5. Tipos y generaciones de celdas solares.	19
Figura 6. Eficiencias máximas de celdas solares de perovskita y otras tecnologías.	21
Figura 7. Esquema de la técnica de depósito spin coating.	54
Figura 8. Esquema del sistema de evaporación térmica.	55
Figura 9. Esquema del método de solución en dos pasos para películas de perovskita. .	58
Figura 10. Esquema de fabricación de celdas solares con estructura <i>n-i-p</i> mesoporosa. .	60
Figura 11. Esquema de fabricación de celdas solares con estructura <i>n-i-p</i> planar.	66
Figura 12. Esquema de fabricación de celdas solares con estructura <i>p-i-n</i> planar.	66
Figura 13. Representación en el dominio del tiempo de las señales de voltaje y corriente (V_{AC} y I_{AC}) durante una medición de impedancia.	73
Figura 14. Esquema de un número complejo en el plano complejo.	75
Figura 15. Esquema de un sistema dinámico escalar.	76
Figura 16. (a) Ejemplo del diagrama de Nyquist, (b) Ejemplo del diagrama de Bode.	77
Figura 17. Escalas de tiempo de la dinámica en PSCs.	79
Figura 18. (a) Potenciostato VMP-300, BioLogic Science Instruments. (b) Diseño básico de un potenciostato.	86
Figura 19. Curva $I - V$ característica de una celda solar en condiciones de (a) oscuridad e (b) iluminación.	91
Figura 20. Esquema del área de determinación para la medición de corriente – voltaje en celdas solares de perovskita híbrida.	98
Figura 21. Esquema de las celdas solares de perovskita híbrida para el estudio de espectroscopía de impedancia y mediciones de corriente – voltaje.	100
Figura 22. Curvas $J - V$ bajo iluminación de celdas solares de perovskita híbrida con diferentes estructuras.	101
Figura 23. Gráficos de Nyquist de los espectros de impedancia medidos en condiciones de oscuridad con diferentes voltajes aplicados para dispositivos de (a) Vidrio/c-mp-TiO ₂ /Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, (b) Vidrio/c-TiO ₂ /Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, y (c) Vidrio/FTO/NiO _x /Perovskita/PC ₆₁ BM-BCP/Ag.	102

Figura 24. Esquema del circuito eléctrico equivalente propuesto para el análisis de los espectros de impedancia de las celdas solares de perovskita híbrida.	103
Figura 25. Gráficos de Bode de la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia angular para los tres tipos de celdas solares.	104
Figura 26. Resumen de (a) la resistencia en serie (R_s); (b, c) los elementos resistivos R_1 y R_2 ; (d, e) los elementos capacitivos C_1 y C_2 ; y (f) las constantes de tiempo obtenidas de los gráficos de Bode para los tres tipos de celdas solares, representadas en función del voltaje aplicado V_{bc}	107
Figura 27. Evaluación de los polos y ceros de la función de transferencia mostrada en (4.3) para los tres tipos de celdas solares de perovskita.	108
Figura 28. Comparación del factor de idealidad del diodo obtenido a partir de las curvas $I - V$ en oscuridad en representación de la corriente a escala logarítmica para los tres tipos de celdas solares de perovskita.....	110
Figura 29. Evaluación de la corriente que pasa por C_2 a partir de las curvas $I - V$ en oscuridad en representación de la corriente a escala logarítmica para los tres tipos de celdas solares de perovskita. Factores de idealidad en el rango de $1 < n < 2$	111

Índice de tablas

Tabla 1. Resumen de la tendencia de desarrollo de las celdas solares de perovskita.	33
Tabla 2. Metodologías para la fabricación de películas delgadas de perovskita.....	56
Tabla 3. Reactivos utilizados para la preparación de los sustratos.	59
Tabla 4. Reactivos utilizados para la síntesis de $c\text{-TiO}_2$ en PSCs con estructura $n\text{-i-p}$ mesoporosa.....	61
Tabla 5. Reactivos utilizados para la síntesis de $mp\text{-TiO}_2$ en PSCs con estructura $n\text{-i-p}$ mesoporosa.....	62
Tabla 6. Reactivos utilizados para la síntesis de la perovskita híbrida en PSCs con estructura $n\text{-i-p}$ mesoporosa.	63
Tabla 7. Reactivos utilizados para la síntesis del Spiro-OMeTAD en PSCs con estructura $n\text{-i-p}$	64
Tabla 8. Reactivos utilizados para la síntesis de $c\text{-TiO}_2$ en PSCs con estructura $n\text{-i-p}$ planar.	67
Tabla 9. Reactivos utilizados para la síntesis de $\text{PC}_{61}\text{BM-BCP}$ en PSCs con estructura $p\text{-i-n}$ planar.....	68
Tabla 10. Reactivos utilizados para la síntesis de la perovskita híbrida en PSCs con estructura $n\text{-i-p}$ planar y $p\text{-i-n}$ planar.	69
Tabla 11. Reactivos utilizados para la síntesis del $\text{NiO}_x\text{:Zn}$ en PSCs con estructura $p\text{-i-n}$ planar.	70
Tabla 12. Reactivos utilizados para la preparación de los contactos.....	71
Tabla 13. Procesos dinámicos en las celdas solares de perovskita.	79
Tabla 14. Impedancia de los elementos eléctricos.....	82
Tabla 15. Resistencias y capacitancias de las celdas solares de perovskita híbrida.....	85
Tabla 16. Tipos de recombinación de las celdas solares.	93
Tabla 17. Parámetros clave en el análisis del rendimiento de las celdas solares de perovskita híbrida.	95
Tabla 18. Parámetros fotovoltaicos para las celdas solares de perovskita híbrida con diferentes arquitecturas.	100

Resumen

Las celdas solares de perovskita (PSCs) se han convertido en una de las tecnologías más prometedoras debido a su notable progreso en términos de eficiencia de conversión de energía (PCE) durante los últimos años y al proceso de fabricación versátil, escalable y de bajo costo. Sin embargo, actualmente aún existen dudas sobre la confiabilidad de los resultados obtenidos debido a inconsistencias durante los procesos de caracterización de las celdas. Varias técnicas de caracterización utilizadas en energía fotovoltaica presentan dificultades cuando se aplican a las PSCs debido a la aparición de comportamientos anómalos que impiden una evaluación confiable de los parámetros de la celda, por ejemplo, PCE, el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), la corriente de cortocircuito (I_{SC}), el factor de llenado (FF), las resistencias y capacitancias parásitas, o la corriente de saturación (I_0) y el factor de idealidad (n) del diodo.

En particular, el factor de idealidad del diodo, n , de las celdas solares de perovskita evaluado en la oscuridad suele dar lugar a valores teóricamente inesperados de $n > 2$, lo que a veces se atribuye a elementos parásitos en la celda. Sin embargo, en la actualidad se carece de una cuantificación de la contribución de los elementos parásitos sobre n , lo que impide obtener conocimientos valiosos y fiables de la caracterización de n . Por lo tanto, investigamos el comportamiento dinámico de los elementos parasitarios en las celdas solares con señales de corriente alterna para separar los efectos resistivos y capacitivos de los de recombinación de la unión. Esto permite obtener valores de n dentro del rango esperado de $1 < n < 2$ incluso para celdas solares de perovskita de rendimiento moderado en las que los métodos de evaluación habituales dan como resultado n mucho mayor que 2. También realizamos un análisis de polos y ceros de la función de transferencia de la celda solar en la oscuridad para identificar el rango de voltaje en el que los elementos parásitos de la unión principal y las interfaces afectan a las caracterizaciones eléctricas habituales, como las curvas de corriente - voltaje en diferentes arquitecturas de las celdas solares de perovskita híbrida.

Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) have become one of the most promising technologies due to their remarkable progress in terms of power conversion efficiency (PCE) during the last few years and the versatile, scalable, and low-cost fabrication process. However, at present there are still doubts about the reliability of the results obtained due to inconsistencies during the cell characterization processes. Several characterization techniques used in photovoltaics present difficulties when applied to PSCs due to the appearance of anomalous behaviors that prevent a reliable evaluation of the cell parameters, for example, PCE, open circuit voltage (V_{oc}), short circuit current (I_{sc}), fill factor (FF), parasitic resistances and capacitances, or the diode saturation current (I_0) and diode ideality factor (n).

The diode ideality factor, n , of perovskite solar cells evaluated in the dark usually results in theoretically unexpected values of $n > 2$, which is sometimes attributed to parasitic elements in the cell. However, a quantification of the contribution of parasitic elements on n is currently missing, which impedes to obtain valuable and reliable insights from the characterization of n . Therefore, we investigate the dynamic behavior of parasitic elements in solar cells with alternating current signals to separate the resistive and capacitive effects from the junction recombination ones. This allows to obtain values of n within the expected range of $1 < n < 2$ even for perovskite solar cells of moderate performance where the usual evaluation methods result in n much greater than 2. We also conduct an analysis of poles and zeroes of the transfer function of the solar cell in the dark to identify the voltage range in which parasitic elements of the main junction and interfaces affect usual electrical characterizations such as current – voltage curves in different cell architectures of hybrid perovskite solar cells.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

El rápido progreso tecnológico, el desarrollo económico y el aumento de la población son la razón principal de un crecimiento exponencial de la demanda mundial de energía. De modo que, un suministro constante de energía es fundamental para la existencia de los seres humanos en países desarrollados y en vías de desarrollo.

Hoy en día, la combinación energética mundial se compone de, 1) fuentes a base de combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas, 2) recursos nucleares y 3) fuentes de energía renovables, por ejemplo, la energía hidráulica, geotermia, biomasa, eólica y solar. De ellas, las fuentes fósiles han dominado desde el período de la revolución industrial y actualmente proporcionan más del 87% de la demanda de energía primaria, impulsando muchas economías a nivel mundial. Sin embargo, la alta dependencia de las energías no renovables reduce no solo las reservas conocidas de petróleo, gas y carbón, sino que también resulta en el agotamiento de la capa de ozono, cambios climáticos, problemas ambientales y mayores riesgos para la salud de los seres vivos. Su uso excesivo es causante de las emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases de efecto invernadero como el metano y el óxido nitroso, siendo uno de los principales impulsores del cambio climático y presentando graves problemas de salud que amenazan a los seres humanos [1–3]. En particular, las concentraciones globales de CO₂ han aumentado considerablemente con el tiempo, de 277 ppm en la era preindustrial en 1760 a 416 ppm en 2021, como se muestra en la figura 1. Además, el consumo de combustibles fósiles para suministrar los servicios vitales como la calefacción y el alumbrado no solo ha provocado cambios climáticos graves, sino que también genera varios riesgos de seguridad energética que podrían afectar la vida humana y poner en peligro el futuro de las próximas generaciones.

Con base en estos hechos, se han comenzado a implementar varias estrategias para minimizar estos escenarios. Una de ellas es el desarrollo de fuentes de energía limpia y sostenible para mitigar la creciente demanda energética, promover la calidad del medio ambiente, reducir la tasa de emisiones de carbono y combatir el calentamiento global.

Concentración atmosférica mundial de CO2

La concentración de dióxido de carbono atmosférico se mide en partes por millón (ppm)

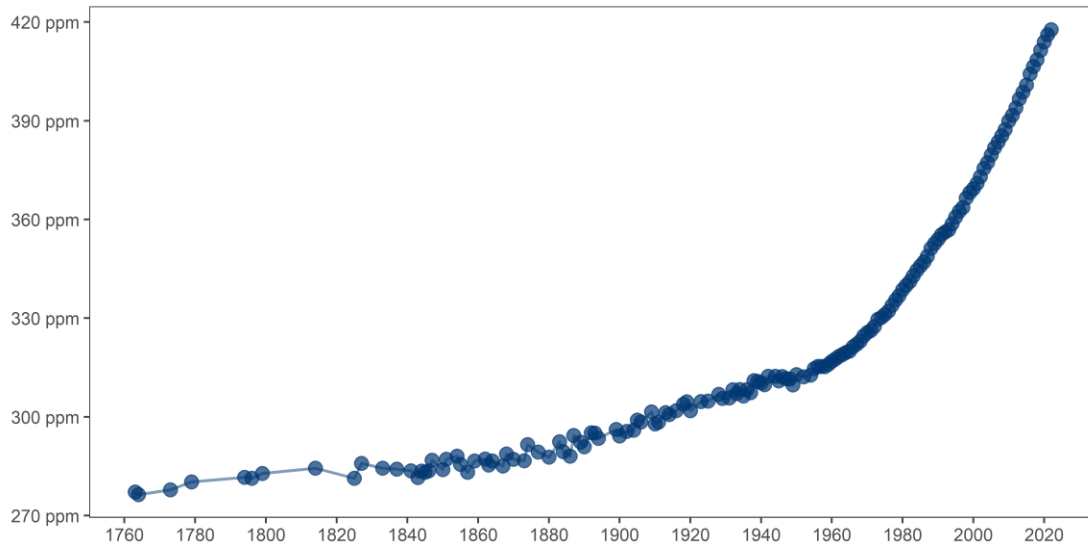


Figura 1. Promedios mensuales de dióxido de carbono a nivel mundial desde 1760. Datos obtenidos de National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) [4].

Las energías renovables tienen la capacidad de proporcionar energía libre de contaminantes y gases de efecto invernadero al emitir cero o casi cero por ciento de estos gases [5], lo cual, promueve la seguridad energética, la sostenibilidad ambiental y el crecimiento económico [6]. Esta transición a energías renovables ha mostrado una tendencia prometedora en las últimas décadas bajo el impulso de la innovación, la competencia y el apoyo de políticas para recuperar el equilibrio ecológico. Del mismo modo, los avances tecnológicos a gran escala y las reducciones de costos están promoviendo un papel de liderazgo en la transición energética.

En 2020, el 17% de la energía primaria del mundo provino de fuentes bajas en carbono, de la cual solo el 12% procedió de tecnologías renovables. Tal contribución de las diferentes fuentes de energías renovables se puede observar en la figura 2. Durante los años de 1970 a 1990, la energía renovable proporcionó aproximadamente un aumento del 6% al 12.6% del consumo global de energía primaria. Se ha observado que, entre varias fuentes de energías renovables, la participación de la energía hidráulica ocupa el primer lugar, mientras que la participación de la energía eólica y la energía solar están creciendo rápidamente con el 2.6% y el 1.4%, respectivamente.

Energía primaria por fuente

Porcentaje de consumo directo

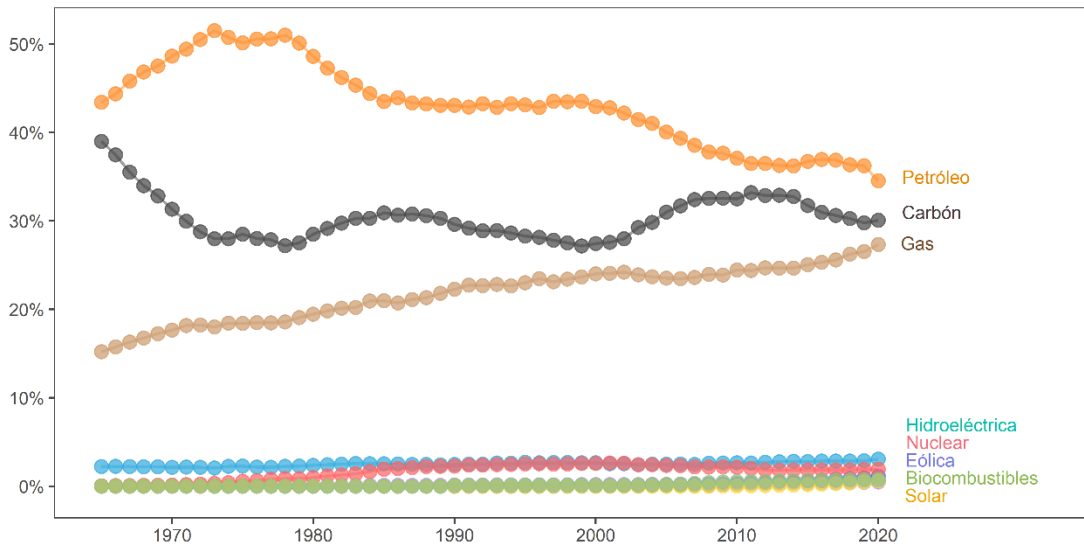


Figura 2. Producción de energía primaria a nivel mundial desde 1965.

Datos obtenidos de BP Statistical Review of World Energy [226].

A pesar de producir cada vez más energía a partir de energías renovables cada año, la combinación energética mundial todavía está dominada por el petróleo, el gas y el carbón. Según el informe sobre las estadísticas mundiales de las energías renovables de 2022 elaborado por la Red de Energías Renovables (REN21), la participación de las energías renovables ha aumentado solo moderadamente debido a [7]:

- la creciente demanda mundial de energía,
- la necesidad de más innovación en algunos sectores,
- la falta de suficiente apoyo y aplicación de políticas,
- y el apoyo persistente para los combustibles fósiles.

En medio de estos factores, la aportación de las energías renovables, especialmente, en el sector eléctrico, dio un gran paso hacia adelante alcanzando una cantidad récord de nueva capacidad y experimentando una mayor diversidad geográfica [8]. Las energías renovables generaron el 28.3 % de la electricidad mundial, un 8 % más que en la última década. Por primera vez en 2021, la energía eólica y la energía solar generaron más de una décima parte de la electricidad mundial (10.3 %) como se observa en la figura 3.

Generación mundial de electricidad por fuentes

Estimación de la participación de las energías renovables

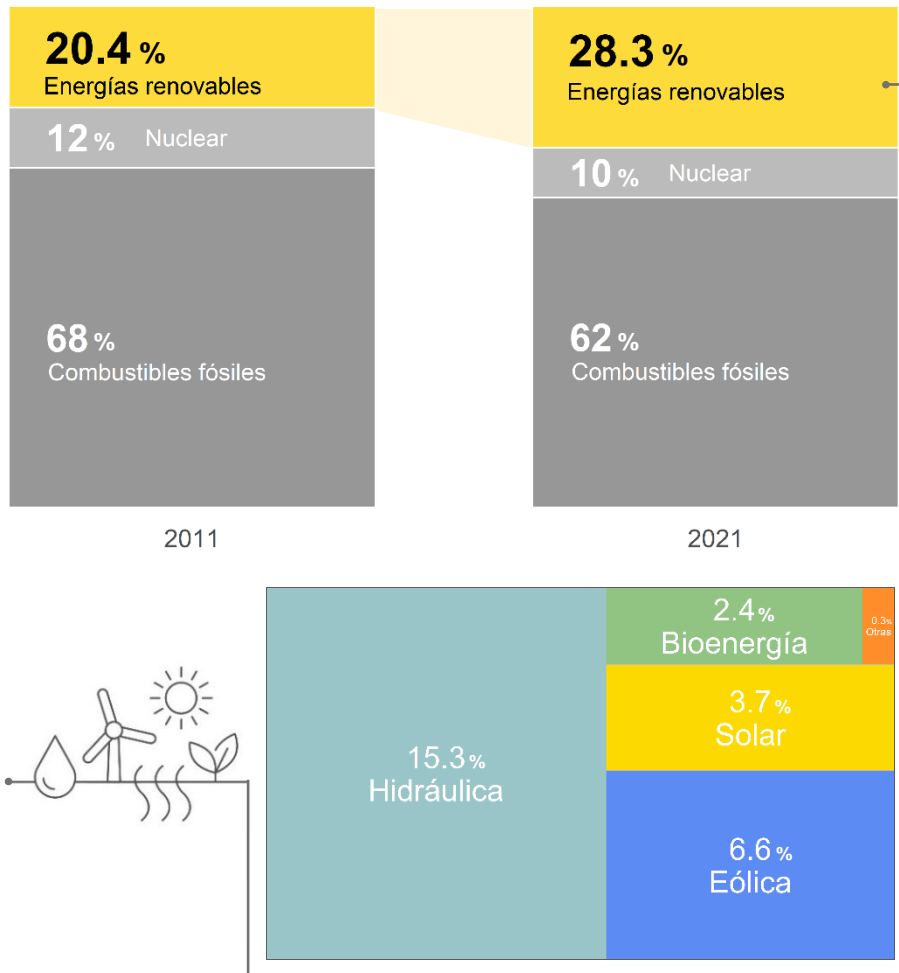


Figura 3. Generación mundial de electricidad por fuentes, 2011 y 2021.
Datos obtenidos de EMBER [227].

En particular, la energía solar es una de las fuentes de energía más prometedoras y se considera el mejor reemplazo de los recursos energéticos tradicionales debido a sus cualidades limpias, eficientes, viables, sostenibles y prácticamente inagotables. Puede ser clasificada en energía solar térmica y en energía solar fotovoltaica, esta última es la energía contemplada para esta investigación.

En 2021, la energía solar fotovoltaica mantuvo su capacidad récord con nuevas instalaciones alcanzando un estimado de 175 gigawatts (GW). Este fue el mayor aumento de capacidad anual registrado, lo cual elevó el total global a un estimado de 942 GW [9], como se ilustra en la figura 4.

En América Latina, el consumo de energía solar fotovoltaica siguió creciendo a pesar del impacto de la pandemia de COVID-19 [10]. México, fue uno de los cuatro principales instaladores en 2021, con una capacidad adicional de 1.8 GW, después de Brasil (5.5 GW) y por delante de Chile (1.3 GW) y Argentina (0.2 GW) [9].

Capacidad global fotovoltaica y adiciones anuales

2011 - 2021

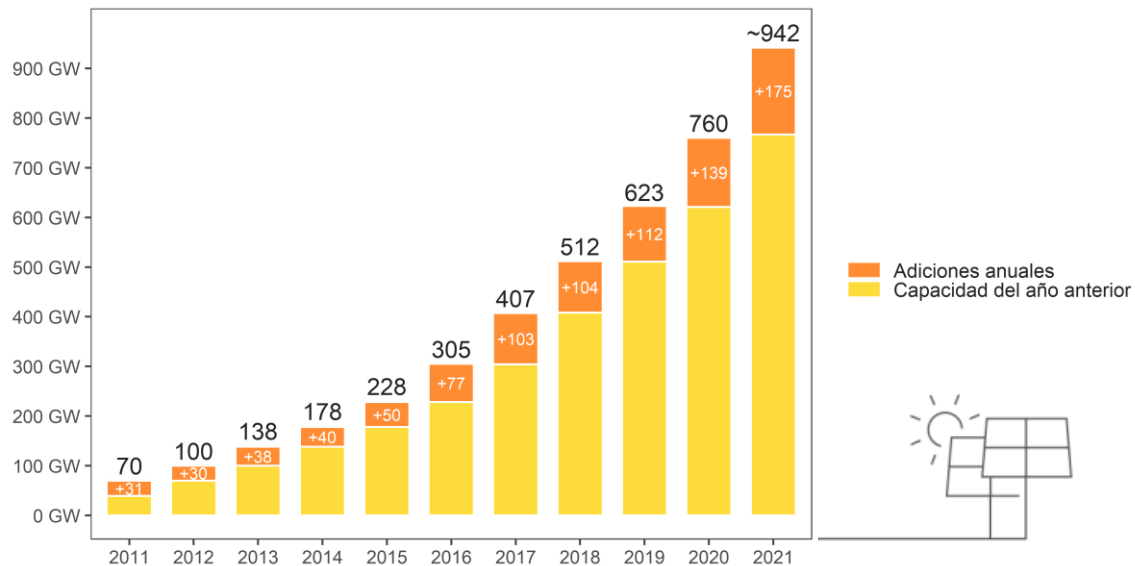


Figura 4. Capacidad global fotovoltaica y adiciones anuales a nivel mundial. Datos obtenidos de IEA PVPS [9].

La energía solar fotovoltaica recibe su nombre del proceso de convertir la luz solar directamente en electricidad por medio del efecto fotovoltaico. Este fenómeno fue descubierto en 1839 por el científico francés Edmond Becquerel. Durante sus experimentos, Becquerel observó que ciertos materiales producían un voltaje eléctrico cuando se exponían a la luz [11, 12]. Otros científicos, como Willoughby Smith, Charles Fritts y Albert Einstein, se basaron en sus ideas a lo largo del tiempo.

En 1873 el ingeniero eléctrico inglés Willoughby Smith descubrió el efecto de fotoconductividad en el selenio, el cual hace al material más conductor debido a la absorción de radiación electromagnética y publicó su investigación en el artículo "Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current" [13]. En consecuencia, en 1876 el profesor inglés William Grylls Adams y su alumno Richard Evans Day descubrieron que el selenio tiene el potencial de producir electricidad únicamente cuando es expuesto a la luz, y se sintieron seguros de que habían descubierto algo completamente nuevo [14].

Aunque las celdas solares basadas en el selenio no lograron convertir suficiente luz solar para alimentar un dispositivo eléctrico, no por ello dejaron de demostrar que los materiales sólidos pueden convertir la luz en electricidad sin calor o sin partes móviles.

Partiendo de los descubrimientos anteriores, en 1883 el inventor estadounidense Charles Fritts describió el primer diseño de celda solar con obleas de selenio. La celda solar de selenio, fabricada sobre una placa ancha de cobre y recubierta con una capa delgada de oro presentó una eficiencia de conversión de energía de entre el 1% y el 2% debido a las propiedades del selenio [15]. A pesar de la baja eficiencia, Fritts envió uno de sus paneles solares a Werner von Siemens, quien era inventor y fundador de la empresa Siemens AG. Los paneles generaron electricidad cuando se situaron bajo la luz del Sol dejando impresionado a Siemens, y de esta manera presentó el panel de Fritts a la Real Academia de Prusia. Siemens calificó el desarrollo con la mayor importancia, de tal manera que informó al mundo científico que los módulos estadounidenses presentaron por primera vez la conversión directa de la energía de la luz solar en energía eléctrica [16].

En 1887 Heinrich Hertz descubrió el efecto fotoeléctrico al observar que el arco eléctrico que salta entre dos electrodos conectados a alta tensión alcanza distancias mayores cuando se ilumina con luz ultravioleta que cuando se deja en la oscuridad. La descripción teórica de este efecto se atribuye a Albert Einstein, quien publicó en 1905 el artículo “Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light”, basando su formulación de la fotoelectricidad en una extensión del trabajo sobre los cuantos de Max Planck [17]. Einstein explicaba que la luz se comporta como un conjunto de partículas de energía a las que nombró “cuantos de luz”, ahora llamados fotones. Sugirió que la cantidad de energía que transportan los cuantos de luz varía según la longitud de onda de la luz, los cuales, eliminan el electrón de la superficie del metal. Por este trabajo, Einstein fue galardonado con el Premio Nobel de Física en 1921.

En 1953, el físico Gerald Pearson de los laboratorios Bell descubrió que el silicio podía ser más eficiente que el selenio, pero el mayor avance ocurrió en 1954, cuando los científicos Gerald Pearson, Daryl Chapin y Calvin Fuller de los laboratorios Bell crearon la primera celda solar basada en silicio, la cual tenía la capacidad de convertir la energía solar directamente en energía eléctrica con una eficiencia del 6 % [18]. Al informar sobre el descubrimiento, The New York Times lo elogió como “el comienzo de una nueva era” [19].

Esto causó un gran entusiasmo por desarrollar celdas solares o dispositivos fotovoltaicos para aprovechar la energía del sol y convertirla en electricidad. Estas pueden clasificarse en diferentes generaciones en función de los materiales necesarios para su síntesis, así como sus aplicaciones y etapa de comercialización [20] (figura 5).



Figura 5. Tipos y generaciones de celdas solares.

Celdas solares de primera generación

Las celdas de primera generación se fabrican a base de semiconductores en bulto y se dividen en tres tipos principales, específicamente: silicio monocristalino (m – Si), silicio policristalino (pc – Si) y celdas de multiunión.

La tecnología de silicio cristalino domina actualmente el mercado fotovoltaico con una participación del 90% de la instalación. La mejor eficiencia de conversión de energía (PCE) récord de laboratorio para las celdas solares de silicio es del 26.7% [21]. Por otro lado, las celdas solares de multiunión, están formadas por múltiples capas que emplean arseniuro de galio (GaAs), germanio (Ge), indio (In) y otros semiconductores como material fotoabsorbente, permitiendo un rango de absorbancia más amplio de diferentes longitudes de onda de la luz y como resultado alcanzan una gran eficiencia, para las celdas de GaAs un 29.1 % [21]. A pesar de que las celdas de primera generación han logrado las mayores eficiencias de conversión, su producción es significativamente más compleja con costos elevados debido a los procesos de purificación, lo que lo hace inaccesible para muchas personas en todo el mundo. Además, los residuos del procesamiento del silicio son poco amigables con el medio ambiente.

Celdas solares de segunda generación

Las celdas solares de segunda generación también se denominan celdas solares de película delgada y representan el 9% de la participación en el mercado. En esta generación, las celdas solares se construyen a partir de capas muy delgadas de unos pocos nanómetros de espesor. Las películas delgadas se pueden organizar en estructuras ligeras y flexibles que se combinan fácilmente por sus propiedades fotovoltaicas excepcionales, además, esta tecnología podría suministrar electricidad a menores costos de producción, pero con menor eficiencia que la tecnología basada en silicio de primera generación.

La segunda generación involucra principalmente tecnología de película delgada, como silicio amorfo (a – Si), telurio de cadmio (CdTe) y compuestos de cobre, indio, galio selenio/azufre (CIGS) con eficiencias del 14.0%, 22.1% y 23.4%, respectivamente [22]. Sin embargo, está limitada por los procesos basados en vacío y los tratamientos a alta temperatura para la fabricación de los materiales. Y lo que es más importante, la toxicidad del cadmio en las celdas de CdTe e incluso la cantidad limitada de las reservas de indio para las celdas CIGS.

Celdas solares de tercera generación

Las celdas solares de tercera generación o tecnologías emergentes se basan en diferentes tipos de nanomateriales, polímeros y tintes orgánicos con técnicas de producción de bajo costo. Han atraído gran atención debido a la simplificación del proceso de fabricación y la disponibilidad de materiales. Esto ha motivado a la comunidad científica a desarrollar soluciones que, aborden no solo los desafíos de la primera y segunda generación de celdas solares, que son, los altos costos, la toxicidad y la disponibilidad limitada de materiales, sino que también tengan una alta eficiencia.

La tercera generación incluye diferentes tipos de celdas solares, como las celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSC), las celdas solares orgánicas o compuestos a base de átomos de carbono (OPV), las celdas solares de puntos cuánticos o materiales semiconductores del tamaño nanométrico (QDSC) y más recientemente, las celdas solares de perovskita híbrida (HPSC). Este último representa a una familia de materiales formados con compuestos orgánicos e inorgánicos, cuya estructura cristalina sigue la fórmula ABX_3 presente en el del óxido de calcio y titanio ($CaTiO_3$), donde A es un catión orgánico del tipo (R-NH₃), B un catión metal divalente del grupo IV más pequeño que A, y X un haluro o

combinación de haluros, formando una estructura inorgánica tridimensional (3D) que contiene el catión orgánico [23].

Las perovskitas han surgido como una alternativa prometedora debido a que poseen excelentes propiedades físicas y ópticas, como una ajustable brecha de energía directa, un alto coeficiente de absorción y un amplio rango de absorción (de infrarrojo a ultravioleta), una pequeña energía de enlace del excitón (0.037 eV), una larga longitud de difusión del portador de carga, así como una alta movilidad de portadores de carga [24–26]. Además, las perovskitas híbridas se preparan en películas delgadas de semiconductores mediante procesos de solución simples, compatible con las técnicas de fabricación de bajo costo. Estas características hacen que las perovskitas híbridas sean candidatas ideales como capas absorbentes de luz para tecnología fotovoltaica de alta eficiencia, pues en solo 11 años, la eficiencia de conversión de energía certificada de las celdas solares de perovskita híbrida ha aumentado del 3.8% en 2006 [27] a un 25.7% en la actualidad [21, 28], superando la máxima eficiencia de las celdas solares de semiconductores compuestos como CdTe y CIGS, como se ilustra en la figura 6.

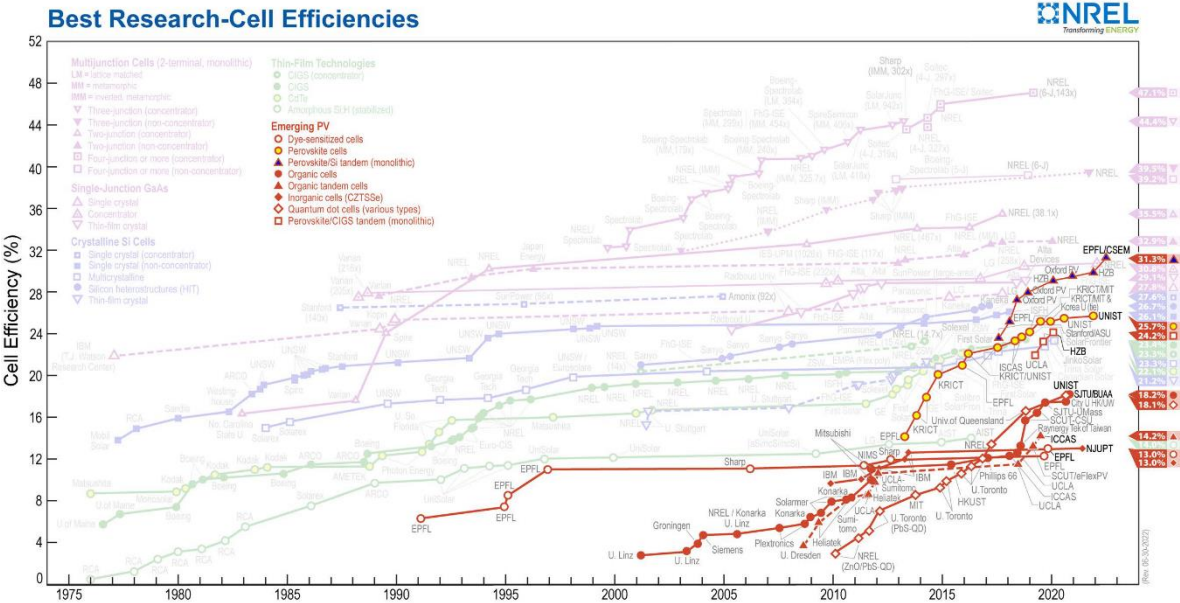


Figura 6. Eficiencias máximas de celdas solares de perovskita y otras tecnologías. Gráfico obtenido de NREL [22].

Best Research-Cell Efficiencies

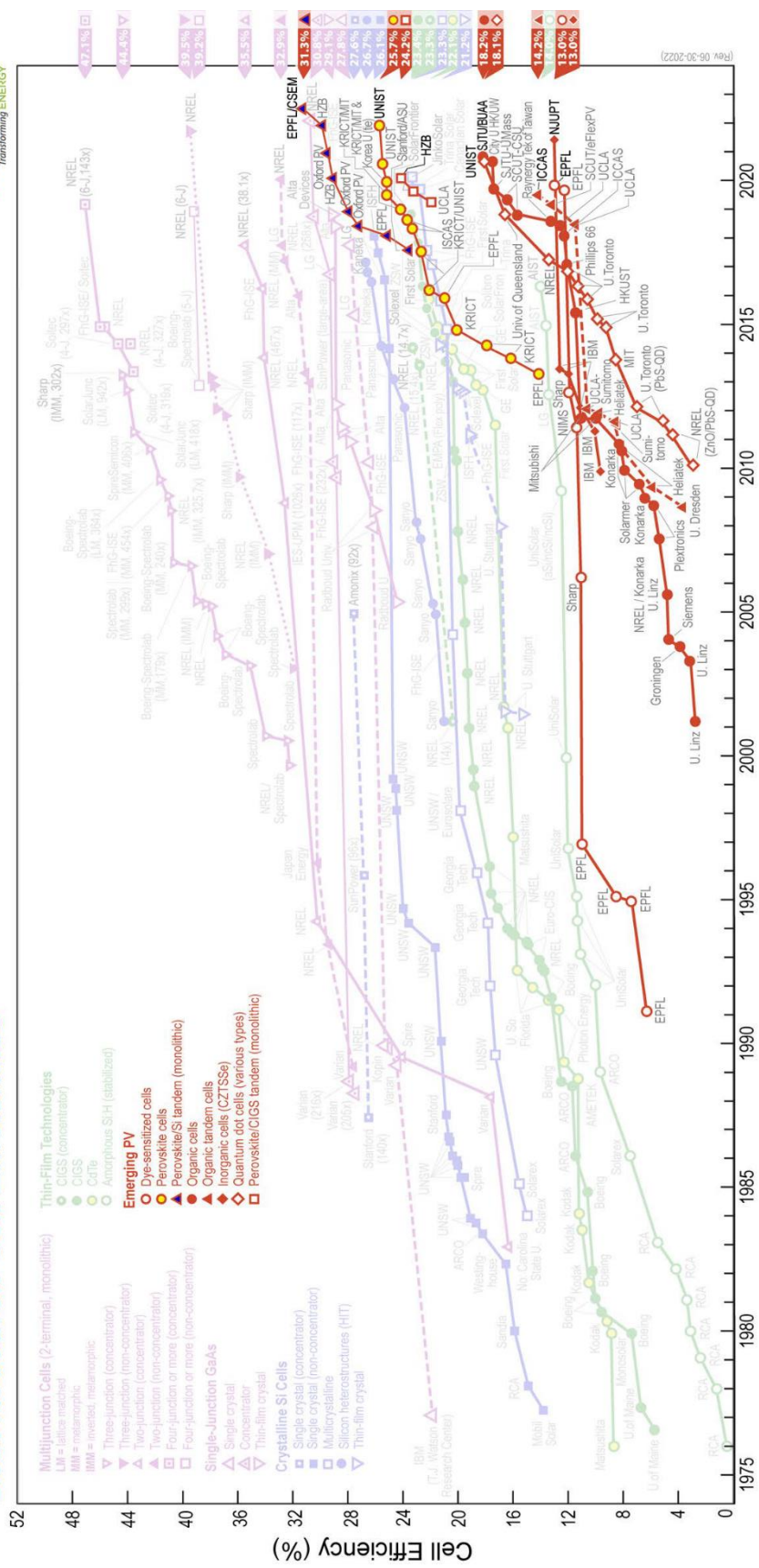


Figura 6. Eficiencias máximas de células solares de perovskita y otras tecnologías. Gráfico obtenido de NREL [22].

1.2 Planteamiento del problema

Más allá del rápido progreso logrado por las HPSC en los últimos años, se espera que esta nueva tecnología tenga un impacto en el futuro mercado de la energía fotovoltaica, proporcionando mejoras en términos de eficiencia y abordando los problemas de estabilidad a largo plazo. Superar estos desafíos requieren una mejor comprensión de los principios de funcionamiento de los materiales y dispositivos. Por tal razón, la caracterización, el análisis y el diagnóstico de las celdas solares de perovskita híbrida son cada vez más importantes para optimizar aún más su rendimiento y lograr una comprensión adecuada de los procesos fundamentales.

En la literatura se han establecido procedimientos de medición que proporcionan datos de referencia para caracterizar el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, múltiples artículos siguen cuestionando y discutiendo la fiabilidad de las mediciones realizadas, la interpretación de los datos, los resultados obtenidos y los métodos de caracterización empleados [29, 30]. A menudo, las inconsistencias de los resultados se han asociado a las fronteras de grano y a la morfología de la capa de perovskita [31], a los efectos ferroeléctricos [32], a la acumulación de carga en las interfaces [33–35], a la migración de iones y vacantes [36, 37], y a la recombinación de carga asistida por trampas [38, 39]. Como resultado, los parámetros de las celdas solares, como el PCE, el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente de cortocircuito (I_{sc}) y el factor de llenado (FF), presentan una evaluación incierta de la calidad de las PSC. Del mismo modo, otros parámetros, como las resistencias y capacitancias parásitas, el factor de idealidad del diodo (n) y la corriente de saturación del diodo (I_0), puede llevar a conclusiones erróneas un análisis basado en la física.

En particular, el factor de idealidad describe la desviación del comportamiento ideal del diodo, por lo que es un parámetro clave para evaluar los procesos de recombinación de portadores que dominan el funcionamiento de la celda solar. Normalmente, $n = 1$ es representativo de una recombinación radiativa banda a banda, mientras que $n = 2$ se atribuye a un proceso de recombinación no radiativa asistida por trampas [40, 41]. Sin embargo, las PSC han mostrado factores de idealidad por encima del máximo valor teórico de 2, lo cual, se ha asociado de diferentes maneras, a una alta densidad de defectos [42], precipitados metálicos [43], alta corriente de recombinación en estructuras sin capa de

transporte de huecos (HTL) [44], y otros efectos incluso para PSC altamente eficientes [45–47].

Históricamente, en la investigación fotovoltaica, se han aplicado diferentes enfoques para estimar los parámetros fotovoltaicos [48, 49]. Algunos estudios recientes incluyen el uso de métodos numéricos y estadísticos basados en un modelo de diodo único, como el propuesto por A. Teyabeen et al. que presenta la estimación de los parámetros fotovoltaicos mediante el ajuste de la curva $I - V$ en tres puntos importantes: el voltaje de circuito abierto, la corriente de cortocircuito y la potencia máxima, así como la simulación de un módulo solar fotovoltaico [50]. Por otro lado, A. Rivas-Vázquez et al. propone la obtención de los parámetros de la curva $I - V$ a partir de un análisis de regresión lineal que requiere medidas experimentales en paneles fotovoltaicos bajo diferentes condiciones de radiación y temperatura [51]. El método por V. Andra et al., utiliza un enfoque empírico para la extracción de los valores de n a partir de las curvas de corriente – voltaje iluminadas [52], mientras que A. Otaegi et al., por medio del comportamiento asintótico, investigan n en función del voltaje aplicado [53]. Finalmente, V. Le Corre et al., analizan el factor de idealidad de las celdas solares de perovskita híbrida mediante el desarrollo de una herramienta de identificación automatizada empleando machine learning para identificar los procesos de recombinación [45].

Actualmente, las publicaciones de artículos científicos relacionados al factor de idealidad se enfocan en investigar experimental y teóricamente los efectos de recombinación en las celdas solares de perovskita híbrida y a menudo se utilizan circuitos electrónicos equivalentes (EEC) para caracterizar elementos individuales de una celda solar. Sin embargo, la mayoría de los estudios no analizan por qué $n > 2$ en las PSC. Además, los EEC rara vez se utilizan para identificar y aislar el efecto de cada elemento para mejorar la caracterización de las celdas solares. En la literatura se han informado solo unos pocos ejemplos que incluyen la construcción de curvas $I - V$ sin los efectos de la resistencia en serie en celdas solares de perovskita híbrida [54, 55].

1.3 Justificación

El desarrollo de esta investigación se justifica en la posibilidad de desarrollar procedimientos de caracterización y circuitos electrónicos equivalentes para mejorar la evaluación de los parámetros y profundizar en la física de las celdas solares de perovskita híbrida.

En particular, se propone el análisis de circuitos eléctricos, las mediciones de espectroscopia de impedancia (IS) y la teoría de control para diseñar un EEC sencillo de las HPSC en la oscuridad que considere la acumulación de cargas en la unión y la interfaz de las celdas a diferentes voltajes aplicados. Posteriormente, los valores de los elementos pasivos del EEC se utilizan en combinación con las mediciones de corriente – voltaje en la oscuridad para obtener una curva corregida sin los efectos de las capacitancias y resistencias parásitas del EEC. De este modo se separa la contribución que tienen las interfaces y la recombinación en la capa principal sobre n .

En comparación con otras técnicas experimentales, la espectroscopia de impedancia tiene un gran potencial para la caracterización, el análisis y el diagnóstico de las celdas solares de perovskita híbrida. Esta técnica permite obtener información sobre los procesos internos que ocurren en PSC bajo diversas condiciones de operación y separar los procesos interfaciales. IS permite distinguir entre varios procesos resistivos y capacitivos que ocurren en el dispositivo en diferentes escalas de tiempo, incluido el transporte de carga, recombinación y procesos relacionados con el movimiento iónico.

1.4 Hipótesis

La caracterización de espectroscopia de impedancia en combinación con las mediciones de corriente – voltaje, permite caracterizar elementos individuales en las celdas solares de perovskita híbrida bajo diferentes condiciones de medición. Este enfoque, resulta en valores de n que se acercan más a la teoría esperada, lo que proporciona una mejor comprensión de la física de las celdas solares. También es posible adaptar esta metodología para la caracterización de otros dispositivos electrónicos que exhiban fenómenos similares.

1.5 Objetivo

1.5.1 General

Investigar fenómenos capacitivos durante la medición de la curva $I - V$ en la oscuridad de celdas solares de perovskita híbrida para la correcta evaluación del factor de idealidad.

1.5.2 Específicos

- Fabricar celdas solares de perovskita híbrida con arquitecturas mesoporosa, planar e inversa.
- Evaluar el comportamiento y desempeño de las diferentes arquitecturas de las celdas solares de perovskita híbrida en condiciones de luz y oscuridad mediante mediciones de corriente – voltaje ($I - V$).
- Investigar los procesos electrónicos e iónicos que ocurren en el dominio de la frecuencia compleja, así como su relación con las combinaciones de materiales y estructuras en los dispositivos fotovoltaicos utilizando espectroscopía de impedancia (IS).
- Interpretar y analizar los resultados de los espectros de impedancia para la propuesta de un circuito electrónico equivalente (EEC).
- Establecer una función de transferencia para evaluar los elementos de resistencia y capacitancia de las diferentes arquitecturas de las celdas solares de perovskita híbrida.
- Correlacionar la respuesta de espectroscopía de impedancia en las mediciones de corriente-voltaje para el modelado de las celdas solares de perovskita híbrida.
- Reconstruir las curvas de corriente – voltaje en la oscuridad para obtener el parámetro de factor de idealidad (n) más cercano al valor teórico tras remover el efecto de elementos parásitos.

Capítulo 2. Aspectos Teóricos

En este capítulo se describen las celdas solares basadas en perovskita, centrándose en sus avances científicos, así como en los materiales que las componen, las características, las estructuras y el principio de funcionamiento.

2.1 Material de perovskita para aplicaciones fotovoltaicas

2.1.1 Perovskita

La investigación sobre los materiales de perovskita se remonta a 1839, cuando el coleccionista de minerales August A. Kämmerer envió una muestra de cristales obtenida en los Montes Urales de Rusia al laboratorio del geólogo alemán Gustav Rose para examinarla. Tras el análisis, Gustav Rose descubrió que los cristales pertenecían a un material completamente nuevo con simetría cúbica, compuesto por óxido de calcio y titanio, con la fórmula química CaTiO_3 [56]. A sugerencia de Kämmerer, el mineral fue nombrado perovskita, en honor al mineralogista ruso Lev A. Perovskiy. Durante los siguientes años, la perovskita pareció tener poco uso, pero gradualmente, se encontraron numerosos materiales con una estructura cristalina similar al CaTiO_3 , por lo que la palabra perovskita ya no permaneció asociada al mineral en sí, sino para describir cualquier material que presentara la misma estructura cristalina, conocida como estructura tipo perovskita. Este cambio tuvo lugar en la década de 1920, cuando el grupo de la Universidad de Oslo dirigido por Víctor Goldschmidt inició un estudio sistemático de la estructura cristalina de la mayoría de los minerales y compuestos inorgánicos conocidos en esa época [57].

Desde el punto de vista químico, el material de perovskita representa un tipo de estructura cristalina con la fórmula general ABX_3 , en la que A y B son dos cationes, con el tamaño de A generalmente mayor que B, y X es un anión que une a ambos. La capacidad de los materiales de perovskita para crear estructuras con cationes y aniones exhiben un gran potencial en términos de propiedades y las hace especiales para diversas aplicaciones prácticas.

Históricamente, la perovskita basada en óxidos ha sido ampliamente estudiada como resultado de sus propiedades ferroeléctricas, magnéticas y superconductoras [58]. Por otra parte, los materiales de perovskita híbrida basada en haluros, se han desempeñado de manera excelente en el campo de los semiconductores debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, optoelectrónicos y electrónicos [59–62].

2.1.2 Estructura cristalina de la perovskita híbrida basada en haluros

Las perovskitas híbridas basadas en haluros son los nuevos materiales emergentes que han recibido gran atención por parte de los investigadores como absorbentes de luz para las celdas solares de tercera generación. Estas se denominan híbridas porque se trata de compuestos de materiales orgánicos e inorgánicos. La parte orgánica es responsable de la flexibilidad estructural, la fotoconductividad de las propiedades electrónicas ajustables y la eficiente luminiscencia. La parte inorgánica proporciona la alta movilidad de portadores, la capacidad de ajustar el valor de la brecha de energía, y una amplia gama de propiedades dieléctricas y magnéticas [63–65].

La estructura ideal de los materiales de perovskita híbrida con estructura ABX_3 es una celda unitaria cúbica con el grupo espacial $Pm\bar{3}m$, donde cada catión A está coordinado con doce aniones X creando una geometría cúbica octaédrica, y cada catión B está coordinado por seis aniones X formando un octaedro BX_6 [66]. Como se muestra en la figura 7, los octaedros comparten todos sus vértices con los octaedros vecinos formando una red tridimensional. Esta red octaédrica BX_6 es esencial en la determinación de las propiedades electrónicas como la transición de fase, la brecha de energía y el transporte. Los cationes A se encuentran en la cavidad creada por los octaedros, equilibrando a la estructura [67]. En general, la perovskita híbrida presenta una estructura cúbica y experimenta transiciones de fase adoptando también estructuras tetragonales ($I4/m\bar{c}m$) y ortorrómbicas ($Pnam$) que se producen a través de la temperatura o los efectos del tamaño de los iones involucrados, y son, consideraciones importantes durante el procesamiento y el funcionamiento de las celdas solares [68, 69].

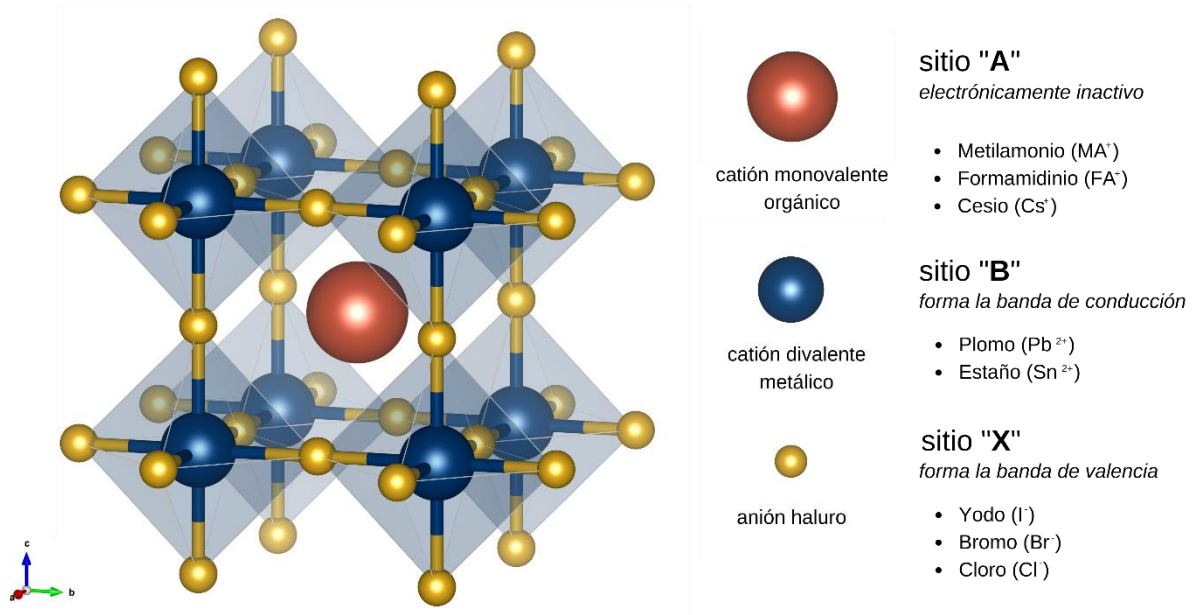


Figura 7. Esquema de la estructura cristalina que adopta una perovskita con respecto a los sitios de red ABX₃

La estructura cristalina de la perovskita híbrida depende en gran medida de los elementos utilizados. En este sentido, los átomos y las moléculas empleados para formar las perovskitas híbridas son los que obedecen al factor de tolerancia de Goldschmidt (τ) [70], según la ecuación

$$\tau = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} (R_B + R_X)} \quad (2.1)$$

El factor de tolerancia de Goldschmidt es un número adimensional para predecir la estabilidad del arreglo atómico de la perovskita, donde R_A , R_B y R_X son los radios iónicos de A, B y X, respectivamente [71]. De este modo, el valor del factor de tolerancia aceptado para las perovskitas de haluro se encuentra en el rango de $0.8 < \tau < 1$. La estructura cúbica es la estructura de perovskita más estable con un factor de tolerancia entre 0.9 y 1, que es muy adecuado para las aplicaciones solares. Además, para una tolerancia entre 0.8 y 0.9, la estructura de la perovskita se distorsiona, dando lugar a estructuras menos simétricas. Sin embargo, cuando el factor de tolerancia es inferior a 0.8 o superior a 1, no se forma una estructura de perovskita [72, 73].

De esta manera, los átomos y compuestos que cumplen los requerimientos de su estructura cristalina y proporcionan brechas de energía adecuadas para semiconductores, se describen a continuación:

- “A”, catión monovalente orgánico: Metilamonio CH_3NH_3^+ (MA^+), formamidinio $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+) o cesio (Cs^+).
- “B”, catión divalente metálico: Plomo (Pb^{2+}) o estaño (Sn^{2+}).
- “X”, anión haluro: Yodo (I^-), bromo (Br^-), cloro (Cl^-) o mezcla de dos haluros.

Sitio “A”

Las investigaciones científicas han demostrado que el tamaño del catión A puede alterar el grado de distorsión con un tamaño variable que, a su vez, afecta las propiedades electrónicas [74–77]. Cuando el sitio A de la red está ocupado por un catión monovalente orgánico, como el metilamonio CH_3NH_3^+ , el formamidinio $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ o el cesio Cs^+ , se logra la simetría tridimensional [78]. Asimismo, al cambiar cualquier elemento en la estequiometría de la perovskita híbrida ABX_3 , la brecha de energía se puede ajustar en todo el espectro visible. Es decir, el valor de la brecha de energía depende del tamaño del catión A, y se observa que, al aumentar el tamaño de A, el factor de tolerancia de Goldschmidt se aproxima a la unidad ($t \rightarrow 1$), lo que resulta en una mayor simetría de empaquetamiento que corresponde a una reducción en la brecha de energía, siempre que el tamaño no sea lo suficientemente grande ($t > 1$) [75]. También, se puede ajustar la brecha de energía manteniendo la misma composición de materiales y cambiando el confinamiento cuántico de la perovskita híbrida.

Sitio “B”

La posición del catión del metal B en las perovskitas híbridas está ocupado por los metales del grupo IVA en un estado de oxidación divalente como el plomo (Pb^{2+}) o estaño (Sn^{2+}). Estos compuestos tienen una estrecha brecha de energía que mejora la absorción de los fotones en las regiones visibles e infrarrojas cercanas. El plomo ha demostrado ser el componente superior en comparación con el estaño, tanto en términos de rendimiento como de estabilidad, y en consecuencia ha sido el más ampliamente utilizado para las celdas solares [79–81].

Sitio “X”

Los materiales de perovskita híbrida tienen aniones haluros como yodo (I^-), bromo (Br^-) o cloro (Cl^-) en la posición X en ABX_3 y sus propiedades optoelectrónicas los hacen mejores candidatos para la aplicación de celdas solares en comparación con los óxidos. El anión haluro ha sido el componente más variado en las perovskitas híbridas. Al descender por el grupo VIIA ($Cl^- \rightarrow I^-$), el tamaño atómico aumenta, los espectros de absorción se desplazan a longitudes de onda más largas y se produce una reducción de la energía (desplazamiento al rojo). Esto se puede atribuir a la disminución de la electronegatividad para igualar mejor la del plomo, reduciendo efectivamente el carácter iónico y aumentando el carácter covalente [82].

2.1.3 Propiedades de la perovskita híbrida basada en haluros

Las propiedades de las perovskitas dependen de los materiales utilizados y de su historia de fabricación. En particular, los aspectos importantes que favorecen el mejor rendimiento y la alta eficiencia de las celdas solares de perovskita híbrida son las propiedades intrínsecas del material de perovskita en sí, así como la extracción y el transporte efectivo de los portadores de carga [24–26], y se describen a continuación.

Absorbancia

Las perovskitas híbridas exhiben una gran absorbancia óptica, lo que permite un espesor muy reducido para facilitar de manera eficiente la recolección de portadores de carga [83]. La absorción en todo el espectro visible se puede lograr con una película de perovskita de solo 500 nm de espesor, mucho menos que las limitaciones de 2 μm que normalmente requieren las capas activas de las celdas solares de primera generación. El pico de absorción para los materiales de perovskita híbrida es nítido, lo que indica una brecha de energía directa, además existe la posibilidad de ajustar sus brechas de energía entre 1.30 y 2.23 eV mediante una selección adecuada de cationes y haluros. Por otra parte, los dispositivos suelen alcanzar la absorción óptica en longitudes de onda de hasta 800 nm, además, se ha demostrado que pueden extender la absorbancia óptica hasta 1000 nm en la región del infrarrojo. Otro parámetro interesante, empleado en la energía fotovoltaica, es el coeficiente de absorción óptico, que determina la intensidad de la luz cuando pasa a través de un material determinado. Se ha observado especialmente, que la alta simetría, la

brecha de energía directa y las transiciones electrónicas de la banda de valencia (E_V) a la banda de conducción (E_C) de los materiales de perovskita, contribuyen a un coeficiente de absorción óptico excepcionalmente más alto en comparación con otros materiales fotovoltaicos que es del orden de 10^5 cm^{-1} a una longitud de onda de 550 nm [84].

Longitud de difusión de los portadores de carga

La longitud de difusión de los electrones o los huecos en un semiconductor se define por la distancia promedio a la que se desplaza un portador de carga desde la generación hasta la recombinación/extracción. Esta propiedad también desempeña un papel importante en el rendimiento del dispositivo; cuanto mayor sea la longitud de difusión del portador, mejor será el rendimiento del dispositivo. Se han informado elevadas longitudes de difusión para electrones y huecos, que alcanzan los 100 nm para el yoduro de plomo de metilamonio (MAPbI_3) y superan 1 μm para el haluro mixto $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ [85, 86].

Movilidad de los portadores de carga

La movilidad de los electrones y huecos es uno de los factores importantes para reducir la tasa de recombinación y aumentar el transporte de los portadores de carga, lo que puede evitar una reducción de los parámetros fotovoltaicos y una mejora en el rendimiento de las celdas solares. Se han reportaron elevadas movilidades de portadores de carga, del orden de $7.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para los huecos y $12.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para los electrones, medidas a frecuencias de terahercios THz [79, 87, 88].

Estructura electrónica

Los materiales de perovskita híbrida son excelentes absorbedores de luz, lo que explica los altos valores de densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}), de hasta $23 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Por otra parte, el transporte de electrones y huecos proporciona una adecuada separación de las cargas eléctricas, lo que explica sus altos voltajes de circuito abierto (V_{OC}) de hasta 1.31 V. En efecto, gracias a la polarización eléctrica espontánea de las perovskitas, se inducen campos eléctricos internos que permiten separar los portadores de carga fotoexcitados, reduciendo al mismo tiempo su recombinación [89, 90].

2.2 Celdas solares de perovskita híbrida

2.2.1 Historia de las celdas solares de perovskita híbrida

El avance en el estudio de las celdas solares de perovskita en los últimos años ha sido extraordinario y sin precedentes en la historia de la energía fotovoltaica. En la tabla 1 se resume brevemente la evolución de la eficiencia de conversión de energía con los detalles de la estructura y eficiencia de los dispositivos.

Tabla 1. Resumen de la tendencia de desarrollo de las celdas solares de perovskita.

Año	Estructura del dispositivo	PCE (%)	Referencia
2009	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Electrolito liquido redox/Pt	3.81	[27]
2011	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (QD)/Electrolito liquido redox/Pt	6.54	[91]
2012	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (nanocristales)/Spiro-OMeTAD/Au	9.7	[92]
2012	FTO/c-TiO ₂ /mp-Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl/Spiro-OMeTAD/Ag	10.9	[93]
2013	FTO/c-TiO ₂ /mp-Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD/Ag	12.3	[94]
2013	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PTAA/Au	12	[95]
2013	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ Pb(I _{1-x} Br _x) ₃ /PTAA/Au	12.3	[96]
2013	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	15	[97]
2013	FTO/c-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD/Ag	15.4	[98]
2014	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ Pb(I _{1-x} Br _x) ₃ /PTAA/Au	16.2	[99]
2015	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /(FAPbI ₃) _{1-x} (MAPbBr ₃) _x /PTAA/Au	17.9	[94]
2015	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FAPbI ₃ /PTAA/Au	20.2	[100]
2016	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FA _{0.81} MA _{0.15} PbI _{2.51} Br _{0.45} /Spiro-OMeTAD/Au	20.5	[101]
2016	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /(FAI) _{0.81} (PbI ₂) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15} /Spiro-OMeTAD/Au	21.6	[102]
2017	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskita/PTAA/Au	22.1	[103]
2019	ITO/SnO ₂ /Perovskita/PEAI/Spiro-OMeTAD/Au	23.32	[104]
2019	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	24.02	[105]
2021	FTO/SnO ₂ //Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	25.2	[106]
2021	FTO/SnO ₂ -Cl/Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	25.5	[107]
2022	NA	25.7	[22]

En 1991, O'Regan y Gratzel aplicaron los conocimientos adquiridos sobre el mecanismo de la fotosíntesis para fabricar una celda solar de referencia conocida como celda solar sensibilizada por tinte (DSSC), que convertía la energía solar en electricidad mediante un tinte fotoactivado, con una eficiencia de conversión de energía (PCE) del 7 % [108]. Este trabajo ha inspirado nuevos desarrollos tecnológicos en el campo de la fotovoltaica con la incorporación de otros materiales como la perovskita híbrida.

A mediados de la década de 2000, el ingeniero japonés Miyasaka planteó la idea de usar materiales de perovskita híbrida en las celdas solares. Fue hasta el 2009, cuando apareció la primera publicación en un artículo de investigación por A. Kojima, K. Teshima y T. Miyasaka quienes finalmente lograron fabricar la primera celda solar de perovskita. Sustituyeron brillantemente el sensibilizador que absorbe la luz solar en la configuración de DSSC con dos perovskitas híbridas basadas en haluros, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Los dispositivos alcanzaron una eficiencia del 3.13 % y 3.81 %, respectivamente. Pero, el trabajo no atrajo el interés de los investigadores debido a su baja eficiencia y estabilidad debido a una capa de transporte de huecos (HTL) con electrolito líquido [27, 92]. Sin embargo, se había alcanzado un hito en la historia de la fotovoltaica, proporcionando la primera demostración de la capacidad de la perovskita híbrida para actuar como materiales ligeros de recolección dentro de las celdas solares y convirtiéndose en un paso clave hacia el inicio del desarrollo de las celdas solares de perovskita híbrida.

En 2011, Nam-Gyu Park et al., lograron una eficiencia del 6.54 % mediante el empleo de nanocristales de perovskita de 2-3 nm de diámetro como sensibilizadores para mejorar la absorción en comparación con los tintes convencionales, así como tratamientos de superficie del dióxido de titanio (TiO_2) [91]. Sin embargo, estos dispositivos eran muy susceptibles a la disolución dentro de la solución de electrolitos líquidos, por lo que el dispositivo colapsó después de 10 minutos de operación exitosa.

Un gran avance ocurrió en 2012, cuando Nam-Gyu Park et al., incluido Michael Grätzel, profesor del Instituto Federal Suizo de Tecnología de Lausana (EPFL) y co-inventor de los DSSC, reemplazaron con éxito el electrolito líquido mediante la fabricación de una celda solar de perovskita híbrida de estado sólido. El spiro-OMeTAD (2,2', 7,7'-tetrakis (N, N-di-p-metoxifenilamina)-9, 9'-espirobifluoreno) se utilizó como capa transportadora de huecos y el dispositivo alcanzó una eficiencia del 9.7 %. Esto hizo un cambio notable en la historia

de las celdas solares basadas en perovskita, ya que no solo aumentó la eficiencia, sino que también mejoró considerablemente la vida útil al resistir la prueba de estabilidad a largo plazo durante aproximadamente 500 h sin ningún tipo de encapsulación [92].

Más tarde, T. Miyasaka, H. Snaith y Grätzel también reportaron el éxito del spiro-OMeTAD como HTL junto con cuatro desarrollos adicionales. Uno de estos desarrollos fue el uso del haluro mixto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, que exhibió mejor estabilidad y transporte de portadores que su equivalente de yoduro [95, 96]. El segundo consistió en ir más allá de las estructuras de nanopartículas anteriores al recubrir las superficies nanoporosas de TiO_2 con una capa fina de perovskita y formando así celdas absorbentes extremadamente finas. El tercero fue reemplazar el material transportador de electrones TiO_2 por una red similar pero aislante de Al_2O_3 [110]. Esto mejoró el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), aumentando la eficiencia reportada al 10.9 %; además se demostró la naturaleza ambipolar de la perovskita, lo que permitió establecer que la perovskita en sí misma tiene el potencial de transportar tanto los electrones como los huecos entre las terminales de las celdas. El cuarto desarrollo aprovechó dicho transporte ambipolar al demostrar celdas planares con el andamiaje completamente eliminado [98–100].

Investigaciones posteriores lograron alcanzar una eficiencia de conversión de energía de hasta el 12.3 % usando una delgada capa de Al_2O_3 mesoporosa [96]. Este estudio proporcionó evidencia clara adicional de que una película delgada de perovskita cumple de manera eficiente los tres procesos principales para el funcionamiento de las celdas solares: absorción de luz, generación de carga libre, así como separación de carga y transporte eficiente tanto de electrones como de huecos con mínimas pérdidas de recombinación.

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 materiales conductores de huecos de tipo orgánico, en 2012 reportó una eficiencia de 12 % usando poli(triarilamina) (PTAA) como HTM [97]. El grupo de Seok mejoró aún más el rendimiento hasta alcanzar una eficiencia del 12.3 % al incorporar una solución sólida de perovskita de haluro mixto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$. 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 [98].

En el Simposio Europeo de Investigación de Materiales del 2013 se informaron nuevos avances, con dos grupos de investigación. El grupo de Grätzel et al., obtuvieron un excelente rendimiento fotovoltaico del 15 % utilizando un nuevo método para la fabricación de la perovskita en la película de dióxido de titanio mesoporoso (mp-TiO₂). Ellos introdujeron el método de depósito secuencial en la que primero depositaron una capa de PbI₂ seguida de un depósito de CH₃NH₃I en lugar de procesar ambos juntos. Esta estructura dio un alto valor en la densidad de corriente J_{SC} (20 mA/cm²) debido a la creación de una capa de perovskita densa y uniforme, lo cual permitió aumentar en gran medida la reproducibilidad de su rendimiento [99]. Por otro lado, el grupo de Snaith et al., desarrollaron celdas solares con una arquitectura de heterounión plana en la que se eliminó la capa mesoporosa y se incorporó la capa absorbente de perovskita CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x mediante un proceso de coevaporación térmica, alcanzando una eficiencia de conversión de energía del 15.4 % [94].

En 2014 Seok et al., del KRICT reportaron una eficiencia de conversión de energía certificada del 16.2 % en una celda solar usando el haluro mixto CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x (con 10 - 15 % de Br) como capa absorbente obtenida mediante el desarrollo de la tecnología de ingeniería de solventes, la cual les permitió depositar capas de perovskita extremadamente uniformes y densas [100]. Por otra parte, con la implementación de la ingeniería composicional del bromuro de plomo metilamonio (MAPbBr₃) en el yoduro de plomo formamidinio (FAPbI₃) y ajustando el espesor de la capa de TiO₂ mesoporoso de 200 nm a 80 nm lograron mejorar la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares de perovskita a un 17.9 % [101]. A finales de ese mismo año, este grupo de investigadores presentó una metodología diferente para depositar películas de FAPbI₃ de alta calidad con microestructuras uniformes, densas y grandes. Utilizaron FAPbI₃ en lugar de MAPbI₃ mediante un proceso de intercambio intramolecular que les permitió alcanzar una eficiencia máxima de conversión de energía del 20.2 % [102]

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 al vacío (VASP). Utilizaron FA_{0.81}MA_{0.15}PbI_{2.51}Br_{0.45} como capa absorbente y alcanzaron un PCE del 20.5 % [103]. En ese mismo año, Anders Hagfeldt, Michael Grätzel y sus colegas de EPFL (École polytechnique fédérale de Lausanne) presentaron un nuevo enfoque para preparar películas de perovskita de alta calidad electrónica mediante uso de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) como plantilla para controlar la nucleación y el crecimiento

de cristales. Fabricaron celdas solares de perovskita con excelente estabilidad y reproducibilidad que mostraron una eficiencia de conversión de energía de hasta el 21.6 % y una PCE certificada del 21.02 % [104]. En ese mismo año, Yang et al., utilizaron cationes múltiples (que incluyen FA⁺) y aniones de haluros mixtos para fabricar las capas absorbentes de perovskita. Lograron demostrar que la adición de una solución de iones de yoduro en la solución de cationes orgánicos disminuye la concentración de los estados de defectos que reducen el rendimiento de las celdas solares. Este proceso de ingeniería de defectos permitió a los científicos lograr una eficiencia del 22.1 % en celdas pequeñas y del 19.7 % en celdas de 1 cm² [105].

En los siguientes tres años, la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares de perovskita siguió aumentando hasta alcanzar más del 20 %. Los avances en la fabricación de una película de perovskita de alta calidad, la ingeniería interfacial de la perovskita con capas de transporte de electrones y huecos entre otros factores, contribuyeron a este rápido ascenso.

Luego vino el gran avance en 2019 cuando los investigadores de la Academia de Ciencias de China (ICCAS) obtuvieron una eficiencia certificada del 23.32 %. Ellos proporcionaron un método eficaz y sencillo para la pasivación de la superficie de la perovskita mediante el cual se reducen significativamente los defectos y se suprime la recombinación no radiativa. Yang et al., desarrollaron una sal de haluro orgánico de yoduro de fenetilamonio (PEAI) como aditivo en películas de perovskita mixtas de HC(NH₂)₂.CH₃NH₃ (FA-MA) para la pasivación de los defectos superficiales, el PEAi, se puede formar en la superficie de la perovskita dando como resultado celdas solares de bajo costo, muy flexibles y de mayor eficiencia [106]. En ese mismo año, Kim et al., estudiaron sistemáticamente la función del aditivo de cloruro de metilamonio MACl en las celdas solares de perovskita basadas en yoduro de plomo de formamidinio FAPbI₃. El mecanismo del efecto de MACl estabilizó de manera efectiva la estructura de perovskita únicamente a través de la sustitución del sitio catiónico, lo que resultó en una eficiencia del 24.02 % [107].

Las eficiencias más altas registradas hasta ahora para las celdas solares de perovskita han sido alcanzadas por los grupos de investigación de la Universidad de Corea y el Instituto de Investigación de Tecnología Química de Corea (KRICT) en colaboración con el Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT) [112].

Actualmente, los investigadores del Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología de Ulsan (UNIST) de Corea del Sur, presentan el récord mundial para una celda solar de perovskita de unión única, renovando la eficiencia certificada por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) del Departamento de Energía de EE. UU del 25.5 % al 25.7 % [22, 113].

Las celdas solares de perovskita han mostrado un gran potencial como alternativas a las celdas solares convencionales. Logrando transformar el panorama de investigación de los materiales fotovoltaicos debido al impresionante progreso en la eficiencia de conversión de energía de hasta un 25.7 % en 2022. En la figura 8 se muestra el desarrollo de los dispositivos reportados en función de la fecha de publicación, que reflejan un progreso colectivo en la ingeniería de dispositivos, estableciendo a las PSCs como una tecnología fotovoltaica líder de alta eficiencia. Ahora, se espera que la eficiencia aumente aún más de acuerdo con los estudios teóricos, ya que el PCE teórico máximo estimado por la teoría de Shockley-Queisser (S-Q) es del 33 % para una perovskita de 1.4 eV [114] y de 31.4 % para las celdas solares que emplean $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ [115]. Además de la extensa investigación en aumento de la eficiencia, también se está trabajando para aumentar la estabilidad y la vida útil para la comercialización de las celdas solares de perovskita.

Celdas solares de perovskita híbrida

Desarrollo de las eficiencias de todos los dispositivos reportados

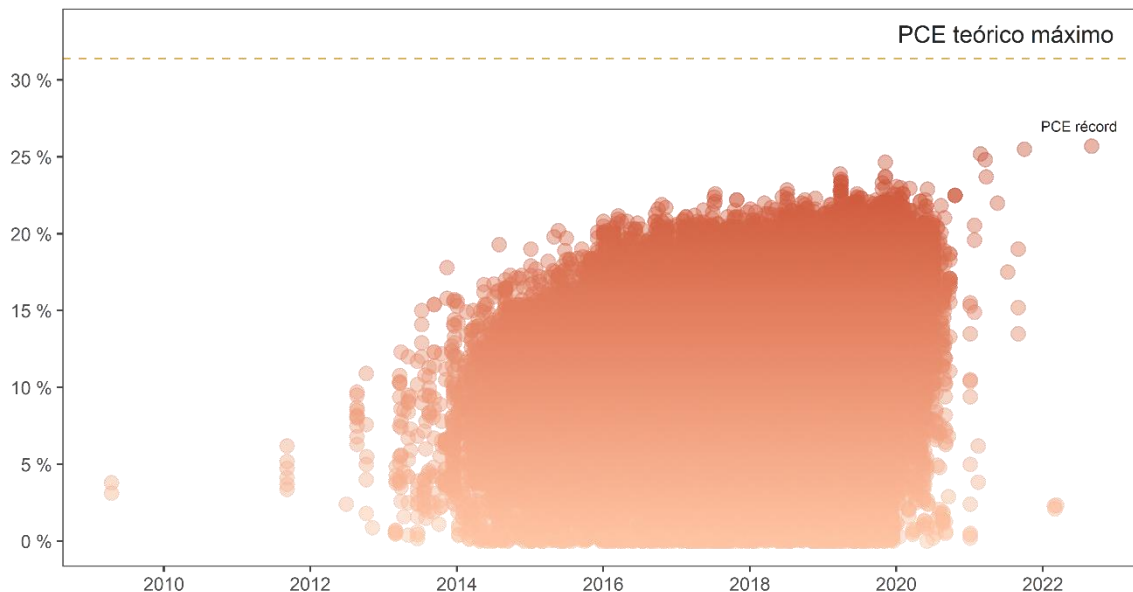


Figura 8. Tendencias de desarrollo de la eficiencia de las celdas solares de perovskita. Datos obtenidos de The Perovskite Database [228].

2.2.2 Descripción de la estructura de la celda solar de perovskita híbrida

Desde la llegada de la primera celda solar de perovskita híbrida con una estructura basada en las celdas solares sensibilizadas por tinte, se han llevado a cabo diversos trabajos de investigación para mejorar la estabilidad y eficiencia del dispositivo. Los avances en la estructura de los dispositivos fueron uno de los factores decisivos que determinaron la evolución del rendimiento de las celdas solares de perovskita.

La estructura de las celdas solares de perovskita se puede describir como la unión multicapa de materiales. Se componen de tres capas principales, a saber:

- Una capa absorbente de luz: semiconductor intrínseco
- Una capa transportadora de electrones (ETL): semiconductor tipo n
- Una capa transportadora de huecos (HTL): semiconductor tipo p

Además del vidrio recubierto de óxido conductor transparente (TCO) y el contacto metálico, se pueden agregar otras capas a la estructura estándar para mejorar el rendimiento de las celdas solares de perovskita.

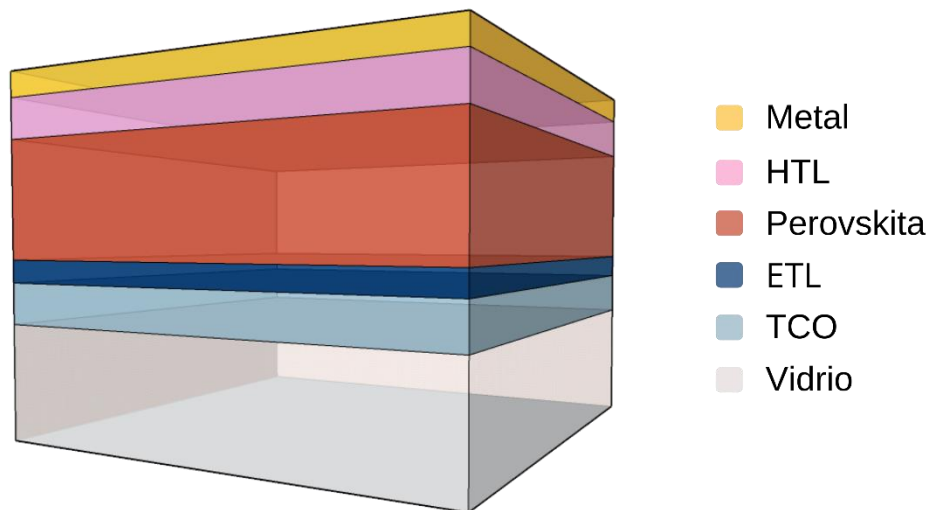


Figura 9. Esquema de la estructura estándar de la celda solar de perovskita.

2.2.3 Componentes de la celda solar de perovskita híbrida

2.2.3.1 Absorbentes

En las celdas solares se han utilizado varios tipos de absorbentes de la familia de la perovskita. La combinación entre diferentes cationes (A), metales (B) y haluros (X) que constituyen la perovskita, da lugar a diversos parámetros y rendimientos.

En los inicios de la tecnología de celdas solares de perovskita, solo se investigaron los haluros simples. De hecho, el yoduro de plomo de metilamonio MAPbI_3 es el absorbente de perovskita más estudiado, con un intervalo de brecha de energía de 1.6 eV que ha dominado la mayoría de las investigaciones para aplicaciones fotovoltaicas [116]. Además, la perovskita basada en el bromo es conocida por su elevada brecha de energía, así como su mejora en la eficiencia y estabilidad de las celdas solares.

Sin embargo, se ha estudiado la ingeniería de composición de la perovskita híbrida de plomo a partir de la sustitución parcial o total de haluros yoduro, bromuro, cloruro y los cationes mixtos de FA^+ , MA^+ , Cs^+ , lo que ha generado resultados sobresalientes.

La combinación de haluros en la composición de la perovskita, ha proporcionado un mejor rendimiento fotovoltaico y una estabilidad diferente debido a la modificación de las propiedades estructurales y ópticas [98]. De acuerdo con la variación de la proporción de haluros diferentes, se forma perovskita de haluros mixtos, como $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ y $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [117, 118]. De hecho, la perovskita que contiene yoduro y cloruro ha demostrado una alta longitud de difusión superior a $1 \mu\text{m}$ y una ajustable brecha de energía de 1.6 eV a 3 eV dependiendo de la proporción del haluro. La mezcla de MAI y PbCl_2 , desarrollada por Snaith y colaboradores, se encontró que era notablemente más estable que MAPbI_3 al procesamiento en el aire, como se demostró por 1000 horas de iluminación constante [64]. Por lo tanto, el dispositivo fabricado con $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ como capa absorbente presentó una mejor estabilidad y un mayor PCE en comparación con las celdas solares que sólo contenían yoduro [93, 119].

Además, para mejorar la composición estándar de la perovskita MAPbI_3 , se investigó la sustitución parcial del yodo por el bromo y se mostró una mejora de la eficiencia y

estabilidad desde su primera demostración en 2013 por Noh et al. Mediante la modificación de la estructura del cristal de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con la mezcla de 20-29 % de Br se alcanzó una eficiencia del 12.3 % [98]. Posteriormente, esta perovskita de haluros mixtos que combina yodo y bromo con la formulación de bromuro-ioduro de plomo de metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{3-x}\text{Br}_x)$ demostró brechas de energía entre 1.6 eV a 2.3 eV logrando una alta eficiencia certificada de hasta el 16.2 % [100, 120].

Por otra parte, 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 [121]. Eperon y colaboradores demostraron que sustituir el catión metilamonio con el catión formamidinio, el cual es más grande, resulta en una disminución de la brecha energía de 1.55 eV a 1.48 eV. Este valor de banda más estrecha permite que las perovskitas basadas en formamidinio generen fotocorriente sobre una región espectral más grande, provocando un aumento en la densidad de corriente [75].

El compuesto FAPbI_3 ha demostrado su efectividad para la aplicación en celdas solares debido a su rango de absorción más amplio de hasta 840 nm en comparación con MAPbI_3 . Sin embargo, la perovskita compuesta por FAPbI_3 tiene un factor de tolerancia mayor, lo que lleva a una estructura cristalina menos estable. Por lo tanto, se ha investigado la combinación de cationes y haluros para mejorar el rendimiento de las celdas solares de perovskita [122–124].

También se ha estudiado la combinación del cesio con los dos cationes orgánicos MA^+ y FA^+ para tener una configuración de triple catión ($\text{Cs}^+/\text{MA}^+/\text{FA}^+$), este enfoque ha producido eficiencias de hasta el 21.1 %, con una combinación muy particular; $\text{Cs}_x(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{(1-x)}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$, y un 21.4 % con $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.84}\text{Br}_{0.16})_3$ como absorbente [125, 126]. Además, esta configuración de triple catión proporciona celdas solares de perovskita más eficientes, las cuales exhiben una mayor estabilidad contra la humedad y el calor, así como una alta reproducibilidad en comparación con la perovskita de MAPbI_3 [127]. Del mismo modo, Singh et al., informó un PCE alto de hasta el 20.8 % con J_{SC} de 23.6 mA/cm^2 y V_{OC} de 1.14 V para dispositivos de perovskita basados en cationes triples de cesio-formamidinio-metilamonio [128]. Por lo tanto, es posible encontrar la

composición de perovskita ideal para lograr celdas solares de alta eficiencia y con una buena estabilidad ajustando la composición de la perovskita.

Sin embargo, el componente clave de perovskita, el plomo, es tóxico por naturaleza y dañino para los humanos; por lo que es motivo de preocupación la aplicación a gran escala en la energía fotovoltaica [129, 130]. Para abordar el problema de la toxicidad, la sustitución del plomo dentro de la estructura cristalina de perovskita por una alternativa adecuada ha sido una área importante de investigación. Se han propuesto como solución las celdas solares de perovskita a base de estaño, el cual se cree es el elemento más apropiado como reemplazo del plomo, ya que también es un metal del grupo 14 con cuatro electrones en él [131–133]. Además, la sustitución del plomo por estaño reduce la brecha de energía de 1.6 eV a 1.23 eV, lo que se acerca a la brecha de energía ideal (1.34 eV) para lograr la máxima PCE [134]. Sin embargo, las investigaciones han demostrado que la perovskita basada en estaño no es una sustitución completamente libre de toxicidad y es muy inestable, debido a que los iones Sn^{2+} se transforman fácilmente en Sn^{4+} . Además, la mala cristalización de la perovskita basada en estaño conduce a la baja uniformidad de la película y al bajo rendimiento del dispositivo [135–137]. También se han sugerido germanio, bismuto, estroncio y cobre [138–142]. A pesar de todos estos intentos las celdas solares de perovskita sin plomo muestran eficiencias de conversión de energía inferiores en comparación con los dispositivos basados en plomo [143–145].

2.2.3.2 Capa transportadora de electrones

La capa transportadora de electrones (ETL) se encarga de recolectar los electrones de manera eficiente desde la capa absorbente de perovskita hasta los electrodos correspondientes y, por lo tanto, hacia el circuito externo. Esta capa se considera al mismo tiempo como una capa de bloqueo de huecos para suprimir la recombinación de carga desde la perovskita hasta el contacto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) en la celda solar de perovskita.

Para las celdas solares de alto rendimiento, los materiales utilizados como ETL deben cumplir una serie de criterios, a saber, una buena movilidad de los electrones para facilitar su transporte, una alta transparencia para maximizar la absorción de la luz en los materiales

de perovskita, y un mínimo de banda de conducción (E_C) y un máximo de banda de valencia (E_V) compatibles con los del material de perovskita para facilitar la transferencia y recolección de electrones de una forma más eficiente, así como bloquear el transporte de huecos desde la capa de perovskita. Además, la ETL también debe limitar la reflexión y la dispersión de la luz, para aumentar la captación de luz de los absorbentes de perovskita. Estas características son esenciales para determinar el desempeño fotovoltaico [146, 147].

Se han utilizado varios materiales como ETL para las celdas solares de perovskita. Especialmente, se pueden distinguir por su naturaleza ETL de óxidos metálicos como el dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), dióxido de estaño (SnO_2), trióxido de wolframio (WO_3) y dióxido de zirconio (ZrO_2) [148–153].

Actualmente, el TiO_2 es el material ETL más utilizado por diferentes grupos de investigación. Este es un semiconductor con brecha de energía de 3.03 eV y 3.20 eV para la fase de rutilo y la fase de anatasa, respectivamente [154]. Su borde de banda de conducción se encuentra aproximadamente 4.1 eV más bajo que el de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, lo que garantiza una inyección directa de electrones desde el absorbente hacia la ETL [155]. Las celdas solares de perovskita que utilizan TiO_2 como ETL han demostrado un aumento constante de la eficiencia, empezando por el 5 % y llegando a superar el 23 % en los últimos años. Esta mejora de la eficiencia está muy relacionada con el método de fabricación, el espesor del TiO_2 y su estructura, ya sea compacta, mesoporosa o una combinación de ambas en la misma configuración.

Además de los óxidos metálicos, también se han investigado y utilizado materiales orgánicos como ETL, concretamente el fullereno y sus derivados como el grafeno, GO, RGO, CNT, GQD y PCB_{61}M . De hecho, las celdas solares de perovskita basadas en el derivado del fullereno llamado éster metílico del ácido (6,6)-fenil- C_{61} -éster metílico del ácido butírico (PCB_{61}M) se utiliza considerablemente como ETL para los dispositivos fotovoltaicos con una buena eficiencia de hasta el 20.2 % [156].

2.2.3.3 Capa transportadora de huecos

Una capa transportadora de huecos (HTL) es una película delgada depositada sobre el absorbente de perovskita con el fin de recolectar y transportar huecos desde la capa de perovskita al contacto posterior para su extracción. Su uso permite mejorar el rendimiento de las celdas solares de perovskita.

En la preparación de celdas solares de alto rendimiento, los materiales utilizados como HTL deben demostrar una serie de propiedades, a saber, una elevada movilidad de los huecos, una buena absorción de la luz en el espectro visible y en el infrarrojo cercano, y una adecuada estabilidad fotoquímica. Además, los niveles de energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) deben estar ligeramente por encima de la energía de la banda de valencia (E_v) de los materiales de perovskita para facilitar la inyección de huecos en la interfaz, y el nivel de energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) debe bloquear eficazmente la recombinación entre los electrones en la perovskita y huecos en HTLs [157–159].

Se han explorado varios materiales orgánicos e inorgánicos como HTLs para conseguir HPSCs eficientes. El spiro-OMeTAD ha sido el primer material utilizado como HTL para las celdas solares de perovskita y están en continuo progreso. Es un semiconductor orgánico amorfo de tipo p con una gran brecha de energía entre 3 eV y 3.6 eV. Está considerado como el HTL más eficiente, con buen rendimiento y mejor estabilidad, gracias a su naturaleza hidrofóbica [160]. Pero el alto costo y las dificultades de síntesis son los principales inconvenientes relacionados con este material HTL. Sin embargo, para mejorar la eficiencia de las celdas solares de perovskita basadas en spiro-OMeTAD, se recomiendan los dopantes para mejorar la movilidad de los huecos y la conductividad del HTL y, por tanto, la eficiencia de las celdas solares. De hecho, las moléculas que se suelen utilizar para dopar y aumentar el rendimiento del spiro-OMeTAD son la sal de litio bis(trifluorometanosulfonil) imida (LITFSI) y la tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-tercbutilpiridina)cobalto(III)tri[bis(trifluorometano) sulfonimida] ($\text{Co}[\text{t BuPyPz}]_3[\text{TFSI}]_3$), también llamada FK 209.

Por otra parte, el óxido de níquel (NiO) se considera un material inorgánico de bajo costo y abundante. Es un semiconductor intrínseco de tipo p con una amplia brecha de energía,

una alta estabilidad térmica y química, así como una buena transparencia que conduce a una alta eficiencia de hasta el 16.4 % para las celdas solares de perovskita planares invertidas. El NiO funciona como material bloqueador de electrones debido a su banda de conducción más alta en comparación con el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (-1.8 eV frente a -3.93 eV). Se considera que la introducción de NiO prolonga la vida útil de los electrones y mejora la extracción de huecos por el contraelectrodo[161]. Además, el NiO_x dopado con cobre (Cu:NiO_x) ha presentado una alta conductividad dando lugar a eficiencias del 17.74 %, superiores a las basadas en NiO sin dopar [162–164].

En resumen, las celdas solares de perovskita basadas en HTL inorgánicas conducen a una alta eficiencia y una mayor estabilidad; sin embargo, requieren procesos de alta temperatura en comparación con las basadas en las HTL orgánicas.

2.2.3.4 Contactos de metales

Las películas delgadas de metales nobles como el oro (Au), la plata (Ag), y a menudo el aluminio (Al) tienen una alta conductividad y reflectividad [165]. Son los contactos metálicos más utilizados, que generalmente se depositan mediante evaporación térmica en la parte superior de la celda solar para que funcione como contraelectrodo, también conocido como contacto posterior. Sin embargo, estos cátodos de metales nobles requieren procesos de síntesis a alta temperatura y depósitos de vapor como parte esencial de la fabricación, lo que aumenta el costo de producción. El carbono, los nanotubos de carbono (CNT) y el grafeno se han utilizado para reemplazar los costosos contraelectrodos porque son económicos, abundantes y poseen buena estabilidad química y conductividad [166].

2.2.3.5 Sustratos

Las celdas solares de perovskita han ofrecido la posibilidad de utilizar electrodos que actúan como ánodos transparentes hechos de vidrio, y más concretamente sustratos de óxido conductor transparente (TCO) que permitan el paso de la luz, como el óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de indio dopado con flúor (FTO), y en algunos casos también se utiliza óxido de zinc dopado con aluminio (AZO).

2.2.4 Estructuras de las celdas solares de perovskita híbrida

Las celdas solares de perovskita pueden tener dos configuraciones distintas denominadas estructura convencional $n-i-p$ y estructura inversa, $p-i-n$. Donde las letras p , n e i se refieren a capas de semiconductores de tipo p , tipo n e intrínsecas. La principal diferencia entre las configuraciones $n-i-p$ y $p-i-n$ es que la corriente fluye en direcciones opuestas [167].

Además, las celdas solares de perovskita se han fabricado utilizando diferentes arquitecturas; generalmente se clasifican en dos tipos: mesoporosa y planar. La diferencia básica entre las dos arquitecturas es si el dispositivo contiene un medio mesoporoso o no. La arquitectura mesoporosa tiene una configuración $n-i-p$: vidrio/FTO/ETL compacto/ETL mesoporoso/perovskita/HTL/electrodo metálico. Las celdas solares de perovskita de tipo planar consisten en depositar el material de perovskita sobre sustratos transparentes que se cubren con un HTL y además se dividen en dos configuraciones: $n-i-p$ planar y $p-i-n$ planar. Hasta el momento, las celdas solares de perovskita basadas en arquitecturas mesoporosas y planares exhiben un alto rendimiento, sin embargo, la comparación de las ventajas de dos estructuras diferentes en estabilidad aún está en debate [168].

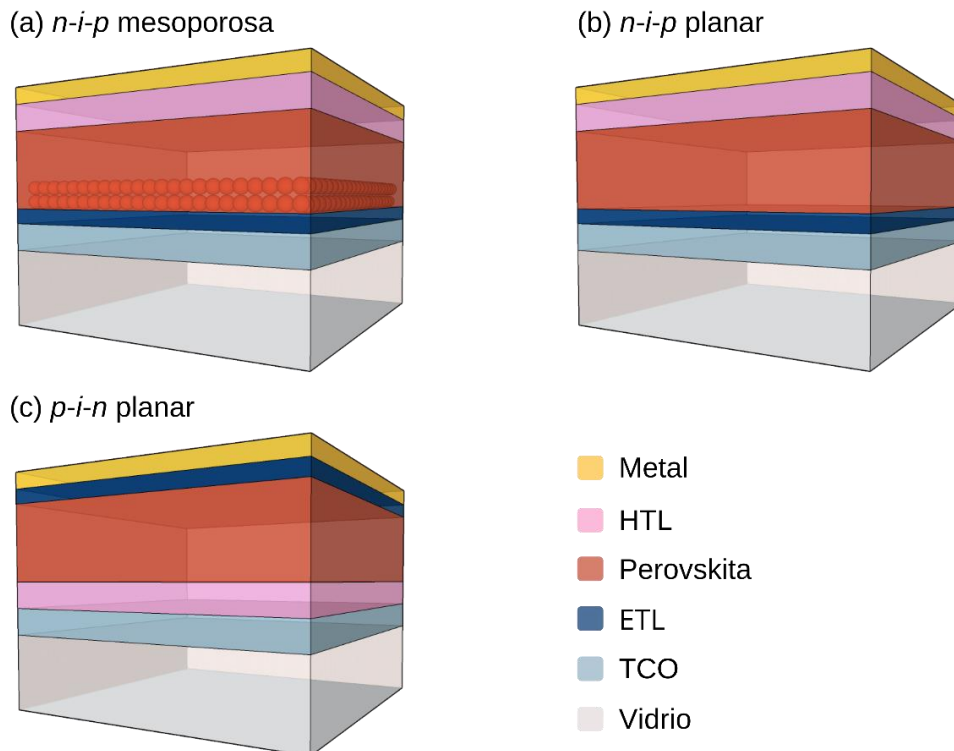


Figura 10. Esquema de las estructuras de las celdas solares de perovskita: (a) $n-i-p$ mesoporosa, (b) $n-i-p$ planar, y (c) $p-i-n$ planar.

2.2.4.1 Celdas solares de perovskita híbrida con arquitectura mesoporosa

La estructura mesoporosa es la arquitectura original de los dispositivos fotovoltaicos y utiliza frecuentemente una configuración *n-i-p* para la fabricación de dispositivos de alto rendimiento. En esta arquitectura, los materiales de perovskita se depositan sobre sustratos transparentes cubiertos con una capa compacta y una capa mesoporosa que sirve como andamio de las películas delgadas compactas para acelerar el transporte de electrones entre el absorbedor de perovskita y el electrodo de TCO [169]. Este tipo de estructura no solo puede disminuir con éxito la posibilidad de recombinación de electrones y huecos, sino que también brinda la distancia de transmisión necesaria para la recolección exitosa de cargas [170].

Los materiales más comunes para la preparación de un medio mesoporoso en las celdas solares de perovskita son los óxidos metálicos tales como TiO_2 , ZnO o SnO_2 . Estos materiales mesoporosos se extienden sobre el camino óptico de la capa absorbidora para ayudar con la recolección de los electrones del medio y prevenir o reducir la recombinación de carga [171–174].

La estructura y el espesor de la capa mesoporosa impactan en el desempeño del dispositivo fotovoltaico. De modo que la disminución del espesor de la capa mesoporosa puede ayudar al proceso de llenado de poros y, por lo tanto, mejorar la eficiencia [175].

2.2.4.2 Celdas solares de perovskita híbrida con arquitectura planar

La arquitectura planar de la celda solar de perovskita consiste en una capa absorbente de perovskita de hasta cientos de nanómetros de espesor, intercalada entre la ETL y la HTL sin un medio mesoporoso. Se puede subcategorizar en dos grupos, *n-i-p* y *p-i-n*, según la secuencia de procesamiento [176–178].

Las celdas solares de perovskita planares con una configuración *n-i-p* se han estudiado ampliamente debido a sus ventajas, como el bajo costo, el fácil procesamiento y la fabricación a baja temperatura. La estructura convencional del dispositivo es vidrio/TCO/ETL/perovskita/HTL/electrodo metálico [179]. Por otra parte, la configuración *p-*

i-n pertenece a una estructura inversa que sigue a vidrio/TCO/HTL/perovskita/ETL/electrodo metálico. Esta configuración ha permitido la exploración de varios materiales orgánicos e inorgánicos para capas de transporte de carga. Además, los dispositivos de estructura inversa han exhibido muchas ventajas, como un procesamiento a baja temperatura, una histéresis insignificante en la curva de corriente - voltaje y alta estabilidad [180–182].

En las celdas solares de perovskita planares, cada capa tiene una influencia importante en el rendimiento del dispositivo. Se han adoptado muchas estrategias para optimizar el rendimiento, como la regulación cristalina de perovskita, el diseño de un nuevo componente de perovskita, el control morfológico, las técnicas de depósito para producir películas de alta calidad, la selección o modificación de materiales para las capas de transporte de los portadores de carga y la ingeniería de interfaz [183–186].

Los dispositivos basados en arquitecturas planares han ganado mayor énfasis por parte de los grupos de investigación, ya que brindan una mayor versatilidad para la optimización de los dispositivos fotovoltaicos con un gran potencial en aplicaciones de sustratos flexibles y facilitan la construcción de unión múltiple o tándem, debido a los procesos de síntesis de baja temperatura y sistemas que no requieren de alto vacío. Además, tienen bajos costos para la producción en masa al ser compatibles con procesos de manufactura económicos y facilitan la investigación de la física del dispositivo [187].

Actualmente, las celdas solares de perovskita planares muestran un rendimiento relativamente superior a las celdas mesoporosas al utilizar una perovskita de haluro mixto ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$) o una perovskita de yoduro de plomo-formamidinio (FAPbI_3), mientras que las mesoporosas son mejores con la perovskita de haluro ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) [188].

2.2.5 Principio de funcionamiento de las celdas solares de perovskita híbrida

El funcionamiento de las celdas solares de perovskita está basado en los principios de la unión $p-n$. El efecto fotovoltaico es clave para la conversión de energía solar, donde la electricidad se genera a partir de la energía de la luz, es decir, la generación de una diferencia de potencial entre las interfaces de los materiales en respuesta a la radiación electromagnética [189]. El efecto fotovoltaico se puede describir en tres procesos básicos:

Absorción de fotones seguido de la generación de portadores de carga

A medida que la luz incide en una celda solar, los fotones de diferentes longitudes de onda golpean la superficie del semiconductor, que, en este caso, es la capa intrínseca. Sólo una fracción de los fotones se convierte en energía eléctrica, ya que sólo se absorben los fotones con energía igual o superior que la de la brecha de energía del material de perovskita. De modo que, la energía de los fotones es suficiente para excitar los electrones desde un nivel de energía inicial (E_i) a un nivel de energía más alto (E_f), donde son más libres de moverse y dejando atrás un espacio vacío. Este vacío se comporta como una partícula con carga elemental positiva y se le llama hueco. Por lo tanto, la absorción de fotones conduce al estado ligado de un electrón y un hueco, también conocido como la generación de un excitón o par electrón-hueco.

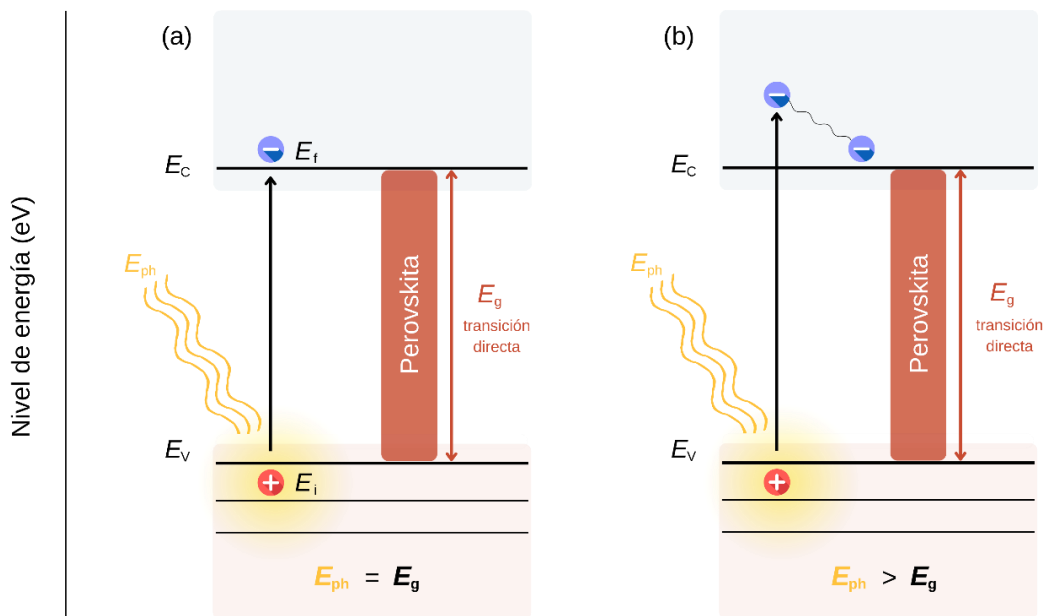


Figura 11. Esquema de la absorción óptica de un fotón en el absorbedor de las celdas solares de perovskita: a) El fotón con energía $E_{ph} = E_g$, se absorbe eficientemente b) Si $E_{ph} > E_g$, el par electrón-hueco libera energía térmica y se relaja en los bordes de la banda.

Separación y transporte de los portadores de carga

Una vez que los electrones y los huecos se generan en la perovskita, necesitan llegar a los contactos para ser recolectados. Este proceso de separación de los portadores está relacionado con las excelentes propiedades de transporte de carga de la perovskita, con una larga longitud de difusión del portador de carga de más de 5 μm , y una vida útil de ~ 1 μs .

Sin embargo, los electrones y los huecos son metaestables y sólo existirán, en promedio, durante un período de tiempo antes de que se recombinen, es decir, el electrón volverá al nivel de energía inicial. Luego, la energía se liberará como fotón (recombinación radiativa) o se transferirá a otros electrones o huecos (recombinación no radiativa). Si esto ocurre, entonces el par electrón-hueco generado se pierde y se vuelve imposible obtener corriente eléctrica en el dispositivo.

Los mecanismos de recombinación en las celdas solares de perovskita se pueden clasificar en tres grupos según la zona donde ocurren:

- a través de rutas de derivación que contactan directamente con la HTL y la ETL,
- recombinación dentro de la mayor parte de la película de perovskita, y
- en la interfaz perovskita/ETL o perovskita/HTL.

La recombinación de carga fotogenerada compite con la extracción de carga al circuito externo; de esta manera, si se desea utilizar la energía generada por el par electrón-hueco para realizar trabajo en un circuito externo, las interfaces deben estar presentes en ambos lados del absorbedor, de modo que los electrones solo puedan fluir a través de una interfaz y los huecos solo fluyan a través de la otra interfaz [190]. En las celdas solares de perovskita, estas interfaces están formadas por capas de materiales semiconductores de tipo n y tipo p.

Por lo tanto, una celda solar debe diseñarse de manera que los niveles de energía de los diferentes materiales estén bien alineados y sean termodinámicamente adecuados para un buen rendimiento del dispositivo.

El nivel de la banda de conducción (E_C) de la ETL está cerca del nivel de la banda de conducción (E_C) de la perovskita, para favorecer la transferencia de electrones en la interfaz ETL/perovskita, mientras que el nivel de la banda de valencia (E_V) es más bajo que el nivel de la banda de valencia (E_V) de la perovskita, lo que suprime la transferencia de huecos de la perovskita al electrodo sustrato. De manera similar, los huecos solo fluyen a través de la interfaz perovskita/HTL cuando el nivel de energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de la HTL está cerca del nivel de la banda de valencia (E_V) de perovskita, además el nivel de energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del HTM es más alto que el nivel de la banda de conducción (E_C) de la perovskita para suprimir la transferencia de electrones de la perovskita al electrodo metálico.

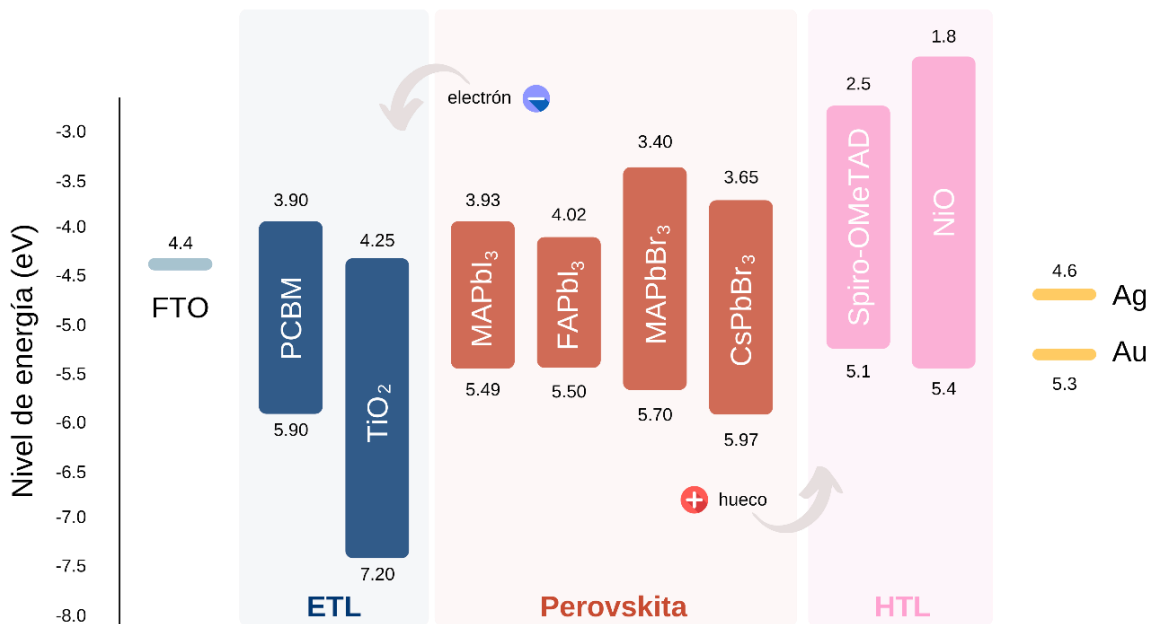


Figura 12. Niveles de energía de los materiales de transporte de electrones, los absorbentes de perovskita de haluro de plomo y de los materiales de transporte de huecos empleados en dispositivos de celdas solares.

Recolección y extracción de los portadores de carga

Finalmente, los portadores de carga se extraen de las celdas solares por el campo eléctrico intenso generado en la zona intrínseca del dispositivo hacia los contactos metálicos para que puedan realizar trabajo en un circuito externo. La energía generada por los pares de electrones y huecos finalmente se convierte en energía eléctrica. Después de que los electrones recorren el circuito, se recombinarán con los huecos.

En la figura 13, se resumen los procesos para el funcionamiento de las celdas solares de perovskita

Proceso I. Absorción de fotones seguido de la generación de portadores de carga

(a) La absorción de un fotón conduce a la generación de un par electrón-hueco.

Proceso II. Separación y transporte de los portadores de carga

(b) Por lo general, los electrones y los huecos se recombinan.

(c) Entre las interfaces, los electrones y los huecos se pueden separar.

Proceso III. Recolección y extracción de los portadores de carga

(d) Los electrones separados recorren un circuito eléctrico.

(e) Después de que los electrones atraviesen el circuito eléctrico, se recombinarán con huecos.

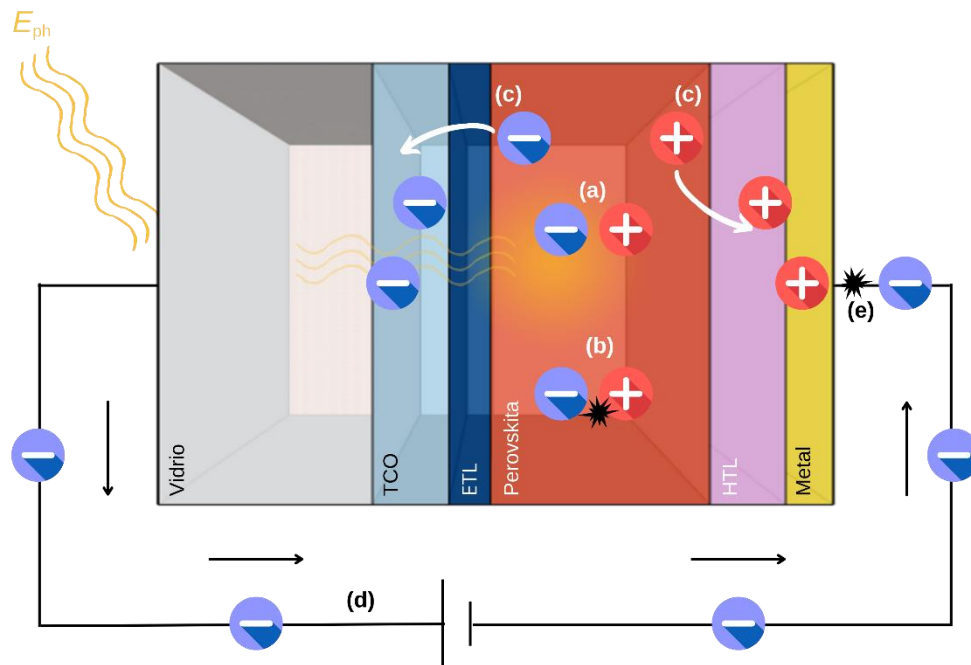


Figura 13. Esquema del funcionamiento de las celdas solares de perovskita.

En este capítulo se han plasmado las principales propiedades de la perovskita para su óptima aplicación en el área de investigación solar fotovoltaica. Por otra parte, se expusieron los avances científicos, las capas de materiales, así como las estructuras de las celdas solares de perovskita y su principio de funcionamiento. Los conceptos analizados en este capítulo ayudarán a entender los procesos dinámicos que suceden en las diferentes arquitecturas de celdas solares de perovskita mediante el uso de técnicas de caracterización eléctrica: espectroscopía de impedancia y curvas de corriente-voltaje en la oscuridad.

Capítulo 3. Metodología/Desarrollo Experimental

3.1 Métodos de fabricación de celdas solares de perovskita

En esta sección, se describen las técnicas y métodos de depósito empleados en la preparación de las películas delgadas para su óptima aplicación como capa absorbente de luz, capa transportadora de electrones, capa transportadora de huecos y el contacto metálico, así como una variedad de herramientas y equipos que se utilizaron para agilizar o mejorar el proceso de fabricación de las celdas solares de perovskita.

La tecnología de depósito de películas delgadas se considera una clave importante para el desarrollo de los materiales semiconductores, ya que todos los dispositivos fotovoltaicos de estado sólido se basan en estructuras de materiales fabricadas por el depósito de películas delgadas [191]. Este proceso consiste en agregar una capa delgada de algún material en un rango de 5 nanómetros a 100 micrómetros de espesor sobre la superficie de un sustrato.

En las celdas solares de perovskita es necesario considerar la morfología, cristalinidad y propiedades optoelectrónicas de la perovskita, entre otras, para lograr un alto desempeño y estabilidad de la celda. Además, la obtención de una película delgada de alta calidad, en términos de homogeneidad y uniformidad, promueve tanto el depósito de la capa consecutiva como la interacción entre capas posteriores [192]. En este sentido, diferentes metodologías de depósito producen películas delgadas con diferentes características, pero, por otro lado, pueden dañar el sustrato o las capas ya depositadas debido a las condiciones físicas o químicas. Por ejemplo, una deficiencia en la película de perovskita puede causar un cortocircuito entre la ETL y la HTL o la excesiva rugosidad superficial puede afectar el depósito de la capa superior promoviendo un rendimiento inferior en las celdas solares.

3.1.1 Técnicas de depósito de películas delgadas

3.1.1.1 Spin coating

El recubrimiento por rotación o spin coating, es una técnica de depósito ampliamente utilizada para obtener películas delgadas y uniformes en el rango de nanómetros hasta

micrómetros sobre sustratos planos en investigaciones a nivel de laboratorio. Esta técnica se ha convertido en la opción principal de la mayoría de los centros de investigación, gracias a su simplicidad, al relativamente económico spin coater que se utiliza para controlar el depósito de las películas, y a los buenos resultados que se pueden obtener. El proceso de la técnica de depósito por spin coating se realiza en cuatro etapas consecutivas y diferenciadas como se muestra en la figura 7.

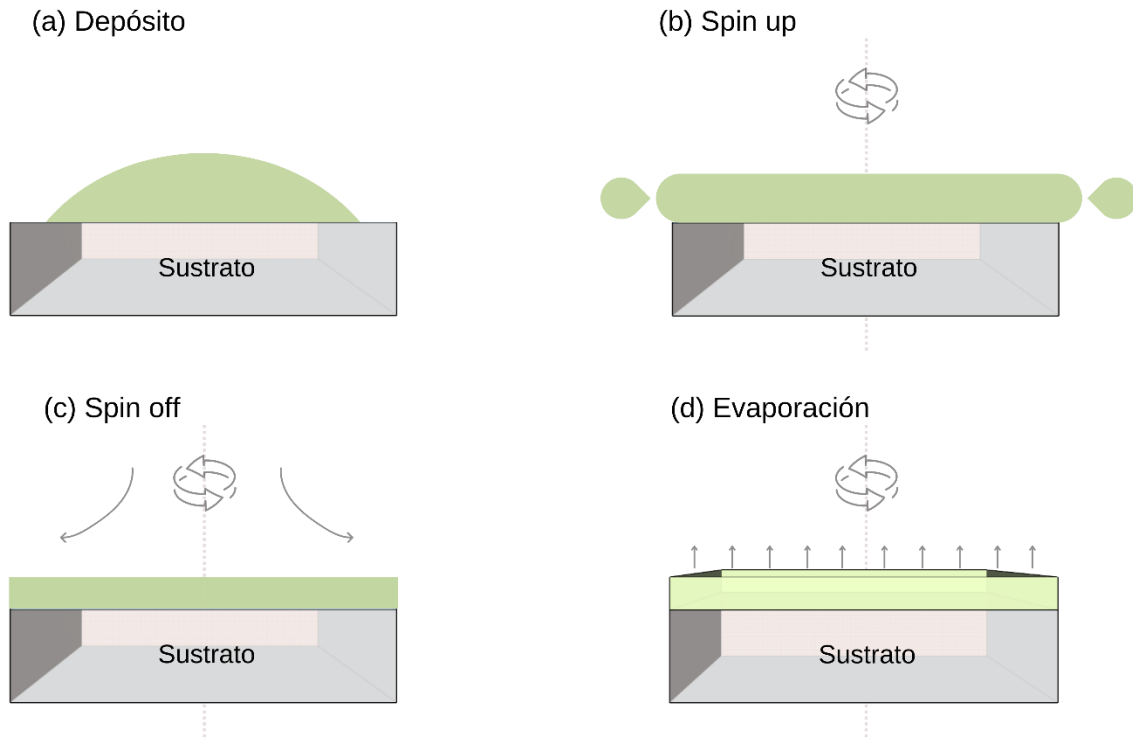


Figura 7. Esquema de la técnica de depósito spin coating.

En la primera etapa, el sustrato se fija a la base giratoria del spin coater por medio de una bomba de vacío, luego una solución con el material a depositar se vierte sobre el centro del sustrato, ya sea que el sustrato esté girando (revestimiento de giro dinámico) o que se giré después del depósito (revestimiento de giro estático). El sistema del equipo rotará el sustrato a altas velocidades generalmente en el rango de 1500 rpm a 6000 rpm. En esta etapa, la fuerza centrífuga combinada con la tensión superficial de la solución esparce el recubrimiento líquido hasta lograr una cobertura uniforme por toda la superficie del sustrato. En general, solo entre el 2 % y el 5 % del material se distribuye sobre el sustrato mientras que el 95 % a 98 % del material se desecha durante el proceso [193]. Durante este tiempo, el solvente se evapora para dejar el material sobre el sustrato formando así una película delgada. Los dos parámetros principales que definen el espesor de la película son la

velocidad de rotación y la viscosidad de la solución. Otros parámetros considerados incluyen el tiempo de giro, la densidad de la solución, la tasa de evaporación del solvente y la humectabilidad de la superficie [194].

3.1.1.2 Evaporación térmica

La evaporación térmica se considera una de las técnicas de depósito física para la obtención de películas delgadas. Se basa en controlar la evaporación o sublimación del material mediante el flujo de una corriente eléctrica para así controlar la tasa de depósito y el espesor de la película sobre un sustrato dentro de una cámara en alto vacío.

En esta técnica se utiliza un filamento o crisol de tungsteno, molibdeno o cerámico como recipiente para el material a evaporar, el cual puede tener distintas geometrías. Cuando este crisol se expone a una alta intensidad de corriente directa, el crisol se calienta hasta alcanzar la temperatura necesaria para la evaporación del material de interés. La condición de alto vacío (debajo de 10^{-4} Torr) facilita el movimiento de las partículas vaporizadas desplazándolas directamente hacia el sustrato que se desea recubrir, en el cual las partículas condensarán y cambiarán a un estado sólido. Además, el alto vacío evita que las partículas se dispersen y minimiza las impurezas del gas residual [195].

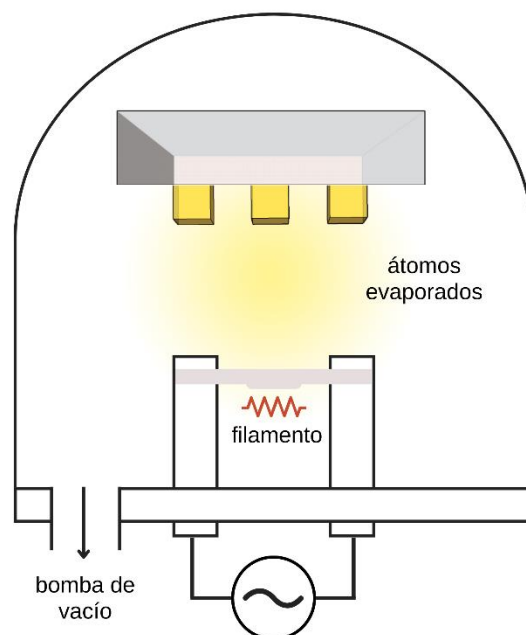


Figura 8. Esquema del sistema de evaporación térmica

3.1.2 Métodos de depósito de películas de perovskita

Las capas absorbentes de luz deben obtenerse en forma de películas delgadas usando métodos de depósito adecuados para lograr las propiedades optoelectrónicas deseables. Estas propiedades se correlacionan con la morfología, la cristalinidad, la estequiometría, entre otros parámetros que podrían verse alteradas por las rutas de desarrollo, las técnicas, el dopaje, los tratamientos previos y posteriores, el ambiente, los solventes y las composiciones molares [196–198]. Por lo tanto, es necesario investigar los principales métodos de depósito para evaluar sus diferencias y presentar una correcta elección de la mejor metodología para obtener celdas solares de perovskita energéticamente eficientes.

Hoy en día, se han realizado importantes esfuerzos de investigación para el procesamiento de películas delgadas de perovskita con el objetivo de optimizar la morfología (uniformidad, cobertura, rugosidad), la microestructura (tamaño/distribución de los granos, textura) y eliminar los defectos (huecos, agujeros de alfiler, límites de los granos) que influyen directamente en el rendimiento de los PSCs tanto en arquitecturas mesoporosas como planares [199, 200].

Los métodos de fabricación se clasifican ampliamente como procesamiento de soluciones y procesamiento asistido por vapor. Los métodos de procesamiento de soluciones incluyen el método de depósito en un paso y el método de depósito en dos pasos, y los procesos asistidos por vapor se componen de la depósito física de vapor (PVD), la depósito química de vapor (CVD), entre otros. En la tabla 2 se resumen las características de las metodologías [201, 202].

Tabla 2. Metodologías para la fabricación de películas delgadas de perovskita.

Método	Calidad y estabilidad	Posibilidad de dopantes	Procesamiento	Aplicación	Posibilidad de escalar
<i>Procesamiento de soluciones</i>					
Un paso	Baja calidad debido al proceso de cristalización que favorece la formación de cristales de gran dimensión.	Sí, si el dopante es soluble en el solvente seleccionado.	Rápido y sencillo, salvo la selección del solvente.	Limitado a las perovskitas solubles.	Limitado.

La alta área superficial debido a la rugosidad de la película promueve el proceso de degradación.

Dos pasos	Alta calidad, debido al procesamiento secuencial que ofrece un mejor control de la morfología.	Difícil	Rápido y sencillo, excepto el control de la estequiometría.	Limitado a la selección de los dos disolventes
	Transformación parcial de la perovskita que se puede controlar mediante la ingeniería de solventes.			.

Procesamiento asistido por vapor

PVD CVD	Alta calidad de la película gracias a la alta tersura y la uniformidad.	La baja área superficial debida a la suavidad de la película ralentiza el proceso de degradación.	Lento y simple, excepto por el control de la tasa de depósito de los dos precursores.	Alto	Alto
------------	---	---	---	------	------

Entre los diferentes métodos disponibles, el método basado en soluciones en dos pasos es el contemplado para esta investigación utilizando el enfoque de la técnica de recubrimiento por rotación, ya que ofrece varias ventajas; tales como el bajo costo, el rápido procesamiento de depósito multicapa, una morfología uniforme, alta cristalinidad y el control sobre la composición.

3.1.2.1 Método basado en soluciones en dos pasos

El depósito de dos pasos fue desarrollado como un método de fabricación de películas delgadas de alta calidad para aumentar la reproducibilidad y el rendimiento de las celdas solares [203]. En general, el método de depósito en dos etapas suele ser más complicado

en comparación con el de una etapa, pero se introdujo para obtener un mejor control sobre la formación de la perovskita moderando la rápida reacción entre los elementos orgánicos e inorgánicos del precursor [204, 205]. Además, dentro de este método, muchos equipos de investigación han desarrollado algunas modificaciones como el método de inmersión, el método de difusión sólida (interdifusión) y el depósito secuencial, entre otros. El método de depósito secuencial ha proporcionado una ruta alternativa para la formación de películas de perovskita con una alta cobertura superficial para estructuras planares *n-i-p* y *p-i-n* [206]. En el método basado en soluciones de dos pasos, la solución inorgánica (BX₂) se deposita sobre un sustrato a través de la técnica de spin coating, y luego se seca. Después de enfriar a temperatura ambiente, una segunda solución orgánica (AX) se deposita mediante revestimiento por rotación sobre el sustrato recubierto. Posteriormente, se aplica un tratamiento térmico para 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 [207,208]. Además, para formar la película de perovskita, el segundo precursor debe difundirse en la película sólida, por lo que es necesario considerar que la tasa de reacción del tipo sólido-líquido puede verse afectada por la temperatura a la que ocurre la reacción, la concentración de la solución orgánica, y las propiedades de la película inorgánica (orientación, cristalinidad, morfología) [209].

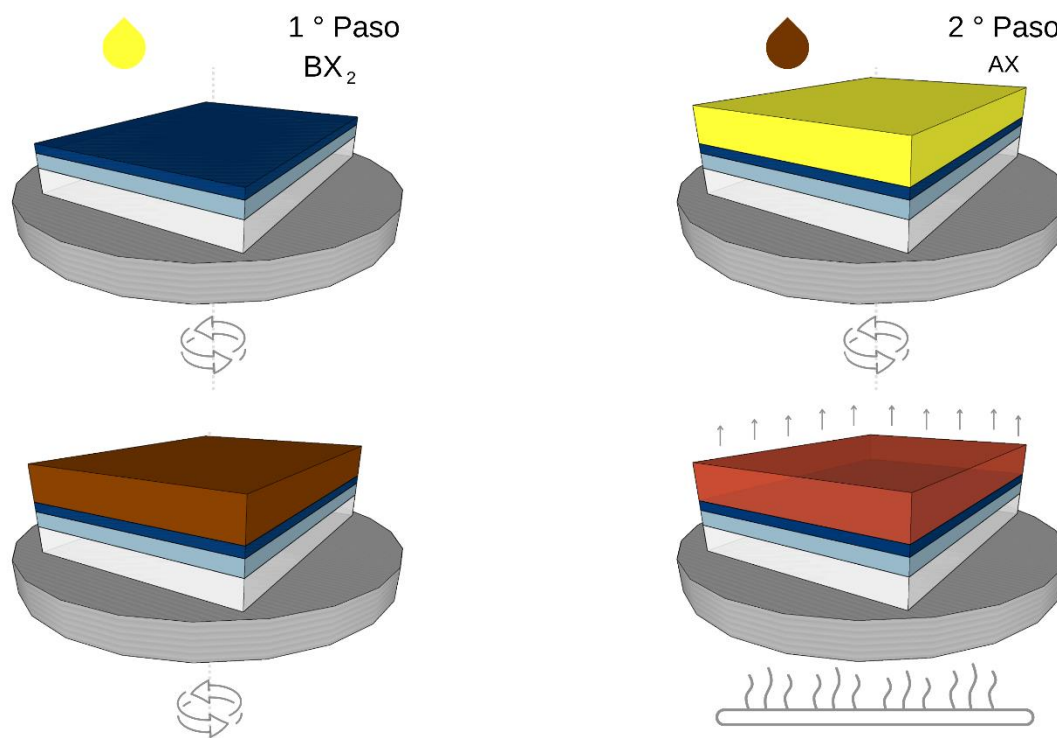


Figura 9. Esquema del método de solución en dos pasos para películas de perovskita.

3.2 Fabricación de celdas solares de perovskita híbrida

La fabricación de las celdas solares se realiza en dos ambientes, uno de humedad controlada (perovskita en estructura *n-i-p* mesoporosa y Spiro-OMeTAD) y otro de condiciones ambientales (c-TiO₂, mp-TiO₂, PC₆₁BM-BCP, NiO_x:Zn, perovskita en estructura *n-i-p* planar y *p-i-n* planar). A continuación, se presentan los detalles de la síntesis y el depósito de los materiales de las celdas solares de perovskita híbrida con base en la optimización descrita en publicaciones recientes del grupo de investigación del laboratorio de celdas solares híbridas o poliméricas del Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México [210–212].

3.2.1 Sustratos

Para la preparación de los sustratos se utilizan los siguientes reactivos

Tabla 3. Reactivos utilizados para la preparación de los sustratos.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
Zinc Purificado	Zn	Fermont	-
Ácido Clorhídrico	HCl	J.T. Baker	36.5 % - 38.0 %
Alcohol Etilico	C ₂ H ₆ O	HYCEL	ACS
Acetona	(CH ₃) ₂ CO	Fermont	ACS
Alcohol Isopropílico, IPA	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Fermont	ACS

Las celdas solares con arquitectura mesoporosa y planar se fabrican en placas de vidrio transparentes recubiertos con una capa conductora de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, Dyesol TEC15) con una resistividad superficial de ~ 15Ω/cm². Con un patrón geométrico se marcan las dimensiones de 2.5 cm x 2.5 cm en la placa de FTO para realizar el corte en cuadros y obtener un total de 16 sustratos por placa. Posteriormente, se elimina el óxido conductor de los sustratos de FTO grabando parcialmente una franja superior de 0.6 cm x 2.5 cm mediante un tratamiento químico con polvo de zinc y ácido clorhídrico 3 M, seguido de una abrasión mecánica con un cepillo de dientes.

Una vez finalizada la reacción, los sustratos de FTO grabados se limpian. Es importante considerar que la limpieza de los sustratos es un proceso crítico en la fabricación, ya que puede afectar el depósito de las capas superiores e inducir variaciones en el funcionamiento de las celdas solares si se realiza incorrectamente. Los sustratos de FTO se limpian siguiendo el siguiente procedimiento. Se cepillan vigorosamente sin dañar la superficie, utilizando una solución de limpieza al 2% de detergente alcalino Hyclin Plus y se enjuagan con abundante cantidad de agua corriente seguido de agua destilada. Posteriormente los sustratos de FTO se someten a un proceso de sonicación en recipientes con acetona y alcohol isopropílico consecutivamente durante 10 minutos cada uno y luego se secan con un flujo fuerte de aire. Por último, los sustratos de FTO se colocan en un limpiador de superficies de luz ultravioleta y ozono (BioForce Nanosciences UV/Ozono) durante 20 minutos para eliminar cualquier residuo orgánico.

3.2.2 Celdas solares de perovskita híbrida con arquitectura mesoporosa

Las celdas solares con arquitectura mesoporosa tienen una configuración *n-i-p*: vidrio/FTO/ETL compacto/ETL mesoporoso/perovskita/HTL/contacto de metal y su fabricación se realiza de acuerdo con el esquema de la figura 10.

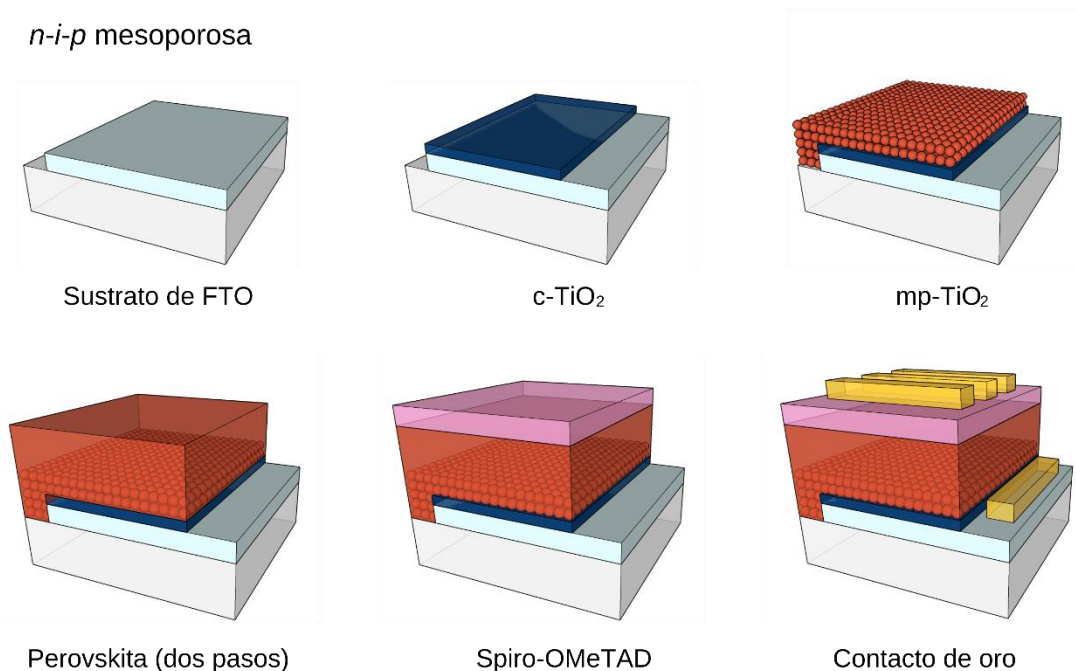


Figura 10. Esquema de fabricación de celdas solares con estructura *n-i-p* mesoporosa.

3.2.2.1 Capa transportadora de electrones

Dióxido de titanio compacto (c-TiO₂)

Síntesis

Para la preparación del c-TiO₂ se utilizan los siguientes reactivos

Tabla 4. Reactivos utilizados para la síntesis de c-TiO₂ en PSCs con estructura *n-i-p* mesoporosa.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
2-Propanol, IPA	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Sigma Aldrich	Anhidro, 99.5 %
Isopropóxido de titanio (IV), TTIP	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma Aldrich	97 %
Ácido Clorhídrico	HCl	J.T. Baker	36.5 % - 38.0 %

La solución precursora de c-TiO₂ se sintetiza mediante un proceso de sol-gel. Primero, se añaden 10 mL de isopropanol y se agregan lentamente por goteo 0.6 mL de isopropóxido de titanio (IV). Luego se agregan rápidamente 0.2 mL de ácido clorhídrico. Finalmente, la solución se somete a agitación ultrasónica durante 30 minutos a temperatura ambiente.

Depósito

La capa transportadora de electrones de c-TiO₂ se prepara mediante la técnica de spin coating, siguiendo la metodología de depósito que se describe a continuación. Los sustratos de FTO limpios se colocan sobre la base del equipo de spin coater (Laurell Technologies Corporation, modelo WS-650MZ-23NPPB/UD3) y se aplica nitrógeno sobre la superficie para remover cualquier partícula de polvo. Una vez seleccionado el programa con los parámetros de depósito estático, se toman 100 µL de la solución precursora de c-TiO₂ y se depositan sobre la superficie al gotear la solución con una micropipeta. El spin coater dispersa la solución a una velocidad de rotación de 2000 rpm durante 1 minuto. Inmediatamente se retiran los sustratos del spin coater para realizar el secado de las películas delgadas en una parrilla de calentamiento a 150 °C durante 10 minutos. Por último, reciben un tratamiento térmico a 450 °C durante 30 minutos para la formación de la fase anatasa del c-TiO₂ continuando con un enfriamiento natural hasta llegar a temperatura ambiente. Antes de realizar el depósito del siguiente material, las películas delgadas de c-TiO₂ se tratan en el limpiador UV/Ozono durante 20 minutos para su óptima aplicación como ETL en celdas solares de perovskita híbrida con estructura *n-i-p* mesoporosa.

3.2.2.2 Capa transportadora de electrones mesoporosa

Dióxido de titanio mesoporoso (mp-TiO₂)

Síntesis

Para la preparación del mp-TiO₂ se utilizan los siguientes reactivos

Tabla 5. Reactivos utilizados para la síntesis de mp-TiO₂ en PSCs con estructura n-i-p mesoporosa.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
Pasta de titania 30 NR-D	TiO ₂	Greatcell solar	-
Alcohol etílico	CH ₃ CH ₂ OH	Sigma Aldrich	-

La solución precursora del dióxido de titanio mesoporoso se sintetiza en una relación 1:4 en peso de pasta a solvente. Se disuelve la cantidad necesaria de pasta de titania en alcohol etílico y la solución se somete a agitación magnética de 450 rpm durante 5 horas.

Depósito

La capa de dióxido de titanio mesoporoso se prepara mediante la técnica de spin coating para su óptima aplicación en celdas solares de perovskita híbrida con estructura n-i-p mesoporosa. La metodología de depósito se describe a continuación.

La solución precursora de mp-TiO₂ se deposita modo estático a través del equipo de spin coater (Laurell Technologies) con una micropipeta calibrada en 100 µL sobre la superficie de los sustratos con la capa de c-TiO₂. El spin coater dispersa la solución a una velocidad de rotación de 4000 rpm durante 30 segundos. Los sustratos depositados son sometidos un tratamiento térmico a 500 °C durante 30 minutos para inducir la cristalización continuando con un enfriamiento natural hasta llegar a temperatura ambiente.

Antes de realizar el depósito del siguiente material, las películas delgadas se colocan en el limpiador de superficies UV/Ozono durante 20 minutos, y después se colocan sobre la superficie de una parrilla de calentamiento para ser tratadas térmicamente a 100 ° C durante 30 minutos.

3.2.2.3 Capa absorbadora de luz de perovskita híbrida

Para la preparación de la perovskita híbrida se utilizan los siguientes reactivos

Tabla 6. Reactivos utilizados para la síntesis de la perovskita híbrida en PSCs con estructura *n-i-p* mesoporosa.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
Yoduro de plomo (II)	PbI ₂	Lumtec	> 99.9 %
N, N-Dimetilformamida, DMF	HCON(CH ₃) ₂	Sigma Aldrich	Anhidro, 99.8 %
Yoduro de metilamonio, MAI	CH ₃ NH ₃ I	Lumtec	> 99.5 %
Cloruro de metilamonio, MACI	CH ₃ NH ₃ Cl	Lumtec	> 99.5 %
2-Propanol, IPA	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Sigma Aldrich	Anhidro, 99.5 %

La capa absorbadora de perovskita híbrida se prepara mediante la técnica de spin coating por el método de dos pasos. Es importante considerar que las soluciones precursoras se pasan a través de un filtro de politetrafluoroetileno de 0.45 µm antes de ser usadas para mejorar el rendimiento en la metodología de depósito.

Síntesis

Primero, se sintetiza una solución inorgánica en un vial ámbar de 1 M de yoduro de plomo (II) por mL de N, N-Dimetilformamida. La solución se coloca en una parrilla con agitación/calentamiento de 450 rpm a 70 °C durante 30 minutos. El reactivo de PbI₂ se disuelve en DMF dando lugar a una solución completamente disuelta de aspecto amarillo brillante y traslucido. Finalmente, se deja enfriar la solución inorgánica a temperatura ambiente.

Posteriormente, la solución precursora de MAI/MACI 0.1 M se sintetiza mezclando las cantidades correspondientes de 25 mg de yoduro de metilamonio y 1.2 mg de cloruro de metilamonio por mL de IPA. La solución se coloca en una parrilla con agitación/calentamiento de 450 rpm a 70 °C durante 30 minutos, para obtener una solución de aspecto claro y transparente. Finalmente, se deja enfriar la solución orgánica a temperatura ambiente.

Depósito

El primer paso se realiza en una cámara de guantes bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno con una humedad relativa (HR) de 10 %. La solución precursora de PbI_2 se deposita modo estático con una micropipeta calibrada en 80 μL sobre la superficie de los sustratos con la capa de mp-TiO_2 . El spin coater dispersa la solución a una velocidad de rotación de 3000 rpm durante 40 segundos, seguido de la adición de 200 μL de IPA durante el tiempo de rotación dinámico. Los sustratos depositados se colocan sobre la superficie de una parrilla de calentamiento para ser tratados térmicamente a 70 ° C durante 30 minutos y luego continúan con un enfriamiento natural hasta llegar a temperatura ambiente.

Para llevar a cabo la conversión de las películas de PbI_2 en perovskita híbrida, el segundo paso se realiza en condiciones ambientales. La solución precursora de MAI/MACI se deposita con una micropipeta calibrada en 120 μL sobre la superficie de los sustratos con la capa de PbI_2 . La solución se deja reposar durante 10 segundos para un buen recubrimiento, enseguida, el spin coater dispersa la solución a una velocidad de rotación de 4000 rpm durante 20 segundos. Por último, los sustratos depositados son sometidos a un tratamiento térmico a 140 °C durante 30 minutos para la formación de las películas delgadas de perovskita híbrida.

3.2.2.4 Capa transportadora de huecos

Spiro-OMeTAD

Síntesis

Para la preparación del spiro-OMeTAD se utilizan los siguientes reactivos

Tabla 7. Reactivos utilizados para la síntesis del Spiro-OMeTAD en PSCs con estructura n-i-p.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
Li-TFSI	$\text{LiC}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$	Sigma Aldrich	99.95 %
Acetonitrilo, ACN	CH_3CN	Sigma Aldrich	Anhidro, 99.8 %
Spiro-OMeTAD	$\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$	Lumtec	> 99.8 %
Clorobenceno, CB	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Sigma Aldrich	ACS, $\geq 99.5\%$
4-tert-Butilpiridina, tBp	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	Sigma Aldrich	96 %

La solución precursora del spiro-OMeTAD requiere la preparación inicial de una solución de Li-TFSI 1.8 M. Se sintetiza la solución de Li-TFSI en un vial ámbar mediante la reacción química de 260 mg de sal de litio de bis(trifluorometano) sulfonimida con 500 μ L de acetonitrilo y se somete a agitación magnética de 1000 rpm durante 10 minutos.

Una vez que se obtiene la solución de Li-TFSI, se sintetiza la solución precursora del spiro-OMeTAD. En un vial se pesan 60 mg de spiro-OMeTAD y se agregan 498 μ L de clorobenceno junto con 10 μ L de la solución de Li-TFSI y 18 μ L de 4-tert-Butilpiridina. Finalmente, el vial se cubre con papel aluminio y la solución se somete a agitación magnética de 1000 rpm durante 60 minutos.

Depósito

La capa transportadora de huecos de spiro-OMeTAD se prepara mediante la técnica de spin coating para su óptima aplicación en celdas solares de perovskita híbrida con estructura *n-i-p* mesoporosa.

La depósito se realiza en una cámara de guantes bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno con una HR de 10 %. La solución precursora de spiro-OMeTAD se deposita con una micropipeta calibrada en 80 μ L sobre las películas delgadas de perovskita híbrida. La solución se deja reposar durante 45 segundos para una buen recubrimiento, enseguida, el spin coater dispersa la solución a una velocidad de rotación de 5000 rpm durante 30 segundos. Los sustratos depositados son retirados de la cámara de guantes y se dejan secar en aire con una HR de 30 % durante 12 horas para permitir la oxidación de la capa de spiro-OMeTAD con el objetivo de incrementar su conductividad.

3.2.2.5 Contactos de metales

Las muestras se transfirieren a un sistema de evaporación térmica de alto vacío (Intercovamex TE12) para depositar el material metálico en tres contactos con una área activa aproximada de 0.3 cm². La capa de oro de 80 nm de espesor se deposita por evaporación térmica sobre la superficie de los sustratos con la capa de spiro-OMeTAD a una presión de $\sim 10^{-5}$ T para formar el contacto posterior y así completar la fabricación de las celdas solares de perovskita híbrida con una estructura *n-i-p* mesoporosa.

3.2.3 Celdas solares de perovskita híbrida con arquitectura planar

La estructura convencional de las celdas solares con arquitectura planar tiene una configuración *n-i-p*: vidrio/FTO/ETL compacto/perovskita/HTL/contacto de metal y su fabricación se realiza de acuerdo con el esquema de la figura 11.

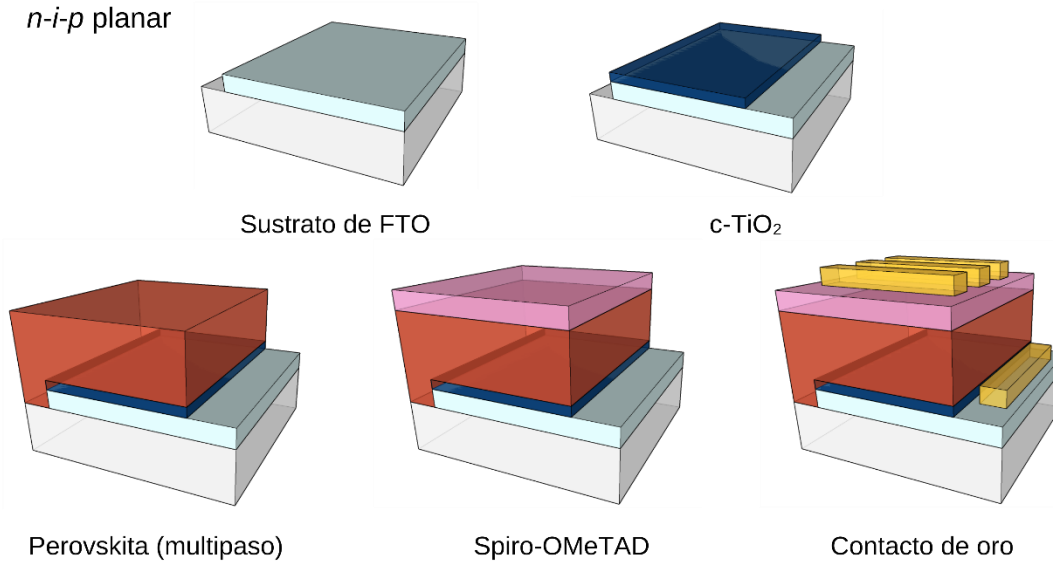


Figura 11. Esquema de fabricación de celdas solares con estructura *n-i-p* planar.

La estructura inversa de las celdas solares con arquitectura planar tiene una configuración *p-i-n*: vidrio/TCO/HTL/perovskita/ETL/contacto de metal y su fabricación se realiza de acuerdo con el esquema de la figura 12.

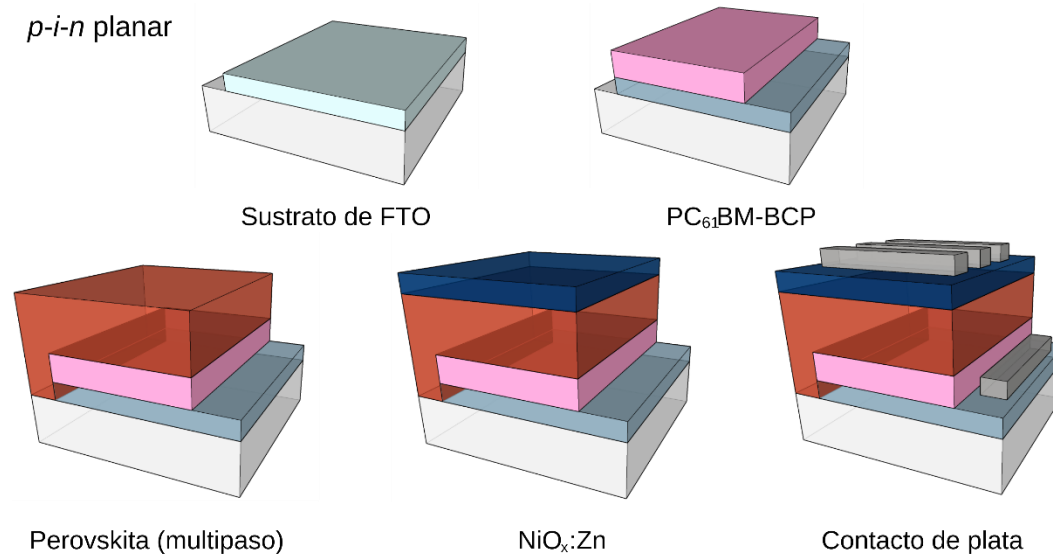


Figura 12. Esquema de fabricación de celdas solares con estructura *p-i-n* planar.

3.2.3.1 Capa transportadora de electrones

Dióxido de titanio compacto c-TiO₂

Síntesis

La capa transportadora de electrones de c-TiO₂ para su óptima aplicación en celdas solares de perovskita híbrida con estructura *n-i-p* planar se prepara utilizando los siguientes reactivos

Tabla 8. Reactivos utilizados para la síntesis de c-TiO₂ en PSCs con estructura *n-i-p* planar.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
2-Propanol, IPA	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Sigma Aldrich	Anhidro, 99.5 %
Isopropóxido de titanio (IV), TTIP	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma Aldrich	97 %
Ácido Clorhídrico	HCl	J.T. Baker	36.5 % - 38.0 %
Isopropóxido de aluminio, AIP	Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	Sigma Aldrich	≥ 98 %

La solución precursora de dióxido de titanio compacto se sintetiza utilizando isopropóxido de titanio (IV) en una relación 0.15 M disuelto en IPA y una concentración 2 M de ácido clorhídrico. Se agrega la cantidad deseada de isopropóxido de aluminio antes de someter la solución a agitación ultrasónica durante 30 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, se deja envejecer la solución durante media hora antes de su uso.

Depósito

La solución precursora de c-TiO₂ se deposita modo estático a través del equipo de spin coater (Ossila, modelo L2001A3-E461-UK) con una micropipeta calibrada en 110 µL sobre los sustratos de FTO limpios. El spin coater dispersa la solución a una velocidad de rotación de 4000 rpm durante segundos y se realiza un secado a 200 °C durante 10 minutos. Los sustratos depositados son sometidos un tratamiento térmico a 500 °C durante 1 hora para la formación de películas delgadas de c-TiO₂ continuando con un enfriamiento natural hasta llegar a temperatura ambiente. Antes de realizar el depósito del siguiente material, las películas delgadas de dióxido de titanio compacto se tratan en el limpiador UV/Ozono durante 20 minutos.

Éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico - batocuproína (PC₆₁BM-BCP)

Síntesis

La capa transportadora de electrones de PC₆₁BM-BCP para su óptima aplicación en celdas solares de perovskita híbrida con estructura *p-i-n* planar se prepara utilizando los siguientes reactivos

Tabla 9. Reactivos utilizados para la síntesis de PC₆₁BM-BCP en PSCs con estructura *p-i-n* planar.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
Éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C ₆₁ -butírico, PCBM	C ₇₂ H ₁₄ O ₂	Lumtec	> 99.5 %
Clorobenceno	C ₆ H ₅ Cl	Sigma Aldrich	ACS, 99.5 %
2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, Batocuproína, BCP	C ₂₆ H ₂₀ N ₂	Lumtec	> 99.5 %
2-Propanol, IPA	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Sigma Aldrich	Anhidro, 99.5 %

La solución precursora de PC₆₁BM se sintetiza a partir de la disolución de 20 mg de éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico en 1 mL de clorobenceno y se somete a agitación magnética de 500 rpm a 70 °C durante 1 hora. Por otro lado, para la solución de BCP se disuelven 0.5 mg de [2,9]-dimetil-[4,7]-difenil-[1,10]-fenantrolina en IPA, seguido de sonicación de la solución durante 10 minutos.

Depósito

La capa transportadora de electrones de éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico-batocuproína se prepara mediante la técnica de spin coating. La metodología de depósito se describe a continuación.

La solución precursora de PC₆₁BM-BCP se deposita modo dinámico a través del equipo de spin coater (Ossila) con una micropipeta calibrada en 100 µL sobre los sustratos de FTO limpios. El spin coater dispersa la solución a una velocidad de rotación de 6000 rpm durante 30 segundos. Los sustratos depositados son sometidos a un tratamiento térmico a 100 °C durante 10 minutos para la formación de películas delgadas de PC₆₁BM-BCP.

3.2.3.2 Capa absorbadora de luz de perovskita híbrida

Para la preparación de la perovskita híbrida se utilizan los siguientes reactivos

Tabla 10. Reactivos utilizados para la síntesis de la perovskita híbrida en PSCs con estructura *n-i-p* planar y *p-i-n* planar.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
Yoduro de plomo (II)	PbI ₂	Lumtec	> 99.9 %
N, N-Dimetilformamida, DMF	HCON(CH ₃) ₂	Sigma Aldrich	Anhidro, 99.8 %
Yoduro de metilamonio, MAI	CH ₃ NH ₃ I	Lumtec	> 99.5 %
Cloruro de metilamonio, MACl	CH ₃ NH ₃ Cl	Lumtec	> 99.5 %
2-Propanol, IPA	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Sigma Aldrich	Anhidro, 99.5 %

La capa absorbadora de perovskita híbrida se prepara mediante la técnica de spin coating por el método de variación de depósito secuencial para su óptima aplicación en celdas solares con estructura *n-i-p* y *p-i-n*. Es importante considerar que las soluciones precursoras se pasan a través de un filtro de politetrafluoroetileno de 0.45 µm antes de ser usadas para mejorar el rendimiento en la metodología de depósito.

Síntesis

Para la síntesis de la primera solución inorgánica, se añade en un vial ámbar el yoduro de plomo (II) con una molaridad de 0.95 M y se agrega 1 mL de N, N-Dimetilformamida. La solución se coloca en una parrilla con agitación/calentamiento de 450 rpm a 70 °C durante 30 minutos para que se disuelva completamente y se obtenga una solución de aspecto amarillo brillante y traslucido. Finalmente, se deja enfriar la solución inorgánica a temperatura ambiente.

La síntesis de la segunda solución orgánica con estequiometría de MAI+/MACl (MABr/PbBr₂) consiste en añadir en un vial ámbar el yoduro de metilamonio (II) y el cloruro de metilamonio con una molaridad de 0.2 M y 0.02 M, respectivamente, disueltos en una mezcla de 1 mL de IPA y 1 µL de N, N-Dimetilformamida. La solución se coloca en una parrilla de calentamiento con agitación de 450 rpm a 70 °C durante 30 minutos, para obtener una solución de aspecto claro y transparente. Finalmente, se deja enfriar la solución orgánica AX a temperatura ambiente.

Depósito

El depósito se realiza bajo requerimiento de luz controlada y condiciones ambientales con una HR de 40%. La solución precursora de PbI_2 se deposita modo dinámico con una micropipeta calibrada en 100 μL sobre las películas de c-TiO_2 para la estructura $n-i-p$ planar y sobre las películas de $\text{PC}_{61}\text{BM-BCP}$ para la estructura $p-i-n$ planar. El spin coater dispersa la solución a una velocidad de rotación de 3500 rpm durante 40 segundos. Luego, se añadió gota a gota la solución de MAI + MACl a medida que la velocidad de rotación del spin coating incrementa de 3500 a 4500 rpm durante 10 segundos. Los sustratos depositados son sometidos a un tratamiento térmico a 100 °C durante 10 minutos para la formación de películas delgadas de perovskita híbrida.

3.2.3.3 Capa transportadora de huecos

Spiro-OMeTAD

La capa transportadora de huecos de spiro-OMeTAD se prepara mediante la técnica de spin coating para su óptima aplicación en celdas solares de perovskita híbrida con estructura $n-i-p$ planar como se describe en la sección 3.2.2.4.

$\text{NiO}_x:\text{Zn}$

Síntesis

La capa transportadora de huecos de $\text{NiO}_x:\text{Zn}$ para su óptima aplicación en celdas solares con estructura $p-i-n$ planar se prepara utilizando los siguientes reactivos

Tabla 11. Reactivos utilizados para la síntesis del $\text{NiO}_x:\text{Zn}$ en PSCs con estructura $p-i-n$ planar.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
Acetato de níquel (II) tetrahidratado	$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98 %
Acetato de zinc	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$	Sigma Aldrich	Base de metales traza del 99.99 %
2-Metoxietanol	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma Aldrich	Anhidro, 99.8 %
Etanolamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma Aldrich	-

La solución precursora del óxido de níquel dopado con zinc se sintetiza mediante un proceso de sol-gel. Para la óptima aplicación en la estructura *p-i-n* inversa, se disuelve el (1.5 g) acetato de níquel (II) tetrahidratado 0.5 M y (73.3 g) el acetato de zinc 0.025 M en 5 mL de 2-Metoxietanol y 363 μ L de etanolamina. Finalmente, la solución se somete a agitación magnética de 500 rpm durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Depósito

La solución precursora de NiO_x:Zn se deposita modo dinámico con una micropipeta calibrada en 100 μ L, sobre la superficie de los sustratos de FTO limpios. El spin coater dispersa la solución a una velocidad de rotación de 2000 rpm durante 30 segundos y se realiza un secado a 300 °C durante 10 minutos. Los sustratos depositados son sometidos a un tratamiento térmico a 500 °C durante 1 hora para la formación de películas delgadas de NiO_x:Zn.

3.2.3.4 Contactos de metales

Para la preparación de los contactos de metales se utilizan los siguientes reactivos

Tabla 12. Reactivos utilizados para la preparación de los contactos.

Reactivo	Fórmula	Marca	Especificaciones
Oro	Au	-	24 quilates
Plata	Ag	-	-

Las muestras se transfirieron a un sistema de evaporación térmica de alto vacío (Intercovamex TE12) para depositar el material metálico en tres contactos con una área activa aproximada de 0.3 cm². La capa de oro de 80 nm de espesor o la capa de plata de 150 nm de espesor se deposita por evaporación térmica sobre la superficie de los sustratos con la capa de spiro-OMeTAD y PC₆₁BM-BCP, respectivamente, a una presión de $\sim 10^{-5}$ T para formar el contacto posterior y así completar la fabricación de las celdas solares de perovskita híbrida con una estructura *n-i-p* y una estructura *p-i-n*.

3.3 Técnicas de caracterización eléctrica de celdas solares de perovskita híbrida

En esta sección, se aborda la caracterización electrónica mediante la técnica de espectroscopia de impedancia (IS) y las mediciones de corriente - voltaje ($I - V$) desde la perspectiva general del comportamiento de las celdas solares de perovskita híbrida. Se describen los principios teóricos de las técnicas electrónicas y sus formas de visualización para representar las respuestas de medición. Se estudian los procesos fundamentales que ocurren en diferentes escalas de tiempo y su relación con las combinaciones de materiales y estructuras en el dispositivo para obtener una mejor interpretación y un análisis consistente de los resultados. Además, se presentan los detalles para una correcta configuración experimental.

3.3.1 Espectroscopía de impedancia

La espectroscopia de impedancia es una técnica experimental de corriente alterna (AC) que se utiliza para investigar los procesos electrónicos e iónicos que se producen en una amplia gama de frecuencias. Esto ayuda a separar los fenómenos de las capas de transporte de carga o de las interfaces en diferentes secciones de un dispositivo.

3.3.1.1 Principio y definición de la medición de impedancia

En la medición de impedancia, la señal de entrada consiste en aplicar o superponer una estimulación o perturbación sinusoidal de voltaje eléctrico en modo de corriente alterna, V_{AC} , a un voltaje constante en modo de corriente directa, V_{DC} .

$$V(\omega t) = V_{DC} + V_{AC}(\omega t) = V_{DC} + V_0 \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

con una amplitud V_0 para maximizar la relación señal - ruido y una frecuencia angular ω definida como $\omega = 2\pi f$, que es el parámetro en el dominio de la frecuencia del que depende exclusivamente la impedancia. La señal de salida es la respuesta de corriente, I_{AC} , medida como:

$$I(\omega t) = I_{DC} + I_{AC}(\omega t) = I_{DC} + I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.2)$$

con una amplitud I_0 y una diferencia de fase, φ , entre el voltaje de entrada, V_{AC} , y la corriente de salida, I_{AC} , en el dominio de la frecuencia. La figura 13 representa el voltaje de entrada, V_{AC} , y la corriente de salida, I_{AC} , como funciones sinusoidales en el dominio del tiempo, donde Δt indica el retraso de tiempo entre ambas señales.

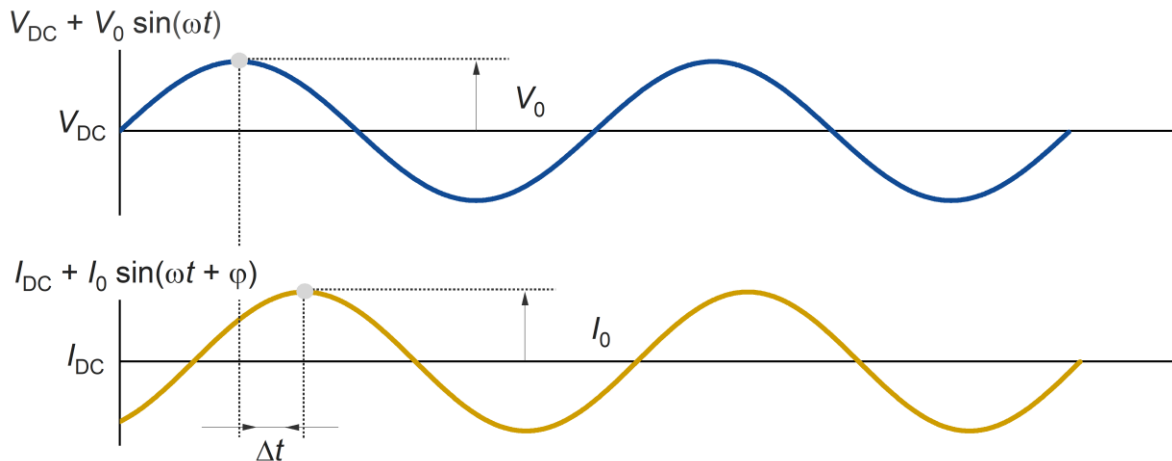


Figura 13. Representación en el dominio del tiempo de las señales de voltaje y corriente (V_{AC} y I_{AC}) durante una medición de impedancia para una frecuencia con ambas señales oscilando armónicamente y con un retraso de tiempo (Δt) entre V_{AC} y I_{AC} .

A partir de esto, es posible calcular la impedancia $Z(t)$, que se define como la oposición que muestra un material al flujo de una señal de corriente alterna y se expresa mediante la ley de Ohm como

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.3)$$

Sin embargo, esta definición es un tanto simple y, por lo tanto, errónea, ya que la impedancia es una función compleja, dado que las cantidades en la ecuación (3.3) son números reales. Por lo tanto, es necesario presentar diferentes formas de definir la impedancia compleja.

Definición mediante números complejos

Un método para definir la impedancia es simplificar las operaciones matemáticas que consiste en reemplazar las señales reales por señales complejas. Los números complejos se pueden escribir en forma exponencial teniendo en cuenta que,

$$e^{j\omega t} = \cos \omega t + j \sin \omega t \quad (3.4)$$

Entonces, las señales de entrada y salida se reescriben como

$$V(t) = V_o(\cos(2\pi ft) + j \sin(2\pi ft)) = V_o e^{j(2\pi ft)} = V_o e^{j\omega t} \quad (3.5)$$

$$I(t) = I_o(\cos(2\pi ft + \varphi) + j \sin(2\pi ft + \varphi)) = I_o e^{j(2\pi ft + \varphi)} = I_o e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (3.6)$$

donde, t es el tiempo y la unidad imaginaria j se define como $j = \sqrt{-1}$. Esto permite escribir correctamente la impedancia compleja como

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} = \frac{V_o e^{j\omega t}}{I_o e^{j(\omega t + \varphi)}} = \frac{V_o}{I_o} e^{-i\varphi} = Z_o e^{-i\varphi} \quad (3.7)$$

Definición mediante coordenadas polares

La impedancia $Z(\omega)$ se puede expresar en forma de vector en el plano complejo en dos partes, una parte real en el eje x y una parte imaginaria en el eje y y como se muestra en la figura 14, mediante la ecuación

$$Z(\omega) = Re\{Z\} - jIm\{Z\} = Z' - jZ'' \quad (3.8)$$

El sistema de coordenadas polares es un sistema de coordenadas bidimensional en el cual un punto A en el plano complejo se determina por un ángulo y una distancia. Por lo tanto, es posible obtener $|Z|$ como el módulo o magnitud de la impedancia y φ como su ángulo de fase mediante las ecuaciones

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.9)$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (3.10)$$

A partir de $|Z|$ y φ se puede calcular la parte real y la parte imaginaria de la impedancia expresando las coordenadas polares en coordenadas cartesianas con las funciones trigonométricas de seno y coseno como

$$Re\{Z\} = Z' = |Z| \cos \varphi \quad (3.11)$$

$$Im\{Z\} = Z'' = -|Z| \sin \varphi \quad (3.12)$$

Por lo tanto, la impedancia $Z(\omega)$ es

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' = |Z| \cos \varphi - j|Z| \sin \varphi \quad (3.13)$$

donde la parte real de Z (Z') es la resistencia al flujo de corriente y la parte imaginaria de Z ($-Z''$) es la reactancia, es decir, la resistencia a los cambios en el flujo de corriente.

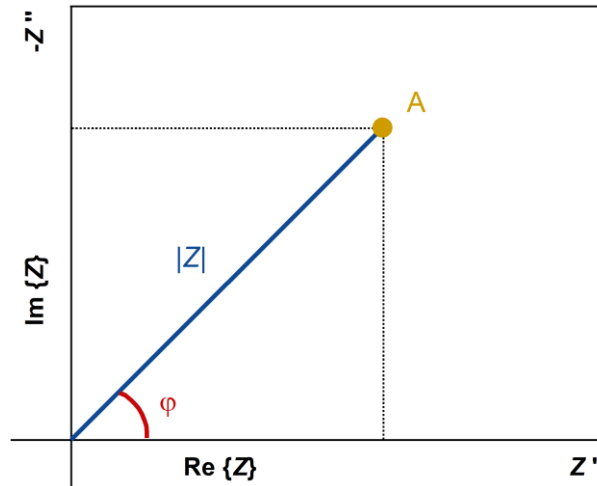


Figura 14. Esquema de un número complejo en el plano complejo

Definición mediante la transformada de Laplace

La transformada de Laplace es una herramienta que permite resolver fácilmente ecuaciones diferenciales o integrales transformándolas en ecuaciones algebraicas en el plano de Laplace. La transformada de Laplace se define como

$$\mathcal{L}[f(t)] = F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (3.14)$$

Se trata de una transformada integral que mapea la función $f(t)$ en el dominio del tiempo, a una función $F(s)$ en el dominio de la frecuencia compleja, s . La integración sobre el parámetro t entre 0 e ∞ asegura que t no aparecerá después de la integración. Por lo tanto, durante la transformación, no se pierde ninguna información sobre $f(t)$ y la transformación contiene la misma cantidad de información, sólo que mostrada en el dominio de la frecuencia compleja.

En el estudio de sistemas lineales e invariantes en el tiempo (figura 15) caracterizados por su función de transferencia $H(s)$, la transformada de Laplace es la herramienta de elección para representar los procesos dinámicos de una forma simple mediante un modelo matemático, definida por

$$H(s) = \frac{\mathcal{L}[Output]}{\mathcal{L}[Input]} = \frac{\mathcal{L}[y(t)]}{\mathcal{L}[x(t)]} = \frac{Y(s)}{I(s)} \quad (3.15)$$

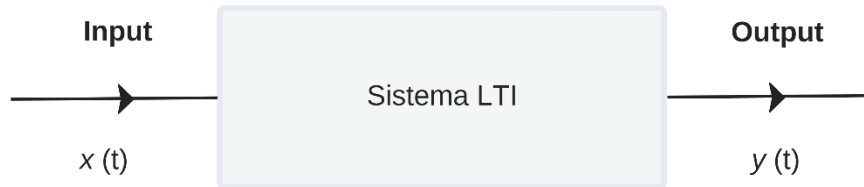


Figura 15. Esquema de un sistema dinámico escalar.

De esta forma, la impedancia es una función de transferencia, es decir, una función lineal que relaciona la señal de entrada V_{AC} con la señal de salida I_{AC} . Y es posible representar las ecuaciones en el dominio de t por ecuaciones en el dominio de s con la transformada de Laplace, como

$$Z(s) = \frac{\mathcal{L}[V(t)]}{\mathcal{L}[I(t)]} = \frac{V(s)}{I(s)} \quad (3.16)$$

donde, $Z(s)$ es la impedancia con unidades de Ohm, \mathcal{L} denota la transformada de Laplace, y s es la variable de Laplace con $s = \sigma + j\omega$. Al expresar una función de transferencia, se denominan polos a las raíces del polinomio denominador y ceros a las raíces del polinomio numerador de la función de transferencia $Z(s)$.

3.3.1.2 Representación de la medición de impedancia

Las mediciones de impedancia producen resultados en forma de datos numéricos, como impedancias reales Z' e imaginarias Z'' o módulo $|Z|$ y ángulo de fase φ como funciones de la frecuencia. Estas se visualizan por medio de dos representaciones gráficas.

Diagrama de Nyquist

Los gráficos del plano complejo, también llamados diagramas de Argand o gráficos de Nyquist. Se trata de diagramas de la impedancia imaginaria $-Z''$ a lo largo del eje-y, y la impedancia real Z' a lo largo del eje-x, como se muestra en la figura 16(a). Cabe destacar que, en los gráficos del plano complejo, la longitud unitaria de las partes real e imaginaria debe ser la misma; de lo contrario, se observa una deformación de los gráficos. Además, esta representación es un diagrama paramétrico donde cada punto de los datos está en una frecuencia diferente con ω que disminuye de izquierda a derecha. Sin embargo, no contienen toda la información sobre la frecuencia, por lo que al menos algunos puntos deben tener su frecuencia indicada para visualizar mejor el dominio de la frecuencia.

Diagrama de Bode

El diagrama de Bode es una combinación de dos gráficos que presenta el logaritmo de la magnitud de la impedancia $\log |Z|$ y el ángulo de fase φ en función de una escala logarítmica de la frecuencia o frecuencia angular. La ventaja de este gráfico es que contiene toda la información necesaria de forma explícita, por lo tanto, permite observar más claramente la dependencia de la impedancia en la frecuencia. Se recomienda el uso de ambos tipos de gráficos, especialmente cuando se comparan los datos experimentales con el ajuste a un modelo apropiado. Desde un punto de vista práctico, $|Z|$ y φ se combinan en un único gráfico de Bode con dos ejes-y diferentes, mientras que otras veces se separan en gráficos de Bode $|Z|$ y Bode φ como se muestra en la figura 16(b).

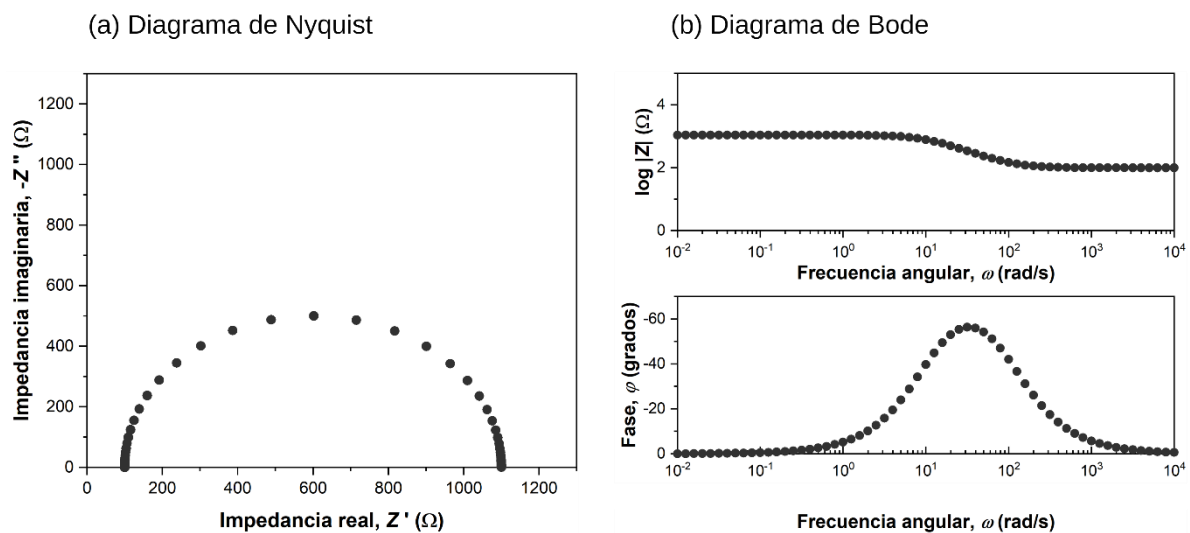


Figura 16. (a) Ejemplo del diagrama de Nyquist, el módulo $|Z|$ y el ángulo de fase φ definen la posición de cada punto de datos dependiente de la frecuencia en un plano complejo. (b) Ejemplo del diagrama de Bode, $|Z|$ y φ se trazan frente a la frecuencia angular.

3.3.1.3 Interpretación y análisis de la medición de impedancia en celdas solares de perovskita híbrida

La medición de impedancia se realiza durante varias décadas de frecuencias que comienzan desde varios MHz hasta μHz , lo que corresponde en el dominio del tiempo de μs a horas. Debido a esto, la variedad de procesos, desde el más lento hasta el más rápido, se pueden caracterizar con un solo escaneo. Además, la capacidad de elegir diferentes valores de estado estable significa que la espectroscopía de impedancia puede estudiar la dinámica de las celdas solares de perovskita híbrida en diferentes puntos operativos de voltaje ajustando el valor de V_{DC} .

Procesos dinámicos en el espectro de impedancia

Un punto clave para el desarrollo de protocolos de medición y análisis de impedancia confiables es la comprensión de la dinámica que se produce en las celdas solares durante la medición de impedancia en una determinada escala de tiempo.

La dinámica, o los procesos fundamentales se pueden diferenciar si muestran un tiempo característico único (o constante de tiempo), es decir, la medida del tiempo que tarda el dispositivo en equilibrarse tras la excitación de una señal de entrada. La dinámica rápida incluye procesos electrónicos en escalas de tiempo cortas de picosegundos a microsegundos, la dinámica intermedia incluye procesos iónicos en escalas de tiempo de milisegundos a segundos y la dinámica lenta incluye procesos (electro)químicos en escalas de tiempo largas de segundos a horas [37, 213]. Los procesos dinámicos pueden modelarse con elementos pasivos para identificar y cuantificar las contribuciones individuales de los espectros mediante un circuito electrónico equivalente (EEC), un enfoque esencial para el análisis de la impedancia en las celdas solares de perovskita híbrida.

La figura 17 ilustra el rango de escalas de tiempo y las frecuencias correspondientes de los diferentes procesos en las celdas solares de perovskita híbrida, y su comparación con la ventana de medición de IS, que también se resumen en la tabla 11. El tiempo de equilibrio, de cada proceso se indica en la barra de escala superior, mientras que la frecuencia característica correspondiente f se indica en la barra de escala inferior. También se indican los rangos de frecuencia para las características de alta frecuencia y de baja frecuencia que se observan comúnmente en los espectros de IS en PSC.

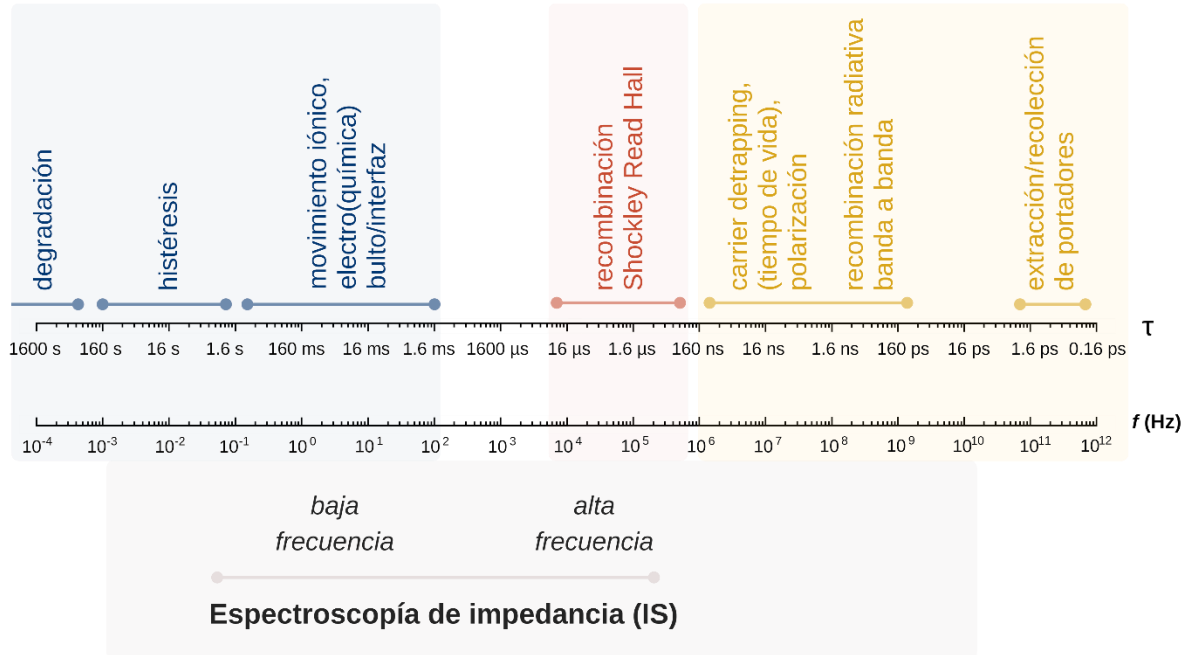


Figura 17. Escalas de tiempo de la dinámica en PSCs. La frecuencia de medición máxima posible en mediciones IS es de 1 a 10 MHz. Para la caracterización confiable de la dinámica, la frecuencia de medición debe ser un orden de magnitud mayor que la frecuencia característica.

Tabla 13. Procesos dinámicos en las celdas solares de perovskita.

Proceso dinámico	Definición	Escala de tiempo	Medición de impedancia
<i>Electrónicos</i>			
Transporte eléctrico	<ul style="list-style-type: none"> La aplicación de un voltaje externo a la celda solar da como resultado el flujo de corriente, promoviendo el transporte de los portadores. 	Nanosegundos	Es demasiado rápido para monitorearlo como un proceso dinámico con IS.
Recombinación asistida por trampas o Shockley Read Hall	<ul style="list-style-type: none"> Es un proceso de recombinación no ideal que ocurre cuando los portadores se recombinan a través de estados defectuosos en las interfaces del dispositivo o en la perovskita. 	Microsegundos y decenas de microsegundos	Dependiendo del procesamiento, la arquitectura del dispositivo y el voltaje de funcionamiento se puede monitorear como un proceso dinámico con IS.
<i>Iónicos</i>			
Movimiento iónico	<ul style="list-style-type: none"> Es la desviación en la dirección del movimiento de los iones. 	Milisegundos a segundos	Se puede monitorear como un proceso dinámico con IS.

Electroquímicos

Reacciones químicas	<ul style="list-style-type: none">• Son procesos fotovoltaicos no ideales, es decir, representan pérdidas en el proceso de conversión fotovoltaica. Además, no están bien descritos en términos de la física básica de las celdas solares.	Milisegundos a segundos	La identificación y la asignación requiere un enfoque sistemático que incluya la corroboración con otras técnicas de experimentación, así como la simulación.
---------------------	--	-------------------------	---

Modelado de un circuito electrónico equivalente

El modelado de un circuito electrónico equivalente (EEC) es necesario para comprender y extraer información significativa de los datos de impedancia que se expresan como la disipación (resistencia) y el almacenamiento (capacitancia o inductancia) de energía eléctrica. Para diseñar un EEC, los procesos dinámicos se pueden representar usando elementos eléctricos pasivos como resistencias, capacitores o inductores. Luego, se usa una herramienta de ajuste para encontrar los valores de los parámetros para los cuales los datos de impedancia simulada y los datos de impedancia experimental son los más cercanos. Estos parámetros deben ajustarse al ECC del dispositivo.

El modelado de un circuito electrónico equivalente (EEC) se ha aplicado a dispositivos fotovoltaicos emergentes, como DSSC y OPV. Recientemente, en la literatura se ha reportado un progreso para establecer un modelo general de EEC para las PSCs, sin embargo, hasta la fecha, esto se ha convertido en un desafío debido a:

- El gran número de procesos dinámicos (transporte, recombinación, procesos de electrodos, procesos iónicos/electrónicos, reacciones en las interfases, atrapamiento/eliminación de atrapamiento) que se superponen en el espectro de impedancia, dando lugar a múltiples EECs diferentes que pueden reproducir la misma respuesta de IS.
- Las interacciones de los procesos, como el transporte de portadores, la recombinación y la dinámica electroquímica, que dificultan la obtención de espectros fiables y/o la asignación inequívoca de características individuales de IS.

- La inestabilidad de las propiedades eléctricas que produce espectros de impedancia poco fiables que son incompatibles y/o no reproducibles.

A continuación, se analiza la impedancia de los elementos pasivos, que se resumen en la tabla 12.

Resistencia

La resistencia en IS corresponde a la disipación de energía eléctrica en forma de calor. Para una resistencia, el voltaje y la corriente CA están en fase $\varphi = 0$, lo que significa que la impedancia de la resistencia Z_R solo tiene valores reales y es independiente de la frecuencia, expresada mediante la ley de Ohm como

$$Z_R(s) = \frac{V_R(s)}{I_R(s)} = R \quad (3.17)$$

Capacitor

Una corriente constante no puede fluir a través de una capacitancia, pero una carga eléctrica puede acumularse en ella, y es diferente a cada voltaje aplicado. La relación fundamental entre carga y voltaje viene dada por

$$V_C = \frac{Q}{C} \quad (3.18)$$

donde Q es la carga almacenada en el capacitor en culombios C, y C es la capacitancia en Faradios F. La carga está relacionada con la corriente que circula por el circuito mediante

$$Q(t) = \int_0^t i(t)dt \quad (3.19)$$

La sustitución de la ecuación (3.18) en (3.19) da una ecuación integral

$$V_C(t) = \frac{1}{C} \int_0^t i(t)dt \quad (3.20)$$

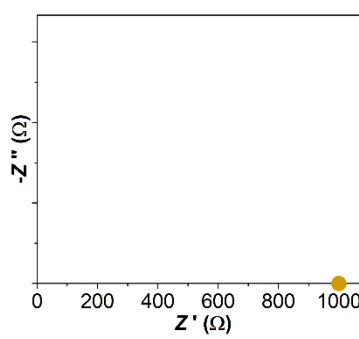
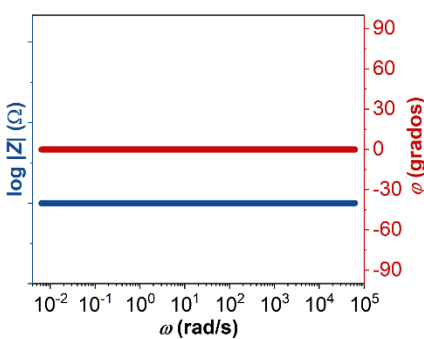
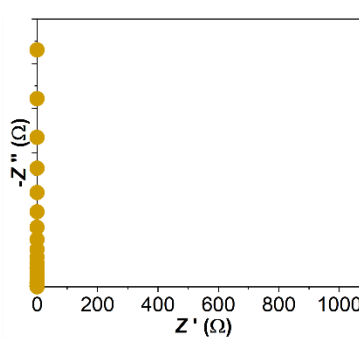
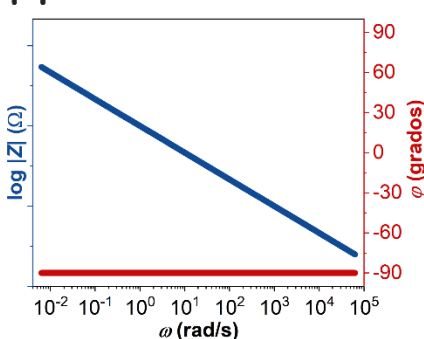
Para resolver la ecuación integral se puede utilizar la transformada de Laplace, donde una ecuación integral en el dominio del tiempo se transforma en una ecuación algebraica en el dominio de la frecuencia s .

$$V_C(s) = \mathcal{L}[v_C(t)] = \frac{1}{Cs} I_C(s) \quad (3.21)$$

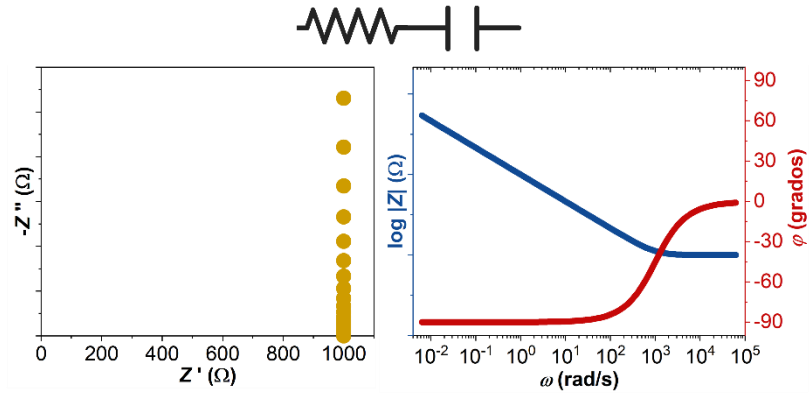
A partir de esta ecuación se puede encontrar la impedancia Z_C de un capacitor como

$$Z_C(s) = \frac{V_C(s)}{I_C(s)} = \frac{1}{Cs} \quad (3.22)$$

Tabla 14. Impedancia de los elementos eléctricos.

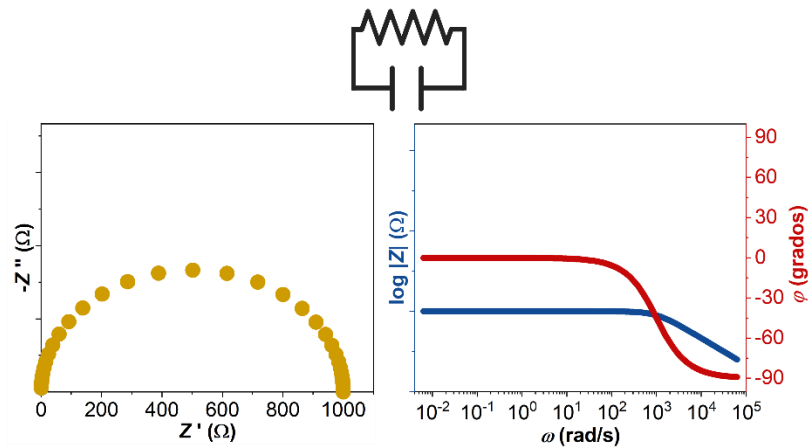
Elemento (unidad)	Impedancia, Z	Diagrama de Nyquist	Diagrama de Bode
Resistencia R (Ω)	R		
Capacitor C (F)	$\frac{1}{Cs}$		

$R \perp C$



$R \parallel C$

$$\frac{R}{RCs + 1}$$



Resistencias y capacitancias de las celdas solares de perovskita híbrida

En la espectroscopía de impedancia se pueden monitorear diferentes tipos de resistencias y capacitancias. A continuación, se describe cada una de ellas y se resumen en la tabla 13 con su enfoque en las condiciones experimentales.

El análisis de la resistencia en IS se enfoca únicamente en las resistencias debidas al flujo de corriente, específicamente:

- **Resistencia en serie, R_s** , surge debido a las pérdidas de resistencia parásitas de los contactos del dispositivo. Idealmente, R_s debería ser lo más pequeño posible, en el caso de las celdas solares, los electrodos de óxido conductor transparente dan como resultado valores significativos de R_s , alrededor de 10 Ω . La resistencia en serie es el parámetro más sencillo de identificar en los espectros de impedancia,

debido a que está en serie con los otros componentes y se manifiesta como un cambio en el espectro de Nyquist a lo largo del eje real alejándose del origen.

- **Resistencia al transporte, R_{TR}** , es una medida de la energía requerida (o pérdida) para transportar cargas móviles a través de un material.
- **Resistencia de transferencia de carga, R_{CT}** , en la física del estado sólido generalmente refleja una barrera de potencial para el flujo de corriente en una interfaz, por ejemplo, la flexión de la banda en una unión de contacto o un límite de grano. Debido a la barrera de potencial, R_{CT} depende del voltaje, lo que afecta la zona de agotamiento y, a veces, de la temperatura, si el proceso se activa térmicamente [3, 53]. Los ejemplos de transferencia de carga en las PSCs son las interfaces de la perovskita con la capa transportadora de electrones y la capa transportadora de huecos. La transferencia de carga eléctrica es generalmente muy rápida, por lo tanto, las características de transferencia de carga monitoreadas con IS son electroquímicas, es decir, involucran una reacción electroquímica.
- **Resistencia a la recombinación, R_{rec}** , describe un proceso de captura de los portadores de carga. Por lo tanto, R_{rec} depende de la densidad de portadores, que a su vez depende del voltaje aplicado y de la intensidad de iluminación [214], [215].

El análisis de la capacitancia en IS corresponde al almacenamiento de energía eléctrica que se produce debido al transporte de portadores minoritarios en los límites de la región de agotamiento o a la inyección de portadores en un semiconductor intrínseco.

- **Capacitancia geométrica, C_{geo}** , es una función de la constante dieléctrica y la geometría de la muestra, que surge debido a la polarización del material en bulto, así como de las interfaces. Por lo tanto, la C_{geo} total puede comprender varias contribuciones capacitivas individuales.
- **Capacitancia electroquímica**, están asociadas con un cambio en el voltaje del sistema debido a un reordenamiento local de la carga [216–218]. En las celdas solares se ha reportado la capacitancia de difusión, C_{diff} , y la capacitancia química, C_{μ} .

Tabla 15. Resistencias y capacitancias de las celdas solares de perovskita híbrida.

Parámetro	Definición	Ecuación
<i>Resistencias</i>		
Resistencia en serie, R_S	<ul style="list-style-type: none"> Se produce debido a las pérdidas de resistencia parásitas de los contactos del dispositivo. 	
Resistencia al transporte, R_{TR}	<ul style="list-style-type: none"> Es una medida de la energía requerida para transportar cargas móviles a través de un material. 	$R_{TR} = \frac{d}{qn\mu}$ <p>donde d es la longitud o el grosor de la muestra, q es la carga elemental, n es la concentración de portadores de carga, y μ es la movilidad del portador.</p>
Resistencia de transferencia de carga, R_{CT}	<ul style="list-style-type: none"> Refleja una barrera de potencial para el flujo de corriente en una interfaz, por ejemplo, la flexión de la banda en una unión de contacto o un límite de grano. 	
Resistencia a la recombinación, R_{rec}	<ul style="list-style-type: none"> Describe la transición de un electrón (o hueco) de la banda de conducción (o valencia) a un defecto en la brecha de energía, o a estados superficiales. 	
<i>Capacitancias</i>		
Capacitancia geométrica, C_{geo}	<ul style="list-style-type: none"> Se produce debido al desplazamiento de los electrones con respecto a los núcleos y de los iones con respecto a sus posiciones normales de equilibrio. 	$C_{geo} = \frac{\epsilon_{DC}\epsilon_0}{d}$ <p>donde ϵ_{DC} es la constante dieléctrica, ϵ_0 es la permitividad del espacio libre y d es el espesor de la capa dieléctrica.</p>
Capacitancia de difusión, C_{diff}	<ul style="list-style-type: none"> Se produce debido a la acumulación de portadores minoritarios en el límite de la región de agotamiento. 	$C_{diff} \approx \frac{qn d}{k_B T} e^{\left(\frac{qV}{k_B T}\right)}$ <p>donde k_B es la constante de Boltzman y V es el voltaje.</p>
Capacitancia química, C_μ	<ul style="list-style-type: none"> Relaciona el cambio de la densidad de portadores de electrones con el desplazamiento del nivel de Fermi. 	$C_\mu = q^2 \frac{\Delta n}{\Delta E_F} \cdot \frac{1}{A}$ <p>donde E_F es el nivel de Fermi y A es el área.</p>

3.3.1.4 Configuración de la medición de impedancia en celdas solares de perovskita híbrida

Las mediciones de espectroscopia de impedancia se realizan con un instrumento denominado estación de trabajo electroquímica o potenciostato/galvanostato, que controla la aplicación de un voltaje o corriente AC como se muestra en la figura 18.

La configuración adecuada de los parámetros para realizar mediciones de IS es un requisito previo para obtener espectros confiables. Estos criterios de confiabilidad deben cumplir lo siguiente:

- El sistema debe ser lineal.
- La respuesta del sistema no debe ser transitoria, es decir, debe haber alcanzado un estado estacionario o régimen permanente.
- Los valores de los parámetros que definen el sistema no deben cambiar a lo largo del experimento. Las mediciones de impedancia en un sistema variable en el tiempo pueden conducir a una interpretación errónea.
- El sistema debe ser el mismo durante todo el experimento.

(a) Potenciostato multicanal



(b) Diseño básico del potenciostato

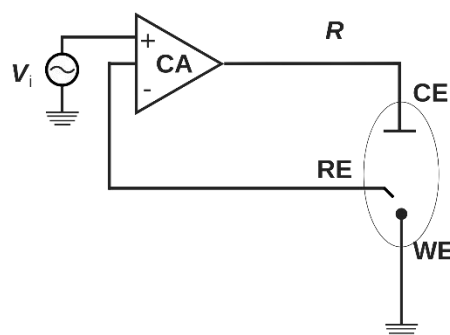


Figura 18. (a) Potenciostato VMP-300, BioLogic Science Instruments. (b) El amplificador de control (CA) se encarga de mantener el voltaje entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE) lo más cerca posible al voltaje de la fuente de entrada V_i , y ajusta su salida para controlar la medición de la corriente como una caída iR sobre una resistencia en serie.

A continuación, se describen algunos consejos prácticos que pueden ayudar a elegir mejor los valores de los parámetros para la configuración experimental [219].

Señal de excitación

En el modo potencioestático (técnica PEIS del software EC-Lab ®) se aplica una señal de voltaje sinusoidal V_{AC} y se mide la respuesta de corriente I_{AC} , y viceversa para el modo galvanostático (técnica GEIS en el software EC-Lab ®).

En el área de investigación de las celdas solares de perovskita híbrida, no se recomienda el modo galvanostático, ya que el potencial aplicado DC se utiliza para definir claramente el punto de funcionamiento de la celda solar. En las mediciones galvanostáticas, el voltaje DC puede desplazarse durante la medición, cambiando el punto de operación y, por lo tanto, distorsionando la medición de IS. En cambio, el voltaje DC permanece constante durante las mediciones potencioestáticas.

Amplitud de excitación

IS es una técnica de perturbación, y la elección de la amplitud de la señal de excitación es un compromiso entre la relación señal-ruido y la linealidad. Para amplitudes de excitación adecuadas, el espectro de impedancia es (pseudo) lineal, lo que significa que es independiente de la amplitud para un rango finito de valores de amplitud de excitación.

El procedimiento recomendado para identificar una amplitud adecuada es comenzar con una amplitud pequeña y aumentarla solo si la calidad de los datos es deficiente. El aumento en la amplitud del voltaje es legítimo si se mejora la calidad de los datos, pero la forma general del espectro obtenido no cambia. Se ha informado sobre la influencia de la amplitud de excitación en la calidad de los datos para las mediciones de IS en PSCs. Con base en las curvas $J - V$ comúnmente medidas de PSCs, las amplitudes recomendadas están entre 5 y 20 mV según el analizador de impedancia utilizado, el ruido de medición de la configuración, así como el punto de operación elegido para realizar la medición.

Tiempo de equilibrio

Cuando se realizan mediciones de IS a varios voltajes o corrientes continuas, es conveniente establecer un tiempo de espera de modo que la señal de entrada y la señal de salida logren alcanzar un estado estable o equilibrio antes de comenzar la medición.

El tiempo de espera necesario antes de iniciar la medición de impedancia no está determinado por la frecuencia más baja utilizada en la medición IS sino por el proceso

dinámico más lento en la PSC. Como regla general, se debe considerar como tiempo de espera/equilibrio estándar al menos 3τ (donde τ es la constante de tiempo del proceso más lento, correspondiente a la frecuencia máxima del semicírculo en el diagrama de Nyquist). Si no se conoce la dinámica más lenta, la única forma de confirmar que el dispositivo está en equilibrio es repetir la medición en las mismas condiciones y comprobar si los espectros son idénticos. De lo contrario, se debe aumentar el tiempo de espera.

Promedio

Los problemas entre la relación señal - ruido se pueden mitigar aumentando la amplitud de excitación o con un tiempo de medición más largo, es decir aplicando la señal de excitación durante múltiples periodos y promediando o integrando estos periodos.

A altas frecuencias, el tiempo adicional para promediar no es perceptible, pero a bajas frecuencias, el promedio puede aumentar significativamente el tiempo de medición. Dependiendo del analizador de impedancia y el ruido de medición, la señal de excitación debe aplicarse durante 3 a 10 períodos a bajas frecuencias. Algunos analizadores permiten establecer un tiempo de medición como el número máximo de períodos y el tiempo promedio. Se recomienda para bajas frecuencias de 3 a 10, dependiendo del ruido y para altas frecuencias de 0.5 s a 2 s). Por supuesto, los tiempos de medición más largos pueden resultar inconvenientes e incluso comprometer la estabilidad de las celdas solares.

Frecuencias de medición/puntos por década (ppd)

La selección del rango de frecuencias dependerá de cada sistema. Para la frecuencia más alta, debe elegirse de forma que se mida la resistencia en serie, normalmente entre 1 y 10 kHz. Para sistemas de baja impedancia, el comportamiento inductivo empezará a aparecer. En estos casos, es necesario considerarlo al ajustar los datos de impedancia.

Por otra parte, las frecuencias de medición de IS normalmente se indican como puntos por década (ppd). Un mayor número de puntos por década permite un ajuste más preciso y estable de los datos de IS, aunque aumenta el tiempo de medición (especialmente en las frecuencias bajas). Como recomendación, se sugieren de 80 a 100 frecuencias distribuidas logarítmicamente para 7 décadas (10^{-1} Hz a 10^6 Hz).

3.3.2 Medición de corriente - voltaje

La medición de corriente - voltaje es una técnica experimental para investigar los parámetros clave que se pueden extraer de la forma y los detalles a partir de la curva $I - V$. Esto permite una mayor comprensión del funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos.

3.3.2.1 Principio y definición de la medición de corriente - voltaje

En la medición de corriente – voltaje se aplica una serie de voltajes al dispositivo mientras está bajo condiciones de iluminación o de oscuridad. La corriente de salida se mide en cada paso de voltaje, lo que da como resultado la curva característica que se analiza en diversos trabajos de investigación.

Medición de corriente – voltaje en oscuridad

En condiciones de oscuridad, la celda solar es un diodo y, por lo tanto, el comportamiento eléctrico se puede modelar utilizando la ecuación del diodo de Shockley

$$I_D(V) = I_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{nk_B T}\right)} - 1 \right] \quad (3.23)$$

donde I_D es la corriente del diodo, I_0 es la corriente de saturación, q es la carga elemental (1.6021×10^{-19} C), V es el voltaje aplicado, n es el factor de idealidad, k_B es la constante de Boltzman (1.3806×10^{-23} J/K) y T indica la temperatura.

Medición de corriente - voltaje en iluminación

En condiciones de iluminación, la curva $I - V$ de la celda solar es la superposición de la curva $I - V$ de la celda solar en oscuridad con la corriente generada por la luz, denominada fotocorriente I_{ph} . En el caso ideal, la corriente de salida depende del voltaje como

$$I(V) = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{nk_B T}\right)} - 1 \right] \quad (3.24)$$

Para obtener una descripción más real de las características $I - V$, es necesario considerar las pérdidas potenciales que pueden surgir, como la resistencia en serie R_s y la resistencia en paralelo R_p . Por lo tanto, la ecuación debe modificarse a

$$I = I_{ph} - I_0 \left[e^{\left(\frac{q(V + IR_s)}{nk_B T} \right)} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (3.25)$$

Como describe la ecuación 3.25, la corriente de una celda solar es un balance entre la fotocorriente y la corriente del diodo que, a su vez, depende de la diferencia de potencial aplicado en los contactos del dispositivo.

3.3.2.2 Representación de la medición de corriente - voltaje

Una curva $I - V$ es una representación gráfica que muestra la corriente que se puede generar en función de los voltajes de polarización aplicados paso a paso.

Medición de corriente – voltaje en oscuridad

La característica de una celda solar en oscuridad está representada por una curva $I - V$ que pasa a través del origen, como se muestra en la figura 19(a). Al aplicar un voltaje con dirección forward bias en los contactos de una celda solar, se reduce la zona de agotamiento permitiendo el flujo de portadores de carga de una región a otra, y genera una corriente que aumenta exponencialmente. Por otra parte, en la dirección reverse bias, donde los electrones van del ánodo al cátodo, la celda solar limita el flujo a una corriente constante y relativamente pequeña.

Medición de corriente - voltaje en iluminación

En la representación característica de una celda solar en iluminación, la curva $I - V$ se desplaza hacia el cuarto cuadrante, esto hace que sea un dispositivo activo que produce corriente eléctrica. Para una mejor visualización la curva $I - V$ se puede representar en el primer cuadrante, invirtiendo el eje de corriente.

Cuando la diferencia de potencial aplicado es nula (la celda está en corto circuito) la corriente se debe exclusivamente a la corriente de portadores generados por la luz.

Conforme la diferencia de potencial aumenta, el valor de la corriente permanece casi constante hasta las cercanías del valor de potencial en el que la unión $p-n$ comienza a conducir, a partir de este punto, la corriente disminuye abruptamente hasta alcanzar un valor nulo (celda en circuito abierto) donde la fotocorriente y la corriente del diodo quedan compensadas como se observa en la figura 19(b). En las celdas solares de perovskita se ha reportado que las mediciones en la dirección forward bias y la dirección reverse bias presenta una gran discrepancia entre las curvas de $I - V$, lo que se denomina histéresis.

Por lo tanto, las mediciones fundamentales de voltaje de polarización se identifican como:

Forward bias, se mide desde el cortocircuito hasta el circuito abierto y se define como

- un potencial negativo aplicado al contacto selectivo de electrones o
- un potencial positivo aplicado al contacto selectivo de huecos

Reverse bias, se mide desde el circuito abierto hasta el cortocircuito y se define como

- un potencial positivo aplicado al contacto selectivo de electrones
- un potencial negativo aplicado al contacto selectivo de agujeros

Cabe señalar que, en general, se utiliza la densidad de corriente (J) en lugar de la corriente (I) cuando se realiza la caracterización de las celdas solares, ya que el área de la celda tendrá un efecto en la magnitud de la corriente de salida.

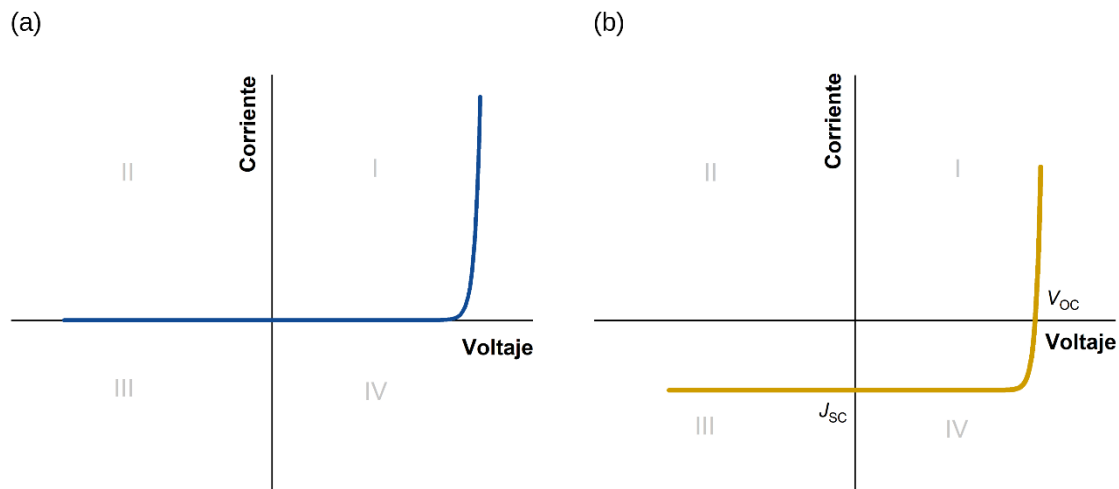


Figura 19. Curva $I - V$ característica de una celda solar en condiciones de (a) oscuridad e (b) iluminación.

3.3.2.3 Interpretación y análisis de la medición de corriente - voltaje en celdas solares de perovskita híbrida

Medición de corriente – voltaje en oscuridad

Las mediciones en condiciones de oscuridad tienen como objetivo obtener los parámetros de la ecuación de Shockley que la definen.

- **Resistencia en paralelo, R_P** , representa la capacidad de la celda solar para evitar pérdidas de energía por corrientes de fuga. La corriente de fuga es la corriente que encuentra un camino alternativo alrededor de la unión de la celda solar. Estos caminos alternativos pueden deberse a efectos de los aparatos de medición. En condiciones ideales R_P se asume con un valor lo más alta posible. Este parámetro se puede determinar a partir de la pendiente de la curva $I - V$ cuando el voltaje es equivalente a cero o en la zona de bajos voltajes. Cuando el valor es bajo se debe a que la celda solar tiene capas con fisuras, mientras que cuando las capas son más compactas se incrementa el valor de la resistencia en paralelo.
- **Resistencia en serie, R_S** , representa la oposición al paso de la corriente a voltajes relativamente altos que se origina por las barreras energéticas en las interfaces y las resistencias de los materiales en bulto dentro de las capas. Idealmente, la R_S debe tener un valor mínimo o cero para evitar pérdidas de eficiencia debidas a una mayor recombinación de portadores de carga. Esto se puede lograr asegurando una buena alineación del nivel de energía de los materiales utilizados en la celda solar. Este parámetro se puede determinar a partir de la pendiente de la curva $I - V$ en la zona de altos voltajes.

A medida que aumenta el voltaje, la corriente de fuga se considera despreciable frente a la corriente generada. En la zona de voltajes intermedios de la curva $I - V$ se pueden determinar los parámetros de corriente de saturación y factor de idealidad que dependen de los mecanismos de transporte y recombinación que se resumen en la tabla 14.

- **Corriente de saturación, I_0** , representa la suma de todos los mecanismos de recombinación dentro de la celda solar.

- **Factor de idealidad, n** , describe la desviación del comportamiento ideal del diodo, por lo que es un parámetro clave para evaluar los procesos de recombinación de portadores que dominan el funcionamiento de la celda solar [48-53].

Tabla 16. Tipos de recombinación de las celdas solares.

Tipo de recombinación	Descripción	Factor de idealidad
Radiativa Banda a banda	<ul style="list-style-type: none"> • En la recombinación radiativa, un electrón de la banda de conducción se combina directamente con un hueco en la banda de valencia y libera un fotón con una energía similar a la brecha de energía. 	1
Shockley Read Hall	<ul style="list-style-type: none"> • Un electrón (o hueco) queda atrapado por un nivel de energía en la brecha de energía que se introduce a través de defectos en la red cristalina. • Un hueco (o un electrón) asciende al mismo nivel de energía antes de que el electrón vuelva a emitirse térmicamente en la banda de conducción, entonces se recombina. 	2
Barrera Auger	<ul style="list-style-type: none"> • Un electrón y un hueco se recombinan, pero en lugar de emitir la energía como calor o fotón, la energía se le da a un tercer portador, un electrón en la banda de conducción. Este electrón luego se thermaliza de nuevo hasta el borde de la banda de conducción. 	1.5

Medición de corriente - voltaje en iluminación

Las mediciones en condiciones de iluminación tienen como objetivo obtener los parámetros clave que permiten analizar el funcionamiento y la eficiencia de las celdas solares, y se resumen en la tabla 15.

- **Voltaje a circuito abierto, V_{oc}** , se define como el máximo valor de voltaje que se registra cuando el dispositivo se encuentra en condiciones de circuito abierto. Este valor está condicionado por el grado de iluminación, los procesos de recombinación en la celda y los niveles de energía o las funciones de trabajo de los materiales.

Densidad de corriente en corto circuito, J_{sc} , está determinada por el máximo valor de corriente que entrega el dispositivo en condiciones de corto circuito. Este valor está condicionado por la absorbanza de la perovskita, la inyección electrónica

en el ETL a través de la interfaz con la perovskita y la capacidad de los portadores para alcanzar el contacto antes de recombinarse.

- **Factor de llenado, FF**, es un indicador de rendimiento de celdas solares que, idealmente, está lo más cerca posible de 1. Está relacionado con la cuadratura de la curva $I - V$ y se puede obtener a partir de la relación del área de dos rectángulos, uno definido por el origen y el otro por el origen y el punto de máxima potencia

$$FF = \frac{I_{MAX} V_{MAX}}{I_{SC} V_{OC}} \quad (3.26)$$

donde I_{MAX} es la corriente en el punto de máxima potencia, V_{MAX} es el voltaje en el punto de máxima potencia.

- **Eficiencia de conversión del dispositivo**, η , es la cantidad de luz que se convierte en energía eléctrica.

$$\eta = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} \quad (3.27)$$

donde

$$P_{OUT} = \frac{P_{MAX}}{A} \quad (3.28)$$

$$P_{IN} = 100 \text{ mw/cm}^2 \quad (3.29)$$

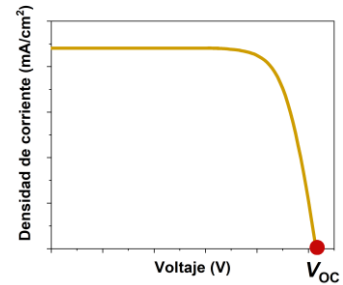
Tabla 17. Parámetros clave en el análisis del rendimiento de las celdas solares de perovskita híbrida.

Parámetro	Definición	Representación
<i>Curva I - V en oscuridad</i>		
Resistencia en paralelo	<ul style="list-style-type: none"> Representa la capacidad de la celda solar para evitar pérdidas de energía por corrientes de fuga. 	
Resistencia en serie	<ul style="list-style-type: none"> Representa la oposición al paso de la corriente a voltajes relativamente altos por las barreras energéticas en las interfaces y las resistencias de los materiales en bulto. 	
Factor de idealidad	<ul style="list-style-type: none"> Describe la desviación del comportamiento ideal del diodo producido por diferentes procesos de recombinación dentro de la celda solar. 	
Corriente de saturación	<ul style="list-style-type: none"> Representa la suma de todos los mecanismos de recombinación dentro de la celda solar. 	

Curva I - V en iluminación

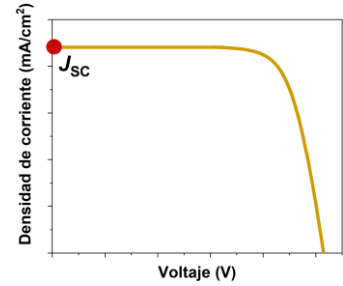
Voltaje a circuito abierto

- Es el voltaje máximo que la celda solar proporciona a un circuito externo cuando el flujo de corriente a través del dispositivo es igual a cero.



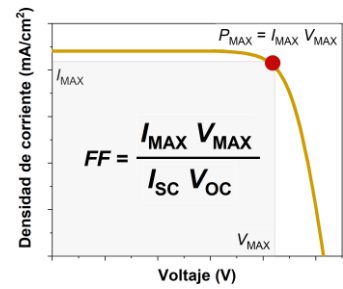
Densidad de corriente en corto circuito

- Es la corriente máxima generada por unidad de área de la celda solar cuando el voltaje aplicado es igual a cero



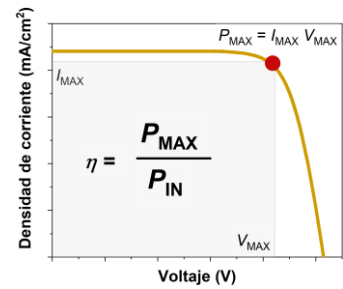
Factor de llenado

- Es la relación entre la potencia de salida máxima real y la potencia de salida teórica de la celda solar.



Eficiencia de conversión del dispositivo

- Es la cantidad de luz que se convierte en energía eléctrica



3.3.2.4 Configuración de la medición de una curva $I-V$ en celdas solares de perovskita híbrida

Las mediciones de corriente - voltaje se realizan con un medidor de fuente capaz de suministrar voltaje y medir corriente simultáneamente con alta precisión. La configuración experimental para realizar mediciones de $I-V$ se describe a continuación.

Fuente de luz

El espectro solar de la luz solar que viaja a través de la atmósfera terrestre se ve atenuado por la dispersión y la absorción. Para caracterizar el rendimiento de las celdas solares en condiciones estandarizadas de luz solar, el coeficiente de masa de aire (AM) adecuado es el espectro solar global promedio después de pasar por 1.5 atmósferas, AM 1.5 G. Este tiene una irradiancia de 100 mW/cm².

En los laboratorios, el simulador solar es un aparato para simular la luz solar AM 1.5 G y así evaluar la eficiencia de las celdas solares. Los simuladores de nivel AAA deben cumplir con los tres criterios de evaluación: la uniformidad de la irradiancia, la inestabilidad temporal de la irradiancia y la coincidencia espectral con todos los intervalos.

Tiempo de vida/Tiempo de retardo

Un tiempo de retardo (T_d) se define como el tiempo de permanencia que mide la corriente antes de cambiar el voltaje de polarización al siguiente paso. Se ha reportado que la medición debe llevarse a cabo con un T_d relativamente largo de 200 ms o incluso más en la dirección forward y reverse en la arquitectura mesoporosa. Mientras que para la arquitectura planar la medición debe realizarse con una T_d constante de 50 ms.

Área de determinación

Durante la medición de las celdas solares, el área utilizada para el cálculo de la densidad de corriente y la eficiencia de conversión de energía, son el área activa y el área de apertura (figura 20). El área activa se refiere al área de los electrodos de metal o carbono en las PSCs. El área de apertura significa exactamente el área iluminada decidida por una máscara de sombreado entre la fuente de luz y la celda. Por lo general, se requiere que la máscara de sombreado sea negra para garantizar que no se transmita ningún rastro de luz

y la reflectancia debe controlarse por debajo del 5% en la región desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano.

La forma más confiable de investigar la estabilidad de las celdas solares es bajo la iluminación de 1 sol, atmósfera ambiental, temperatura ambiente, y los dispositivos fotovoltaicos deben encapsularse para evitar el O_2 y el H_2O para la comparabilidad de diferentes estudios.

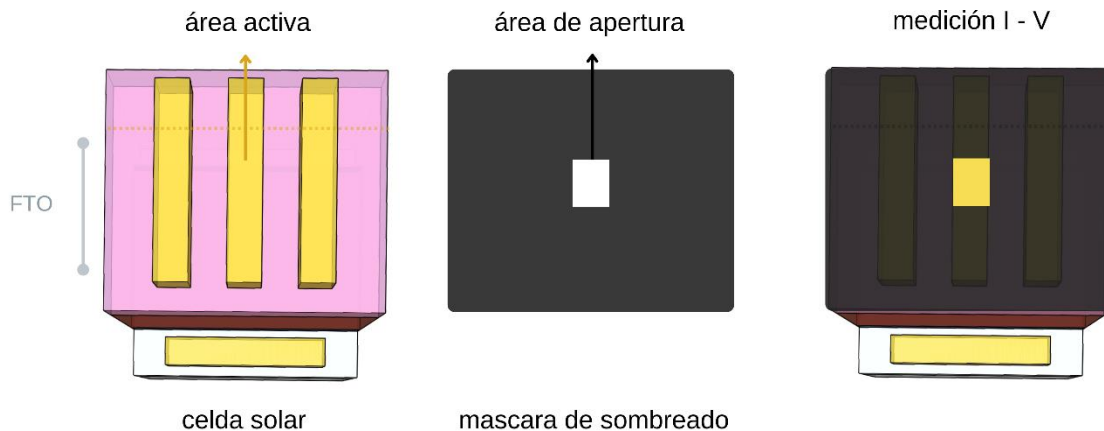


Figura 20. Esquema del área de determinación para la medición de corriente – voltaje en celdas solares de perovskita híbrida.

3.4 Configuración experimental para la caracterización eléctrica de celdas solares de perovskita híbrida

3.4.1 Espectroscopía de impedancia

Todas las mediciones de IS se realizan con una estación de trabajo de potencióstato/galvanostato BioLogic VMP-3 en condiciones de oscuridad. La señal AC utilizada tiene una amplitud de 10 mV y un voltaje constante, VDC, en el rango de 0 a 1 V. El barrido de frecuencia va de 7 MHz a 0.3 mHz con un total de 10 mediciones por década.

3.4.2 Curva $I - V$

Las mediciones de corriente – voltaje de las celdas solares de perovskita en condiciones de oscuridad e iluminación se miden utilizando un medidor de fuente Keithley 2400. La dirección de escaneo directa es de 0 a 1.1 V, lo que significa una velocidad de escaneo de voltaje de 39.16 ms, 39.16 ms y 24.54 ms para la celda solar mesoporosa, planar e inversa, respectivamente.

En condiciones de iluminación, se utiliza un simulador solar Oriel 81174 Clase-AAA. La intensidad de la luz se calibra con una celda de referencia Newport de Silicio monocristalino certificada por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable para lograr una intensidad de 100 mW/cm². Se utiliza una máscara de sombra negra entre la muestra de la celda solar y el simulador para permitir un área de apertura de 0.105 cm². Se aplica un tiempo de pre-iluminación de 30 s antes de iniciar el proceso de escaneo de voltaje.

El enfoque de esta investigación es utilizar las mediciones de espectroscopia de impedancia en combinación con las curvas de corriente – voltaje como un procedimiento de caracterización eléctrica para investigar los elementos individuales y detectar los efectos capacitivos en las celdas solares bajo diferentes condiciones de medición, así como encontrar valores más confiables del factor de idealidad. De esta forma se logra una mejor caracterización para poder optimizar y mejorar el rendimiento para todos los materiales y arquitecturas de las celdas solares de perovskita híbrida.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Los resultados presentados en esta sección se han obtenido a partir del estudio de los tres tipos de dispositivos para celdas solares de perovskita que comprenden arquitecturas mesoporosas y planares en una estructura convencional $n-i-p$ y estructura inversa $p-i-n$ (figura 21).

(a) $n-i-p$ mesoporosa

(b) $n-i-p$ planar

(c) $p-i-n$ planar

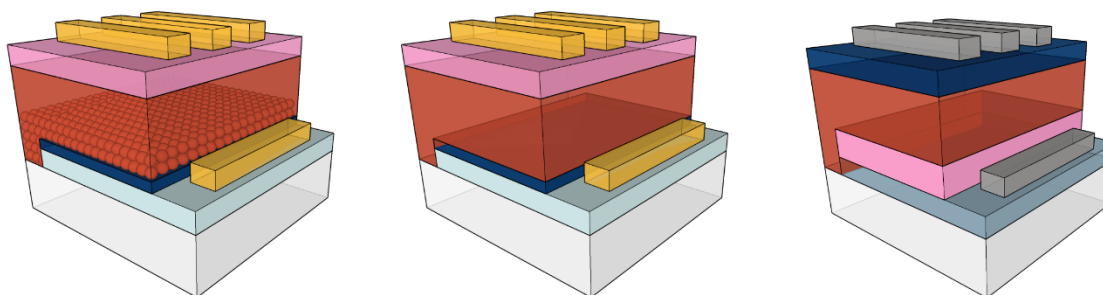


Figura 21. Esquema de las celdas solares de perovskita híbrida para el estudio de espectroscopía de impedancia y mediciones de corriente – voltaje.

Para que las características de impedancia se atribuyan de manera significativa al estudio de los efectos parásitos, se eligieron celdas solares de mediana eficiencia y con altos factores de idealidad, lo cual las hace convenientes para la caracterización, el análisis y el diagnóstico de espectroscopía de impedancia. En la figura 22 se representan las curvas de densidad de corriente-voltaje ($J-V$) bajo condiciones de iluminación con irradiancia de 100 mW/cm^2 y los datos correspondientes son enlistados en la tabla 18. 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 .

Tabla 18. Parámetros fotovoltaicos para las celdas solares de perovskita híbrida con diferentes arquitecturas.

Dispositivo	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Mesoporosa	0.94	21.15	62.38	12.43
Planar	0.98	16.77	67.99	11.15
Inversa	0.77	19.16	64.90	9.56

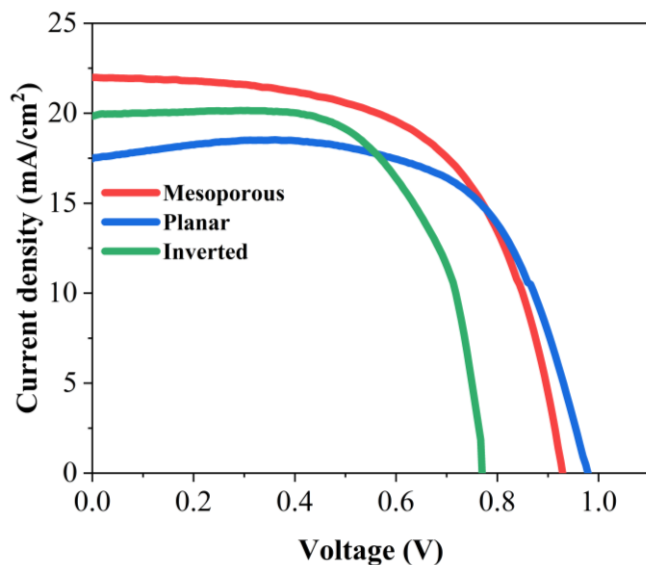


Figura 22. Curvas $J - V$ bajo iluminación de celdas solares de perovskita híbrida con diferentes estructuras.

Para el caso de las celdas con una estructura convencional $n-i-p$, la máxima eficiencia se obtiene con una arquitectura mesoporosa, la mejora en la eficiencia de conversión es principalmente contribuida por el ligero aumento en V_{OC} y el aumento en FF como resultado de una extracción eficiente del portador de carga. En la celda fabricada con una estructura inversa $p-i-n$, la eficiencia se debe principalmente a un menor valor de V_{OC} comparado con las celdas en estructura $n-i-p$.

4.1 Análisis de mediciones de espectroscopía de impedancia

4.1.1 Análisis del diagrama de Nyquist

La figura 23 muestra la gráfica de Nyquist para los tres tipos de celdas solares de perovskita híbrida medidas en condiciones de oscuridad con un voltaje aplicado, V_{DC} , en el rango de 0 a 1 V. Aquí, se observa que la gráfica a 0 V revela dos características distintas, que son, un arco en el rango de alta frecuencia (recuadro) y un arco más grande en el rango de baja frecuencia. El primero suele atribuirse al proceso de transporte de carga en diferentes interfaces con las capas de transporte de la celda solar, mientras que el segundo arco se atribuye a la acumulación de carga y los procesos iónicos en la capa de perovskita [219–222]. Ambos fenómenos pueden representarse mediante una resistencia y un elemento de fase constante (CPE) en paralelo. Sin embargo, el tamaño de ambos arcos disminuye a

medida que aumenta el V_{DC} , lo que no se explica por un circuito R-CPE, por lo tanto, esto sugiere la existencia de barreras de potencial en la celda solar. La principal de estas barreras se espera de forma natural debido a la configuración del diodo $p-i-n$ de las celdas solares de perovskita híbrida, mientras que la otra podría atribuirse a contactos no ideales o defectos en la interfaz.

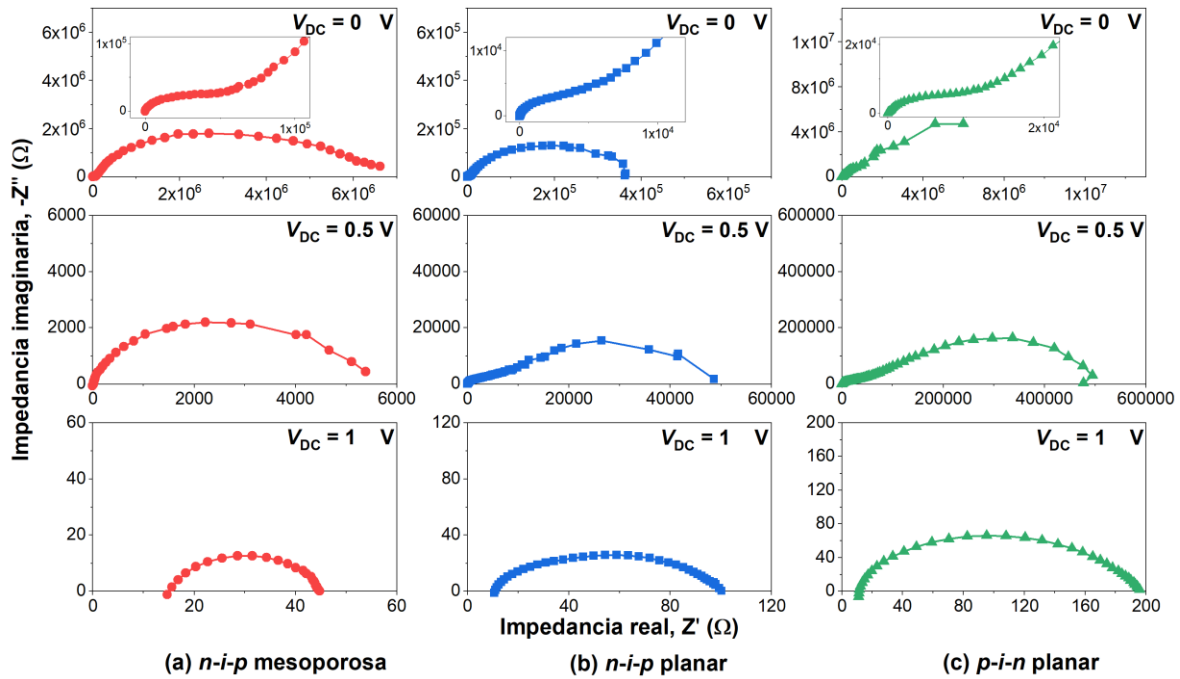


Figura 23. Gráficos de Nyquist de los espectros de impedancia medidos en condiciones de oscuridad con diferentes voltajes aplicados para dispositivos de (a) Vidrio/c-mp-TiO₂/Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, (b) Vidrio/c-TiO₂/Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, y (c) Vidrio/FTO/NiO_x/Perovskita/PC₆₁BM-BCP/Ag. Los gráficos del recuadro son zoom que muestran el arco de alta frecuencia.

4.1.2 Modelado de un circuito electrónico equivalente

Este comportamiento de los espectros de impedancia en la gráfica de Nyquist se reproduce con el circuito electrónico equivalente propuesto en la figura 24, donde se utilizaron capacitores en lugar de CPEs para simplificar el modelo. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los espectros de impedancia no suelen presentar semicírculos perfectos. Por el contrario, suelen ser aplanados debido a capacitancias no ideales. También se evitaron los elementos inductivos en nuestro modelo, ya que sus efectos suelen ser visibles a frecuencias extremadamente altas como resultado de la configuración de la medición y no del dispositivo. Finalmente, hay una resistencia en serie R_s para tener en cuenta la

resistencia de los contactos. Por lo tanto, la impedancia $Z(s)$ de la celda solar en condiciones de oscuridad se expresa como

$$Z(s) = \frac{Z_{R_1} \cdot Z_{C_1}}{Z_{R_1} + Z_{C_1}} + \frac{Z_{R_2} \cdot Z_{C_2}}{Z_{R_2} + Z_{C_2}} + Z_{R_s} \quad (4.1)$$

donde Z_{R_1} , Z_{R_2} y Z_{R_s} son las impedancias de los elementos resistivos, mientras que Z_{C_1} y Z_{C_2} son las impedancias de los elementos capacitivos, que representan la acumulación de cargas en las interfaces y la capa absorbedora de perovskita, respectivamente. Esto también se expresa como una función de transferencia en el dominio de la frecuencia compleja en la ecuación 4.2, y como una función de transferencia factorizada en la ecuación 4.3, donde las raíces del denominador se llaman polos (p) y las raíces del numerador se llaman ceros (q). Por lo tanto, se identificaron dos polos y dos ceros para la función de transferencia de las celdas solares de perovskita híbrida. Aquí, los polos están relacionados con las constantes de tiempo de los portadores en diferentes partes de la celda como $p_1 = 1/\tau_1 = 1/(R_1C_1)$ y $p_2 = 1/\tau_2 = 1/(R_2C_2)$, mientras que el significado de los ceros es uno de los temas de nuestra investigación.

$$Z(s) = R_s \frac{s^2 + \left(\frac{1}{R_2C_2} + \frac{1}{R_1C_1} + \frac{1}{R_sC_2} + \frac{1}{R_sC_1} \right) s + \frac{R_s + R_1 + R_2}{R_sR_1R_2C_1C_2}}{\left(s + \frac{1}{R_1C_1} \right) \left(s + \frac{1}{R_2C_2} \right)} \quad (4.2)$$

$$Z(s) = R_s \frac{(s + q_1)(s + q_2)}{(s + p_1)(s + p_2)} \quad (4.3)$$

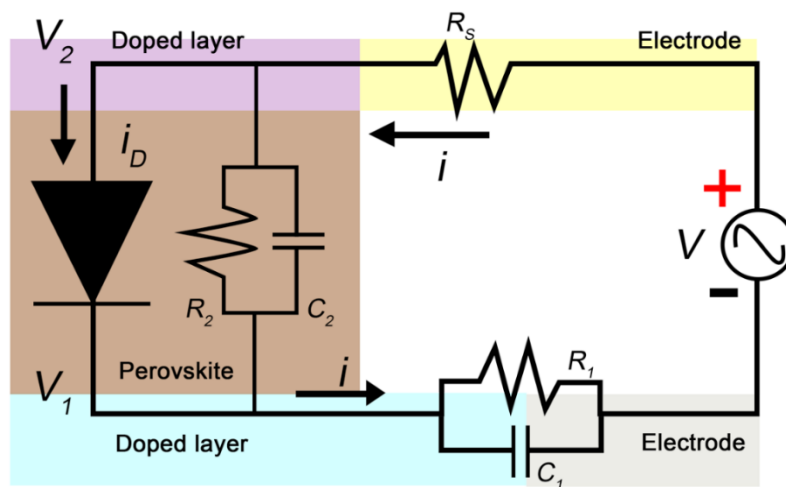


Figura 24. Esquema del circuito eléctrico equivalente propuesto para el análisis de los espectros de impedancia de las celdas solares de perovskita híbrida.

4.1.3 Análisis del diagrama de Bode

Todos los parámetros de la ecuación 4.2 y 4.3 se evalúan para todas las celdas solares de perovskita híbrida en las gráficas de Bode medidas en la figura 25, que muestran la magnitud de la impedancia en el dominio de la frecuencia compleja para $0 < V_{DC} < 1$ V.

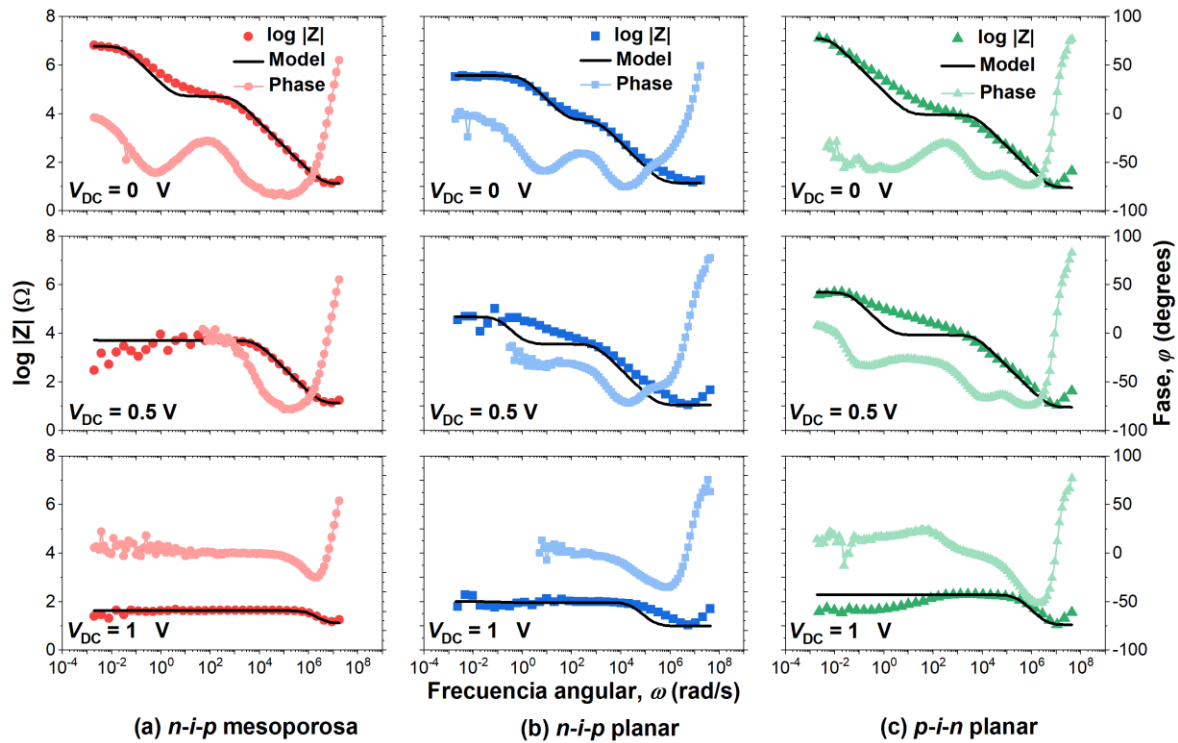


Figura 25. Gráficos de Bode de la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia angular para los tres tipos de celdas solares. Las mediciones de impedancia se realizaron en condiciones de oscuridad con un voltaje constante de CA de 10 mV, para un rango de frecuencias de 7 MHz a 0.3 mHz, y con diferentes polarizaciones aplicadas de 0 a 1 V. Los símbolos son los resultados experimentales y las líneas sólidas corresponden al modelo que utiliza el circuito eléctrico equivalente representado en la figura 24.

A partir de esto, se deduce que la señal de CA fluye exclusivamente a través de los elementos resistivos y capacitivos cuando $V_{DC} = 0$ V porque el diodo de unión principal se encuentra en un estado apagado. Sin embargo, la magnitud de la impedancia $|Z|$ disminuye cuando la frecuencia angular ω aumenta como resultado de una caída de Z_{C1} y Z_{C2} hasta alcanzar su valor mínimo de $|Z| = R_s$ cuando $\omega \approx 7.84 \times 10^6$ rad/s aproximadamente para todos los dispositivos. Por otro lado, Z_{C1} y Z_{C2} aumentan a medida que disminuye la frecuencia angular, por lo tanto, $|Z| \approx R_s + R_1 + R_2$, cuando $\omega \rightarrow 0$ porque la corriente ya no fluye a través de los capacitores.

Finalmente, es posible evaluar $|Z| \approx R_s + R_1$, donde la frecuencia angular ω es lo suficientemente alto como para causar un cortocircuito en C_2 , pero no en C_1 . Esto se demuestra en el diagrama de Bode, que indica claramente una separación de órdenes de magnitud en términos de ω entre la primera y la segunda caída de ruptura de $\log|Z|$, donde existen los polos. De este modo, también se facilita la evaluación de C_1 y C_2 como $p_1 = \omega_1 = 1/(R_1C_1)$ y $p_2 = \omega_2 = 1/(R_2C_2)$ para valores de frecuencia angular ω cuando el ángulo de fase se aproxima a -45° . Además, los gráficos de Bode muestran un valor de $\varphi > 0^\circ$ y un ligero aumento de $\log|Z|$ cuando $\omega > 107$ rad/s como resultado de un efecto inductivo, probablemente relacionado con la configuración de medición. Sin embargo, descartamos dicho efecto en nuestro modelo, ya que está a órdenes de magnitud de $p_1 = \omega_1$ y $p_2 = \omega_2$, y por lo tanto de la evaluación de los elementos pasivos.

4.1.4 Análisis de los parámetros

El análisis anterior se ha realizado durante $0 \leq V_{DC} \leq 1$ V para evaluar la función de transferencia e identificar la dependencia de parámetros en función del voltaje aplicado. A partir de esto, se observa que el valor de la resistencia en serie, R_s , para todas las celdas solares de perovskita híbrida es aproximadamente el mismo en todo el rango de V_{DC} , como se observa en la figura 26 (a), lo que sugiere que la R_s está determinada principalmente por la contribución del sustrato FTO y los cables externos que se encuentran en todas nuestras muestras. Sin embargo, los pequeños cambios en la R_s entre las celdas solares analizadas se atribuyen a las diferentes capas transportadoras de electrones, ya que las celdas solares de perovskita híbrida con PCBM muestran una menor resistencia, en comparación con las celdas solares basadas en TiO_2 . Por otro lado, los elementos resistivos, R_1 y R_2 , cambian órdenes de magnitud en comparación con la R_s , como se observa en la figura 26 (b-c), respectivamente. Según el modelo propuesto, la resistencia más grande, R_2 , está relacionada con la resistencia de la capa absorbente y su contacto con las capas dopadas, mientras que la R_1 resume la resistencia de las capas dopadas y su contacto con los electrodos. En este caso, la R_2 disminuye con V_{DC} a medida que el diodo de unión principal pasa del estado apagado al estado encendido. Esto crea un camino alternativo en paralelo con R_2 y C_2 , lo que disminuye el valor efectivo obtenido para R_2 de 10^7 a 1Ω . Por lo tanto, el circuito electrónico equivalente se simplifica a $R_1 || C_1 + R_s$ para un alto V_{DC} . Del mismo modo, la R_1 disminuye con V_{DC} , pero en menor grado, lo que se atribuye

a la existencia de una barrera potencial más pequeña entre las capas dopadas y los contactos. Esto es consistente con lo reportado en la literatura sobre las barreras de Schottky entre las películas de TiO_2 y FTO en celdas solares sensibilizadas con tinte [223].

A continuación, la figura 26 (d-e) muestra la variación de C_1 y C_2 con V_{DC} . El primero permanece prácticamente sin cambios a medida que aumenta V_{DC} ya que la acumulación de carga cerca de las capas dopadas es mínima, lo que concuerda con los valores bajos de C_1 para todo el rango de polarización de voltaje. Por otro lado, los valores más grandes de C_2 resumen los procesos de migración de iones, así como la acumulación de cargas en la capa de perovskita, las interfaces vecinas y los límites de grano. En este caso, C_2 aumenta varios órdenes de magnitud con V_{DC} , debido a que la región de agotamiento en la unión principal se vuelve más delgada cuando el diodo pasa del estado apagado al estado encendido. Esto también se conoce como capacitancia de difusión del diodo, C_{D} , ya que muestra cuando el transporte de portadores en la unión está dominado por la corriente de difusión. Sin embargo, esta capacitancia a menudo se ignora en favor de la capacitancia de transición, C_{T} , significativamente menor, obtenida cuando $V_{\text{DC}} < 0$ V o a un voltaje positivo bajo. Este es a menudo el motivo de que el comportamiento y el análisis de C_{D} no es tan sencillo como el de C_{T} debido a la contribución de la resistencia en serie, la distribución de defectos o la inyección de portadores, como se observa para las interfaces de grafeno/silicio [224] y los diodos de Schottky Al/HfO₂/p-Si [225]. Sin embargo, esta gran capacitancia no puede ser ignorada para explicar los fenómenos en la región V_{DC} media a alta, frecuentemente utilizada para caracterizar los diodos y las celdas solares.

Finalmente, la figura 26 (f) muestra $\tau_1 = R_1 C_1$ y $\tau_2 = R_2 C_2$ en función de V_{DC} . En este caso, τ_2 es significativamente mayor que τ_1 porque representa los procesos más lentos de la migración iónica/de iones y la acumulación de carga en la capa absorbadora de perovskita. En general, se observa que ambas constantes de tiempo disminuyen con V_{DC} a medida que la celda solar se polariza en la oscuridad y el flujo de corriente está dominado por la difusión y posiblemente la tunelización cerca de los contactos. También es importante tener en cuenta que la selección de las capas dopadas afecta principalmente a la forma de las curvas $R_1 - V_{\text{DC}}$ y $R_2 - V_{\text{DC}}$ sin modificar significativamente las gráficas $C_1 - V_{\text{DC}}$ y $C_2 - V_{\text{DC}}$. Como resultado, esto afecta el cambio de τ_1 y τ_2 con V_{DC} , y esta evaluación podría ser una herramienta valiosa en la caracterización de otros fenómenos existentes en las celdas solares de perovskita híbrida, por ejemplo, la histéresis.

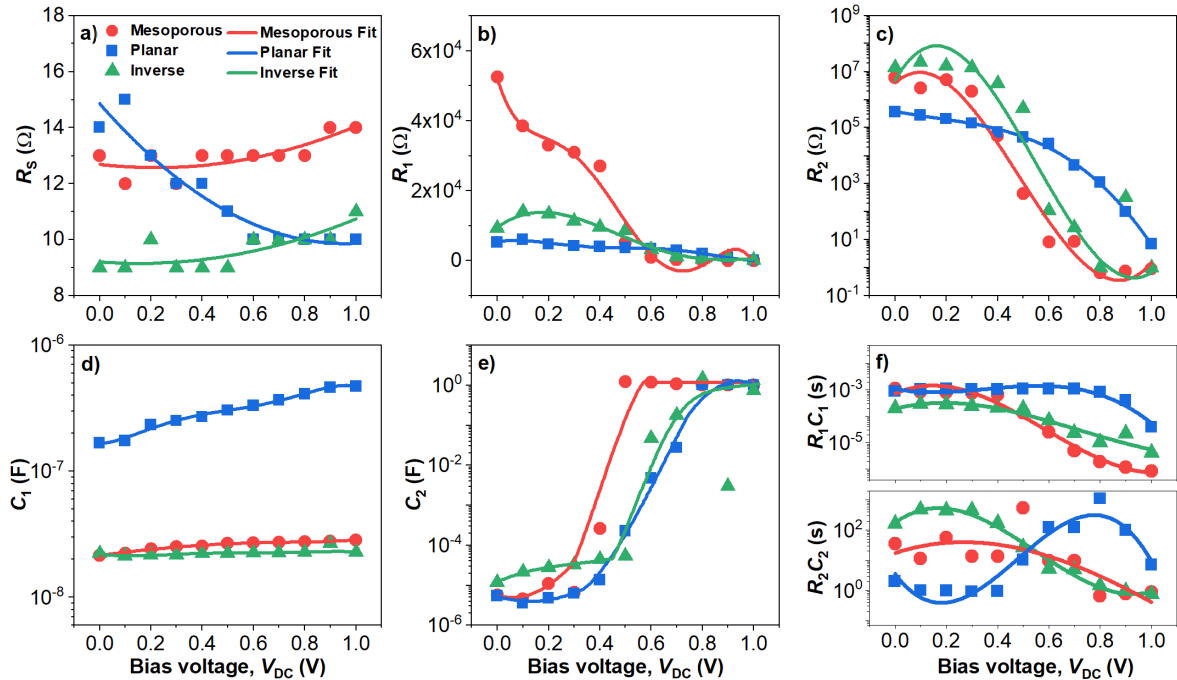


Figura 26. Resumen de (a) la resistencia en serie (R_s); (b, c) los elementos resistivos R_1 y R_2 ; (d, e) los elementos capacitivos C_1 y C_2 ; y (f) las constantes de tiempo obtenidas de los gráficos de Bode para los tres tipos de celdas solares, representadas en función del voltaje aplicado V_{DC} . Los ajustes polinomiales están representados por las líneas sólidas.

4.1.5 Análisis de la función de transferencia

Un enfoque complementario para analizar el comportamiento del circuito electrónico equivalente de las celdas solares de perovskita híbrida es a través de la evaluación de los polos y ceros de la función de transferencia indicada en la ecuación 4.3. Según la ecuación, un polo y su respectivo cero se cancelan mutuamente cuando la frecuencia angular, ω , es lo suficientemente grande como para que p_1 y q_1 , así como p_2 y q_2 , no tengan efecto en la evaluación de la función de transferencia. Como resultado, la impedancia de las celdas solares de perovskita híbrida se convierte en R_s cuando la frecuencia angular tiende a infinito, $\omega \rightarrow \infty$, como se esperaba. Sin embargo, aquí también se observa un comportamiento similar para los polos y los ceros en los que $p_1 = 1/(R_1C_1)$ y $p_2 = 1/(R_2C_2)$ se cancelan con q_1 y q_2 , respectivamente, a medida que aumenta V_{DC} (ver figura 27). En este caso, p_2 alcanza q_2 en el voltaje aplicado relativamente bajo, $V_{DC} \approx 0.6$ V, para todas las celdas solares de perovskita híbrida, debido a una transición temprana del diodo de unión principal relacionada con la calidad media de estas celdas solares. Sin embargo, p_1 no anula completamente q_1 en el rango estudiado, lo que implica un efecto de R_1 y C_1 en el

comportamiento de frecuencia de las celdas solares a altos voltajes, y, por lo tanto, con cualquier señal eléctrica que cambie con el tiempo. Ambos efectos son de gran importancia durante la evaluación del factor de idealidad, n , y la corriente de saturación, I_0 , y no deben ser ignorados para extraer valores más fiables, ya que la caracterización de los parámetros característicos de los diodos en las celdas solares se suele realizar en el rango de 0.5 V a 1 V.

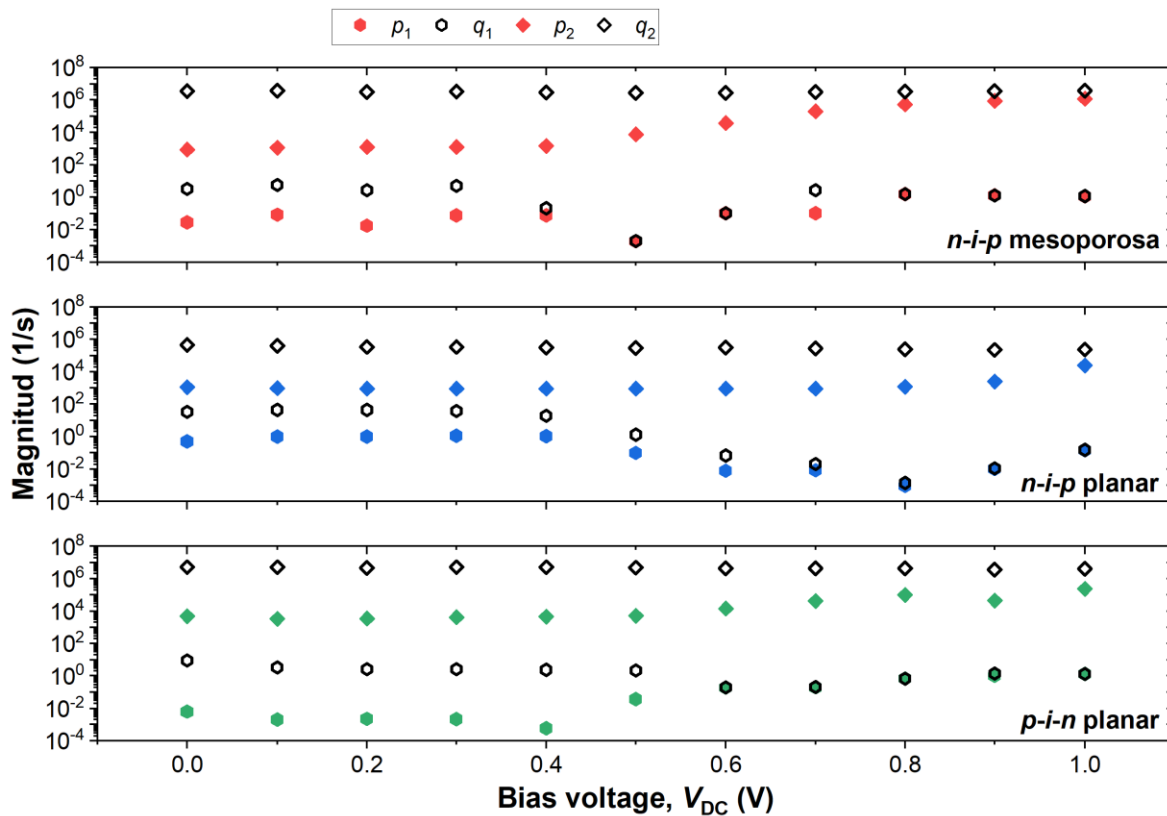


Figura 27. Evaluación de los polos y ceros de la función de transferencia mostrada en (4.3) para los tres tipos de celdas solares de perovskita.

4.2 Análisis de las curvas $I - V$ en oscuridad

El análisis de espectroscopía de impedancia en la sección anterior demuestra que la respuesta eléctrica de las celdas solares de perovskita híbrida está influenciada en gran medida por el voltaje aplicado y los elementos pasivos del circuito electrónico equivalente. Dado que estos elementos presentan un comportamiento dinámico con V_{DC} , es muy recomendable considerar estos cambios durante cualquier caracterización eléctrica que implique la polarización de una celda solar.

4.2.1 Evaluación de la corriente en relación con el voltaje aplicado V_{DC}

Considerando lo anterior, esto se describe mediante las ecuaciones 4.4 a 4.6, donde es posible evaluar la corriente que fluye en función del tiempo a través de cada elemento del circuito electrónico equivalente, y, por lo tanto, a través de sus capas correspondientes en las celdas solares de perovskita híbrida. Aquí, el valor de los elementos pasivos varía en función del voltaje de la fuente, v_s , que también varía en función del tiempo. Por lo tanto, es posible utilizar los ajustes de polinomios de R_s , R_1 , R_2 , C_1 y C_2 en función de V_{DC} en la figura 26 para obtener un ajuste de todos los parámetros en función del tiempo cuando se conoce dv_s/dt .

$$i = I_0 \left[e^{\frac{q(v_2 - v_1)}{nkT}} - 1 \right] + C_2 \frac{d(v_2 - v_1)}{dt} + \frac{v_2 - v_1}{R_2} \quad (4.4)$$

$$\frac{dv_1}{dt} + \frac{v_1}{R_1 C_1} = \frac{i}{C_1} \quad (4.5)$$

$$v_2 = v_s - iR_s \quad (4.6)$$

4.2.1.1 Evaluación de las curvas $I - V$ sin los efectos de elementos parásitos

La solución numérica de v_1 se obtiene con el método Runge-Kutta. Esta solución se utiliza para representar la corriente a través del diodo, R_2 y C_2 en función del voltaje del diodo, $v_D = v_2 - v_1$, como se muestra en la figura 28, que, a su vez, proporciona una forma de determinar los valores del factor de idealidad, n , y la corriente de saturación, I_0 , para el diodo de unión principal sin la contribución de elementos parásitos, C_1 y R_1 . En este caso, los valores de n e I_0 se evalúan a partir de la pendiente y la intersección del eje-y del ajuste lineal de $\ln|I|$ en función del V en el rango medio del voltaje, como se muestra en la ecuación

$$n = \frac{q}{k_B T} \frac{dV}{d \ln|I|} \quad (4.7)$$

donde q es la carga elemental, k_B la constante de Boltzmann, y T la temperatura de la unión, que aproximamos a la temperatura ambiente.

De este modo, es posible comparar la medición original de la curva $I - V$ con la curva $I - v_D$ corregida, para observar una disminución del factor de idealidad de 2.4, 4.5 y 3.1 a 2.1, 3.4 y 2.3 para las celdas solares con estructura $n-i-p$ mesoporosa, $n-i-p$ planar y $p-i-n$ inversa, respectivamente. Esto ayuda a obtener valores de n que se acercan más al rango y la teoría esperados, y al mismo tiempo, descubrir que la celda solar inversa muestra pérdidas severas como resultado de los elementos parásitos R_1 y C_1 en comparación con las celdas solares convencionales basadas en TiO_2 . Esto es consistente con lo reportado en la literatura, en el que una caída significativa del voltaje en la capa transportadora de electrones o la capa transportadora de huecos puede resultar en valores de $n > 2$ [216].

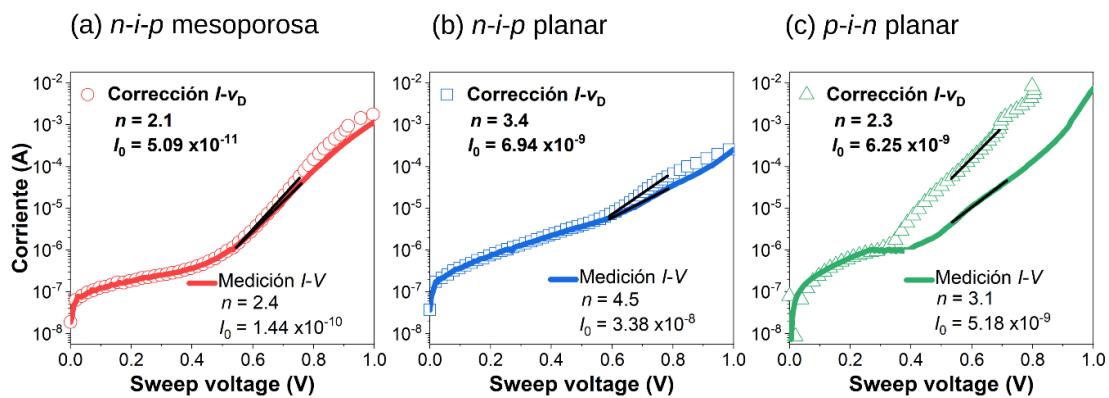


Figura 28. Comparación del factor de idealidad del diodo obtenido a partir de las curvas $I - V$ en oscuridad en representación de la corriente a escala logarítmica para los tres tipos de celdas solares de perovskita. Las líneas continuas son la medición derivada de las curvas $I - V$ en oscuridad y los símbolos son la curva corregida sin los efectos parasitarios de la resistencia R_1 y la capacitancia C_1 .

4.2.1.2 Evaluación de las curvas $I - V$ considerando el efecto del elemento capacitivo

Aun así, el valor corregido de n aún no está dentro del rango teórico esperado. Sin embargo, una gráfica de la corriente que pasa a través de C_2 en función de v_D ($iC_2 - v_D$) donde $iC_2 = C_2 dv_D/dt$ demuestra una gran corriente y una pendiente pronunciada en el rango de voltaje medio del que se extraen los valores de n dentro del rango teórico para los tres tipos de celdas solares, como se muestra en la figura 29. Sin embargo, esta gráfica de $iC_2 - v_D$ es el resultado de los grandes valores de C_2 (o C_D) obtenidos mediante espectroscopia de impedancia y no se mide en su lugar. Por lo tanto, se estima que la diferencia entre las curvas $iC_2 - v_D$ e $I - v_D$ revela la corriente que se almacena dentro del dispositivo como un campo eléctrico debido a los efectos capacitivos, lo que contribuye al aumento de n e I_0 .

Esto significa que la curva $C_D - V_{DC}$ ($C_2 - V_{DC}$) puede ser una herramienta valiosa para caracterizar la calidad de la celda solar en condiciones de oscuridad.

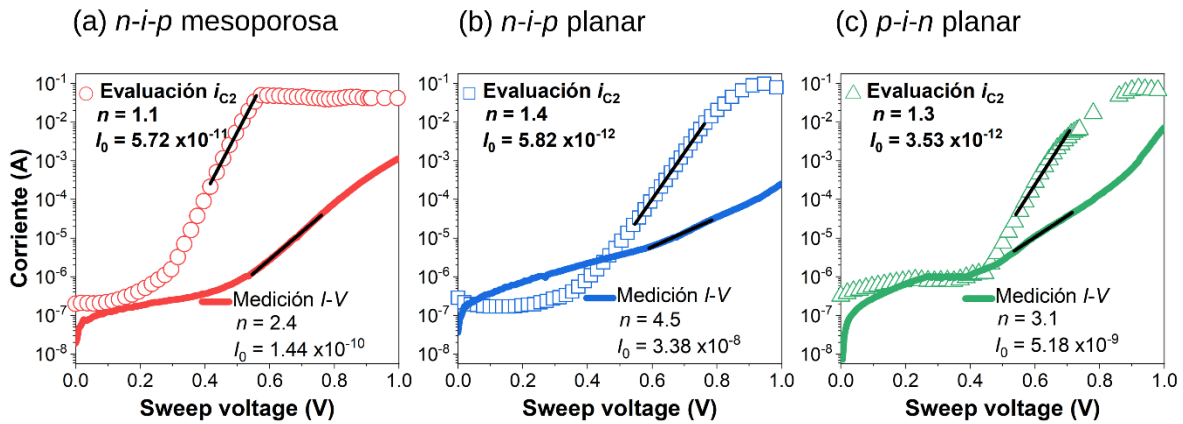


Figura 29. Evaluación de la corriente que pasa por C_2 a partir de las curvas $I - V$ en oscuridad en representación de la corriente a escala logarítmica para los tres tipos de celdas solares de perovskita. Factores de idealidad en el rango de $1 < n < 2$.

Como resumen, los valores de $n > 2$ obtenidos en las celdas solares de perovskita son una contribución de los elementos de la serie R_S , R_1 y C_1 en el régimen de alto voltaje, pero se deben principalmente a R_2 y C_2 en el régimen de medio voltaje. La separación de estos efectos puede ayudar a identificar los elementos o capas de menor rendimiento en los dispositivos. En este caso, las celdas solares inversas muestran el mayor aumento de n como resultado de las capas de transporte de baja calidad atribuidas a los elementos en serie, mientras que las celdas solares convencionales de TiO_2 muestran un aumento de n como resultado de una gran capacitancia de difusión, C_D .

4.3 Perspectivas

Los resultados presentados en este proyecto de investigación han contribuido a aumentar la comprensión de la naturaleza tanto electrónica como iónica de las celdas solares de perovskita híbrida. Las técnicas empleadas muestran un gran potencial para su uso en una amplia gama de investigaciones. Aunque el efecto de los elementos parásitos no implica necesariamente un mal funcionamiento del dispositivo, presenta una indicación de que es posible realizar mejoras para una mayor reducción de la recombinación, que resulta en valores de factor de idealidad que se acercan más a la teoría esperada.

Por lo tanto, es necesario seguir investigando la relación entre el análisis de circuitos eléctricos, las mediciones de espectroscopia de impedancia y la teoría de control para mejorar la evaluación de los parámetros, optimizar los materiales que conforman las capas de las celdas solares y controlar el funcionamiento del dispositivo, permitiendo así, que esta nueva tecnología tenga un impacto en el futuro mercado de la energía fotovoltaica abordando los problemas de escalabilidad, estabilidad y toxicidad las celdas solares de perovskita híbrida.

Capítulo 5. Conclusiones

Este trabajo demuestra que los grandes valores de los factores de idealidad de los diodos, $n > 2$, de las celdas solares de perovskita pueden explicarse predominantemente en términos de una gran capacitancia de difusión en la unión principal, y también a la resistencia y capacitancia parasitas de las capas dopadas en menor medida.

El análisis de polos y ceros de la función de transferencia para cada celda solar medida en la oscuridad revela que tanto la unión principal como las capas dopadas intervienen en el comportamiento de la frecuencia de los dispositivos incluso a altos voltajes, y, por lo tanto, con cualquier señal eléctrica que cambie con el tiempo, incluidos los barridos de voltaje.

Demostramos que es posible obtener valores del factor de idealidad dentro del rango de $1 < n < 2$, como espera la teoría, cuando se corrigen ambos efectos en las curvas $I - V$ medidas en la oscuridad. Esto es posible incluso para celdas solares de perovskita con baja eficiencia, lo que ayuda a identificar los elementos del circuito electrónico equivalente con un bajo rendimiento.

La espectroscopia de impedancia de las celdas solares de perovskita ha producido una comprensión y un conocimiento significativo del funcionamiento del dispositivo para permitir la determinación de los efectos de resistencia y capacitancia que influyen en la recombinación, así como en la acumulación de cargas en la unión y la interfaz de las celdas a diferentes voltajes aplicados en condiciones de oscuridad. Además, al acoplar mediciones de corriente - voltaje en oscuridad, se han reconstruido las curvas $I - V$ para demostrar que se obtienen valores de factor de idealidad lo más cercano al valor teórico tras remover el efecto de elementos parásitos. La implementación de estas técnicas ha proporcionado un procedimiento de caracterización y análisis para estudiar las propiedades eléctricas del dispositivo. De este modo, si se pueden comprender los fenómenos físicos de las celdas solares, se pueden investigar nuevos materiales o interfaces en busca de la optimización de las celdas solares de perovskita híbrida en términos de eficiencia y estabilidad.

Por último, la caracterización por espectroscopia de impedancia, la teoría de control descrita y la corrección de las curvas $I - V$ presentadas aquí pueden extenderse para investigar efectos similares en otros dispositivos electrónicos.

REFERENCIAS

- [1] A. G. Olabi *et al.*, “Assessment of the pre-combustion carbon capture contribution into sustainable development goals SDGs using novel indicators,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 153, p. 111710, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111710>.
- [2] L. Gustavsson, T. Nguyen, R. Sathre, and U. Y. A. Tettey, “Climate effects of forestry and substitution of concrete buildings and fossil energy,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 136, p. 110435, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110435>.
- [3] J. Curtin, C. McInerney, B. Ó Gallachóir, C. Hickey, P. Deane, and P. Deeney, “Quantifying stranding risk for fossil fuel assets and implications for renewable energy investment: A review of the literature,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 116, p. 109402, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109402>.
- [4] Ed Dlugokencky and Pieter Tans, “Administración Nacional Oceánica y Atmosférica/Global Monitoring Laboratory (NOAA/GML),” 2022.
- [5] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, “Role of renewable energy sources in environmental protection: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1513–1524, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>.
- [6] R. Vakulchuk, I. Overland, and D. Scholten, “Renewable energy and geopolitics: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 122, p. 109547, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109547>.
- [7] REN 21, “Renewables 2022 Global Status Report,” Paris:REN21 Secretariat, 2022.
- [8] IRENA, “Renewable Energy Statistics 2022,” Abu Dhabi, 2022.
- [9] International Energy Agency (IEA) Photovoltaic Power Systems Programme (PVPS), “Snapshot of Global PV Markets 2022,” 2022. Accessed: Oct. 19, 2022. [Online]. Available: <https://iea-pvps.org/snapshot-reports/snapshot-2022>
- [10] Keiron Greenhalgh, “Latin American solar sector to shine brighter in 2022,” *IHS Markit*, 2021. <https://cleanenergynews.ihsmarkit.com/research-analysis/latin-america-solar-sector-to-shine-brighter-in-2022.html> (accessed Oct. 19, 2022).
- [11] E. Becquerel, “Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires,” *C R Hebd Seances Acad Sci*, vol. 9, pp. 561–567, 1839.
- [12] E. Becquerel, *La lumière, ses causes et ses effets*, vol. 1. Firmin Didot frères, fils et cie, 1867.
- [13] “Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current*,” *Nature*, vol. 7, no. 173, p. 303, 1873, doi: 10.1038/007303e0.
- [14] W. G. Adams and R. E. Day, “The Action of Light on Selenium,” *Philos Trans R Soc Lond*, vol. 167, pp. 313–349, 1877, [Online]. Available: <http://www.jstor.org/pbidi.unam.mx:8080/stable/109173>
- [15] C. E. Fritts, “On the Fritts selenium cells and batteries,” *J Franklin Inst*, vol. 119, pp. 221–232, 1885.
- [16] W. Siemens, “On the electro motive action of illuminated selenium, discovered by Mr. Fritts, of New York,” *J Franklin Inst*, vol. 119, pp. 453-IN6, 1885.

- [17] A. Einstein, "Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light," *Am J Phys*, vol. 33, p. 367, 1965.
- [18] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," *J Appl Phys*, vol. 25, pp. 676–677, 1954.
- [19] N. J. Murray Hill, "Vast Power of the Sun Is Tapped By Battery Using Sand Ingredient," *New York Times*, Apr. 26, 1954.
- [20] K. S. Ahmad, S. N. Naqvi, and S. B. Jaffri, "Systematic review elucidating the generations and classifications of solar cells contributing towards environmental sustainability integration," vol. 41, no. 1, pp. 21–39, 2021, doi: doi:10.1515/revic-2020-0009.
- [21] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, "Solar cell efficiency tables (Version 58)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 29, no. 7, pp. 657–667, Jul. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.3444>.
- [22] NREL, "Best Research-Cell Efficiency Chart," *Photovoltaic Research*, 2022.
- [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, pp. 133–154, 2018, doi: 10.1007/s42247-018-0013-1.
- [24] 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, Mar. 2014, doi: 10.1021/jz500279b.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] M. Jeong *et al.*, "Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss," *Science (1979)*, vol. 369, no. 6511, pp. 1615–1620, Sep. 2020, doi: 10.1126/science.abb7167.
- [29] J. A. Christians, J. S. Manser, and P. v Kamat, "Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of Making Bad Cells Look Good," *J Phys Chem Lett*, vol. 6, no. 5, pp. 852–857, Mar. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b00289.
- [30] A. Kumar, A. Rana, N. Vashistha, K. K. Garg, and R. K. Singh, "Defect states influencing hysteresis and performance of perovskite solar cells," *Solar Energy*, vol. 211, pp. 345–353, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.052>.

- [31] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, "Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells," *Nat Commun*, vol. 5, no. 1, p. 5784, 2014, doi: 10.1038/ncomms6784.
- [32] J. Wei *et al.*, "Hysteresis Analysis Based on the Ferroelectric Effect in Hybrid Perovskite Solar Cells," *J Phys Chem Lett*, vol. 5, no. 21, pp. 3937–3945, Nov. 2014, doi: 10.1021/jz502111u.
- [33] E. J. Juarez-Perez *et al.*, "Photoinduced Giant Dielectric Constant in Lead Halide Perovskite Solar Cells," *J Phys Chem Lett*, vol. 5, no. 13, pp. 2390–2394, Jul. 2014, doi: 10.1021/jz5011169.
- [34] G. Garcia-Belmonte and J. Bisquert, "Distinction between Capacitive and Noncapacitive Hysteretic Currents in Operation and Degradation of Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett*, vol. 1, no. 4, pp. 683–688, Oct. 2016, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00293.
- [35] C. A. Rodríguez-Castañeda *et al.*, "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.
- [36] J. Xu *et al.*, "Perovskite–fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes," *Nat Commun*, vol. 6, no. 1, p. 7081, 2015, doi: 10.1038/ncomms8081.
- [37] M. H. Futscher *et al.*, "Quantification of ion migration in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by transient capacitance measurements," *Mater Horiz*, vol. 6, no. 7, pp. 1497–1503, 2019, doi: 10.1039/C9MH00445A.
- [38] B. Chen, M. Yang, S. Priya, and K. Zhu, "Origin of J–V Hysteresis in Perovskite Solar Cells," *J Phys Chem Lett*, vol. 7, no. 5, pp. 905–917, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b00215.
- [39] H. Landi and C. B. Neitzert, "C. Mauro, F. Lang, S. Albrecht, B. Rech, and S. Pagano," *Advanced Science*, vol. 4, p. 1700183, 2017.
- [40] M. B. Johnston and L. M. Herz, "Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies," *Acc Chem Res*, vol. 49, no. 1, pp. 146–154, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00411.
- [41] M. J. Taghavi, M. Houshmand, M. H. Zandi, and N. E. Gorji, "Modeling of optical losses in perovskite solar cells," *Superlattices Microstruct*, vol. 97, pp. 424–428, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.06.031>.
- [42] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, and S. Albrecht, "Impact of charge transport on current–voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells," *Nat Commun*, vol. 6, no. 1, p. 6951, 2015, doi: 10.1038/ncomms7951.
- [43] O. Breitenstein, "Understanding the current-voltage characteristics of industrial crystalline silicon solar cells by considering inhomogeneous current distributions," vol. 21, no. 3, pp. 259–282, 2013, doi: 10.2478/s11772-013-0095-5.
- [44] A. Sadollahkhani, P. Liu, V. Leandri, M. Safdari, W. Zhang, and J. M. Gardner, "Energetic Barriers to Interfacial Charge Transfer and Ion Movement in Perovskite Solar Cells," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 21, pp. 3047–3055, Nov. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.201700740>.

- [45] V. M. le Corre, T. S. Sherkar, M. Koopmans, and L. J. A. Koster, "Identification of the dominant recombination process for perovskite solar cells based on machine learning," *Cell Rep Phys Sci*, vol. 2, no. 2, p. 100346, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100346>.
- [46] S. Zhu and Y. Li, "Performances of perovskite solar cells at low-intensity light irradiation," *Solid State Electron*, vol. 173, p. 107903, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2020.107903>.
- [47] M. Wang *et al.*, "Degradation mechanism of flexible perovskite solar cells: Investigated by tracking of the heterojunction property," *Mater Res Bull*, vol. 123, p. 110696, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110696>.
- [48] K. Seki, "Equivalent circuit representation of hysteresis in solar cells that considers interface charge accumulation: Potential cause of hysteresis in perovskite solar cells," *Appl Phys Lett*, vol. 109, no. 3, p. 033905, Jul. 2016, doi: 10.1063/1.4959247.
- [49] A. Sabadus, V. Mihailetschi, D. Vizman, and M. Paulescu, "Parameters extraction of the one-diode solar cell model: Performance assessment of different numerical procedures," *AIP Conf Proc*, vol. 2071, no. 1, p. 040005, Jan. 2019, doi: 10.1063/1.5090072.
- [50] A. A. Teyabeen, N. B. Elhatmi, A. A. Essnid, and A. E. Jwaid, "Parameters Estimation of Solar PV Modules Based on Single-Diode Model," in *2020 11th International Renewable Energy Congress (IREC)*, 2020, pp. 1–6. doi: 10.1109/IREC48820.2020.9310365.
- [51] A. J. Rivas-Vázquez, R. Loera-Palomo, C. Álvarez-Macías, M. Rivero, and F. S. Sellschopp-Sánchez, "Statistical Method for Single-Diode Model Parameters Extraction of a Photovoltaic Module," in *2020 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC)*, 2020, vol. 4, pp. 1–6. doi: 10.1109/ROPEC50909.2020.9258754.
- [52] V. K. Andra and M. Rahman, "Empirical Estimation and Analysis of the Dark Ideality factor 'n' of single c-Si and c-GaAs Solar cells at Different Sun Irradiation," in *2020 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2020, pp. 1602–1605. doi: 10.1109/PVSC45281.2020.9300870.
- [53] A. Otaegi *et al.*, "Analysis of the Asymptotic Behavior of the Local Ideality Factor," in *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2019, pp. 321–325. doi: 10.1109/PVSC40753.2019.8981202.
- [54] R. A. Sinton and A. Cuevas, "A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization," *Proceedings of the 16th European photovoltaic solar energy conference*, vol. 1152, p. 4, 2000.
- [55] N. Mundhaas *et al.*, "Series Resistance Measurements of Perovskite Solar Cells Using J_{sc} - V_{oc} Measurements," *Solar RRL*, vol. 3, no. 4, p. 1800378, Apr. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/solr.201800378>.
- [56] A. R. Chakhmouradian and P. M. Woodward, "Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell," *Phys Chem Miner*, vol. 41, no. 6, pp. 387–391, 2014, doi: 10.1007/s00269-014-0678-9.
- [57] N. S. Arul and V. D. Nithya, *Revolution of Perovskite*. Springer, 2020.

- [58] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides," *Chem Rev*, vol. 101, no. 7, pp. 1981–2018, Jul. 2001, doi: 10.1021/cr980129f.
- [59] B. Saparov and D. B. Mitzi, "Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design," *Chem Rev*, vol. 116, no. 7, pp. 4558–4596, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
- [60] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. van Schilfgaarde, and A. Walsh, "Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells," *Nano Lett*, vol. 14, no. 5, pp. 2584–2590, May 2014, doi: 10.1021/nl500390f.
- [61] Z. Cheng and J. Lin, "Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering," *CrystEngComm*, vol. 12, no. 10, pp. 2646–2662, 2010, doi: 10.1039/C001929A.
- [62] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan, "Organic-inorganic electronics," *IBM J Res Dev*, vol. 45, no. 1, pp. 29–45, 2001, doi: 10.1147/rd.451.0029.
- [63] A. Nande, S. Raut, and S. J. Dhoble, "Chapter 9 - Perovskite solar cells," in *Energy Materials*, S. J. Dhoble, N. T. Kalyani, B. Vengadaesvaran, and A. Kariem Arof, Eds. Elsevier, 2021, pp. 249–281. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823710-6.00002-9>.
- [64] 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.
- [65] D. G. Billing and A. Lemmerer, "Synthesis, characterization and phase transitions of the inorganic–organic layered perovskite-type hybrids [(C_nH_{2n+1}NH₃)₂PbI₄] (n = 12, 14, 16 and 18)," *New Journal of Chemistry*, vol. 32, no. 10, pp. 1736–1746, 2008, doi: 10.1039/B805417G.
- [66] M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells," *Nat Mater*, vol. 13, no. 9, pp. 838–842, 2014, doi: 10.1038/nmat4065.
- [67] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, and A. Khare, "A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status," *Solar Energy*, vol. 198, pp. 665–688, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.080>.
- [68] Z. Yang and W.-H. Zhang, "Organolead halide perovskite: A rising player in high-efficiency solar cells," 2014. [Online]. Available: <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiencychart.jpg>
- [69] H.-S. Kim, S. H. Im, and N.-G. Park, "Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 11, pp. 5615–5625, Mar. 2014, doi: 10.1021/jp409025w.
- [70] V. M. Goldschmidt, "Krystallbau und chemische Zusammensetzung," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 60, no. 5, pp. 1263–1296, May 1927, doi: <https://doi.org/10.1002/cber.19270600550>.
- [71] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, and K. Zhu, "Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 284–292, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.

- [72] 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.
- [73] L. K. Ono, E. J. Juarez-Perez, and Y. Qi, "Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 36, pp. 30197–30246, Sep. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b06001.
- [74] S. Pang *et al.*, "NH₂CH=NH₂PbI₃: An Alternative Organolead Iodide Perovskite Sensitizer for Mesoscopic Solar Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 3, pp. 1485–1491, Feb. 2014, doi: 10.1021/cm404006p.
- [75] 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, pp. 982–988, 2014, doi: 10.1039/C3EE43822H.
- [76] J.-H. Im, J. Chung, S.-J. Kim, and N.-G. Park, "Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃," *Nanoscale Res Lett*, vol. 7, no. 1, p. 353, 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-353.
- [77] S. Aharon, A. Dymshits, A. Rotem, and L. Etgar, "Temperature dependence of hole conductor free formamidinium lead iodide perovskite based solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 17, pp. 9171–9178, 2015, doi: 10.1039/C4TA05149A.
- [78] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties," *Inorg Chem*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, Aug. 2013, doi: 10.1021/ic401215x.
- [79] P. Umari, E. Mosconi, and F. de Angelis, "Relativistic GW calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ Perovskites for Solar Cell Applications," *Sci Rep*, vol. 4, no. 1, p. 4467, 2014, doi: 10.1038/srep04467.
- [80] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, "Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells," *Nat Photonics*, vol. 8, no. 6, pp. 489–494, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.82.
- [81] C. Bernal and K. Yang, "First-Principles Hybrid Functional Study of the Organic–Inorganic Perovskites CH₃NH₃SnBr₃ and CH₃NH₃SnI₃," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 42, pp. 24383–24388, Oct. 2014, doi: 10.1021/jp509358f.
- [82] Y. Ogomi *et al.*, "CH₃NH₃Sn_xPb(1–x)I₃ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm," *J Phys Chem Lett*, vol. 5, no. 6, pp. 1004–1011, Mar. 2014, doi: 10.1021/jz5002117.
- [83] 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.
- [84] M. K. Nazeeruddin and H. Snaith, "Methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: A new paradigm in photovoltaics," *MRS Bull*, vol. 40, no. 8, pp. 641–645, 2015, doi: 10.1557/mrs.2015.169.
- [85] S. D. Stranks *et al.*, "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber," *Science (1979)*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, Oct. 2013, doi: 10.1126/science.1243982.

- [86] G. Xing *et al.*, “Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃,” *Science (1979)*, vol. 342, no. 6156, pp. 344–347, Oct. 2013, doi: 10.1126/science.1243167.
- [87] Y.-F. Gu, H.-J. Du, N.-N. Li, L. Yang, and C.-Y. Zhou, “Effect of carrier mobility on performance of perovskite solar cells*,” *Chinese Physics B*, vol. 28, no. 4, p. 048802, 2019, doi: 10.1088/1674-1056/28/4/048802.
- [88] C. S. Jr. Ponseca *et al.*, “Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination,” *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 14, pp. 5189–5192, Apr. 2014, doi: 10.1021/ja412583t.
- [89] 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, pp. 982–988, 2014, doi: 10.1039/C3EE43822H.
- [90] S. Gharibzadeh *et al.*, “Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure,” *Adv Energy Mater*, vol. 9, no. 21, p. 1803699, Jun. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201803699>.
- [91] 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, pp. 4088–4093, 2011, doi: 10.1039/C1NR10867K.
- [92] 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, 2012, doi: 10.1038/srep00591.
- [93] S. D. Stranks *et al.*, “Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber,” *Science (1979)*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, Oct. 2013, doi: 10.1126/science.1243982.
- [94] 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, 2013, doi: 10.1038/nature12509.
- [95] Q. Chen *et al.*, “Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process,” *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 2, pp. 622–625, Jan. 2014, doi: 10.1021/ja411509g.
- [96] 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.
- [97] 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, 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.80.
- [98] 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.
- [99] J. Burschka *et al.*, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,” *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, 2013, doi: 10.1038/nature12340.

- [100] 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, 2014, doi: 10.1038/nmat4014.
- [101] N. J. Jeon *et al.*, "Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells," *Nature*, vol. 517, no. 7535, pp. 476–480, 2015, doi: 10.1038/nature14133.
- [102] W. S. Yang *et al.*, "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," *Science (1979)*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237, Jun. 2015, doi: 10.1126/science.aaa9272.
- [103] X. Li *et al.*, "A vacuum flash–assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells," *Science (1979)*, vol. 353, no. 6294, pp. 58–62, Jul. 2016, doi: 10.1126/science.aaf8060.
- [104] 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, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.142.
- [105] W. S. Yang *et al.*, "Iodide management in formamidinium-lead-halide–based perovskite layers for efficient solar cells," *Science (1979)*, vol. 356, no. 6345, pp. 1376–1379, Jun. 2017, doi: 10.1126/science.aan2301.
- [106] 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.
- [107] 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: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.014>.
- [108] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991, doi: 10.1038/353737a0.
- [109] 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, Apr. 2015, doi: 10.1246/cl.150175.
- [110] 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 (1979)*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, Nov. 2012, doi: 10.1126/science.1228604.
- [111] J.-Y. Jeng *et al.*, "CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 27, pp. 3727–3732, Jul. 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201301327>.
- [112] J. J. Yoo *et al.*, "Efficient perovskite solar cells via improved carrier management," *Nature*, vol. 590, no. 7847, pp. 587–593, 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03285-w.
- [113] H. Min *et al.*, "Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes," *Nature*, vol. 598, no. 7881, pp. 444–450, 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03964-8.
- [114] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J Appl Phys*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736034.

- [115] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S.-H. Wei, "Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 17, pp. 8926–8942, 2015, doi: 10.1039/C4TA05033A.
- [116] T. C.-J. Yang, P. Fiala, Q. Jeangros, and C. Ballif, "High-Bandgap Perovskite Materials for Multijunction Solar Cells," *Joule*, vol. 2, no. 8, pp. 1421–1436, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.05.008>.
- [117] 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 Mater*, vol. 2, no. 24, pp. 9221–9225, 2014, doi: 10.1039/C4TA00435C.
- [118] X. Wang *et al.*, "Improving efficiency of planar hybrid CH₃NH₃PbI₃-xCl_x perovskite solar cells by isopropanol solvent treatment," *Org Electron*, vol. 24, pp. 205–211, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.05.043>.
- [119] X. Cheng, L. Jing, Y. Zhao, S. Du, J. Ding, and T. Zhou, "Crystal orientation-dependent optoelectronic properties of MAPbCl₃ single crystals," *J Mater Chem C Mater*, vol. 6, no. 6, pp. 1579–1586, 2018, doi: 10.1039/C7TC05156E.
- [120] 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.
- [121] S. Wozny *et al.*, "Controlled Humidity Study on the Formation of Higher Efficiency Formamidinium Lead Triiodide-Based Solar Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 13, pp. 4814–4820, Jul. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01691.
- [122] Y. Deng, Q. Dong, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, "Air-Stable, Efficient Mixed-Cation Perovskite Solar Cells with Cu Electrode by Scalable Fabrication of Active Layer," *Adv Energy Mater*, vol. 6, no. 11, p. 1600372, Jun. 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201600372>.
- [123] C. Wang *et al.*, "Compositional and morphological engineering of mixed cation perovskite films for highly efficient planar and flexible solar cells with reduced hysteresis," *Nano Energy*, vol. 35, pp. 223–232, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.048>.
- [124] D. P. McMeekin *et al.*, "A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells," *Science (1979)*, vol. 351, no. 6269, pp. 151–155, Jan. 2016, doi: 10.1126/science.aad5845.
- [125] F. Li and M. Liu, "Recent efficient strategies for improving the moisture stability of perovskite solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 30, pp. 15447–15459, 2017, doi: 10.1039/C7TA01325F.
- [126] M. Hu, L. Liu, A. Mei, Y. Yang, T. Liu, and H. Han, "Efficient hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cells with a broad light harvester NH₂CH₃NH₂PbI₃," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 40, pp. 17115–17121, 2014, doi: 10.1039/C4TA03741C.
- [127] Q. Wang and A. Abate, "Strategies toward Stable Perovskite Solar Cells," *Adv Mater Interfaces*, vol. 5, no. 22, p. 1800264, Nov. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/admi.201800264>.

- [128] T. Singh and T. Miyasaka, "Stabilizing the Efficiency Beyond 20% with a Mixed Cation Perovskite Solar Cell Fabricated in Ambient Air under Controlled Humidity," *Adv Energy Mater*, vol. 8, no. 3, p. 1700677, Jan. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201700677>.
- [129] I. R. Benmessaoud *et al.*, "Health hazards of methylammonium lead iodide based perovskites: cytotoxicity studies," *Toxicol Res (Camb)*, vol. 5, no. 2, pp. 407–419, Mar. 2016, doi: 10.1039/c5tx00303b.
- [130] 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, 2020, doi: 10.1038/s41467-019-13910-y.
- [131] N. K. Noel *et al.*, "Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications," *Energy Environ Sci*, vol. 7, no. 9, pp. 3061–3068, 2014, doi: 10.1039/C4EE01076K.
- [132] S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, H. Chen, and C.-Z. Li, "Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 23, pp. 11462–11482, 2017, doi: 10.1039/C7TA00366H.
- [133] I. Turkevych *et al.*, "Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3754–3759, Oct. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201700980>.
- [134] S. Rühle, "Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells," *Solar Energy*, vol. 130, pp. 139–147, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>.
- [135] 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, 2016, doi: 10.1038/srep18721.
- [136] F. Giustino and H. J. Snaith, "Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett*, vol. 1, no. 6, pp. 1233–1240, Dec. 2016, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00499.
- [137] T. Wu *et al.*, "Lead-free tin perovskite solar cells," *Joule*, vol. 5, no. 4, pp. 863–886, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.03.001>.
- [138] T. Krishnamoorthy *et al.*, "Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 47, pp. 23829–23832, 2015, doi: 10.1039/C5TA05741H.
- [139] 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.
- [140] M. Zhang, M. Lyu, P. Chen, M. Hao, J.-H. Yun, and L. Wang, "Recent advances in low-toxic lead-free metal halide perovskite materials for solar cell application," *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 11, no. 3, pp. 392–398, May 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/apj.1998>.
- [141] 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.

- [142] H. Siddiqui, "Lead-free perovskite quantum structures towards the efficient solar cell," *Mater Lett*, vol. 249, pp. 99–103, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.051>.
- [143] S. M. Jain, T. Edvinsson, and J. R. Durrant, "Green fabrication of stable lead-free bismuth based perovskite solar cells using a non-toxic solvent," *Commun Chem*, vol. 2, no. 1, p. 91, 2019, doi: [10.1038/s42004-019-0195-3](https://doi.org/10.1038/s42004-019-0195-3).
- [144] B.-W. Park, B. Philippe, X. Zhang, H. Rensmo, G. Boschloo, and E. M. J. Johansson, "Bismuth Based Hybrid Perovskites A₃Bi₂I₉ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 43, pp. 6806–6813, Nov. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201501978>.
- [145] R. L. Z. Hoye *et al.*, "Methylammonium Bismuth Iodide as a Lead-Free, Stable Hybrid Organic–Inorganic Solar Absorber," *Chemistry – A European Journal*, vol. 22, no. 8, pp. 2605–2610, Feb. 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201505055>.
- [146] M. T. Greiner and Z.-H. Lu, "Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces," *NPG Asia Mater*, vol. 5, no. 7, pp. e55–e55, 2013, doi: [10.1038/am.2013.29](https://doi.org/10.1038/am.2013.29).
- [147] M. Yu, Y. Guo, S. Yuan, J.-S. Zhao, Y. Qin, and X.-C. Ai, "The influence of the electron transport layer on charge dynamics and trap-state properties in planar perovskite solar cells," *RSC Adv*, vol. 10, no. 21, pp. 12347–12353, 2020, doi: [10.1039/D0RA00375A](https://doi.org/10.1039/D0RA00375A).
- [148] 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](https://doi.org/10.1021/nl403997a).
- [149] W. Li *et al.*, "Graphene oxide as dual functional interface modifier for improving wettability and retarding recombination in hybrid perovskite solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 47, pp. 20105–20111, 2014, doi: [10.1039/C4TA05196C](https://doi.org/10.1039/C4TA05196C).
- [150] J.-S. Yeo *et al.*, "Highly efficient and stable planar perovskite solar cells with reduced graphene oxide nanosheets as electrode interlayer," *Nano Energy*, vol. 12, pp. 96–104, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.022>.
- [151] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas, and H. J. Snaith, "Enhanced Hole Extraction in Perovskite Solar Cells Through Carbon Nanotubes," *J Phys Chem Lett*, vol. 5, no. 23, pp. 4207–4212, Dec. 2014, doi: [10.1021/jz5021795](https://doi.org/10.1021/jz5021795).
- [152] A. al Mamun, T. T. Ava, K. Zhang, H. Baumgart, and G. Namkoong, "New PCBM/carbon based electron transport layer for perovskite solar cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 27, pp. 17960–17966, 2017, doi: [10.1039/C7CP02523H](https://doi.org/10.1039/C7CP02523H).
- [153] J. Zhou, J. Hou, X. Tao, X. Meng, and S. Yang, "Solution-processed electron transport layer of n-doped fullerene for efficient and stable all carbon based perovskite solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 13, pp. 7710–7716, 2019, doi: [10.1039/C9TA00118B](https://doi.org/10.1039/C9TA00118B).
- [154] D. O. Scanlon *et al.*, "Band alignment of rutile and anatase TiO₂," *Nat Mater*, vol. 12, no. 9, pp. 798–801, 2013, doi: [10.1038/nmat3697](https://doi.org/10.1038/nmat3697).

- [155] C. Zhen, T. Wu, R. Chen, L. Wang, G. Liu, and H.-M. Cheng, "Strategies for Modifying TiO₂ Based Electron Transport Layers to Boost Perovskite Solar Cells," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 5, pp. 4586–4618, Mar. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b06580.
- [156] Z. Cheng *et al.*, "Interfacial and Permeating Modification Effect of n-type Non-fullerene Acceptors toward High-Performance Perovskite Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 34, pp. 40778–40787, Sep. 2021, doi: 10.1021/acсами.1c13447.
- [157] Z. Zhu *et al.*, "High-Performance Hole-Extraction Layer of Sol–Gel-Processed NiO Nanocrystals for Inverted Planar Perovskite Solar Cells," *Angewandte Chemie*, vol. 126, no. 46, pp. 12779–12783, Nov. 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/ange.201405176>.
- [158] W. Chen *et al.*, "Hybrid interfacial layer leads to solid performance improvement of inverted perovskite solar cells," *Energy Environ Sci*, vol. 8, no. 2, pp. 629–640, 2015, doi: 10.1039/C4EE02833C.
- [159] W. Chen *et al.*, "Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers," *Science (1979)*, vol. 350, no. 6263, pp. 944–948, Nov. 2015, doi: 10.1126/science.aad1015.
- [160] M.-H. Li, P.-S. Shen, K.-C. Wang, T.-F. Guo, and P. Chen, "Inorganic p-type contact materials for perovskite-based solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 17, pp. 9011–9019, 2015, doi: 10.1039/C4TA06425A.
- [161] Z. Liu *et al.*, "p-Type mesoscopic NiO as an active interfacial layer for carbon counter electrode based perovskite solar cells," *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 9, pp. 3967–3973, 2015, doi: 10.1039/C4DT02904F.
- [162] L. K. Jagadamma, O. Blaszczyk, M. T. Sajjad, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel, "Efficient indoor p-i-n hybrid perovskite solar cells using low temperature solution processed NiO as hole extraction layers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 201, p. 110071, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110071>.
- [163] Z. Jin *et al.*, "Modification of NiOx hole transport layer for acceleration of charge extraction in inverted perovskite solar cells," *RSC Adv*, vol. 10, no. 21, pp. 12289–12296, 2020, doi: 10.1039/D0RA00209G.
- [164] L. Xu *et al.*, "Inverted perovskite solar cells employing doped NiO hole transport layers: A review," *Nano Energy*, vol. 63, p. 103860, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103860>.
- [165] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, and H. J. Snaith, "Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 1, pp. 151–157, Jan. 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201302090>.
- [166] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, and H. Han, "Full Printable Processed Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode," *Sci Rep*, vol. 3, no. 1, p. 3132, 2013, doi: 10.1038/srep03132.
- [167] S. S. Mali and C. K. Hong, "p-i-n/n-i-p type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: synthetic strategies and the role of p-type hole transport layer (HTL) and n-type electron transport layer (ETL) metal

- oxides,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 20, pp. 10528–10540, 2016, doi: 10.1039/C6NR02276F.
- [168] L. Meng *et al.*, “Tailored Phase Conversion under Conjugated Polymer Enables Thermally Stable Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 21%,” *J Am Chem Soc*, vol. 140, no. 49, pp. 17255–17262, Dec. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b10520.
- [169] C. Grätzel and S. M. Zakeeruddin, “Recent trends in mesoscopic solar cells based on molecular and nanopigment light harvesters,” *Materials Today*, vol. 16, no. 1, pp. 11–18, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.01.020>.
- [170] E. Edri, S. Kirmayer, D. Cahen, and G. Hodes, “High Open-Circuit Voltage Solar Cells Based on Organic–Inorganic Lead Bromide Perovskite,” *J Phys Chem Lett*, vol. 4, no. 6, pp. 897–902, Mar. 2013, doi: 10.1021/jz400348q.
- [171] L. Huang *et al.*, “Efficient planar perovskite solar cells without a high temperature processed titanium dioxide electron transport layer,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 149, pp. 1–8, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.033>.
- [172] W. Chen *et al.*, “A comparative study of planar and mesoporous perovskite solar cells with printable carbon electrodes,” *J Power Sources*, vol. 412, pp. 118–124, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.031>.
- [173] Y. Li *et al.*, “Mesoporous SnO₂ nanoparticle films as electron-transporting material in perovskite solar cells,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 36, pp. 28424–28429, 2015, doi: 10.1039/C5RA01540E.
- [174] S.-N. Kwon, J.-H. Yu, and S.-I. Na, “A systematic approach to ZnO nanoparticle-assisted electron transport bilayer for high efficiency and stable perovskite solar cells,” *J Alloys Compd*, vol. 801, pp. 277–284, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.089>.
- [175] T. Leijtens, B. Lauber, G. E. Eperon, S. D. Stranks, and H. J. Snaith, “The Importance of Perovskite Pore Filling in Organometal Mixed Halide Sensitized TiO₂-Based Solar Cells,” *J Phys Chem Lett*, vol. 5, no. 7, pp. 1096–1102, Apr. 2014, doi: 10.1021/jz500209g.
- [176] S. Bai *et al.*, “Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives,” *Nature*, vol. 571, no. 7764, pp. 245–250, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1357-2.
- [177] L. Meng, J. You, T.-F. Guo, and Y. Yang, “Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells,” *Acc Chem Res*, vol. 49, no. 1, pp. 155–165, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00404.
- [178] Y. Y. Kim *et al.*, “Roll-to-roll gravure-printed flexible perovskite solar cells using eco-friendly antisolvent bathing with wide processing window,” *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, p. 5146, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-18940-5.
- [179] L. Yang, A. T. Barrows, D. G. Lidzey, and T. Wang, “Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 79, no. 2, p. 026501, 2016, doi: 10.1088/0034-4885/79/2/026501.
- [180] C.-H. Chiang, Z.-L. Tseng, and C.-G. Wu, “Planar heterojunction perovskite/PC71BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)-step spin-coating process,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 38, pp. 15897–15903, 2014, doi: 10.1039/C4TA03674C.

- [181] X. Crispin *et al.*, “The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Poly(styrenesulfonate) (PEDOT–PSS) Plastic Electrodes,” *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 18, pp. 4354–4360, Sep. 2006, doi: 10.1021/cm061032+.
- [182] L. Cojocar *et al.*, “Origin of the Hysteresis in I–V Curves for Planar Structure Perovskite Solar Cells Rationalized with a Surface Boundary-induced Capacitance Model,” *Chem Lett*, vol. 44, no. 12, pp. 1750–1752, Oct. 2015, doi: 10.1246/cl.150933.
- [183] H. Dong *et al.*, “Pseudohalide-Induced Recrystallization Engineering for CH₃NH₃PbI₃ Film and Its Application in Highly Efficient Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells,” *Adv Funct Mater*, vol. 28, no. 2, p. 1704836, Jan. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201704836>.
- [184] F. Xie *et al.*, “Vertical recrystallization for highly efficient and stable formamidinium-based inverted-structure perovskite solar cells,” *Energy Environ Sci*, vol. 10, no. 9, pp. 1942–1949, 2017, doi: 10.1039/C7EE01675A.
- [185] Y. Zheng *et al.*, “Spray coating of the PCBM electron transport layer significantly improves the efficiency of p-i-n planar perovskite solar cells,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 24, pp. 11342–11348, 2018, doi: 10.1039/C8NR01763H.
- [186] Y. Zheng *et al.*, “A Cytosol Insulating Tunneling Layer for Efficient Perovskite Solar Cells,” *Small Methods*, vol. 1, no. 10, p. 1700244, Oct. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/smt.201700244>.
- [187] N. Torabi *et al.*, “Progress and challenges in perovskite photovoltaics from single- to multi-junction cells,” *Mater Today Energy*, vol. 12, pp. 70–94, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.12.009>.
- [188] Y. Shi *et al.*, “CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbI₃–xCl_x in Planar or Mesoporous Perovskite Solar Cells: Comprehensive Insight into the Dependence of Performance on Architecture,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 28, pp. 15868–15873, Jul. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02784.
- [189] A. W. Copeland, O. D. Black, and A. B. Garrett, “THE PHOTOVOLTAIC EFFECT.” [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [190] B. Lipovšek, F. Smole, M. Topič, I. Humar, and A. R. Sinigoj, “Driving forces and charge-carrier separation in p-n junction solar cells,” *AIP Adv*, vol. 9, no. 5, p. 055026, May 2019, doi: 10.1063/1.5092948.
- [191] K. Seshan, “Recent Changes in the Semiconductor Industry,” in *Handbook of thin film deposition*, William Andrew, 2012.
- [192] N. K. Taylor *et al.*, “Recent progress in morphology optimization in perovskite solar cell,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 8, no. 41, pp. 21356–21386, 2020, doi: 10.1039/D0TA00143K.
- [193] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review,” *Indian Journal of Physics*, vol. 83, no. 4, pp. 493–502, 2009, doi: 10.1007/s12648-009-0009-z.
- [194] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.

- [195] M. C. Sharma, B. Tripathi, S. Kumar, S. Srivastava, and Y. K. Vijay, "Low cost CuInSe₂ thin films production by stacked elemental layers process for large area fabrication of solar cell application," *Mater Chem Phys*, vol. 131, no. 3, pp. 600–604, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.023>.
- [196] 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, Jun. 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201304022>.
- [197] X. Cao *et al.*, "A Review of the Role of Solvents in Formation of High-Quality Solution-Processed Perovskite Films," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 8, pp. 7639–7654, Feb. 2019, doi: [10.1021/acsami.8b16315](https://doi.org/10.1021/acsami.8b16315).
- [198] A.-N. Cho and N.-G. Park, "Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3687–3704, Oct. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201701095>.
- [199] H. S. Jung and N.-G. Park, "Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices," *Small*, vol. 11, no. 1, pp. 10–25, Jan. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201402767>.
- [200] Y. Zhao and K. Zhu, "Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells," *J Phys Chem Lett*, vol. 5, no. 23, pp. 4175–4186, Dec. 2014, doi: [10.1021/jz501983v](https://doi.org/10.1021/jz501983v).
- [201] M. S. Jamal *et al.*, "Fabrication techniques and morphological analysis of perovskite absorber layer for high-efficiency perovskite solar cell: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 98, pp. 469–488, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.016>.
- [202] Z. Shariatnia, "Chapter 14 - Perovskite solar cells as modern nano tools and devices in solar power energy," in *Nano Tools and Devices for Enhanced Renewable Energy*, S. Devasahayam and C. M. Hussain, Eds. Elsevier, 2021, pp. 377–427. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821709-2.00021-9>.
- [203] 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: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.027>.
- [204] Y. Zhou *et al.*, "Intercalation crystallization of phase-pure α -HC(NH₂)₂PbI₃ upon microstructurally engineered PbI₂ thin films for planar perovskite solar cells," *Nanoscale*, vol. 8, no. 12, pp. 6265–6270, 2016, doi: [10.1039/C5NR06189J](https://doi.org/10.1039/C5NR06189J).
- [205] J.-W. Lee and N.-G. Park, "Two-step deposition method for high-efficiency perovskite solar cells," *MRS Bull*, vol. 40, no. 8, pp. 654–659, 2015, doi: [10.1557/mrs.2015.166](https://doi.org/10.1557/mrs.2015.166).
- [206] Y. Song *et al.*, "Energy level tuning of TPB-based hole-transporting materials for highly efficient perovskite solar cells," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 96, pp. 15239–15242, 2014, doi: [10.1039/C4CC06493C](https://doi.org/10.1039/C4CC06493C).
- [207] 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," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 403–411, Jan. 1998, doi: [10.1021/cm970568f](https://doi.org/10.1021/cm970568f).

- [208] C. Bi *et al.*, "Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 43, pp. 18508–18514, 2014, doi: 10.1039/C4TA04007D.
- [209] H. Zheng, W. Wang, S. Yang, Y. Liu, and J. Sun, "A facile way to prepare nanoporous Pbl₂ films and their application in fast conversion to CH₃NH₃Pbl₃," *RSC Adv*, vol. 6, no. 2, pp. 1611–1617, 2016, doi: 10.1039/C5RA21250B.
- [210] P. M. Moreno-Romero *et al.*, "Roughness and structural modification of Pbl₂ thin films by isopropanol treatment to improve methylammonium lead halide formation and solar cell efficiency," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 18, pp. 17491–17503, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02100-7.
- [211] C. A. Rodríguez-Castañeda *et al.*, "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," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 1, pp. 265–276, 2021, doi: 10.1007/s10854-020-04766-w.
- [212] P. M. Moreno-Romero, C. A. Rodríguez-Castañeda, Asiel. N. Corpus-Mendoza, D. M. Torres-Herrera, J. J. Prias-Barragán, and H. Hu, "Formation of a nanoporous Pbl₂ layer framework via 4-tBP additive to improve the performance and stability of two-step prepared hybrid perovskite solar cells under ambient conditions," *Int J Energy Res*, vol. n/a, no. n/a, Sep. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/er.8615>.
- [213] C. M. Wolff, P. Caprioglio, M. Stolterfoht, and D. Neher, "Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 52, p. 1902762, Dec. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201902762>.
- [214] Z. Hens and W. P. Gomes, "Electrochemical impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: the recombination resistance revisited," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 437, no. 1, pp. 77–83, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00092-2).
- [215] J. E. A. M. van den Meerakker, J. J. Kelly, and P. H. L. Notten, "The Minority Carrier Recombination Resistance: A Useful Concept in Semiconductor Electrochemistry," *J Electrochem Soc*, vol. 132, no. 3, pp. 638–642, Mar. 1985, doi: 10.1149/1.2113920.
- [216] S. Luryi, "Quantum capacitance devices," *Appl Phys Lett*, vol. 52, no. 6, pp. 501–503, Feb. 1988, doi: 10.1063/1.99649.
- [217] J. Jamnik and J. Maier, "Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 9, pp. 1668–1678, 2001, doi: 10.1039/B100180I.
- [218] F. Fabregat-Santiago, H. Randriamahazaka, A. Zaban, J. Garcia-Cañadas, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert, "Chemical capacitance of nanoporous-nanocrystalline TiO₂ in a room temperature ionic liquid," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, no. 15, pp. 1827–1833, 2006, doi: 10.1039/B600452K.
- [219] E. von Hauff and D. Klotz, "Impedance spectroscopy for perovskite solar cells: characterisation, analysis, and diagnosis," *J Mater Chem C Mater*, vol. 10, no. 2, pp. 742–761, 2022, doi: 10.1039/D1TC04727B.

- [220] E. J. Juarez-Perez *et al.*, "Role of the Selective Contacts in the Performance of Lead Halide Perovskite Solar Cells," *J Phys Chem Lett*, vol. 5, no. 4, pp. 680–685, Feb. 2014, doi: 10.1021/jz500059v.
- [221] A. R. Pascoe, N. W. Duffy, A. D. Scully, F. Huang, and Y.-B. Cheng, "Insights into Planar CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Using Impedance Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 9, pp. 4444–4453, Mar. 2015, doi: 10.1021/jp509896u.
- [222] I. Zarazua *et al.*, "Surface Recombination and Collection Efficiency in Perovskite Solar Cells from Impedance Analysis," *J Phys Chem Lett*, vol. 7, no. 24, pp. 5105–5113, Dec. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b02193.
- [223] P. B. Pillai, A. N. Corpus Mendoza, M. M. de Souza, G. Bree, and D. Jeng, "Extraction of Schottky barrier at the F-doped SnO₂/TiO₂ interface in Dye Sensitized solar cells," *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 6, no. 1, p. 013142, Jan. 2014, doi: 10.1063/1.4866260.
- [224] I. Maticena *et al.*, "Forward bias capacitance investigation as a powerful tool to monitor graphene/silicon interfaces," *Solar Energy*, vol. 226, pp. 1–8, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.016>.
- [225] A. O. Çağırtekin, A. Ajjaq, Ö. Barin, and S. Acar, "Bias voltage effect on impedance, modulus and dielectric spectroscopies of HfO₂-interlayered Si-based Schottky diodes at room temperature," *Phys Scr*, vol. 96, no. 11, p. 115807, 2021, doi: 10.1088/1402-4896/ac1844.
- [226] BP Statistical Review of World Energy, "BP Statistical Review of World Energy," 2022.
- [227] EMBER, "Global Electricity Review 2022," 2022.
- [228] T. J. Jacobsson *et al.*, "An open-access database and analysis tool for perovskite solar cells based on the FAIR data principles," *Nat Energy*, vol. 7, no. 1, pp. 107–115, 2022, doi: 10.1038/s41560-021-00941-3.