



Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores

**Estabilización de perovskitas asistida por agentes reductores con alto
rendimiento del dispositivo**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctora en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

M.D. Teresa Díaz Pérez

Matrícula: 222570096

Dirigida por:

Dr. Héctor Juárez Santiesteban
(CIDS-ICUAP)

Dr. Silver Hamill Turrén Cruz
(UVEG, España)

©BUAP, Febrero 2026.
Todos los derechos reservados.
Beca Secihti #886961

Dedicatoria

A mi madre, mis hermanos y hermanas,

Mi novio

Agradecimientos

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y al Posgrado en Dispositivos semiconductores por la oportunidad de formarme académicamente a través de los estudios de doctorado.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (Secihti) por la beca otorgada No. de apoyo 817598 y CVU 886961 para el financiamiento de mis estudios de doctorado.

Al Instituto de Materiales Avanzados (INAM) de la Universidad Jaume I (UJI) por permitirme realizar una estancia de investigación en sus instalaciones donde se realizó el proceso experimental de la tesis.

A mi familia, novio y amigos por acompañarme en mi camino académico y de vida.

Resumen

Las celdas solares de perovskita (CSP) han mostrado un crecimiento significativo en los últimos años debido a su alto rendimiento fotovoltaico, que supera el 26%. No obstante, a pesar de los avances logrados, las CSP aún enfrentan desafíos relacionados con la degradación del material, especialmente bajo condiciones de operación reales. Un factor clave de inestabilidad se atribuye a la solución precursora de la perovskita, donde ocurren reacciones químicas que aceleran la descomposición del material y afectan negativamente su calidad. Por ejemplo, la oxidación del yoduro (I^-) puede generar productos altamente perjudiciales, como el yodo molecular (I_2) y el triyoduro (I_3^-), los cuales disminuyen el rendimiento y la estabilidad del dispositivo. La ingeniería de aditivos ha surgido como un enfoque prometedor para mejorar la estabilidad del material al mitigar los efectos adversos del yodo. En este estudio, se evalúa la incorporación de dos agentes reductores en la solución precursora de perovskita: borohidruro de sodio ($NaBH_4$) y borohidruro de potasio (KBH_4), denominados @Na y @K, respectivamente. Estos aditivos desempeñan un papel relevante al reducir los defectos inducidos por el yodo y mejorar la estabilidad del material. Asimismo, se analizan y comparan las propiedades estructurales y optoelectrónicas de ambos aditivos mediante la fabricación de películas y dispositivos fotovoltaicos.

Los resultados obtenidos demuestran que la inclusión de ambos aditivos con @K y @Na mejoran las propiedades de las películas de perovskita al aumentar la cristalinidad y el tamaño de grano, además, los resultados de PL y del factor de idealidad, n , son consistentes con una reducción de la recombinación no radiativa y una pasivación parcial de defectos. Finalmente, se presenta una comparación detallada de los principales parámetros para ambos dispositivos. De esta manera, el dispositivo objetivo basado en @Na alcanza una eficiencia de conversión (PCE) máxima del 20.10%, una densidad de corriente (J_{SC}) de 24.8 mA cm^{-2} , un voltaje de circuito abierto (V_{OC}) de 1.04 V y un factor de llenado (FF) del 78%. Por otra parte, el dispositivo con aditivo @K alcanzó una J_{SC} de 23.40 mA cm^{-2} , un V_{OC} de 1.03, un FF del 77% y un PCE del 18.7 %. Además, el dispositivo con @Na obtuvo

una estabilidad de largo plazo sin encapsular, superando más de 900 horas en condiciones ambientales (aproximadamente 25 °C y ~60±10% HR), lo que demuestra una durabilidad considerable. Este trabajo proporciona una estrategia sencilla y eficiente para mejorar el PCE de las PSC, lo que favorece a su futura comercialización.

Índice de figuras

Figura 1.1 Efecto esquemático de la generación de I_3^- durante el proceso de envejecimiento de la solución precursora de perovskita.	3
Figura 2.1. a) Estructura esquemática de la unión p–n y (b) diagrama de bandas de energía en equilibrio térmico. ²⁸	8
Figura 2.2. Diagrama de bandas de energía bajo a) polarización directa y b) polarización inversa.....	9
Figura 2.3. Espectro estándar de radiación solar. ³³	11
Figura 2.4. Proceso de generación y recombinación.	12
Figura 2.5. Diagrama de niveles de energía que muestra el transporte, la inyección de portadores para la configuración a) n-i-p y b) p-i-n y el principio de funcionamiento de las CSP.	15
Figura 2.6. Estructura básica de las PSC en configuraciones a) regular tipo N-I-P y b) invertida tipo P-I-N.	19
Figura 2.7. a) Perovskita CaTiO_3 con una celda unitaria cúbica que muestra un átomo de Ti (verde), un átomo de Ca (marrón) y átomos de oxígeno (azul). b) Estructura cristalina de una perovskita ABX_3	20
Figura 3.1 Arquitectura de la celda solar de perovskita.....	32
Figura 3.2. Limpieza de vidrios ITO mediante a) baño ultrasónico y b) tratamiento de ozono.....	34
Figura 3.3. Depósito de la película SnO_2 mediante a) rotación y b) tratamiento térmico.	35
Figura 3.4. Depósito de la película de perovskita.....	36
Figura 3.5. Tratamiento térmico de la película de perovskita	36
Figura 3.6. Depósito de la película de Spiro mediante a) rotación y b) después del secado.....	37
Figura 3.7. Depósito del contacto metálico Au	38
Figura 4.1 Ilustración de las soluciones con 1) FAI, 2) @K y 3) @Na expuestas en aire durante 5 días.	41

Figura 4.2 Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de a) FAI, b) FAI @K y c) FAI @Na (0.05 mg/ml) disueltas en una mezcla de disolventes DMF: DMSO (4:1). Los espectros se midieron durante 6 horas y estuvieron expuestos al aire.	42
Figura 4.3 Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones frescas y después de 5 días de FAI, FAI @K y FAI @Na a diferentes concentración (0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mg/ml) disueltas en una mezcla de disolventes DMF: DMSO (4:1). Los espectros se midieron durante 5 días estuvieron expuestos al aire. La solución de FAI presenta un pico característico a 365 nm, indicativo de la oxidación del yodo.	43
Figura 4.4 a) DRX de la perovskita tipo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ sobre sustratos de vidrio para las muestras de referencia, @K y @Na de 22 días de almacenamiento en una caja seca a 25 °C y 20 % de humedad relativa.	44
Figura 4.5. DRX de la perovskita tipo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y @Na sobre sustratos de vidrio para las muestras frescas y envejecidas durante 3 meses de almacenamiento. Las películas se almacenaron en una caja seca a 25 °C y 20% de humedad relativa.	45
Figura 4.6 Espectros de absorción UV-Vis de las películas de perovskita tipo CsFAPbI_3 con a) @Na y b) @K a diferentes concentraciones tal como 0.05, 0.1 y 0.15 mg/ml.	47
Figura 4.7 Espectros de absorción UV-Vis de las películas de perovskita tipo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y @Na frescas y después de 3 meses de almacenamiento. Las películas se almacenaron en una caja seca a 25 °C y 20 % de humedad relativa.	47
Figura 4.8 PL las películas de perovskita tipo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y @Na a) frescas y después de b) 3 meses de almacenamiento. Las películas se almacenaron en una caja seca a 25 °C y 20 % de humedad relativa	48
Figura 4.9. Imágenes de SEM de la vista superior de las películas de perovskita frescas de referencia $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y con @Na (0.05 mg/ml) sobre sustratos de vidrio. Histograma de tamaños de grano de las película frescas. La barra de escala corresponde a 1 μm .	50
Figura 4.10. Imágenes de SEM de la vista superior de las películas de perovskita envejecidas de referencia $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y con @Na (0.05 mg/ml) sobre	

sustratos de vidrio. Histograma de tamaños de grano de las películas almacenadas después de 3 meses. La barra de escala corresponde a 1 μm .	51
Figura 4.11. Rendimiento fotovoltaico de CSP a partir de diferentes concentraciones desde 0.05, 0.1 y 0.15 mg/ml muestran J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE junto con el análisis estadístico para las celdas de referencia y con @K.	54
Figura 4.12. Rendimiento fotovoltaico de CSP a partir de diferentes concentraciones desde 0.05, 0.1 y 0.15 mg/ml muestran J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE junto con el análisis estadístico para las celdas de referencia y con @Na.	55
Figura 4.13. Rendimiento fotovoltaico de CSP frescas que muestran J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE junto con el análisis estadístico para las celdas de referencia, @K y @Na.	56
Figura 4.14 Rendimiento fotovoltaico y análisis estadístico que muestra J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE de las CSP almacenadas durante 3 meses en una caja seca a 25°C y 20% HR.	57
Figura 4.15 PCE de la estabilidad de las CSP de referencia, @K y @Na medidas por ~3000 h. Las celdas se almacenaron en una caja seca a 25 °C y 20 % de humedad relativa.	59
Figura 4.16 Mediciones de MPP para los dispositivos de referencia, @K y @Na sin encapsulación. Las celdas se expusieron en ambiente a ~50°C y ~43% de humedad relativa.	59
Figura 4.17. Espectros de IPCE y densidad de corriente integrada de las CSP almacenadas durante 3 meses. Las celdas con @K y @Na presentan un IPCE elevado a longitudes de onda más largas (450-800 nm).	61
Figura 4.18 Curva J-V de las celdas de referencia, @K y @Na expuestas a alta humedad relativa (HR ~60%) y medidas por un periodo de 5 semanas.	63
Figura 4.19. Estabilidad a largo plazo de las CSP de referencia, @K y @Na expuestas a alta humedad relativa (HR ~60%) medidas por >900 h.	64
Figura 4.20 Potencial de circuito abierto frente a la intensidad lumínica, incluyendo factores de idealidad. Cálculo de n_{id} a partir de la relación entre V_{oc} y el nivel de irradiancia, donde las líneas negras corresponden a los ajustes según la ecuación. Este análisis corresponde a los dispositivos de referencia, @K y @Na frescos.	66

Figura 4.21 Potencial de circuito abierto frente a la intensidad lumínica, incluyendo factores de idealidad. Cálculo de n_{id} a partir de la relación entre V_{OC} y el nivel de irradiancia, donde las líneas negras corresponden a los ajustes según la ecuación. Este análisis corresponde a los dispositivos de referencia, @K y @Na después de 2 semanas.....	67
Figura 4.22. Potencial de circuito abierto frente a la intensidad lumínica, incluyendo factores de idealidad. Cálculo de n_{id} a partir de la relación entre V_{OC} y el nivel de irradiancia, donde las líneas negras corresponden a los ajustes según la ecuación. Este análisis corresponde a los dispositivos de referencia, @K y @Na después 5 semanas.....	67

Índice de tablas

Tabla 2.1. El factor de tolerancia de Goldschmidt (t) y la estructura de la perovskita.	20
Tabla 2.2. Rendimiento fotovoltaico de las CSP obtenido mediante la incorporación de diferentes aditivos con PCE superior al 20%.....	23
Tabla 4.1. Parámetros estadísticos de la distribución del tamaño de grano para películas de perovskita de referencia, @K y @Na frescas y almacenadas durante 3 meses.....	52
Tabla 4.2. Parámetros fotovoltaicos de las celdas de referencia, @K y @Na (BH ₄ ⁻). Se presenta la celda con la mayor eficiencia y con desviación estándar. La distribución estadística promedio se basa en 18 celdas solares.	57
Tabla 4.3. Parámetros fotovoltaicos de las CSP expuestas a alta humedad relativa (HR ~60%) y medidas bajo iluminación de 1 sol en aire por periodo de 5 semanas.	64

Contenido

Dedicatoria	I
Agradecimientos.....	II
Resumen	III
Índice de figuras	V
Índice de tablas	IX
Contenido	X
Capítulo 1. Marco teórico	1
1.1 Introducción	1
1.2 Justificación	4
1.3 Antecedentes	5
1.4 Objetivos	6
1.4.1 Objetivo General	6
1.4.2 Objetivo Especifico	6
Capítulo 2. Fundamentos de la celda solar	7
2.1 Unión p-n	7
2.1.1 Polarización directa e inversa de la unión p-n	9
2.2 Espectro estándar de radiación solar	10
2.3 Generación de portadores	11
2.4 Recombinación	12
2.4.1 Recombinación banda a banda	12
2.4.2 Recombinación asistida por trampas	13
2.4.3 Recombinación Auger.....	14
2.5 Funcionamiento de la celda solar	14
2.6 Parámetros de la celda solar	15
	X

2.6.1	Corriente de cortocircuito (I_{sc})	15
2.6.2	Voltaje de circuito abierto (V_{oc})	16
2.6.3	Factor de llenado (FF)	16
2.6.4	Eficiencia de conversión de energía (PCE)	16
2.6.5	Histéresis	17
2.7	Celdas solares de perovskita (CSP)	18
2.7.1	Estructura de la perovskita	19
2.7.2	Consideraciones geométricas.....	20
2.7.3	Estabilidad a la humedad.....	21
2.7.4	Fotoestabilidad.....	21
2.7.5	Estabilidad térmica.....	22
2.7.6	Ingeniería de aditivos en la perovskita	22
2.7.7	Procesos de recombinación en celdas solares de perovskita.....	24
2.8	Técnicas de caracterización.....	25
2.9	Caracterización estructural	25
2.9.1	Difracción de rayos X (XRD).....	25
2.10	Caracterización morfológica.....	27
2.10.1	Microscopía electrónica de barrido	27
2.11	Caracterización óptica.....	27
2.11.1	Espectroscopia ultravioleta-visible (Uv-Vis)	27
2.11.2	Fotoluminiscencia (PL)	28
2.12	Caracterizaciones eléctricas	29
2.12.1	Curva corriente-voltaje (J - V)	29
2.12.2	Eficiencia de fotón incidente a corriente (IPCE,).....	30
2.13	Análisis bajo diferentes intensidades de luz.....	31

Capítulo 3. Metodología experimental.....	32
3.1 Limpieza de sustratos	33
3.2 Depósito de la capa transportadora de electrones ETL	34
3.3 Depósito de la solución perovskita: método de 1 paso	35
3.4 Depósito de la capa transportadora de huecos (HTL).....	36
3.5 Depósito del contacto metálico	38
Capítulo 4. Resultados y discusiones	39
4.1 Caracterización óptica de la solución a base de FAI con y sin agentes reductores.....	40
4.2 Análisis estructural de la película de perovskita.....	43
4.3 Evaluación óptica de la película de perovskita.....	46
4.4 Estudio de la Fotoluminiscencia (PL).....	47
4.5 Interpretación de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
4.6 Análisis de la estadística y estabilidad del rendimiento de las CSP frescos y después de 3 meses.	52
4.7 Evaluación de la eficiencia de fotón incidente a corriente (IPCE)	60
4.8 Análisis con diferentes intensidades de luz y estabilidad de las CSP en alta HR	61
Conclusiones.....	68
Referencias	70

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Introducción

Las celdas solares de perovskita (CSP) representan una tecnología emergente para la conversión de energía solar en electricidad. Esta tecnología ofrece ventajas significativas, como una alta eficiencia fotovoltaica, que actualmente alcanza el 26.7%, y bajos costos de producción en comparación con otras tecnologías.^{1,2} Estas características posicionan a las CSP como una opción prometedora en el mercado de energías renovables, proporcionando una alternativa competitiva a las tecnologías solares convencionales. En particular, las CSP basadas en CsFAPbI_3 han recibido considerable atención debido a su alta eficiencia y mayor estabilidad, convirtiéndose en un foco central de la investigación reciente.^{3,4} Esta composición presenta una estructura de perovskita híbrida compuesta por Cs^+ (cesio) y FA^+ (formamidinio) como cationes inorgánico y orgánico, respectivamente, Pb^{2+} (plomo) como catión metálico e I^- (yoduro) como anión.⁵ La inclusión de Cs^+ y FA^+ en la red de perovskita permite ajustar la banda prohibida, optimizando la absorción de luz solar y mejorando la eficiencia.^{3,6} Sin embargo, a pesar de los avances en el rendimiento, estos dispositivos presentan problemas de degradación asociados con la exposición prolongada al aire, la humedad y el calor, lo que limita su estabilidad operativa en condiciones reales.⁷⁻⁹ El principal desafío derivado de la degradación es la transición de la fase alfa α (negra y estable) a la fase beta β (amarilla e inestable), lo que provoca pérdidas significativas de eficiencia y reduce la estabilidad del dispositivo.¹⁰ Recientemente, la investigación se ha enfocado en estabilizar la fase α para prevenir esta transición perjudicial. Las estrategias actuales incluyen la incorporación de aditivos, polímeros, puntos cuánticos y agentes reductores para mantener el rendimiento del dispositivo a lo largo del tiempo.¹¹⁻¹³ Los agentes reductores, como el borohidruro de sodio y el borohidruro de potasio (NaBH_4 y KBH_4 , respectivamente), se han utilizado para mejorar el

rendimiento y la estabilidad de las celdas solares de perovskita al minimizar los defectos, mejorar la cristalinidad y mitigar la degradación.¹⁴

En este trabajo, presentamos la optimización y el análisis de las CSP a base de CsFAPbI₃ (Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI₃) con y sin la adición de dos agentes reductores @Na y @K. Nuestro estudio se centra inicialmente en comprender el papel de estos agentes reductores y en la prevención de la oxidación dada la reducción de yodo (I₂) a yoduro (I⁻) como se muestra en la **Figura 1.1**. Los resultados demuestran que ambos agentes reductores estabilizan la solución precursora y mejoran la estabilidad en estado sólido al pasivar los defectos superficiales. Este efecto se confirmó mediante la fabricación y caracterización de CSP con y sin aditivos, demostrando el impacto beneficioso de los agentes reductores. Además, la incorporación de los aditivos @Ky @Na mejora las propiedades de las películas de perovskita al aumentar su cristalinidad y tamaño de grano, pasivar eficazmente los defectos y minimiza la recombinación no radiativa. Finalmente, la eficiencia de conversión (PCE) máxima del dispositivo basado en @Na alcanza el 20.10 %, una densidad de corriente (J_{SC}) de 24.8 mA cm⁻² un voltaje (V_{OC}) de 1.04 V y un factor de llenado (FF) del 78 %. En contraste, el dispositivo con aditivo @Kobtuvo una J_{SC} de 23.40 mA cm⁻², un V_{OC} de 1.02 V, un FF del 77% y un PCE del 18.7 %. Por último, el dispositivo de referencia alcanzó un PCE máximo del 16.1 %, un FF del 68 %, una V_{OC} de 1.02 V y una J_{SC} de 23.20 mA cm⁻². La estabilidad a largo plazo de los dispositivos sin encapsular basados en CsFAPbI₃ y @Na supera las 900 horas tras su fabricación. Este trabajo proporciona una estrategia sencilla y eficiente para mejorar la PCE de las CSP, lo que resulta beneficioso para su futura comercialización.

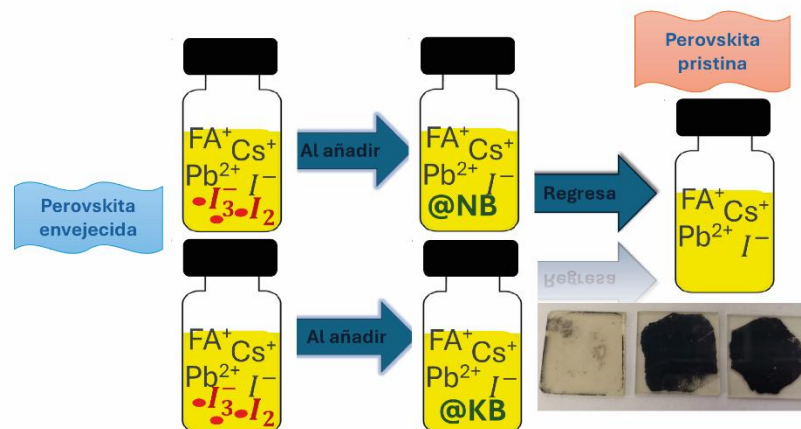


Figura 1.1 Efecto esquemático de la generación de I_3^- durante el proceso de envejecimiento de la solución precursora de perovskita.

1.2 Justificación

El crecimiento acelerado de la demanda energética mundial y la necesidad de reducir las emisiones de carbono han impulsado la búsqueda de tecnologías basadas en fotovoltaica de alta eficiencia, bajo costo y fácil fabricación. Actualmente, las celdas solares basadas en perovskitas híbridas han emergido como una alternativa prometedora frente a los dispositivos convencionales, dado que poseen excelentes propiedades optoelectrónicas como una elevada absorción óptica, brecha de energía ajustable, y baja temperatura de fabricación. Estas características son esenciales para la producción de dispositivos altamente eficientes. Además, como se mencionó anteriormente, la perovskita de cationes mixtos como CsFAPbI_3 es una de las composiciones más fuertes, estables y eficientes debido a que posee la incorporación de cationes inorgánicos y orgánicos que permiten mejorar la estabilidad térmica y estructural. Sin embargo, la presencia de defectos cristalinos, trampas de carga, y procesos de recombinación no radiativa continúan limitando el rendimiento y estabilidad operativa de los dispositivos fotovoltaicos.¹⁵ Por esta razón, se han empleado métodos eficaces como la ingeniería de aditivos que proporcionar una estrategia eficaz para mejorar la cristalización, pasivar defectos y optimizar la morfología de la película.^{16,17} En particular, el uso de dos agentes reductores clave como K^+ y Na^+ poseen propiedades reductoras y pueden evitar la formación de productos que son completamente perjudiciales como yodo molecular (I_2) y triyoduro (I_3^-) debido a la oxidación del yoduro (I^-) dentro de la perovskita. Además, la incorporación de ambos agentes reductores tiene el potencial para mejorar la calidad cristalina, reducir defectos en fronteras de grano y favorecer el transporte de carga contribuyendo favorablemente al incremento de la eficiencia fotovoltaica y la estabilidad del dispositivo. Por lo tanto, en este trabajo se estudia y analiza el efecto de ambos agentes reductores y la capacidad de mejorar las propiedades ópticas y eléctricas del dispositivo basado en perovskita de CsFAPbI_3 con el fin aportar conocimiento estratégico para implementar y mejorar la fabricación de las CSP más eficientes, estables y viables para su futura implementación a escala industrial.

1.3 Antecedentes

En recientes estudios, se ha demostrado que el @Na presenta resultados favorables en la estabilización de celdas solares de perovskita basadas en estaño, donde la perovskita tiende a sufrir oxidación del Sn^{2+} a Sn^{4+} .¹⁴ Esta oxidación genera estados trampa adicionales y reduce la movilidad de los portadores de carga, afectando negativamente tanto la estabilidad como el rendimiento del dispositivo.¹⁸ Por otro lado, se ha reportado que los precursores de perovskita de yoduro orgánico pueden oxidarse a I_2 , incluso cuando se almacenan en forma de polvo o en soluciones selladas.^{19,20} Para contrarrestar este efecto, Chen et al. introdujeron el clorhidrato de bencilhidrazina (BHC), capaz de convertir el I_2 perjudicial en I^- . Este proceso reduce las trampas de carga y restaura la calidad del precursor, logrando una mejora significativa en la eficiencia estabilizada de las celdas solares de perovskita p-i-n.¹⁹ De manera similar, se ha informado que el aditivo tetrafluoroborato de potasio (KBF_4) mejora el desempeño de las celdas solares de perovskita invertidas al reducir la microdeformación, incrementar la cristalinidad y pasivar los defectos, lo que produce una mayor estabilidad y resistencia a la degradación.^{21,22} Asimismo, Duan et al. reportaron el uso de 4-fluorobenzotiohidrazida (FBTH) en la solución precursora de celdas solares de perovskita CsPbI_3 . La FBTH mejora la estabilidad al prevenir la formación de I_2 y suprimir la migración de I^- mediante la formación de fuertes enlaces $\text{N-H}\cdots\text{I}$. Además, pasiva los defectos asociados al plomo a través de interacciones $\text{S}\cdots\text{Pb}$, reduciendo los estados trampa y favoreciendo la dinámica de carga. Esta estrategia permite mejorar significativamente tanto la eficiencia como la estabilidad bajo condiciones de exposición térmica y lumínica.²³ A pesar de estos avances, aún no se ha comparado de manera sistemática el efecto diferenciador de ambos agentes reductores en la estabilidad estructural y en el rendimiento fotovoltaico de las perovskitas. Por ello, este estudio busca llenar esta brecha, aportando evidencia experimental que permita comprender con mayor precisión el papel de cada reductor y su potencial para optimizar dispositivos de perovskita más estables y eficientes.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de dos agentes reductores @Na y @K en la estabilidad estructural, morfológica y óptica de películas de perovskita, además, analizar la eficiencia y durabilidad de las celdas solares.

1.4.2 Objetivo Especifico

1. Preparar y caracterizar soluciones modificadas con ambos agentes reductores @Na y @K evaluando su estabilidad química respecto al tiempo.
2. Analizar la influencia de ambos agentes reductores en la red cristalina de la perovskita mediante DRX.
3. Comparar la morfología, calidad superficial y tamaño de grano de las películas de perovskita tratadas con y sin agentes reductores mediante SEM.
4. Evaluar el desempeño fotovoltaico de dispositivos basados en perovskita tratados con cada agente reductor, analizando parámetros clave como V_{oc} , J_{sc} , FF y eficiencia.
5. Determinar la estabilidad ambiental y operacional de los dispositivos, identificando qué agente reductor proporciona una mayor resistencia a la degradación inducida por humedad, oxígeno e iluminación.

Capítulo 2. Fundamentos de la celda solar

Este capítulo ofrece una revisión teórica de los fundamentos de las celdas solares. Inicialmente, se detalla el efecto de la unión p-n, que es clave para entender el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico. Al mismo tiempo, se mencionan los mecanismos de recombinación y generación que se pueden presentar dentro del material semiconductor. También, se presentan los principios básicos de los principales parámetros que determinan el rendimiento del dispositivo fotovoltaico. Finalmente, se analizan las principales características de las CSP relacionadas con la estabilidad y el rendimiento, como también, las principales caracterizaciones que se realizan para el dispositivo fotovoltaico.

2.1 Unión p-n

La unión p-n constituye el modelo clásico de celda solar, cuya función principal es la separación de cargas de electrones y de huecos inducidos por la luz. La unión de los materiales de tipo n y tipo p permite que los electrones libres del lado n se difundan hacia el lado p, donde la concentración de electrones es menor.^{24,25}

De la misma manera, los huecos del lado p se difunden hacia el lado n, donde su concentración también es más baja. En consecuencia, se genera la difusión de un flujo de corriente, es decir, una corriente de electrones que se mueven hacia p y una corriente de huecos que se mueven hacia n. Durante esta difusión, en las proximidades de la unión quedan expuestos iones positivos en el lado n y iones negativos en el lado p, tal como se muestra en la **Figura 2.1a**. Como consecuencia, se forma una región libre de portadores móviles, denominada región de agotamiento, en la cual se establece un campo eléctrico interno dirigido del lado n hacia el lado p. Este campo se opone al movimiento de difusión y origina el voltaje característico o barrera de potencial de la unión. El campo eléctrico generado en la región de agotamiento provoca, a su vez, una corriente de arrastre, al movilizar los portadores libres en sentido contrario, que de la difusión los electrones son atraídos desde la región p hacia la n, mientras que los huecos se desplazan desde la región

n hacia la p (**Figura 2.1b**). Por tanto, en la unión p–n se presentan simultáneamente dos tipos de corrientes tales como la corriente de difusión que es originada por el gradiente de concentración de portadores y la corriente de arrastre que es generada por la acción del campo eléctrico interno. En condiciones de equilibrio térmico, ambas corrientes poseen igual magnitud, pero sentidos opuestos y no existe una corriente neta a través de la unión. En este estado, el sistema alcanza un balance estable entre ambos procesos, y el nivel de Fermi se mantiene uniforme en toda la unión, indicando que el dispositivo se encuentra en equilibrio eléctrico y térmico.^{26,27}

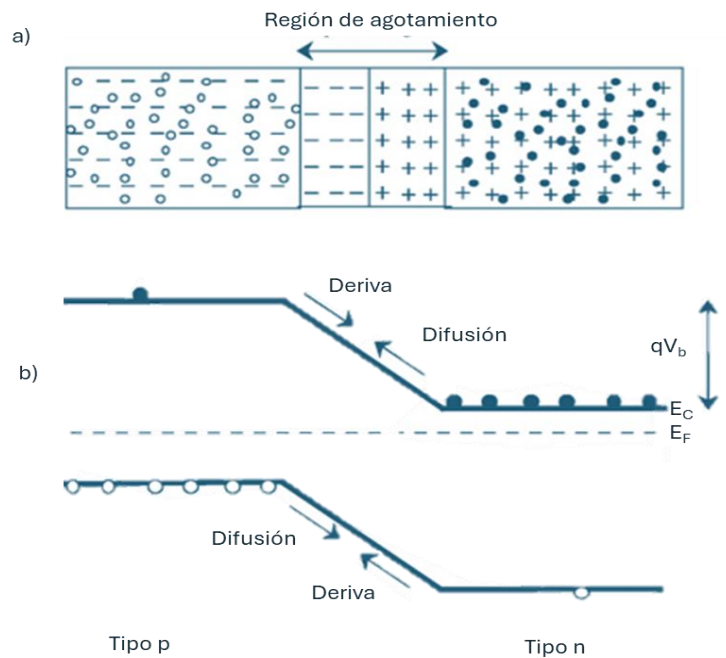


Figura 2.1. a) Estructura esquemática de la unión p–n y (b) diagrama de bandas de energía en equilibrio térmico.²⁸

2.1.1 Polarización directa e inversa de la unión p-n

La polarización directa ocurre cuando se aplica un voltaje externo en sentido contrario al campo eléctrico interno de la unión p-n. Este voltaje altera el equilibrio térmico, reduce la barrera de potencial y disminuye el campo en la región de agotamiento. Así, se facilita el paso de los portadores de carga debido a la unión y se aumenta la corriente de difusión (**Figura 2.2a**).

En cambio, la polarización inversa ocurre cuando se aplica un voltaje externo en la misma dirección que el campo de la unión. En este caso, el campo $\vec{E}$ aumenta en la unión y disminuye en la región de agotamiento. Esto reduce la probabilidad de que los portadores crucen la unión. Como resultado, la corriente de difusión disminuye considerablemente y la región de agotamiento se amplía. Además, el movimiento de portadores minoritarios genera una corriente de saturación inversa muy pequeña (**Figura 2.2b**).^{28,29}

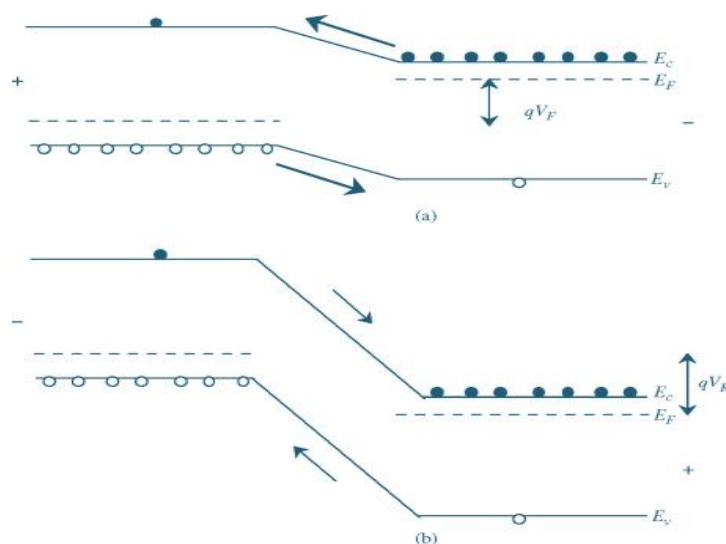


Figura 2.2. Diagrama de bandas de energía bajo a) polarización directa y b) polarización inversa.

2.2 Espectro estándar de radiación solar

El espectro solar se define como la representación de la energía emitida por el Sol en función de la longitud de onda o de la energía de los fotones, donde el 98% de la radiación incide sobre la superficie de la Tierra con longitudes de onda entre 300 y 2500 nm.³⁰ Los espectros de referencia se definen por la masa de aire (AM), donde se describe la longitud de la radiación solar a través de la atmósfera, dada la siguiente ecuación (2.2):

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta_z)} \quad (2.2)$$

Donde θ_z es el ángulo cenital solar.³¹

El espectro estándar AM0 representa la radiación solar fuera de la atmósfera terrestre y posee una potencia integrada de 1366.1 W cm⁻². Este espectro se emplea principalmente en aplicaciones espaciales, como el funcionamiento de satélites. En cambio, el espectro AM1.5 corresponde a la radiación solar que atraviesa una distancia equivalente a 1.5 veces el espesor de la atmósfera, lo cual ocurre cuando el Sol se encuentra a un ángulo cenital de 48.2°. Este espectro se adopta como referencia para evaluar el rendimiento de las celdas solares en condiciones estándar.

Asimismo, el espectro AM1.5G (global) considera tanto la radiación directa como la difusa que inciden sobre una superficie inclinada (**Figura 2.3**). Para facilitar la comparación del desempeño de dispositivos fotovoltaicos entre distintos laboratorios, la irradiancia total se normaliza a 100 mW cm⁻² siguiendo los criterios establecidos por la International Electrotechnical Commission (IEC) y el National Renewable Energy Laboratory (NREL).^{32,33}

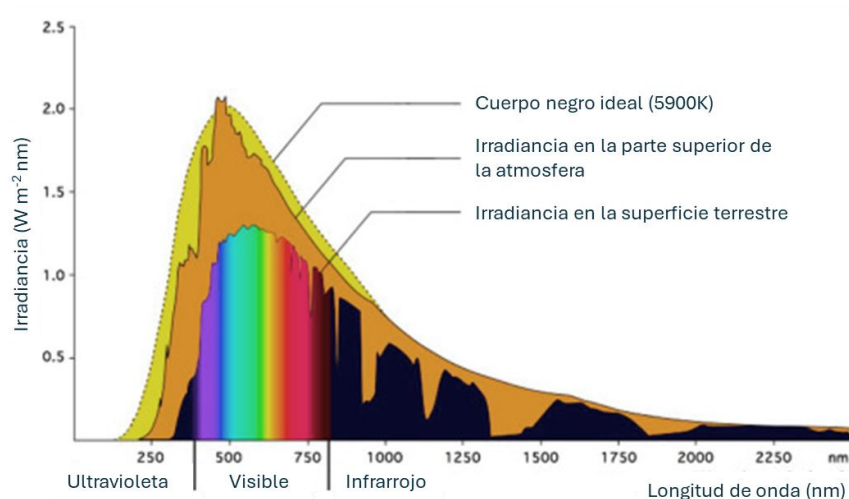


Figura 2.3. Espectro estándar de radiación solar.³³

2.3 Generación de portadores

La generación de portadores es el proceso mediante el cual se forman pares electrón-hueco en un semiconductor. Este fenómeno puede producirse por efecto térmico o al incidir la luz sobre el material. Por lo que, resulta esencial para el funcionamiento de las celdas solares, ya que permite transformar la energía de los fotones en energía eléctrica mediante la generación de estos portadores.^{34,35}

En una unión p-n, los electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción cuando fotones con energía suficiente (igual o mayor que la energía de banda prohibida, E_g) inciden sobre el semiconductor. Como resultado, se genera un electrón libre en la banda de conducción y, simultáneamente, un hueco en la banda de valencia, formando así un par electrón-hueco (**Figura 2.4a**). Al mismo tiempo, los electrones que se desplazan por la banda de conducción pueden volver a ocupar vacantes en la banda de valencia. Este fenómeno, conocido como recombinación, provoca la desaparición tanto del electrón como del hueco (**Figura 2.4b**). En el caso de la generación directa de banda a banda, los electrones y huecos se producen siempre en pares, por lo que el número de electrones generados es igual al número de huecos generados, lo cual puede expresarse matemáticamente de la siguiente manera:

$$G_{n0} = G_{p0} \quad (2.3)$$

Donde R_{n0} y R_{p0} son las tasas de generación de electrones y huecos, respectivamente, y se expresan en unidades de número de pares recombinados por unidad de volumen y tiempo, $\#/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$.²⁴

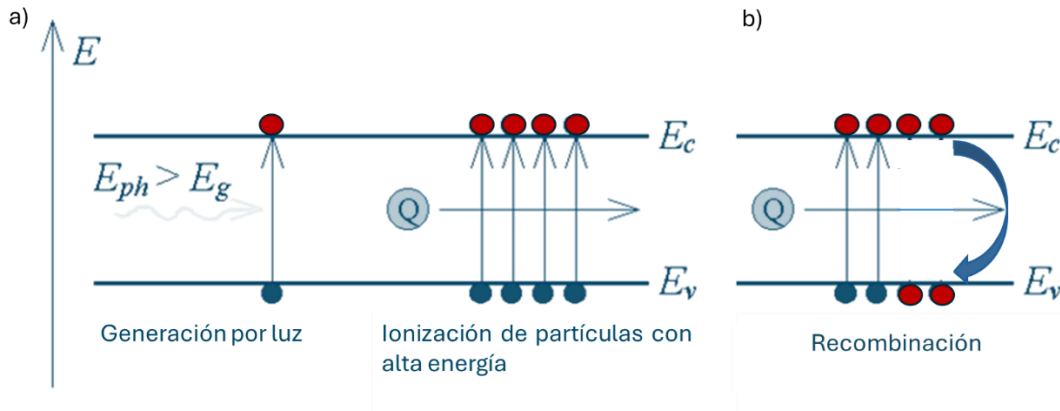


Figura 2.4. Proceso de generación y recombinación.

2.4 Recombinación

Del mismo modo, en el proceso de recombinación los electrones y huecos se eliminan en forma de pares. En equilibrio térmico, ambas tasas son iguales ya que en cada evento de recombinación elimina un electrón y un hueco al mismo tiempo.

$$R_{n0} \text{ y } R_{p0} \quad (2.4)$$

Donde R_{n0} y R_{p0} son la razón de recombinación de electrones y huecos, respectivamente, y se expresan en unidades de número de pares recombinados por unidad de volumen y tiempo, $\#/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$.²⁴ Por otra parte, también ocurren diferentes procesos de recombinación que se describen a continuación.

2.4.1 Recombinación banda a banda

La recombinación de banda a banda (también conocida como directa o radiativa) ocurre cuando un electrón en la banda de conducción se recombina directamente

con un hueco en la banda de valencia. Por consiguiente, la energía que se libera se emite en forma de fotón o de luz.³⁶ Generalmente, este proceso se genera en semiconductores de banda de energía directa como Arseniuro de Galio (GaAs), entre otros. Este efecto se aplica para dispositivos como por ejemplo en diodos emisores de Luz (LEDs, por sus siglas en ingles) y láseres semiconductores.³⁷

2.4.2 Recombinación asistida por trampas

La recombinación no radiativa, también denominada recombinación Shockley-Read-Hall (SRH), ocurre cuando los portadores de carga se recombinan debido a defectos cristalinos o impurezas.³⁸ Es decir, cuando presenta niveles energéticos intermedios generados dentro de la banda prohibida, también son llamados niveles de trampa o centros de recombinación. Por lo que, el proceso de recombinación sucede cuando un electrón cae desde la banda de conducción hasta una trampa intermedia y se recombina con un hueco. Por consiguiente, la energía liberada se disipa en calor o fonones (no genera luz).

La razón de recombinación dependerá de la densidad de trampas y del tiempo de vida de los portadores, dado la siguiente ecuación (2.4.2):

$$R = \frac{(np - n_i^2)}{\tau_{p0}(n + n') + \tau_{n0}(p + p')} \quad (2.4.2)$$

Donde τ_{n0} y τ_{p0} son los tiempos de vida exceso de portador minoritario.²⁴ Si la concentración de trampas aumenta, la probabilidad de recombinación de los portadores aumenta; por lo tanto, el tiempo de vida del exceso de portador minoritario disminuye.^{28,39}

En el caso de las celdas solares cuando presentan este tipo de recombinación, el dispositivo sufre una reducción de los parámetros clave del dispositivo como son el V_{oc} , el FF y la eficiencia. Por esta razón, diversos investigadores emplean estrategias reductoras, por ejemplo, la pasivación de los estados trampa el cual

puede reducir la densidad de defectos en la superficie o en la película mejorando la generación y el aprovechamiento de portadores.^{40,41}

2.4.3 Recombinación Auger

Para este tipo de recombinación, es un proceso no radiativo y ocurre cuando la energía liberada se transfiere a otro portador (electrón o hueco) que se excita a un nivel de energía superior dentro de la banda. Es decir, el portador excitado pierde su energía en forma de calor (fonones) debido a colisiones dentro de la red. Generalmente, este efecto se presenta en materiales con altas concentraciones de portadores o fuertemente dopado.^{38,39}

2.5 Funcionamiento de la celda solar

El principal funcionamiento de la celda solar con configuración normal tipo N-I-P consiste principalmente en que, cuando se ilumina la celda, los fotones son absorbidos en la película de perovskita. El electrón se excita de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), dejando un hueco en la BV. Posteriormente, el electrón y el hueco se transportan hacia las capas transportadoras de electrones y huecos (ETL y HTL, por sus siglas en inglés, respectivamente) de la perovskita. Por ello, resulta fundamental que el material de perovskita presente una alta movilidad de portadores y una larga vida útil, de modo que los portadores fotoexcitados puedan desplazarse eficientemente hacia las interfaces correspondientes sin sufrir recombinación prematura.⁴²

Para que este proceso ocurra y garantice un transporte de carga de manera eficiente, es importante considerar que la BC y BV de perovskita deben estar bien alineados con BC de ETL y BV de HTL, respectivamente, como se observa en la **Figura 2.5**. Finalmente, se genera el proceso de recolección de carga para generar fotocorriente en cortocircuito.⁴³

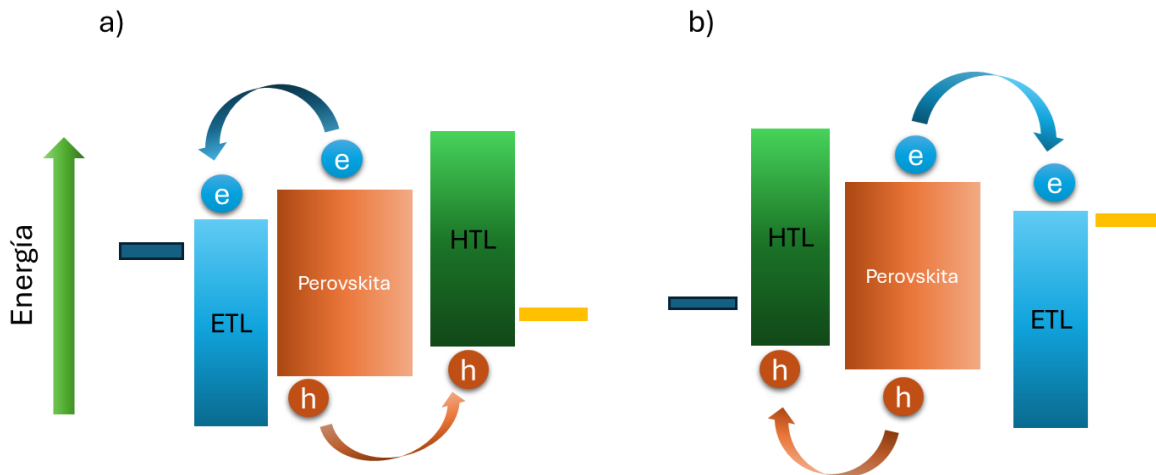


Figura 2.5. Diagrama de niveles de energía que muestra el transporte, la inyección de portadores para la configuración a) n-i-p y b) p-i-n y el principio de funcionamiento de las CSP.

2.6 Parámetros de la celda solar

2.6.1 Corriente de cortocircuito (I_{SC})

La corriente de cortocircuito I_{SC} (por sus siglas en inglés, Short Circuit Current) es la corriente que fluye en los terminales de cortocircuito, es decir, cuando el voltaje de la celda es cero. La obtención de I_{SC} depende directamente de la intensidad de la luz incidente, es decir, de la generación y captación de portadores en una celda solar. Por otra parte, también está relacionada con el área de la celda solar donde se denomina densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} . La J_{SC} depende de la pasivación superficial y la longitud de difusión a través de la siguiente ecuación (2.6.1):

$$J_{SC} = qG (L_n + L_p) \quad (2.1)$$

Donde G es la generación y L_n y L_p son las longitudes de difusión del electrón y del hueco, respectivamente.^{44,45}

2.6.2 Voltaje de circuito abierto (V_{OC})

El voltaje de circuito abierto V_{OC} (por sus siglas en inglés, open-circuit voltage) es el voltaje máximo cuando la corriente es igual a cero dada por una polarización directa en una celda solar. Está dada por la siguiente ecuación (2.6.2):

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_G}{I_0} + 1\right) \quad (2.2)$$

Donde I_0 es la corriente de saturación, I_G es la corriente generada por la luz, n es el factor de idealidad, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en kelvin y q es la carga del electrón. De acuerdo con la ecuación anterior, el V_{OC} depende de la I_0 y n , que están relacionados con los mecanismos de recombinación de la celda solar.^{45,46}

2.6.3 Factor de llenado (FF)

El factor de llenado FF (por sus siglas en inglés, Fill Factor) es la medida obtenida por la cuadratura de la curva J-V de la celda solar. Se relaciona con la potencia máxima y el producto de V_{OC} e I_{SC} obteniendo la siguiente ecuación (2.6.3):

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2.3)$$

De acuerdo con la ecuación, el FF se relaciona con el voltaje; si el voltaje aumenta, también obtendrá un mayor FF.^{45,47}

2.6.4 Eficiencia de conversión de energía (PCE)

La eficiencia de conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés, power conversion efficiency) es el parámetro más importante que describe el rendimiento de la celda solar. La PCE se mide al exponer el dispositivo a una fuente de luz que simula la radiación solar, bajo un espectro estándar AM 1.5 a una temperatura de 25 °C. Se obtiene mediante la siguiente ecuación (2.6.4):

$$PCE = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}} \quad (2.4)$$

Donde P_{in} es la potencia de entrada de 100 mW cm^{-2} .^{45,48}

2.6.5 Histéresis

Uno de los parámetros clave que afectan el desempeño de una celda solar es la histéresis. Varias investigaciones se centran en la eliminación de la histéresis para mejorar el rendimiento y la estabilidad a largo plazo del dispositivo. La histéresis se observa en la curva corriente-voltaje cuando la medición se realiza en direcciones opuestas de barrido (directo e inverso). Sin embargo, el problema radica en factores extrínsecos que afectan el escaneo, tales como la velocidad, el retardo de la medición, la prepolarización y la absorción de luz. Otros factores atmosféricos que influyen son la temperatura, la humedad relativa, entre otros.^{49,50} El índice de histéresis (HI) se define por la siguiente ecuación (2.6.5):

$$\text{Indice de Histéresis} = \left(\frac{PCE(reverse) - PCE(forward)}{PCE(reverse)} \right) \quad (2.5)$$

Por otra parte, este fenómeno genera procesos dinámicos intrínsecos del material y de la interfaz tales como la migración iónica, trampas electrónicas, acumulación de carga, procesos de recombinación, entre otros.^{51–53}

2.7 Celdas solares de perovskita (CSP)

La investigación en materiales de perovskita ha crecido notablemente debido a su gran potencial en aplicaciones optoelectrónicas, especialmente en celdas solares de perovskita (CSP). Estos dispositivos emplean la perovskita como material absorbente de luz y cuentan con capas selectivas para el transporte de electrones y huecos (ETL y HTL, por sus siglas en inglés, respectivamente).^{54–56} Las CSP pueden fabricarse principalmente con dos arquitecturas N-I-P y P-I-N. En la configuración N-I-P, la luz incide siguiendo la secuencia vidrio, óxido conductor transparente (TCO), ETL, perovskita, HTL y contacto metálico. En la capa de perovskita se generan los pares electrón-hueco, que luego son transportados hacia los electrodos a través de las capas selectivas (**Figura 2.6a**).^{57,58}

En cambio, en la arquitectura P-I-N la luz atraviesa el dispositivo iniciando con vidrio, TCO, HTL, perovskita, ETL y contacto metálico (**Figura 2.6b**). En este diseño suelen emplearse materiales basados en fulerenos como capa transportadora de electrones, siendo común el uso del éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico (PCBM) como ETL, mientras que el poli(3,4-etilendioxitiofeno) poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) se utiliza frecuentemente como HTL.^{59,60}

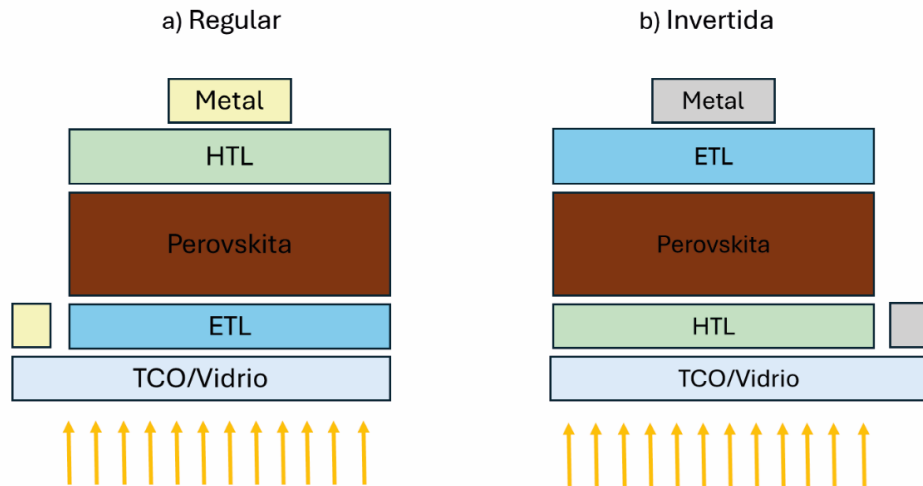


Figura 2.6. Estructura básica de las PSC en configuraciones a) regular tipo N-I-P y b) invertida tipo P-I-N.

2.7.1 Estructura de la perovskita

La perovskita es un mineral natural cuya estructura cristalina se asemeja a la del titanato de calcio (CaTiO_3). El mineral fue descubierto por Gustav Rose en 1839, quien le puso este nombre en honor al mineralogista ruso negativo, Lev Alekseevich Perovski. Este inorgánico tiene una celda unitaria cúbica donde los átomos de Ti están en las esquinas, los de Ca en el centro, y los de O en las posiciones de medio borde, tal y como se muestra en la **Figura 2.7a**. La estructura de la perovskita se puede representar como ABX_3 donde A es Ti, B es Ca y X_3 es O. La forma ABX_3 es fundamental porque describe la estructura ideal de la perovskita. Se puede describir de la siguiente manera: A es un catión atómico o molecular grande, es monovalente, voluminoso y pertenece al bloque S de la tabla periódica. Estos son los más usados: metilamonio (MA ; CH_3NH_3), formamidinio (FA ; $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$), rubidio (Rb^{+1}) y cesio (Cs^{+1}). Por otra parte, el catión B es pequeño; se compone de metales de transición. Estos son plomo (Pb^{2+}) y estaño (Sn^{2+}) (**Figura 2.7b**). Por último, X son átomos halógenos con carga negativa; estos son los más usados: cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-) y yoduro (I^-). Debido a esta amplia diversidad de materiales, se pueden crear potencialmente innumerables estructuras de perovskita mediante la sustitución de los sitios A, B y X_3 .^{61–64}

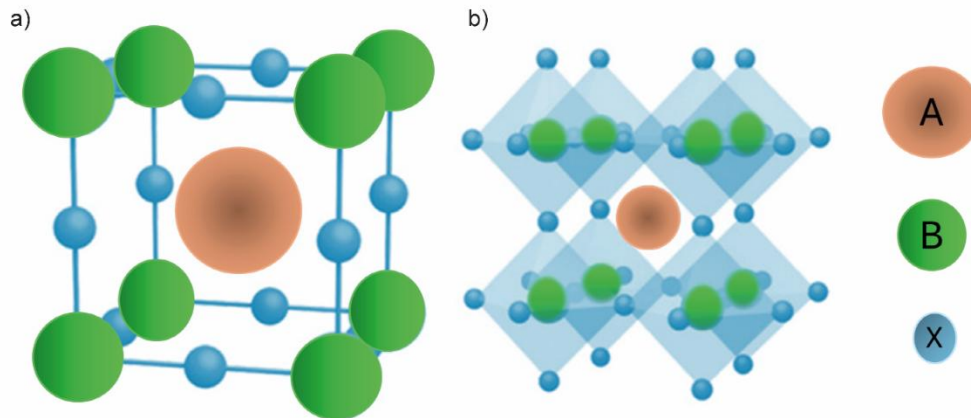


Figura 2.7. a) Perovskita CaTiO₃ con una celda unitaria cúbica que muestra un átomo de Ti (verde), un átomo de Ca (marrón) y átomos de oxígeno (azul). b) Estructura cristalina de una perovskita ABX₃.

2.7.2 Consideraciones geométricas

El factor de *tolerancia de Goldschmidt* (t) mide la capacidad estructural de la perovskita para acomodar defectos de desajuste de tamaño iónico antes de una transición de fase que causa un cambio estructural. Desde otra perspectiva, el factor de tolerancia mide cuán estable es la estructura cristalina de la perovskita. Este factor emplea un índice empírico ideal para perovskitas tal que $t = 1$; sin embargo, se ha demostrado que los perovskitas presentan valores en el rango de $0.7 \leq t \leq 1.0$, lo que se evidencia en la **Tabla 2.1**. La estructura ideal de la perovskita tiene un valor del factor de tolerancia t entre 0.9 y 1 para su fase negra requerida.^{65–}

67

Tabla 2.1. El factor de tolerancia de Goldschmidt (t) y la estructura de la perovskita.

Ecuación	Valor (t)	Estructura
	>1	Hexagonal tetragonal
$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$	$0.9 - 1$	Cúbico
	<0.9 (0.71 - 0.9)	Ortorrómbico romboédrico

Dada la ecuación del factor t , R_A , R_B y R_O son los radios atómicos de los cationes A y B y del anión X, respectivamente.

2.7.3 Estabilidad a la humedad

Las celdas solares de perovskita presentan una alta sensibilidad a la humedad, ya que el contacto con agua favorece la descomposición del material. Este proceso genera defectos, especialmente en los límites de grano, donde pueden quedar cargas atrapadas que favorecen la recombinación no radiativa asistida por trampas. Para mitigar este problema, se han propuesto diversas estrategias orientadas a mejorar la estabilidad frente a la humedad, como la pasivación de defectos mediante el uso de aditivos o la modificación de interfaces, enfoques que contribuyen a reducir la degradación y a mejorar el desempeño del dispositivo.^{58,68,69}

2.7.4 Fotoestabilidad

La fotoestabilidad es otro factor crítico que limita el desempeño de las CSP. La exposición a radiación ultravioleta puede inducir reacciones que degradan el material, especialmente en dispositivos que emplean TiO_2 mesoporoso como capa transportadora de electrones. Debido a que este material puede actuar como fotocatalizador bajo luz UV, acelerando la descomposición de la perovskita.⁷⁰ Para evitar este problema, se han explorado materiales alternativos para la capa ETL, los cuales presentan mayor estabilidad frente a la radiación UV y contribuyen a mejorar la durabilidad del dispositivo. Otro fenómeno relevante en las CSP es la migración iónica. Este proceso está asociado a la presencia de vacancias y defectos en la red cristalina, que actúan como espacios vacíos en el cual pueden desplazarse los iones, especialmente bajo iluminación. Además, este movimiento iónico puede provocar segregación de fases, es decir, la formación de regiones con distinta composición, lo que deteriora la estabilidad del material y acelera su degradación. Sin embargo, la reducción de la densidad de defectos en la película

es una estrategia eficaz para limitar la migración iónica y mejorar la estabilidad del dispositivo durante la operación.^{71,72}

2.7.5 Estabilidad térmica

Además de la humedad y la radiación UV, la temperatura es otro factor que también afecta la estabilidad de las CSP. En las perovskitas como MAPbI₃, se ha observado una transición de fase de tetragonal a cúbica alrededor de 54-56 °C, lo que puede influir en sus propiedades estructurales y electrónicas.

Asimismo, se ha reportado que los iones yoduro (I⁻) y metilamonio (MA⁺) pueden migrar dentro de la red cristalina, este fenómeno contribuye a la inestabilidad del material como se mencionó anteriormente. Del mismo modo, la estabilidad térmica también está fuertemente relacionada con la densidad de defectos, por ejemplo, las películas con baja densidad de defectos (10^9 - 10^{11} cm⁻³) pueden resistir temperaturas cercanas a 240 °C antes de descomponerse, mientras que, los materiales con alta densidad de defectos (10^{15} - 10^{17} cm⁻³), comienzan a degradarse alrededor de 150 °C. Por lo tanto, los defectos estructurales generados por la temperatura aceleran la degradación la perovskita, por lo que su reducción es el factor clave para mejorar la estabilidad del material y del dispositivo.^{73,74}

2.7.6 Ingeniería de aditivos en la perovskita

La incorporación de aditivos en la perovskita es una estrategia muy importante para mejorar el funcionamiento de las CSP. Diversos estudios muestran que los aditivos ayudan a reducir los defectos del material, disminuyen la recombinación no deseada de cargas (SRH) y facilitan su transporte. Además, se ha comprobado que los aditivos pueden aumentar notablemente el rendimiento del dispositivo, ya que mejoran sus propiedades ópticas y favorecen la formación de granos más grandes. Asimismo, contribuye a que el dispositivo sea más estable, tanto en oscuridad como bajo estrés térmico o en condiciones ambientales normales.^{75,76}

La incorporación de aditivos en la película de perovskita puede realizarse de diferentes maneras, dependiendo del método de fabricación del dispositivo. Entre las principales opciones se encuentran las siguientes, añadiendo el aditivo directamente a la solución precursora, en el método de un solo paso; introducirlo junto con el antidisolvente durante el proceso de deposición; aplicarlo mediante un postratamiento una vez formada la película; o bien, incorporarlo por difusión térmica, utilizando materiales como fullerenos (por ejemplo, PCBM o C₆₀).⁷⁷

En la siguiente tabla, se muestran algunos de los aditivos que se han incorporado como se describió anteriormente.

Tabla 2.2. Rendimiento fotovoltaico de las CSP obtenido mediante la incorporación de diferentes aditivos con PCE superior al 20%.

Tipo	Aditivo	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Condición	Estabilidad	DOI
CsPbI₃	FBTH	20.7	1.23	83.8	21.4	1 sol en aire, 30% HR, 25°C	~900 horas	²³
FAMAPbI₃	BHC	24.0	1.17	82.9	23.3	1 sol en aire con iluminación (~60 ± 10% HR) (encapsulado)	~1000 horas	¹⁹
CsMAFAPb (I,Br)	KBF ₄	24.9	1.13	82.0	23.0	1 sol con iluminación continua, 25°C, N ₂	~500 horas	²¹
CsFAMAPb (I,Br,Cl)	Eu ³⁺ - Eu ²⁺	23.5	1.15	80.7	21.9	1 sol en aire, 85°C	~1000 horas	⁷⁸
CsFAPbI₃	@K (BH ₄) ⁻	23.4	1.03	77	18.7	1 sol en aire (RH~60 ± 10%)	~900 horas	Aquí

CsFAPbI₃	@Na (BH₄⁻)	24.8	1.0	78	20.1	1 sol en aire (RH~60 ± 10%)	~900 horas	Aquí
----------------------------	---	------	-----	----	------	--------------------------------	---------------	-------------

2.7.7 Procesos de recombinación en celdas solares de perovskita

Las CSP presentan diversos mecanismos de recombinación, incluidos los procesos no radiativos, como la recombinación Auger, y la recombinación asistida por trampas (SRH), como se explicó anteriormente. Diversos grupos de investigación se centran en suprimir el mecanismo de recombinación SRH.^{79,80} Hasta la fecha, las estrategias más eficaces incluyen la incorporación de aditivos en la perovskita y la introducción de capas intermedias sobre o debajo de la película de perovskita.^{81,82} Por otra parte, la eficiencia de las CSP se encuentra considerablemente limitada por los procesos de recombinación, los cuales ocurren en dos escenarios principales. Asimismo, se pueden producir dos mecanismos de recombinación en la película de perovskita. El primero está dado por la recombinación radiativa, un proceso inherente al material que no puede evitarse y que da lugar a la emisión de luz. El segundo es la recombinación no radiativa (SRH), la cual representa una pérdida indeseada de portadores de carga. Este mecanismo reduce la eficiencia del dispositivo y se origina principalmente en defectos estructurales, vacancias, desorden cristalino o imperfecciones de la película, lo que refleja una cristalización incompleta o de baja calidad del material.⁸³

Además, en las interfaces entre la perovskita y las capas transportadoras de carga (ETL o HTL) también puede producirse recombinación. En estas regiones, los electrones y los huecos pueden encontrarse y aniquilarse al atravesar o acumularse en el límite entre materiales. La intensidad de este fenómeno está determinada por varios factores clave: el adecuado alineamiento de los niveles de energía entre la perovskita y las capas selectivas, la presencia de defectos tanto en el volumen como en las interfaces, la movilidad de los portadores y la distancia efectiva que estos pueden recorrer antes de recombinarse (longitud de difusión). Cuando estos

parámetros no están optimizados, se favorece la acumulación de carga y aumenta la probabilidad de recombinación interfacial, lo que limita el rendimiento del dispositivo.^{84,85} En conjunto, estos procesos de recombinación limitan la eficiencia de conversión de la celda solar al disminuir la fracción de portadores que contribuyen a la generación de corriente. En consecuencia, la mejora del desempeño del dispositivo requiere la aplicación de técnicas avanzadas de caracterización que permitan identificar y comprender el origen de los defectos, optimizar el transporte de carga y, simultáneamente, suprimir las rutas de recombinación no deseadas.

2.8 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización aplicadas tanto a películas delgadas como a celdas solares completas son esenciales para el análisis integral de sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas.^{86–88} Estas metodologías permiten establecer relaciones entre las condiciones de síntesis y procesamiento y el desempeño final del dispositivo, proporcionando información relevante sobre los mecanismos de transporte de carga, la calidad cristalina y la estabilidad del material. A continuación, se describen las técnicas empleadas para la evaluación de los materiales y dispositivos fotovoltaicos considerados en este estudio.

2.9 Caracterización estructural

2.9.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada para identificar fases cristalinas y determinar la composición estructural de materiales, tanto en polvo como en estado sólido. Se basa en la interacción de la radiación X con la red cristalina: cuando los rayos X inciden sobre el material, los electrones de los átomos dispersan la radiación incidente. Si los átomos están

ordenados de manera periódica, como ocurre en un cristal, las ondas dispersadas interfieren entre sí y producen patrones de difracción con máximos de intensidad en ángulos específicos. Estos picos contienen información directa sobre la estructura cristalina del material.^{88,89}

Este comportamiento se describe mediante la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (2.6)$$

Donde λ es la longitud de onda de rayos X, θ es el ángulo de incidencia o difracción, d es el espacio interplanar, es decir, es la distancia entre los planos cristalinos, y (hkl) corresponde al conjunto de planos cristalográficos descrito por los índices de Miller.

Por otra parte, las direcciones en las que se observan las ondas difractadas están determinadas por el tamaño y la geometría de la celda unitaria del cristal, mientras que las intensidades de los picos dependen de la distribución de los átomos dentro de la red cristalina. En consecuencia, el patrón de difracción permite identificar las fases cristalinas presentes a partir de la posición de los picos, así como estimar su proporción relativa mediante el área o la intensidad de estos. Asimismo, el ancho de los picos, comúnmente expresado como FWHM (full width at half maximum), proporciona información sobre el tamaño de los cristalitas y el grado de deformación o tensión existente en la red cristalina del material.⁹⁰

En este trabajo, la caracterización por difracción de rayos X se realizó sobre películas delgadas previamente depositadas sobre sustratos de vidrio. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un difractómetro D8 Advance (Bruker-AXS) configurado en geometría Bragg-Brentano. Se empleó radiación Cu K α y los patrones se registraron en un intervalo angular de 10 a 55°, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de adquisición de 5 s por paso.

2.10 Caracterización morfológica

2.10.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) es una técnica clave para analizar la microestructura, ya que ofrece imágenes de alta resolución de la superficie de los materiales.⁹¹ El SEM permite observar la morfología, la topografía y la composición química superficial de los materiales a escala nanométrica. Para obtener las imágenes, se utiliza un haz de electrones y se aplica un voltaje de hasta 30 kV para excitarlos. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, los detectores captan la señal resultante y así se forma la imagen. Cuando la muestra es irradiada por el haz de electrones, se produce una dispersión elástica a partir del núcleo atómico; los electrones se dispersan elásticamente en un ángulo de 90° y se conocen como electrones retrodispersados.^{92,93}

En este trabajo, la caracterización morfológica se llevó a cabo mediante SEM, utilizando un microscopio de emisión de campo (FEG-SEM) JEOL 3100F operado a 15 kV. Las imágenes se adquirieron en vista superior con el fin de analizar la morfología y uniformidad de las capas de perovskita.

2.11 Caracterización óptica

2.11.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (Uv-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis, por sus siglas en inglés) es una técnica óptica que permite estudiar la absorción de un material en las regiones ultravioleta (200–400 nm) y visible (400–800 nm) del espectro electromagnético. Su principio consiste en medir la cantidad de luz absorbida a distintas longitudes de onda, lo que aporta información sobre las transiciones y la estructura electrónicas del material. Durante la medición, un haz de luz que cubre un rango continuo de longitudes de onda atraviesa la muestra, y el espectrofotómetro registra la fracción

de luz absorbida. El resultado es un espectro de absorbancia característico del material analizado.^{94–96}

En las perovskitas, la espectroscopía UV-Vis es una herramienta clave porque permite evaluar propiedades que influyen directamente en su desempeño optoelectrónico, especialmente en celdas solares. Cuando la luz incide sobre el material, los electrones pueden absorber fotones con suficiente energía para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. La energía mínima necesaria para esta transición se manifiesta como el borde de absorción en el espectro. A partir de este punto es posible estimar la banda prohibida del material, un parámetro fundamental para analizar su potencial de conversión de energía.⁹⁷

En este trabajo, las mediciones de absorbancia de las películas de perovskita depositadas sobre sustratos de vidrio se realizaron mediante espectroscopía UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro Varian Cary 300.

2.11.2 Fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) es una técnica óptica utilizada para estudiar las propiedades electrónicas de un material a partir de la luz que este emite. El procedimiento consiste en iluminar la muestra con una fuente de alta energía, generalmente un láser, capaz de excitar electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, generando pares electrón-hueco. Sin embargo, cuando estos electrones regresan a estados de menor energía, el material emite luz, y esta emisión se registra en forma de un espectro de PL. Además, la posición, intensidad y forma de la señal obtenida proporcionan información sobre los procesos electrónicos y la calidad del material.^{98–100}

Por otra parte, en las perovskitas la fotoluminiscencia es especialmente útil debido a su fuerte respuesta óptica y a la alta sensibilidad de la técnica frente a defectos y procesos de recombinación. Asimismo, una señal intensa y bien definida suele sugerir una película de buena calidad, con baja densidad de defectos y adecuada pasivación superficial. En cambio, una disminución de la intensidad o el ensanchamiento del pico de emisión suele asociarse con la presencia de defectos,

impurezas o estados trampa que favorecen procesos de recombinación no radiativa.^{101–103}

En este trabajo, la fotoluminiscencia de las películas de perovskita se analizó en las regiones visible e infrarroja con el fin de evaluar sus propiedades fotofísicas. Las mediciones se realizaron utilizando un sistema Horiba Fluorolog, empleando una longitud de excitación de 532 nm. Los espectros de PL se registraron a partir de películas previamente depositadas sobre sustratos de vidrio.

2.12 Caracterizaciones eléctricas

2.12.1 Curva corriente-voltaje (*J-V*)

La caracterización mediante curvas corriente-voltaje (*J-V*) es una técnica básica para evaluar el desempeño fotovoltaico de una celda solar. Consiste en medir la densidad de corriente que genera el dispositivo mientras se aplica un barrido de voltaje, normalmente desde valores negativos hasta el voltaje de circuito abierto (V_{OC}). Además, las mediciones se realizan bajo iluminación estandarizada (AM 1.5G, 100 mW cm^{-2}), utilizando un simulador solar calibrado.^{104,105} De esta manera, se obtienen una curva *J-V* en donde se determinan los parámetros más importantes del dispositivo como: la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}), que corresponde a la corriente máxima cuando el voltaje es cero; el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) que es el voltaje máximo cuando no circula corriente; el factor de llenado (o Fill Factor, FF) que refleja la calidad eléctrica del dispositivo al relacionar la potencia máxima con el producto $V_{OC} \times J_{SC}$, finalmente, la eficiencia de conversión de potencia (PCE), que indica qué fracción de la energía luminosa incidente se transforma en energía eléctrica. Por esta razón, la curva *J-V* es una herramienta esencial tanto para analizar el rendimiento como para optimizar los materiales y la arquitectura de la celda solar.^{45,106}

En este trabajo, las mediciones de la curva *J-V* se realizaron mediante un barrido de voltaje desde 1.2 V hasta un voltaje final de -0.05 V para el barrido inverso y viceversa para el barrido directo. La velocidad de barrido se mantuvo a 10 mV/s. El

área activa de la célula solar fue de 0.086 cm^2 . Las mediciones se realizaron en ambiente de aire a $\sim 25^\circ\text{C}$, 20% HR. La caracterización de la celda solar se realizó con un medidor de fuente Keithley 2612 con una potencia de entrada de 1.5 G (1000 W m^{-2}) proporcionada por un simulador solar Abet equipado con una lámpara de arco corto de xenón de 150 V (Ushio).

2.12.2 Eficiencia de fotón incidente a corriente (IPCE,)

La eficiencia de fotón incidente a corriente (IPCE, por sus siglas en inglés) es una técnica clave para evaluar el desempeño de una celda solar, complementaria a la caracterización J–V. Además, esta técnica mide cuántos electrones genera el dispositivo en relación con el número de fotones que recibe, en función de la longitud de onda de la luz. De este modo, permite analizar qué tan eficientemente la celda convierte la luz en corriente eléctrica y detectar pérdidas ópticas o de generación de carga en distintas regiones del espectro. Además, esta caracterización permite comparar la densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} obtenida a partir de la curva J–V con la J_{sc} integrada calculada a partir del espectro de IPCE. El resultado de la J_{sc} teórica se determina integrando la respuesta espectral del dispositivo, lo que permite verificar la consistencia de las mediciones y evaluar posibles pérdidas en la conversión fotovoltaica.^{107,108} En este trabajo, las mediciones de IPCE se realizaron utilizando un sistema Oriel QEPVSI-b en modo DC.

2.13 Análisis bajo diferentes intensidades de luz

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que permite analizar los procesos internos de una celda solar aplicando una pequeña señal de voltaje alterno y midiendo la respuesta de corriente del dispositivo.¹⁰⁹ A partir de estos datos se obtiene información sobre la resistencia, la capacitancia y los mecanismos de transporte de carga tanto en el material como en sus interfaces.

Además, el análisis puede realizarse bajo distintas intensidades de iluminación para observar cómo cambia la respuesta eléctrica del dispositivo al variar el nivel de luz incidente. Esto permite evaluar la estabilidad del dispositivo, identificar pérdidas asociadas a recombinación y comprender el comportamiento del transporte de carga en condiciones cercanas a las de operación real. En perovskitas, esta técnica permite identificar efectos dependientes de la iluminación, como la migración iónica, el atrapamiento de carga y la saturación de defectos. Al comparar los parámetros del dispositivo bajo distintas intensidades de luz, se pueden detectar limitaciones asociadas al transporte, la recombinación o la estabilidad fotofísica. De este modo, la EIS complementa otras caracterizaciones ópticas y eléctricas, aportando una visión más completa del comportamiento del dispositivo en condiciones reales de operación.^{83,110}

En este trabajo, la caracterización empleada se realizó utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT-30. Las mediciones se llevaron a cabo bajo iluminación controlada, variando la intensidad hasta un sol mediante el uso de filtros ópticos. Se aplicó una perturbación de voltaje alterno de 20 mV en un rango de frecuencias entre 1 Hz y 100 kHz, y los espectros se registraron bajo distintos potenciales aplicados, desde 0 hasta 1.2 V. La adquisición de los datos se efectuó con el software Nova, mientras que el ajuste de los espectros se realizó con el programa Z-View empleando un modelo de circuito equivalente.

Capítulo 3. Metodología experimental

En este capítulo se describe el proceso experimental de la fabricación de la celda solar. La celda solar se compone de un electrodo superior transparente, un material de transporte de electrones (ETL, por sus siglas en inglés), un absorbedor de luz, una capa transportadora de huecos (HTL) y un electrodo inferior. La estructura utilizada para el dispositivo es tipo N-I-P con la configuración de vidrio|ITO|SnO₂|perovskita|spiro|Au (Figura 3.1).

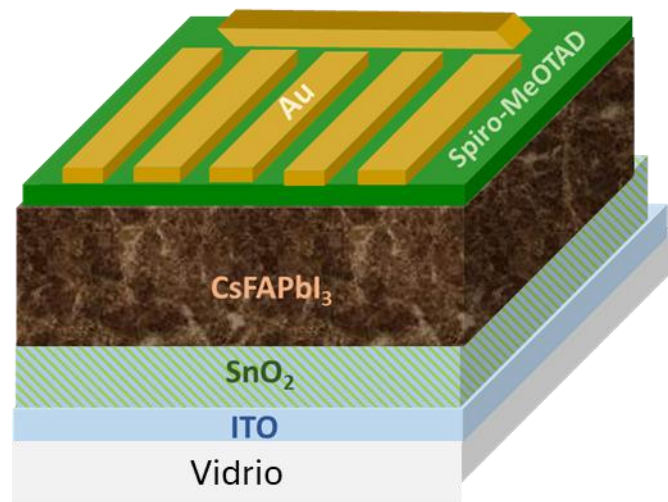


Figura 3.1 Arquitectura de la celda solar de perovskita.

A continuación, se describen brevemente las condiciones de depósito para cada capa depositada desde la limpieza de sustratos hasta el depósito del contacto metálico de la celda solar.

3.1 Limpieza de sustratos

Antes de empezar con la fabricación de la celda solar, es crucialmente importante el primer paso que consiste en la limpieza exhaustiva de los sustratos de vidrio, con el objetivo de garantizar una superficie que favorezca una adecuada adhesión y uniformidad en el depósito de las películas. Además, se eliminan partículas que podrían crear defectos en la superficie.¹¹¹ El vidrio utilizado para la obtención del dispositivo es a base de dióxido de estaño dopado con indio (ITO, por sus siglas en inglés) tipo TEC-15, con una resistencia de $\sim 15 \Omega \text{ sq}^{-1}$ de la compañía Pilkington. El vidrio ITO se lava cuidadosamente de la siguiente manera (**Figura 3.1**):

1. Se realiza un grabado en el vidrio con polvo de zinc y HCl (6 M) para obtener el patrón de ITO, permitiendo que pueda hacer un buen contacto para las mediciones.
2. Se lavan los vidrios con una esponja y jabón, tallándolos de manera suave y enseguida se someten a tratamiento ultrasónico durante 15 minutos con suficiente jabón y posteriormente se enjuagan con agua desionizada y se realiza el mismo tratamiento durante 15 minutos.
3. Se colocan en un vaso cubriendo los vidrios con etanol, acetona e isopropanol, respectivamente, y se llevan al baño ultrasónico por 15 minutos cada uno.
4. Finalmente, se secan los vidrios con flujo de N_2 y posteriormente se introducen en una lámpara de UV-Ozono durante 20 min, que remueve las impurezas orgánicas o químicas y mejora la adhesión de la superficie de los sustratos.

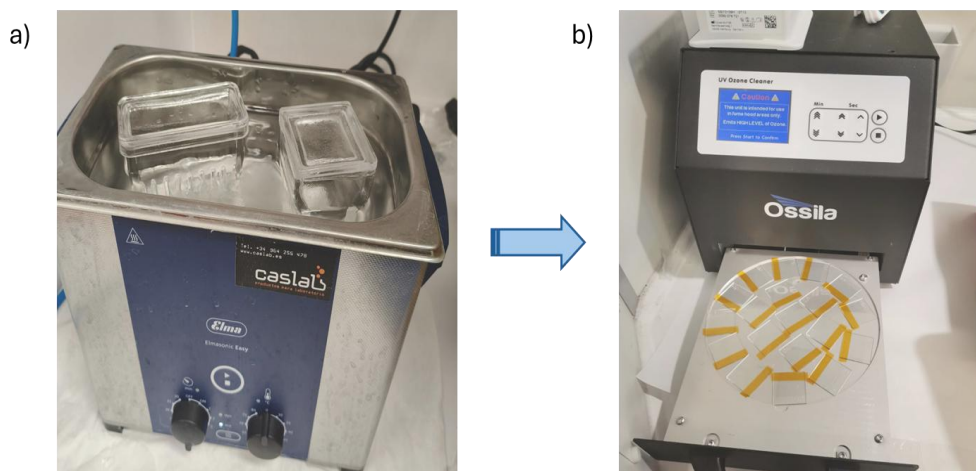


Figura 3.2. Limpieza de vidrios ITO mediante a) baño ultrasónico y b) tratamiento de ozono.

3.2 Depósito de la capa transportadora de electrones ETL

Las características de los materiales ETL (por sus siglas en inglés) son importantes en la celda solar ya que facilitan el transporte de carga efectiva y permiten la obtención de alta eficiencia del dispositivo. Recientes investigadores utilizan materiales ETL tales como SnO_2 , ZnO , NiO , TiO_2 , entre otros, para estructuras tipo NIP. Sin embargo, el óxido de estaño (SnO_2) destaca por su procesabilidad a baja temperatura ($\sim 150^\circ\text{C}$), alta movilidad electrónica ($\sim 250\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$) y su alineación adecuada de la banda de energía (3.5 a 4.4 eV) que permite obtener un alto rendimiento del dispositivo.¹¹² Los métodos de depósito de SnO_2 son la deposición en baño químico (CBD), un método comercialmente viable; sin embargo, presenta diferentes reacciones químicas.¹¹³ También está la deposición atómica en capas (ALD), crear una capa de óxido de estaño deficiente en oxígeno.¹¹⁴

La capa ETL utilizada en este trabajo es el SnO_2 , donde se preparó una solución coloidal de SnO_2 al 15% en H_2O (Alfa Aesar) diluida en agua desionizada (1:1 M) v/v. Antes del depósito de la perovskita, el SnO_2 se depositó mediante recubrimiento por rotación a 4000 rpm durante 40 segundos, como se muestra en la **Figura 3.3**. Posteriormente, se aplicó tratamiento térmico a 150°C durante 30 minutos.

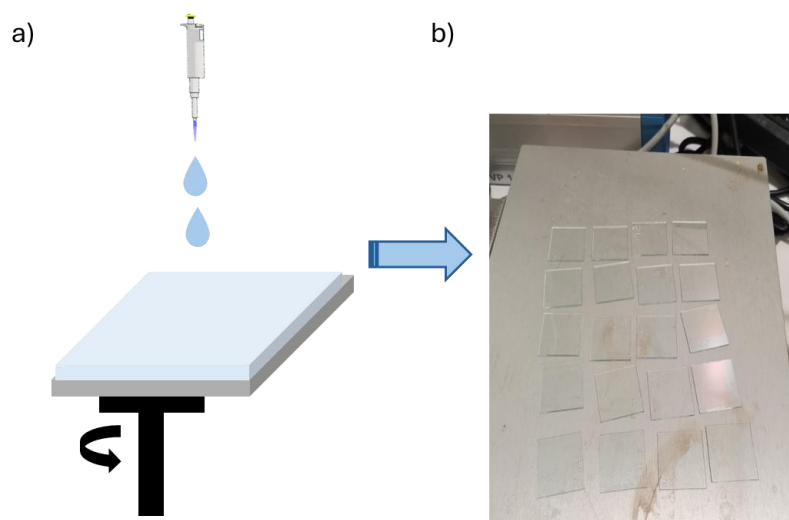


Figura 3.3. Depósito de la película SnO_2 mediante a) rotación y b) tratamiento térmico.

3.3 Depósito de la solución perovskita: método de 1 paso

La perovskita juega el rol más importante en la celda, ya que es la capa absorbente de luz. Inicialmente se prepara una solución de perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ con una concentración de 1.5 M y se agrega MACL a 0.2 mmol. De la misma manera, se agregan a la solución los borohidruros @K(0.05 mg/ml, 0.93 mM) y/o @Na (0.05 mg/ml, 1.32 mM). Posteriormente, se disuelve en una mezcla de solventes de DMF: DMSO (4:1 v/v). El depósito realizado es en ambiente controlado de N_2 , O_2 y H_2O de <1 parte por millón (ppm) a través de un recubrimiento giratorio mediante un ciclo de 22 segundos a 4000 rpm y 10 s a 1000 rpm sobre vidrio ITO recubierto de SnO_2 como se observa en la **Figura 3.4**.

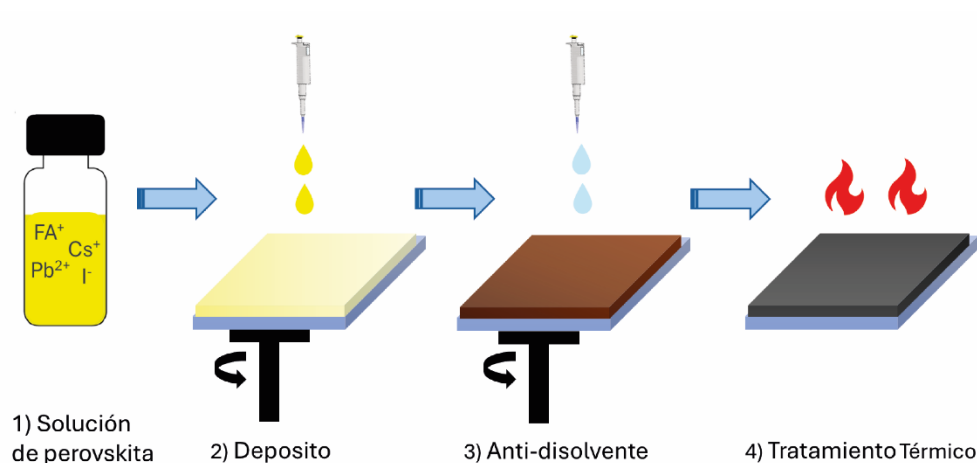


Figura 3.4. Depósito de la película de perovskita

Finalmente, para cristalizar la película se le incorporan 200 μl de clorobenceno después de 11 s y se coloca en una parrilla durante 10 min a 150 $^{\circ}\text{C}$ como se observa en la **Figura 3.5**.



Figura 3.5. Tratamiento térmico de la película de perovskita

3.4 Depósito de la capa transportadora de huecos (HTL)

La capa transportadora de huecos ampliamente usada para celdas solares de perovskita es el Spiro-MeOTAD.¹¹⁵ La elección adecuada de HTL es la clave para la extracción eficiente de carga en la celda solar. El Spiro es un semiconductor orgánico que desempeña un papel crucial dentro de la celda en cuanto a eficiencia y estabilidad. El espesor ideal de la película es aproximadamente 250 nm, que permite alcanzar la eficiencia máxima del dispositivo. Sin embargo, la disminución

del espesor podría tener un aumento en la E_g de 2.97 eV a 3.01 eV; por el contrario, con un mayor espesor podría reducir la eficiencia. Algunas de las propiedades favorables arquitectónicas y electrónicas del Spiro son: alta movilidad del hueco ($8.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), alta temperatura de transición vítrea ($T_g = 121^\circ \text{C}$), alta temperatura de fusión (240°C), mayor coeficiente de absorción, esto es, en su forma neutral absorbe la luz en la región UV del espectro ($\sim 390 \text{ nm}$), por el contrario, en su forma oxidada tiene una absorción más amplia en la región visible ($\sim 500 \text{ nm}$) extendiéndose cerca del infrarrojo (NIR, $\sim 700 - 900 \text{ nm}$).^{115,116} Las propiedades mencionadas contribuyen a un mejor transporte de huecos hacia el contacto metálico. Otras alternativas de HTL que podrían usarse son la politriarilamina (PTAA) debido al alto costo del Spiro; sin embargo, el HTM más dominante empleado por la mayoría de las celdas solares de perovskita es el Spiro.^{116,117}

La solución de Spiro-MeOTAD se preparó disolviendo 0,150 g (69,9 mM) en 1,75 ml de clorobenceno, seguida de la adición de 4-terc-butilpiridina (t-BP, 59,17 μL , 228,3 mM), bis(trifluorometilsulfonil) imida de litio (Li-TFSI; 0,458 g, 1,8 M) y cobalto (Co; 0,147 g, 0,25 M). Las películas de Spiro-MeOTAD se depositaron mediante recubrimiento por centrifugación a la velocidad de 4000 rpm durante 35 segundos como se observa en la **Figura 3.6**.

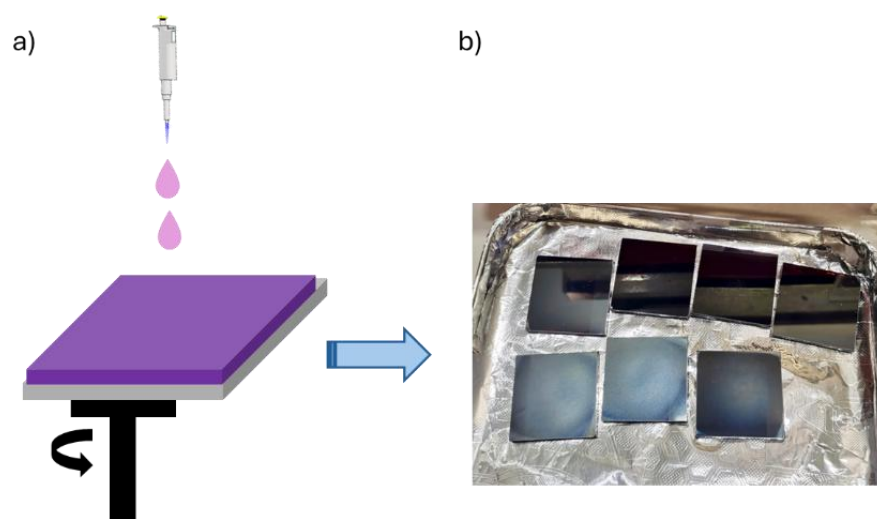


Figura 3.6. Depósito de la película de Spiro mediante a) rotación y b) después del secado

3.5 Depósito del contacto metálico

Finalmente, se depositó el contacto superior de oro con un espesor de ~ 80 nm mediante evaporación térmica a una presión de 1×10^{-6} mbar como se observa en la **Figura 3.7**.



Figura 3.7. Depósito del contacto metálico Au

Capítulo 4. Resultados y discusiones

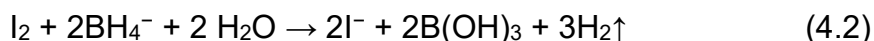
En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de la incorporación de dos agentes reductores @Na y @K en la perovskita. Con el fin de evaluar el efecto de ambos agentes reductores sobre la estructura cristalina, la morfología superficial, las propiedades ópticas y el desempeño fotovoltaico de los dispositivos. En primer lugar, se realizó un experimento previo a base de una solución FAI con y sin agentes reductores para analizar el potencial reductor de ambos materiales. Este análisis permitió identificar la reducción efectiva de I_2 a I^- cuando @K y @Na son incorporados en la solución. De la misma manera, se realizó el análisis mediante difracción de rayos X (XRD) que permitió determinar los cambios en la estructura cristalina de las perovskitas y evaluar la posible formación de fases secundarias asociadas a procesos de oxidación del haluro. Posteriormente, se analizó la morfología de ambas películas mediante SEM, identificando variaciones en el tamaño de grano y en la uniformidad superficial derivadas de la presencia de los agentes reductores. Asimismo, se caracterizó el espectro de UV-Vis para analizar la absorción óptica de las películas y determinar si los agentes reductores modificaban la absorción de luz. Estos resultados se complementaron con mediciones de fotoluminiscencia (PL), útiles para evaluar procesos de recombinación y la calidad electrónica de la película de perovskita. Por otra parte, se evaluó el desempeño fotovoltaico basados en las perovskitas tratadas con y sin agentes reductores mediante mediciones de curvas J-V, lo que permitió determinar parámetros clave como J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE. Este análisis integral permitió correlacionar los cambios estructurales y ópticos con el desempeño final de las celdas solares. Finalmente, se realizaron pruebas de estabilidad en diferentes condiciones ambientales para evaluar la estabilidad de los dispositivos con el tiempo y proporcionar una comprensión más profunda del papel que desempeñan estos agentes reductores. A continuación, se detalla cada uno de estos resultados obtenidos.

4.1 Caracterización óptica de la solución a base de FAI con y sin agentes reductores

En primer lugar, para comprender el principal mecanismo de degradación del material, así como las reacciones asociadas a la incorporación de los aditivos @K y @Na es necesario considerar la oxidación del ion yoduro (I^-) como uno de los procesos dominantes. Este fenómeno ocurre debido a diversos factores ambientales, como la exposición al aire, la humedad o la iluminación, los cuales favorecen la transformación del yoduro y desencadenan la reacción descrita en la ecuación (4.1): ¹¹⁸⁻¹¹⁹⁻¹²⁰



Por consiguiente, el ion borohidruro (BH_4^-) actúa como agente reductor, ya que puede donar electrones a las especies oxidadas presentes en la solución precursora o en la película. En particular, el (BH_4^-) reacciona con el yodo molecular (I_2), reduciéndolo nuevamente a yoduro (I^-), como se muestra en la ecuación (4.2). De esta forma, se restablece el estado haluro estable dentro de la estructura de la perovskita.



Esto implica que los aditivos que contienen (BH_4^-) pueden revertir parcialmente los procesos de oxidación del yoduro, contribuyendo a mejorar la estabilidad química del material. Además, el ion (BH_4^-) puede coordinarse con los cationes Pb^{2+} , lo que favorece la calidad de la interfase entre la capa ETL y la capa de perovskita, mejorando potencialmente el transporte de carga y el rendimiento del dispositivo.

En primer lugar, para evaluar las propiedades reductoras de los materiales clave utilizados en este trabajo como @K y @Na se realizó un primer experimento para observar dicho efecto reductor. Inicialmente, se preparó una solución pura de yoduro de formamidinio (FAI) y se analizó mediante espectroscopía UV-Vis (**Figura 4.2**). Adicionalmente, para observar el efecto de la oxidación de I^- a I_2 , se prepararon dos soluciones adicionales mediante la adición de @K (0.05 mg/ml, 0.93 mM) y otra

con @Na (0.05 mg/ml, 1,32 mM) como agentes reductores. Las soluciones se dejaron envejecer al aire durante 6 horas. Después de este tiempo, la solución de FAI adquirió un color amarillo pálido, sin embargo, dicho color no fue observado en las soluciones con ambos agentes reductores ver en la **Figura 4.1**.

Los espectros de absorbancia medidos para la muestra de referencia con FAI, mostraron la oxidación del yodo, es decir, mostro un pico característico a 365 nm (**Figura 4.2a**). Sin embargo, este pico no se observa en el caso de las soluciones con agentes reductores (**Figura 4.2b-c**). Esto sugiere que efectivamente la adición de ambos agentes reductores como @K y @Na previenen la oxidación del I⁻. Además, se realizó otro experimento con las soluciones frescas y después de 5 días expuestas en aire. Las muestras fueron de FAI, @K y @Na a diferentes concentraciones (0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mg/ml) disueltas en una mezcla de disolventes DMF: DMSO (4:1). De la misma manera, la solución de FAI presenta un pico característico a 365 nm, indicativo de la oxidación del yodo ver en la **Figura 4.3**. Cabe mencionar que la reducción de I₂ a I⁻ mantiene la composición de la perovskita y previene la oxidación.^{20,22,121} Esta reducción permite la estabilidad de la solución precursora y evita la formación de productos perjudiciales para la perovskita.^{23,118}

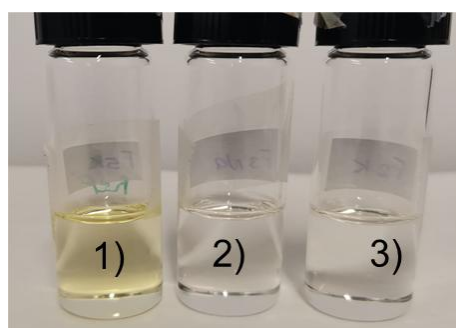


Figura 4.1 Ilustración de las soluciones con 1) FAI, 2) @K y 3) @Na expuestas en aire durante 5 días.

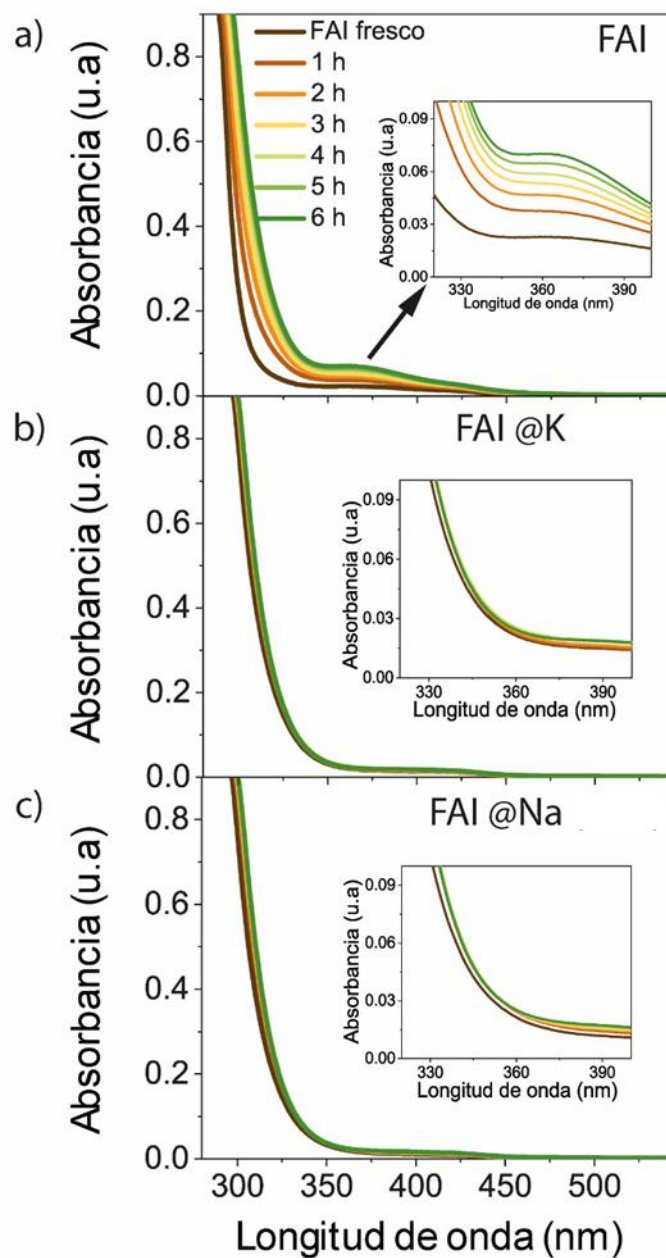


Figura 4.2 Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de a) FAI, b) FAI @K y c) FAI @Na (0.05 mg/ml) disueltas en una mezcla de disolventes DMF: DMSO (4:1). Los espectros se midieron durante 6 horas y estuvieron expuestos al aire.

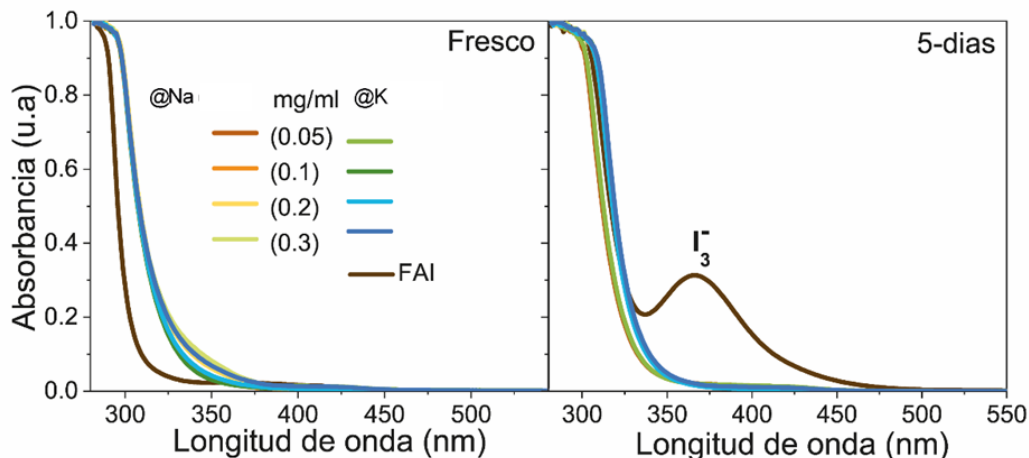


Figura 4.3 Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones frescas y después de 5 días de FAI, FAI @K y FAI @Na a diferentes concentración (0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mg/ml) disueltas en una mezcla de disolventes DMF: DMSO (4:1). Los espectros se midieron durante 5 días estuvieron expuestos al aire. La solución de FAI presenta un pico característico a 365 nm, indicativo de la oxidación del yodo.

4.2 Análisis estructural de la película de perovskita

Posteriormente, se analizaron los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las películas de perovskita CsFAPbI₃ tanto frescas como envejecidas, cabe mencionar que para las películas envejecidas se almacenaron en un ambiente controlado en oscuridad a 25 °C y 20 HR. En la **Figura 4.5** se muestra la película que incorpora @Na donde presenta picos de difracción más intensos en comparación con las demás muestras, lo que sugiere una mayor cristalinidad del material. Los resultados muestran que con la adición de los agentes reductores no se observaron nuevos picos en los patrones de DRX, esto sugiere que los agentes reductores no alteran la fase cristalina principal de la perovskita. Además, la degradación de las películas se evidenció por la aparición del pico asociado a la fase δ -FAPbI en 11.80° después de tres semanas de envejecimiento (**Figura 4.4**). No obstante, este pico mostró mayor intensidad en las películas de referencia y con @K que en la muestra con @Na. De la misma forma, el pico δ -FAPbI es observado para las películas tras el envejecimiento de 3 meses donde se observa con menos intensidad para la película con @Na. Esto sugiere que con @Na podría favorecer una pasivación más efectiva

de defectos en los límites de grano y en las interfaces. Sin embargo, estudios previos como el reportado por Ho et al., han demostrado que los granos individuales de perovskitas de cationes mixtos pueden experimentar cambios químicos y estructurales durante procesos de degradación o segregación de fases inducidos por la luz y la humedad. Lo que sugieren que la formación de depresiones superficiales está principalmente impulsada por la luz y puede acelerarse con la humedad.¹²² Los picos de difracción son: 13.95°, 19.85°, 24.30°, 28.10°, 31.50°, 34.65°, 40.25° y 42.75°, que corresponden a los planos (1 1 0), (1 1 2), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0) y (2 2 1), correspondientes a la fase cúbica alfa negra.¹⁰

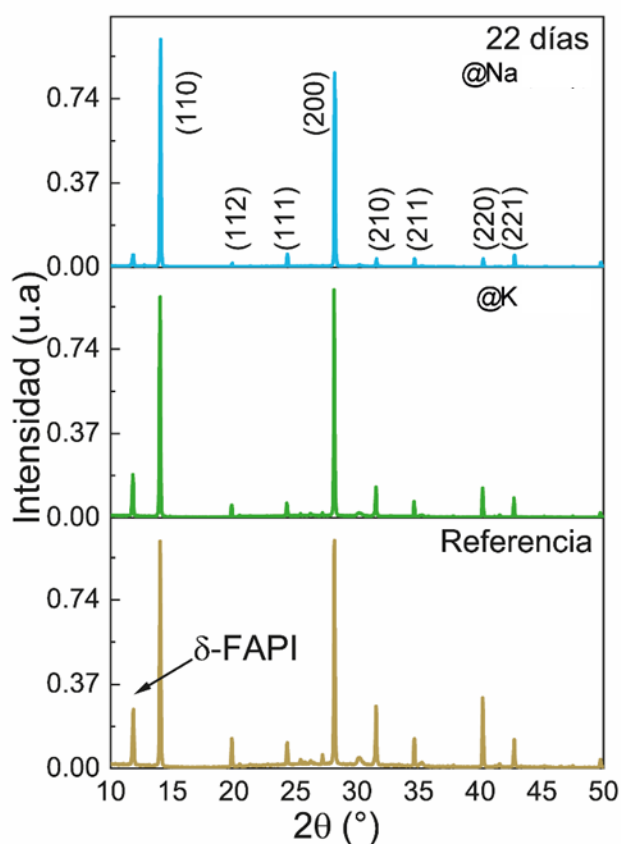


Figura 4.4 a) DRX de la perovskita tipo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ sobre sustratos de vidrio para las muestras de referencia, @K y @Na de 22 días de almacenamiento en una caja seca a 25 °C y 20 % de humedad relativa.

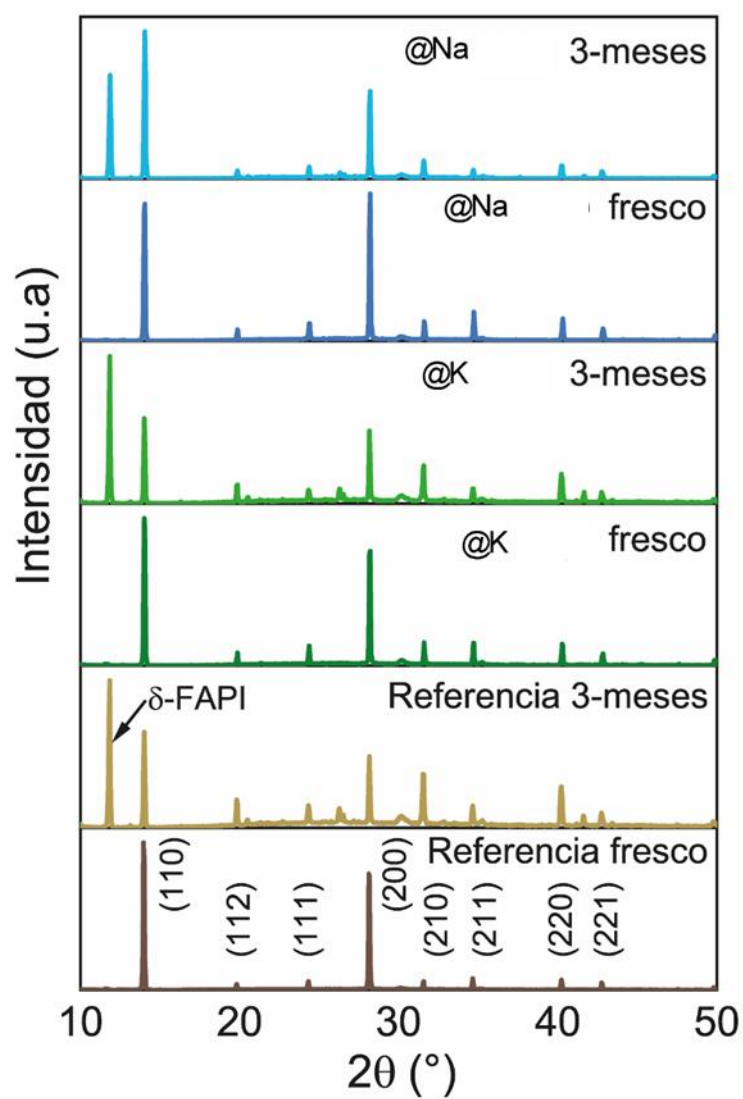


Figura 4.5. DRX de la perovskita tipo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y @Na sobre sustratos de vidrio para las muestras frescas y envejecidas durante 3 meses de almacenamiento. Las películas se almacenaron en una caja seca a 25 °C y 20% de humedad relativa.

4.3 Evaluación óptica de la película de perovskita

Por otra parte, se evaluó la respuesta óptica de las películas de perovskita mediante espectros de absorbancia UV–vis para las muestras con @K y @Na a diferentes concentraciones de 0.05, 0.1 y 0.2 mg/ml (**Figura 4.6**).

Los resultados mostraron que en ambas muestras con 0.05 mg/ml se observó un aumento en la intensidad de absorción y un borde de absorción más definido, indicando una mejora en la calidad óptica de la película y en la formación de la fase fotoactiva. Al incrementar la concentración a 0.1 y 0.15 mg/ml, mantuvo una absorbancia ligeramente inferior en la región visible en comparación con 0.05 mg/ml, lo que sugiere una cobertura menos homogénea o una cristalización menos favorecida del material. El resultado para ambas muestras sugiere una concentración óptima de 0.05 mg/ml, a partir de cual podría favorecer una mejor absorción de luz y, potencialmente, un mejor desempeño fotovoltaico.

Posteriormente, se evaluaron las películas frescas y envejecidas después de 3 meses tanto con agentes reductores como sin ellos. En la **Figura 4.7**, muestra que las películas frescas presentaron una intensidad de absorción con un ligero incremento con la adición de @K y @Na. Sin embargo, después de tres meses de envejecimiento, la muestra de referencia exhibió una disminución notable en la intensidad de absorción, es atribuida a la degradación de la película y a la formación de la fase amarilla δ -FAPbI₃, en concordancia con los resultados de DRX mostrados en la **Figura 4.5**. Aunque la fase δ también se detectó en las muestras envejecidas que contienen los agentes reductores, la cantidad de material degradado fue considerablemente menor, ya que no se observó una reducción significativa en la absorción óptica.

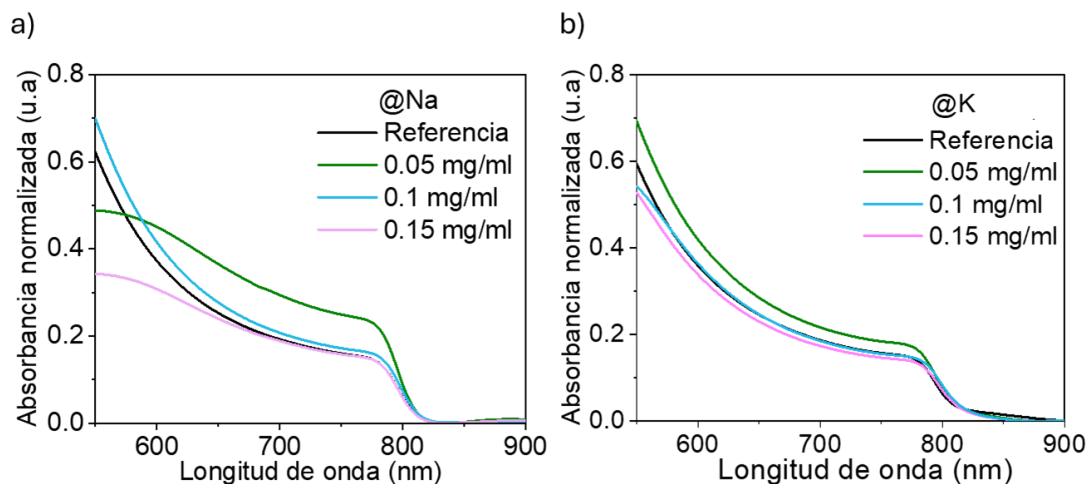


Figura 4.6 Espectros de absorción UV-Vis de las películas de perovskita tipo CsFAPbI_3 con a) @Na y b) @K a diferentes concentraciones tal como 0.05, 0.1 y 0.15 mg/ml.

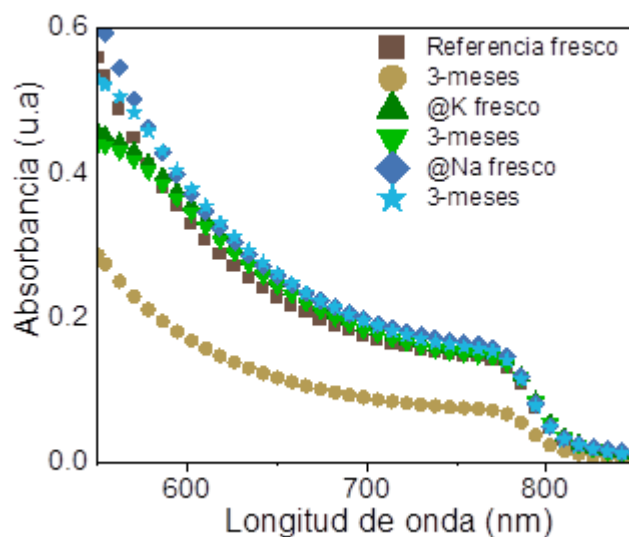


Figura 4.7 Espectros de absorción UV-Vis de las películas de perovskita tipo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y @Na frescas y después de 3 meses de almacenamiento. Las películas se almacenaron en una caja seca a 25 °C y 20 % de humedad relativa.

4.4 Estudio de la Fotoluminiscencia (PL)

Se realizaron mediciones de fotoluminiscencia (PL) para las películas de perovskita con y sin agentes reductores, como se muestra en la **Figura 4.8**. Inicialmente se

presenta el PL para las películas de referencia, @K y @Na recién fabricadas y se observó un aumento de la intensidad de PL en las muestras con agentes reductores en comparación con la referencia, lo que sugiere un efecto beneficioso asociado a la reducción de procesos de recombinación no radiativa y, por tanto, a una menor densidad de defectos en el material. (**Figura 4.8a**).

Sin embargo, después de 3 meses de envejecimiento la intensidad de PL aumenta con la introducción de @Na donde alcanza su máxima intensidad a 800 nm como se muestra en la **Figura 4.8b**. Este resultado se verifica por la presencia de granos de gran tamaño y una menor densidad de fronteras visibles en las imágenes de SEM. Además, una elevada señal de PL en condiciones de circuito abierto suele asociarse con menores pérdidas por recombinación no radiativa, lo que indica una mejor pasivación de defectos en la película.⁹⁸ Por el contrario, en las películas de referencia y con @K la intensidad de PL disminuyó con el tiempo, posiblemente debido a la generación de defectos durante el envejecimiento, en concordancia con los cambios morfológicos observados mediante SEM (**Figura 4.10**).

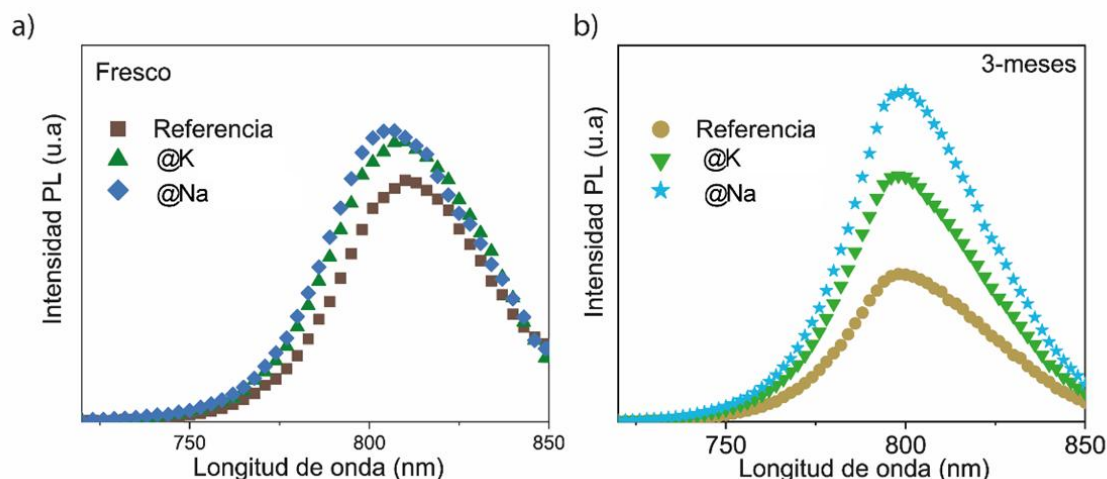


Figura 4.8 PL las películas de perovskita tipo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y @Na a) frescas y después de b) 3 meses de almacenamiento. Las películas se almacenaron en una caja seca a 25 °C y 20 % de humedad relativa

4.5 Interpretación de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para investigar el efecto de @K y el @Na sobre la morfología de las películas de perovskita, se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM). La **Figura 4.9** muestra las imágenes correspondientes de las películas frescas para la muestra de referencia y con los agentes reductores. En las imágenes de la película de referencia presenta granos pequeños y una distribución poco uniforme. En contraste, la incorporación de ambos agentes reductores conduce a películas con granos más homogéneos y mejor distribuidos.

Por otra parte, se realizó el análisis estadístico del tamaño de grano (**Tabla 4.1**) y reveló un incremento notable en las películas tratadas, especialmente en la muestra con @Na que presenta un tamaño medio de grano de aproximadamente 960 nm, seguido por la película con @K (720 nm) y la muestra de referencia (630 nm) como se observa en la **Figura 4.9 b,d,f**, respectivamente. Un mayor tamaño de grano y una morfología más homogénea pueden contribuir a reducir la densidad de defectos en los límites de grano, favorecer el transporte de portadores de carga y, en consecuencia, mejorar el rendimiento de las celdas solares.¹⁴

Con el fin de evaluar el efecto de los agentes reductores sobre la estabilidad morfológica a largo plazo, también se analizaron las películas tras tres meses de envejecimiento (**Figura 4.10**). Durante este periodo, las muestras se almacenaron en oscuridad, dentro de una caja seca, a una humedad relativa aproximada del 20% y a una temperatura de 25 °C. Las películas envejecidas de referencia y con @K mostraron la aparición de poros y defectos superficiales. En cambio, las películas que incorporan @Na no evidenciaron poros ni defectos visibles, lo que sugiere una mayor estabilidad morfológica. Esto indica que con la película de @Na previene eficazmente la degradación y mantiene la estabilidad de la película a lo largo del tiempo.

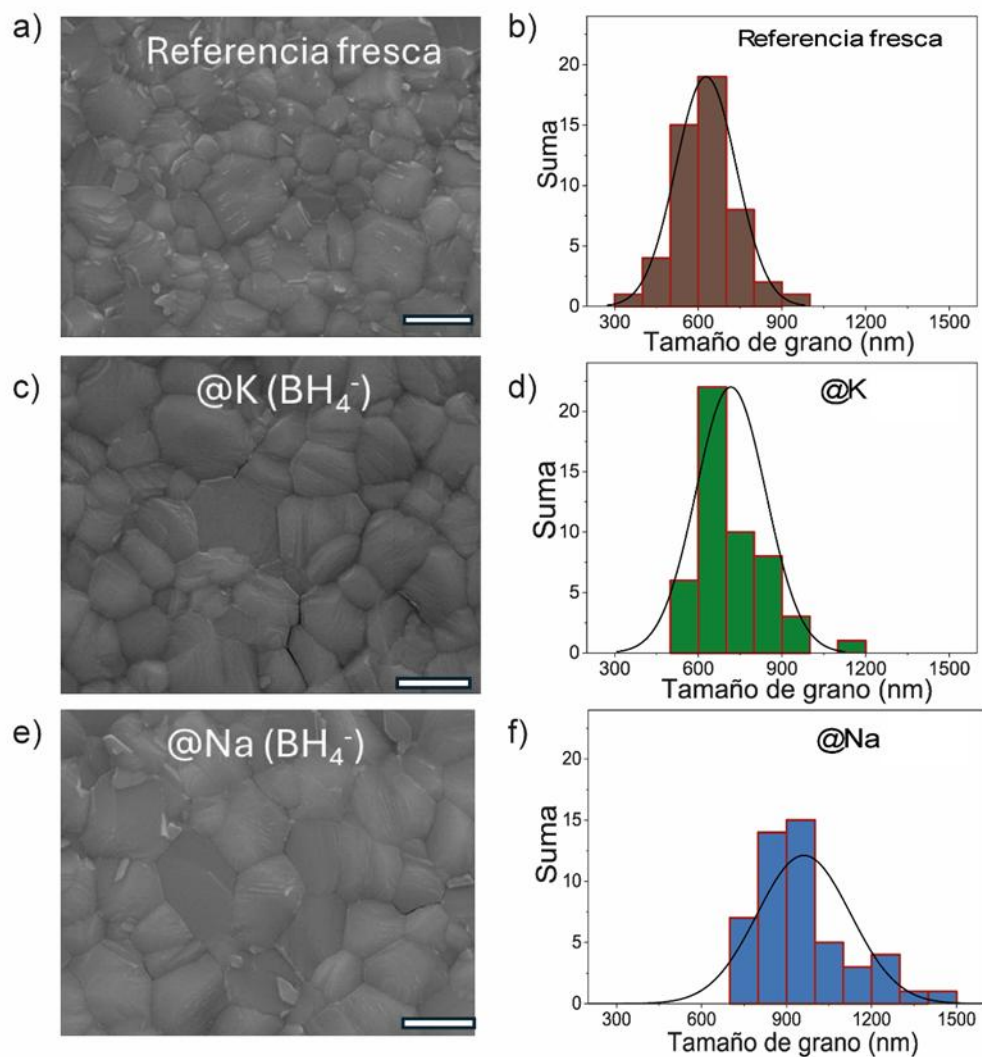


Figura 4.9. Imágenes de SEM de la vista superior de las películas de perovskita frescas de referencia $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y con @Na (0.05 mg/ml) sobre sustratos de vidrio. Histograma de tamaños de grano de las película frescas. La barra de escala corresponde a 1 μm .

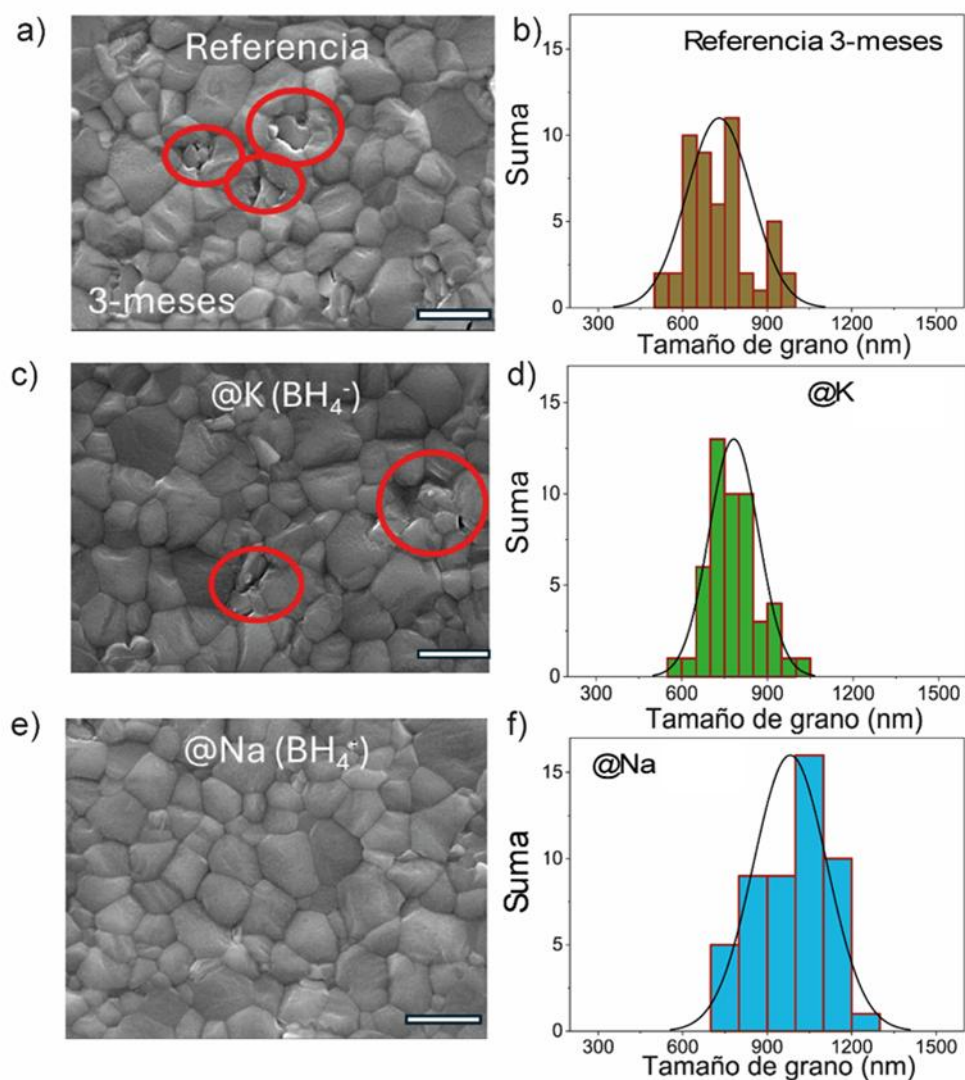


Figura 4.10. Imágenes de SEM de la vista superior de las películas de perovskita envejecidas de referencia $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, con @K y con @Na (0.05 mg/ml) sobre sustratos de vidrio. Histograma de tamaños de grano de las películas almacenadas después de 3 meses. La barra de escala corresponde a 1 μm .

Tabla 4.1. Parámetros estadísticos de la distribución del tamaño de grano para películas de perovskita de referencia, @K y @Na frescas y almacenadas durante 3 meses.

Muestra	Tamaño medio (nm)	Desviación estándar (nm)	Tamaño mínimo (nm)	Tamaño máximo (nm)
Referencia Fresca	628	110	363	945
3-meses	729	120	512	983
@K Fresca	717	130	506	1138
3-meses	782	90	596	1020
@Na Fresca	961	170	742	1467
3-meses	961	130	718	1229

4.6 Análisis de la estadística y estabilidad del rendimiento de las CSP frescos y después de 3 meses.

Inicialmente, en este trabajo se fabricaron CSP de tipo CsFAPbI₃ con una configuración a base de vidrio/ITO/SnO₂/perovskita con @Na y/o @K /Spiro-OMeTAD/Au, como se describió en el anterior capítulo. Los primeros experimentos realizados consistieron en la optimización de ambos agentes reductores para conocer la concentración ideal a utilizar. Por lo cual, el primer lote de celdas se realizó a partir de diferentes concentraciones desde 0.05, 0.1 y 0.15 mg/ml. En el cual se obtuvo la mejor eficiencia de conversión de 15.8 % con un J_{SC} de 21.5 mA cm⁻², un V_{OC} de 1.05 V y un FF del 70% a partir de la concentración de 0.05 mg/ml para las muestras con @K como se observa en la **Figura 4.11**. De la misma manera, se realizó el mismo procedimiento para las celdas a base de @Na donde el resultado preliminar mostró la mejor eficiencia de conversión de 17.01 % con un

J_{SC} de 22.5 mA cm^{-2} , un V_{OC} de 1.05 V y un FF del 72% a partir de la concentración de 0.05 mg/ml como se observa en la **Figura 4.12**. Posteriormente, después de obtener los mejores parámetros fotovoltaicos con la concentración de 0.05 mg/ml para ambos agentes reductores, se continuo con la fabricación de las celdas solares para el estudio y análisis de ambos materiales.

Para ello, se fabricaron dispositivos a partir de la mejor concentración obtenida para ambos agentes reductores y se evaluó el rendimiento de ambos dispositivos recién fabricados. Los resultados obtenidos se analizaron y compararon con respecto a las 3 configuraciones de dispositivos fabricados tales como referencia, con @Na y con @K. Los parámetros fotovoltaicos obtenidos para la celda de referencia fueron de una eficiencia de conversión de 15.7 % con un J_{SC} de 21.8 mA cm^{-2} , un V_{OC} de 1.0 V y un FF del 69.5% (**Figura 4.13**). Por el contrario, para los dispositivos con la adición de @K obtuvo un incremento en el FF de 72.8%, además, obtuvo una eficiencia del 16%. Para el caso de las celdas con la incorporación de @Na mejoran todos los parámetros fotovoltaicos obteniendo un V_{OC} de 1.1 V , un J_{SC} de 21.8 mA cm^{-2} , un FF del 76.8 % y un PCE del 17.7%. Estos valores se describen en la **Tabla 4.2**, donde muestra que el rendimiento mejora con la incorporación de los agentes reductores. Estas mejoras se atribuyen a sus excelentes propiedades obtenidas, como una mayor absorción y un tamaño de grano más prominente y uniformemente distribuido, un incremento en la PL y, por lo tanto, la supresión de la recombinación no radiativa.¹²³

Por otra parte, se evaluó el rendimiento del dispositivo almacenado durante 3 meses en una cámara seca con humedad controlada del 20% y 25°C (**Figura 4.14**). Se observó que la celda con el mejor rendimiento fotovoltaico después de este tiempo fue la con la adición de @Na alcanzando una eficiencia del 18.5%, para la celda basada en @K con un 17.3% y la celda de referencia con un 16%. Esto indica que las celdas con @Na son excelentes agentes reductores que suprime eficazmente la oxidación presente en la perovskita y conduce a una estabilización más duradera y con mejor rendimiento del dispositivo.

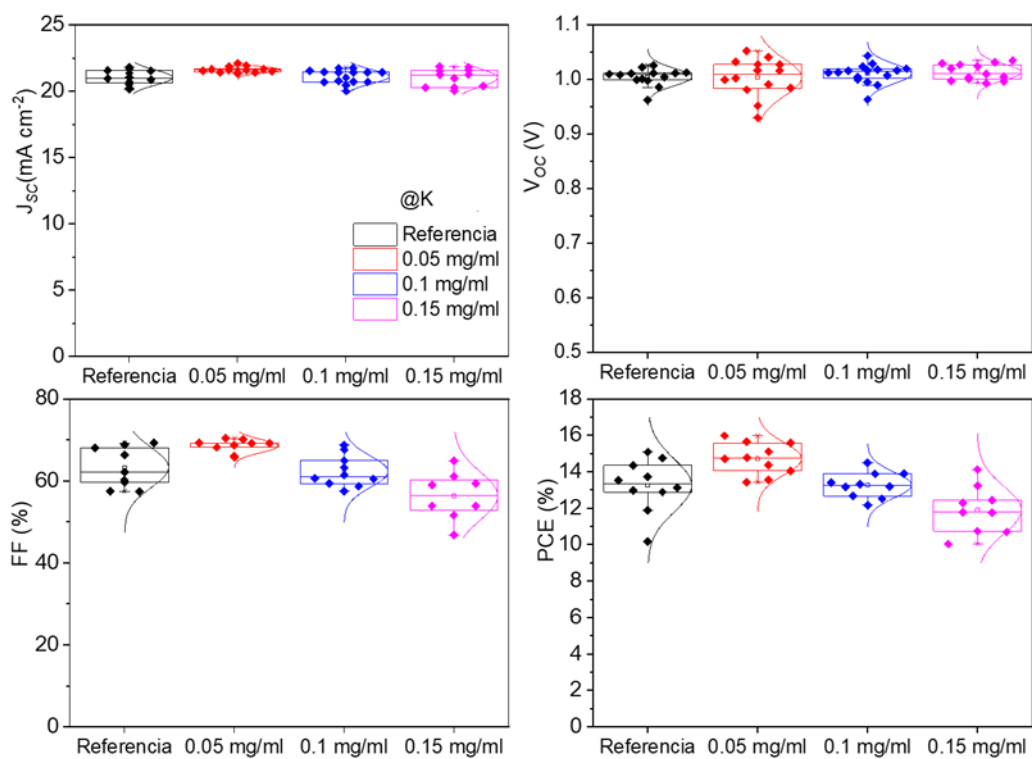


Figura 4.11. Rendimiento fotovoltaico de CSP a partir de diferentes concentraciones desde 0.05, 0.1 y 0.15 mg/ml muestran J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE junto con el análisis estadístico para las celdas de referencia y con @K.

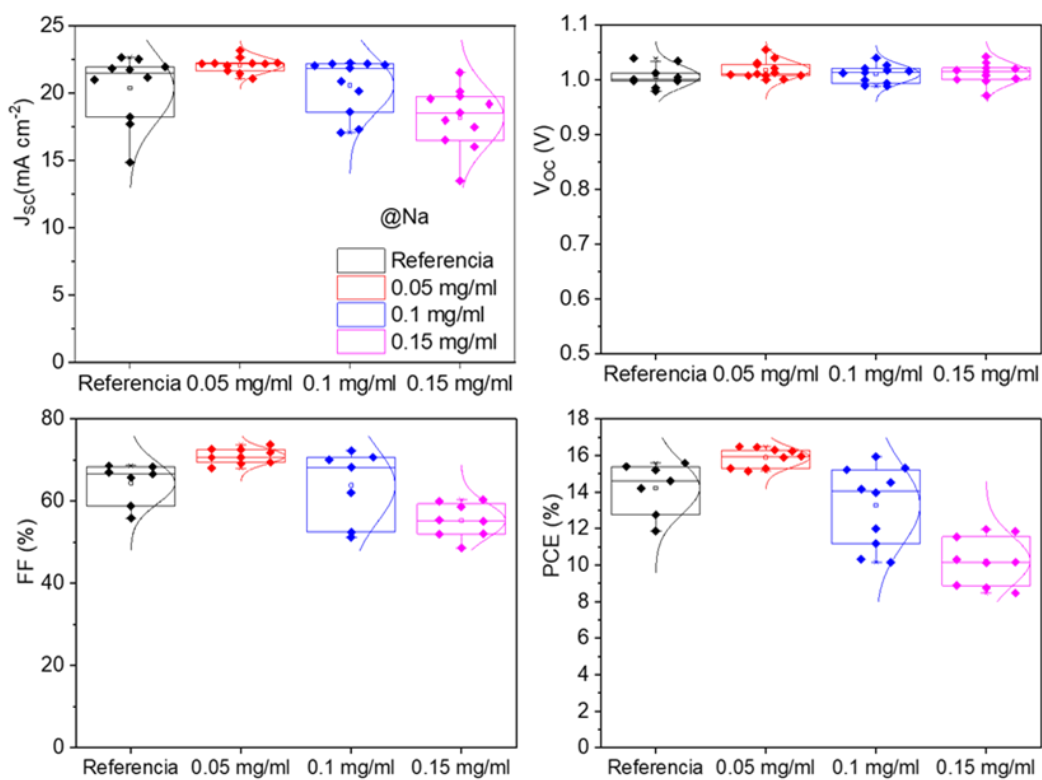


Figura 4.12. Rendimiento fotovoltaico de CSP a partir de diferentes concentraciones desde 0.05, 0.1 y 0.15 mg/ml muestran J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE junto con el análisis estadístico para las celdas de referencia y con @Na.

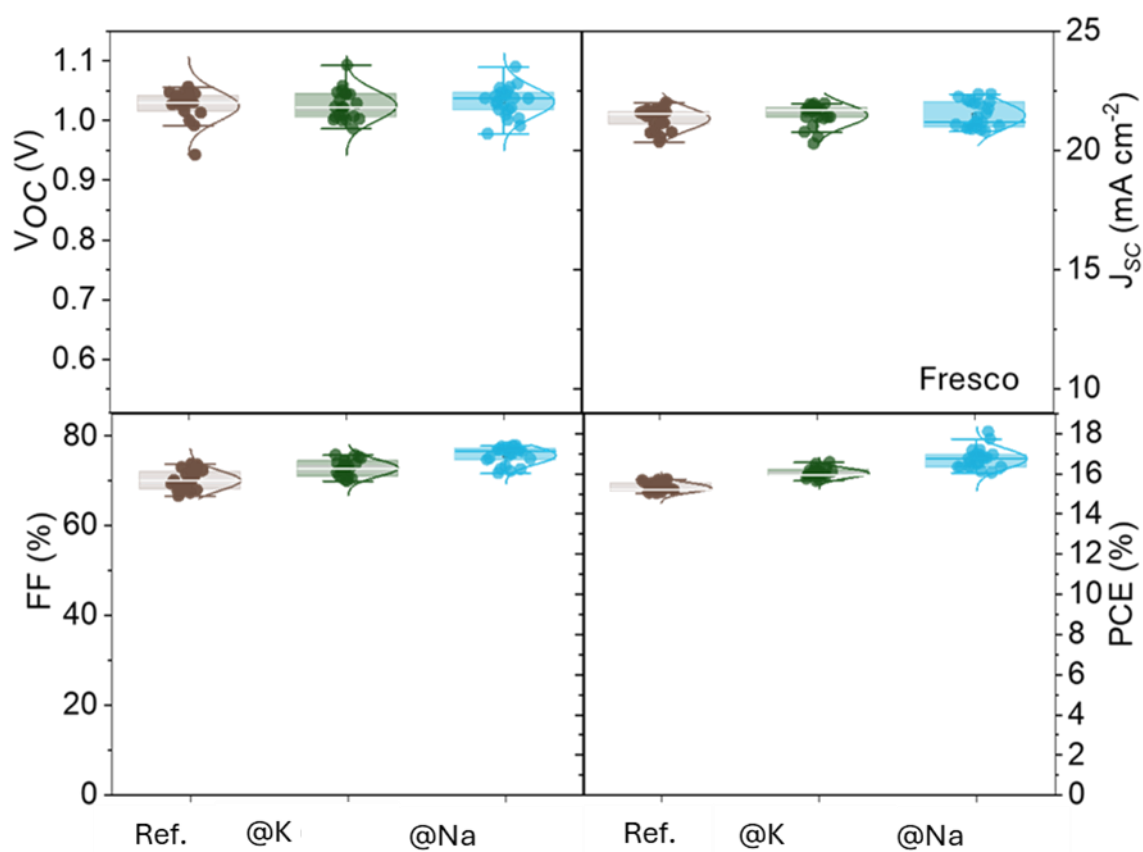


Figura 4.13. Rendimiento fotovoltaico de CSP frescas que muestran J_{SC} , V_{OC} , FF y PCE junto con el análisis estadístico para las celdas de referencia, @K y @Na.

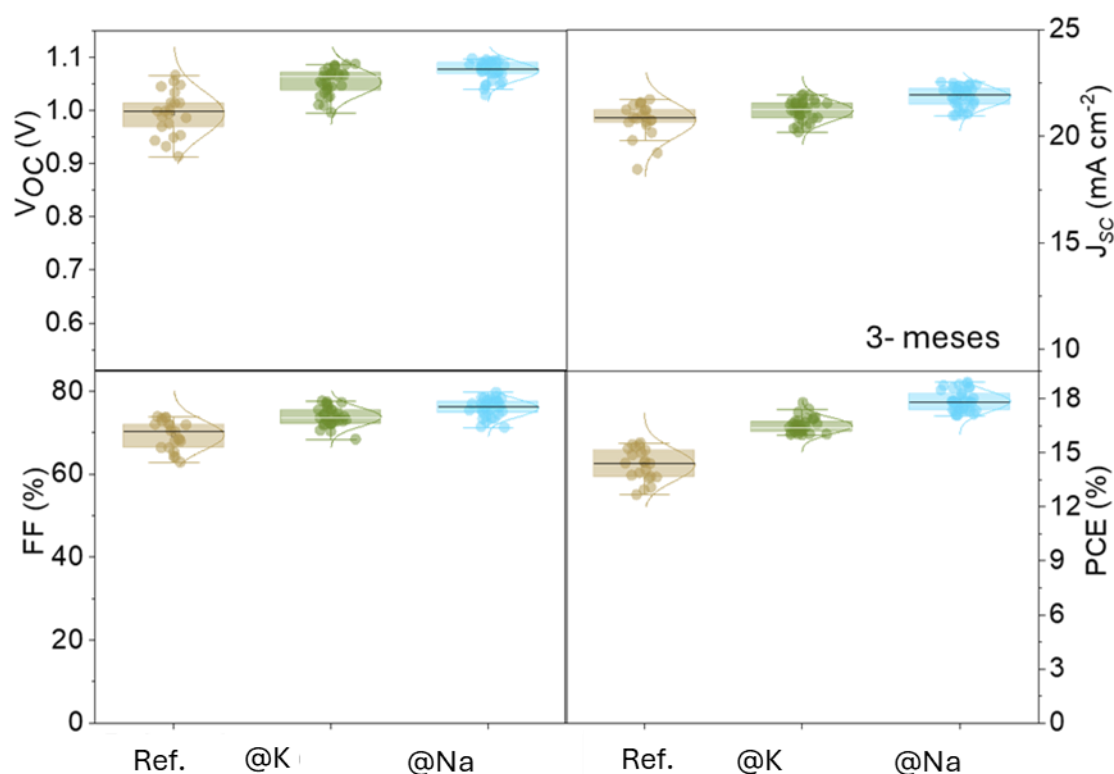


Figura 4.14 Rendimiento fotovoltaico y análisis estadístico que muestra J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE de las CSP almacenadas durante 3 meses en una caja seca a 25°C y 20% HR.

Tabla 4.2. Parámetros fotovoltaicos de las celdas de referencia, @K y @Na (BH_4^-). Se presenta la celda con la mayor eficiencia y con desviación estándar. La distribución estadística promedio se basa en 18 celdas solares.

Muestra	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
Referencia Fresca	1.0 ± 0.02	21.3 ± 0.5	70 ± 2	15.3 ± 0.2
Máxima	1.0	22	74	15.7
3-meses	0.99 ± 0.01	20.7 ± 0.8	69.3 ± 3	14.3 ± 0.9
Máxima	1.0	21.5	71	15.5
@K Fresca	1.02 ± 0.02	21.4 ± 0.5	73 ± 2	16 ± 0.2
Máxima	1.0	22	76	16.5

3-meses Máxima	1.05 ± 0.24 1.1	21.2 ± 0.4 21.8	73.7 ± 2 75	16.4 ± 0.4 17.7
@Na Fresca Máxima	1.03 ± 0.02 1.1	21.4 ± 0.5 22.3	75 ± 2 78	16.7 ± 0.4 17.7
3-meses Máxima	1.07 ± 0.17 1.1	21.8 ± 0.4 21.7	75.9 ± 2 80	17.8 ± 0.5 18.9

Además, se realizaron pruebas de estabilidad a largo plazo para las CSP de referencia, @K y @Na medidas por ~3000 h como se observa en la **Figura 4.15**. Los resultados revelaron que el dispositivo con @Na sin encapsular, obtuvo el mayor rendimiento y una mayor estabilidad de largo plazo superando más de 3000 horas con un PCE ~18% en oscuridad en una caja seca bajo condiciones de 20% HR y 25 °C. Este comportamiento sugiere que el dispositivo con la incorporación de @Na contribuye a estabilizar la estructura de la perovskita y a reducir los procesos de degradación química asociados a la oxidación del haluro y a la formación de defectos.

Por otro lado, se evaluó la estabilidad operacional del punto de máxima potencia (MPP) para los dispositivos sin encapsular, el dispositivo de referencia y con @K mostro una degradación pronta en condiciones ambientales exigentes (~43% RH y 50 °C) lo que indica que estos sistemas son más susceptibles a la acción combinada de temperatura y humedad. Sin embargo, para el dispositivo con @Na mostro una estabilidad sobresaliente manteniendo más del 80% de su eficiencia bajo estas condiciones (**Figura 4.16**).

Este resultado refuerza la hipótesis de que el @Na no solo mejora la calidad inicial de la película, sino que también favorece la pasivación de defectos y la estabilidad interfacial del dispositivo, factores clave para prolongar la vida útil operativa de las celdas solares de perovskita. En conjunto, estos resultados evidencian que la introducción de agentes reductores, particularmente con @Na constituye una

estrategia prometedora para mejorar simultáneamente el rendimiento y la durabilidad de los dispositivos fotovoltaicos.

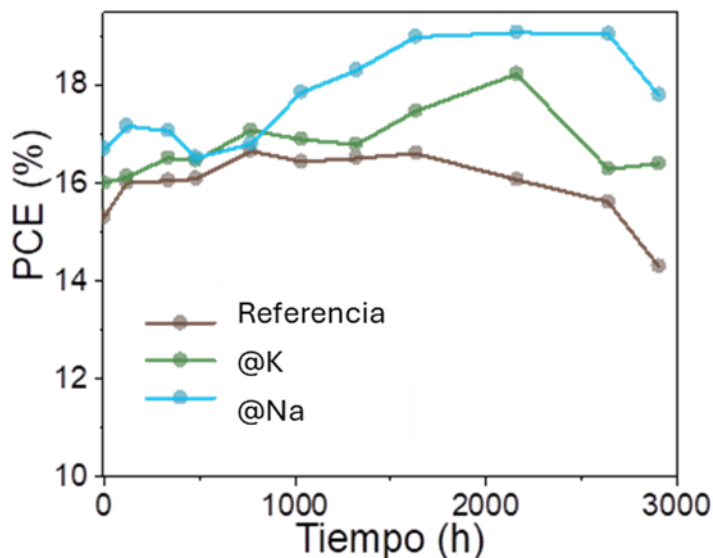


Figura 4.15 PCE de la estabilidad de las CSP de referencia, @K y @Na medidas por ~3000 h. Las celdas se almacenaron en una caja seca a 25 °C y 20 % de humedad relativa

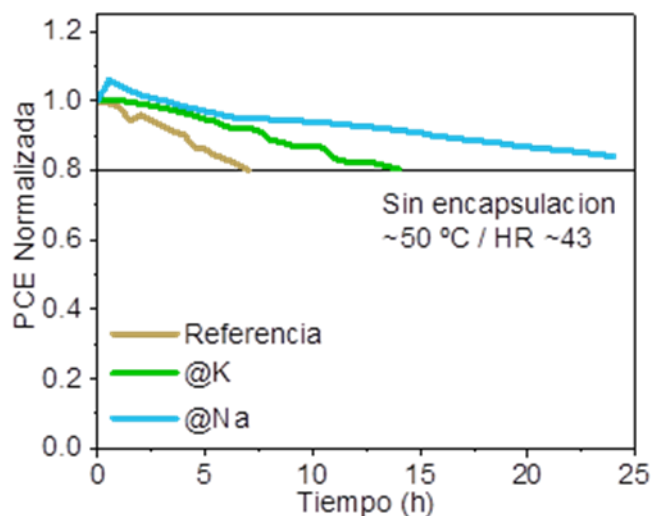


Figura 4.16 Mediciones de MPP para los dispositivos de referencia, @K y @Na sin encapsulación. Las celdas se expusieron en ambiente a ~50°C y ~43% de humedad relativa.

4.7 Evaluación de la eficiencia de fotón incidente a corriente (IPCE)

La eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente integrada (IPCE) se presenta en la **Figura 4.17**. Las celdas solares que incorporan @Na exhiben una respuesta espectral elevada y bien definida a lo largo del rango visible, lo que indica una eficiente generación y recolección de portadores fotoinducidos. De manera destacable, esta fotocorriente integrada se mantiene prácticamente sin cambios incluso después de tres meses de almacenamiento, lo que evidencia una buena estabilidad fotoeléctrica del dispositivo. Cabe destacar que la preservación de la señal de IPCE sugiere que las propiedades ópticas y electrónicas de la película activa permanecen en gran medida intactas con el tiempo, lo cual es consistente con los resultados de absorbancia y en las imágenes de SEM, donde se observó una menor degradación estructural para la muestra con @Na. Asimismo, este comportamiento indica que los procesos de recombinación no radiativa y las pérdidas en la interfase no aumentan significativamente durante el envejecimiento para el dispositivo con @Na lo que respalda la hipótesis de una pasivación efectiva de defectos inducida por el agente reductor.

Por otro lado, los valores de fotocorriente obtenidos mediante la integración de la curva IPCE concuerdan con los parámetros extraídos de las curvas J–V para ambos dispositivos. Además, esta consistencia entre ambas técnicas confirma la fiabilidad de las mediciones fotovoltaicas y sugiere que la mejora observada no se debe a artefactos experimentales, sino a una optimización real del transporte y la extracción de carga.

En conjunto, estos resultados indican que la incorporación de @Na no solo mejora el rendimiento inicial de las celdas solares, sino que también contribuye a preservar su respuesta fotoeléctrica a largo plazo, lo que constituye un aspecto clave para la viabilidad de los dispositivos de perovskita en aplicaciones prácticas.

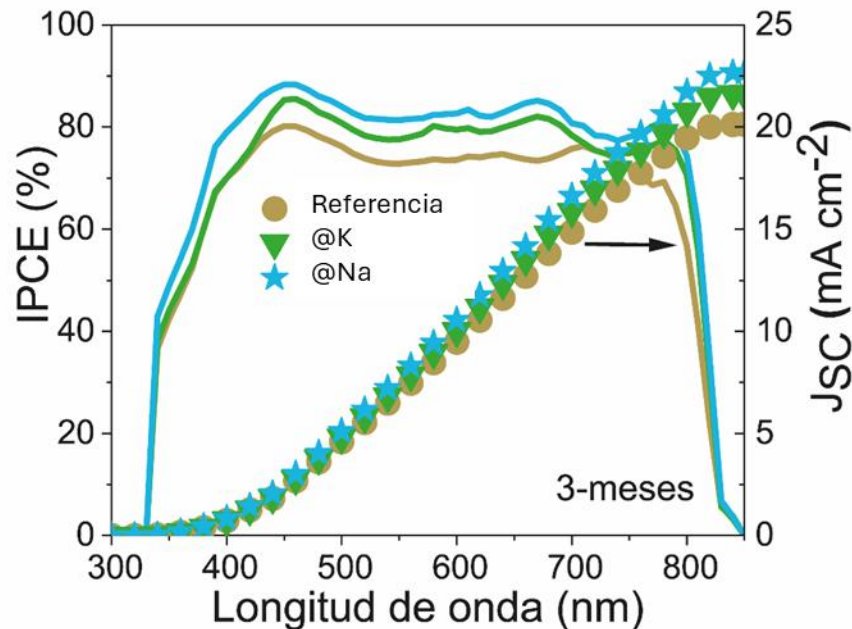


Figura 4.17. Espectros de IPCE y densidad de corriente integrada de las CSP almacenadas durante 3 meses. Las celdas con @K y @Na presentan un IPCE elevado a longitudes de onda más largas (450-800 nm).

4.8 Análisis con diferentes intensidades de luz y estabilidad de las CSP en alta HR

Se realizó un experimento con el fin de evaluar el desempeño y la estabilidad de los dispositivos con y sin agentes reductores bajo condiciones de alta humedad relativa ($\sim 60 \pm 10 \%$). Las celdas se expusieron a este ambiente y se monitorearon periódicamente durante un periodo de cinco semanas (**Figura 4.18**).

Los resultados evidenciaron que la celda de referencia experimentó una degradación rápida, perdiendo más del 50 % de su eficiencia inicial después de 168 horas de exposición y mostrando una degradación prácticamente completa tras aproximadamente 500 horas (**Figura 4.19**). Este comportamiento confirma la alta sensibilidad de las perovskitas sin tratamiento frente a la humedad y resalta la necesidad de estrategias que mitiguen los procesos de degradación inducidos por

el ambiente. En contraste, los dispositivos que incorporaban agentes reductores mostraron un aumento en su eficiencia inicial con el tiempo en ambos casos, sin signos de degradación hasta después de 700 horas de funcionamiento. Específicamente, el dispositivo tratado con @K presentó una disminución en la eficiencia de menos del 70% de su valor inicial después de 900 horas. Por otro lado, el dispositivo que incorporaba @Na mostró solo una ligera reducción en la PCE, manteniendo más del 90% de su eficiencia inicial después de 900 horas.

Los resultados muestran que el dispositivo con @Na exhibe el mejor desempeño fotovoltaico a lo largo de tiempo. Además, de que mantiene una larga estabilidad con los valores más altos de los parámetros fotovoltaicos y también muestra un mayor IPCE (para más detalles, **Tabla 4.3**). Sin duda con @Na demuestra las mejoras de la resistencia a la humedad y su alto rendimiento. Cabe mencionar que esta mejora se debe a su química redox, ya que el anión borohidruro (BH_4^-) mantiene la estabilidad de la perovskita al reducir I_2 a I^- .¹²⁴ Además, el catión Na^+ contribuye a la estabilización dentro de la estructura de la perovskita y mejora las propiedades de la superficie al promover el crecimiento de granos más grandes. Por el contrario, el menor rendimiento y la menor estabilidad observados en dispositivos que contienen @K pueden atribuirse al ion K^+ debido a que estudios previos señalan que ion K^+ no se incorpora completamente a la red cristalina y puede inducir segregación de fases. Además, el K^+ reacciona con mayor facilidad con el oxígeno, lo que acelera la degradación estructural del material.⁷

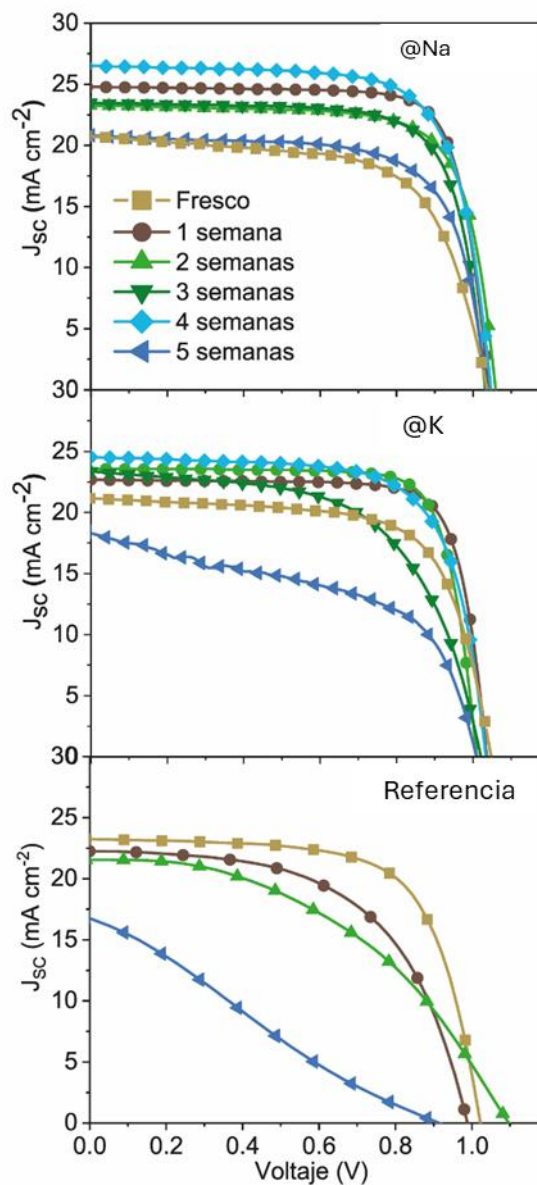


Figura 4.18 Curva J-V de las celdas de referencia, @K y @Na expuestas a alta humedad relativa (HR ~60%) y medidas por un periodo de 5 semanas.

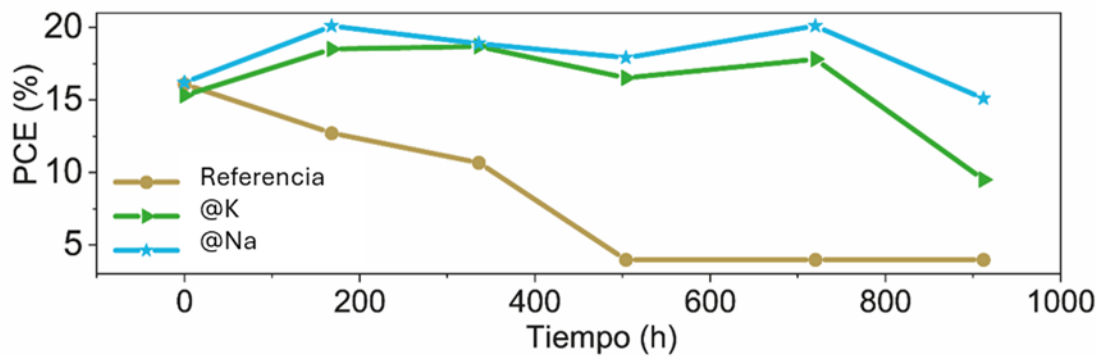


Figura 4.19. Estabilidad a largo plazo de las CSP de referencia, @K y @Na expuestas a alta humedad relativa (HR ~60%) medidas por >900 h.

Tabla 4.3. Parámetros fotovoltaicos de las CSP expuestas a alta humedad relativa (HR ~60%) y medidas bajo iluminación de 1 sol en aire por periodo de 5 semanas.

Muestra	Jsc (mAcm ⁻²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
Referencia				
Fresco	23.2	1.0	68	16.1
1-semana	19.9	1.0	62	12.7
2-semanas	21.5	1.1	45	10.7
5-semanas	17.8	0.9	25	4.0
@K				
Fresco	21.2	1.1	68	15.3
1- semana	22.7	1.0	79	18.5
2- semanas	23.4	1.0	77	18.7
3- semanas	24.9	1.0	63	16.5
4- semanas	24.5	1.0	70	17.8
5- semanas	18.3	1.0	52	9.5
@Na				
Fresco	21.8	1.1	70	16.2
1- semana	24.8	1.0	78	20.1
2- semanas	23.5	1.1	76	18.9
3- semanas	23.5	1.0	74	17.9
4- semanas	24.5	1.0	79	20.1
5- semanas	20.8	1.0	70	15.1

Por otro lado, para evaluar el impacto de los agentes reductores en los mecanismos de recombinación, se calculó el factor de idealidad, n , de los diferentes dispositivos, considerando la siguiente relación (4.8):

$$eV_{OC} = E_g + n@KT \ln(\Phi / \Phi_0) \quad (4.8)$$

Donde e es la carga del electrón, E_g es la banda prohibida del absorbente de luz, $@K$ es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, Φ es la intensidad de la luz y Φ_0 es una constante con las mismas unidades que Φ .¹²⁵ Además, n es un parámetro relacionado con el mecanismo de recombinación.^{126,127} El factor de idealidad n se obtuvo de la pendiente de la gráfica V_{OC} versus $\ln(\Phi)$, de acuerdo con la relación 7. Comparar el valor de n de las diferentes muestras durante el envejecimiento del dispositivo permite rastrear y comparar la evolución del mecanismo de recombinación. En nuestro caso, este análisis se realizó con las muestras previas utilizadas para la caracterización de la estabilidad presentada en la **Figura 4.18**.

Las mediciones indican que los dispositivos frescos de $@K$ y $@Na$ y de referencia exhiben un comportamiento similar; véase la **Figura 4.20**, con un factor de idealidad cercano a ~ 2 . Esto indica una recombinación Schockley-Reed-Hall. Nótese que, tras dos semanas (véase **Figura 4.21**), las muestras envejecidas con agentes reductores presentan una ligera disminución en los valores de n , lo que sugiere la presencia de una vía alternativa de recombinación interfacial. Cuando la recombinación interfacial es la vía principal, se espera un factor de idealidad de 1. Los valores de n entre 1 y 2 sugieren la presencia de recombinación tanto en la superficie como en el volumen. En cambio, los valores de n superiores a 2 son consistentes con recombinación por múltiples trampas.¹²⁸

En un reciente estudio, se observan los minimódulos de perovskita envejecidos en ambiente donde presentan valores iniciales de n entre 1 y 2 que evolucionan con el tiempo hasta $n > 2$. Esto produce una degradación irreversible en los dispositivos.¹²⁹ Aquí se observa un efecto similar. Tras dos semanas, las celdas de referencia

muestran un $n > 2$ (**Figura 4.21**). Es necesario esperar cinco semanas para observar la degradación irreversible, con $n > 2$ para la muestra @K(**Figura 4.22**). En contraste, la muestra de @Na que aún conserva $n < 2$ después de este tiempo, exhibe la mayor estabilidad. Este análisis establece claramente el papel beneficioso de los agentes reductores para la estabilidad de las celdas solares de perovskita, especialmente en el caso del @Na que además presenta las muestras con menos defectos.

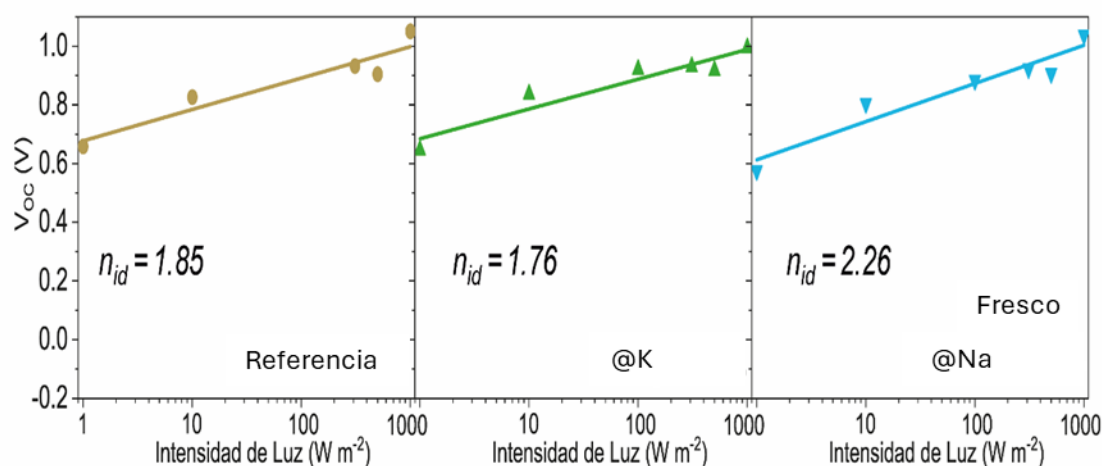


Figura 4.20 Potencial de circuito abierto frente a la intensidad lumínica, incluyendo factores de idealidad. Cálculo de n_{id} a partir de la relación entre V_{OC} y el nivel de irradiancia, donde las líneas negras corresponden a los ajustes según la ecuación. Este análisis corresponde a los dispositivos de referencia, @K y @Na frescos.

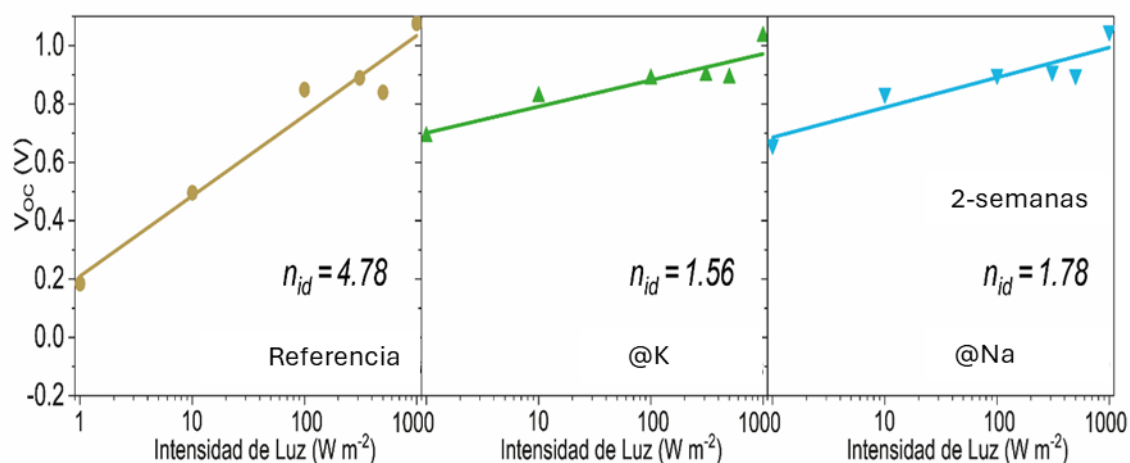


Figura 4.21 Potencial de circuito abierto frente a la intensidad lumínica, incluyendo factores de idealidad. Cálculo de n_{id} a partir de la relación entre V_{OC} y el nivel de irradiancia, donde las líneas negras corresponden a los ajustes según la ecuación. Este análisis corresponde a los dispositivos de referencia, @K y @Na después de 2 semanas.

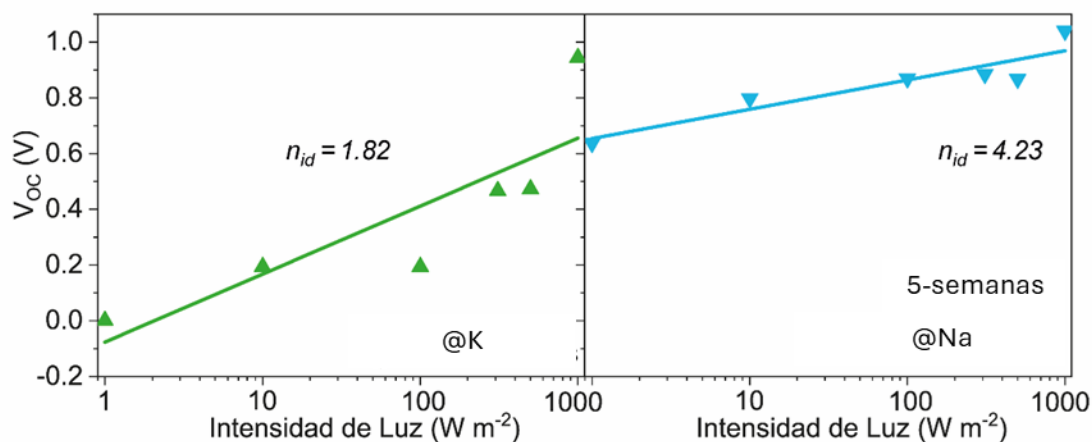


Figura 4.22. Potencial de circuito abierto frente a la intensidad lumínica, incluyendo factores de idealidad. Cálculo de n_{id} a partir de la relación entre V_{OC} y el nivel de irradiancia, donde las líneas negras corresponden a los ajustes según la ecuación. Este análisis corresponde a los dispositivos de referencia, @K y @Na después 5 semanas.

Conclusiones

En esta tesis se estudió el efecto de la ingeniería de dos agentes reductores @K y @Na sobre las propiedades estructurales, ópticas y fotovoltaicas de películas de perovskita y de los dispositivos solares. Los resultados de caracterización de las películas demostraron que la incorporación de @Na permitió mejorar la calidad del material activo, evidenciado por una mayor estabilidad de la absorbancia en función del tiempo, lo que indica una menor degradación óptica del material.

Asimismo, los análisis de difracción de rayos X realizados con la muestra de @Na a lo largo del tiempo sugirió una cristalinidad mejorada y mostró mayor estabilidad con la estructura cúbica α , además, la aparición de la fase δ -FAPb es mucho menor para dicha muestra comparada con las muestras de referencia y la muestra @K después de casi 1 mes. Estos resultados confirmaron mayor estabilidad de la fase fotoactiva con una menor fracción de fase δ para la muestra de @Na. Las mediciones de fotoluminiscencia evidenciaron una disminución en los procesos de recombinación no radiativa, lo que sugiere una menor densidad de defectos y una mejor pasivación en las películas modificadas con la adición de @Na.

En cuanto a los dispositivos fotovoltaicos, las celdas fabricadas con las películas optimizadas mostraron mejoras en estado fresco para ambos dispositivos de @K y @Na. Las eficiencias máximas obtenidas dada las tres configuraciones fueron 15.7, 16.5, 17.7% para los dispositivos de referencia, @K y @Na, respectivamente. El resultado mostró una mejora en el rendimiento para el dispositivo recién fabricado con @Na. Sin embargo, tras el envejecimiento después de tres meses de almacenamiento los valores obtenidos fueron para el dispositivo objetivo basado en @Na alcanzó una eficiencia máxima del 18.9%, una J_{SC} de 21.7 mA cm^{-2} , un V_{OC} de 1.1 V y un FF del 80%. En comparación con los dispositivos de @K donde alcanzó un PCE de 17.7 %.

Las pruebas de estabilidad revelaron que el dispositivo con @Na sin encapsular, obtuvo el mayor rendimiento y una mayor estabilidad de largo plazo superando más de 3000 horas con un PCE ~18% en oscuridad en una caja seca bajo condiciones

de 20% HR y 25 °C. Adicionalmente, para las pruebas en alta humedad (~60% HR - 25 °C) la celdas con @Na demostró una durabilidad considerable manteniendo el 90% del PCE inicial, en comparación del dispositivo con @K mantuvo un 70% después de 900 horas. Además, el dispositivo con @Na mostró un rendimiento más alto de 20.1% PCE después de 750 horas de operación en ambiente. Por otro lado, se evaluó la estabilidad operacional del punto de máxima potencia para los dispositivos sin encapsular, el dispositivo de referencia y con @K mostro una degradación pronta en condiciones ambientales exigentes (~43% RH y 50 °C). Sin embargo, para el dispositivo con @Na mostro una estabilidad sobresaliente manteniendo más del 80% de su eficiencia bajo estas condiciones.

Finalmente, el análisis del voltaje de circuito abierto en función de la intensidad luminosa permitió identificar una reducción en las pérdidas por recombinación con respecto al tiempo para el dispositivo con @Na lo que respalda los resultados obtenidos mediante PL y las mejoras observadas en el rendimiento fotovoltaico.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que la estrategia propuesta contribuye simultáneamente a mejorar la estabilidad estructural, óptica y eléctrica del material, así como el desempeño y la durabilidad de los dispositivos, dado el efecto relevante de la adición de los agentes reductores, @K y @Na que previenen la oxidación de la perovskita, específicamente, mediante la reducción del yodo (I_2) a yoduro (I^-) aportando conocimiento relevante para el desarrollo de CSP más eficientes y estables. Este trabajo proporciona una estrategia para mejorar el rendimiento y la estabilidad de las CSP, lo que favorece su futura comercialización.

Referencias

1. Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>.
2. Fazal, M. A. & Rubaiee, S. Progress of PV cell technology: Feasibility of building materials, cost, performance, and stability. *Solar Energy* vol. 258 203–219 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.066> (2023).
3. Haris, M. P. U. *et al.* Probing proton diffusion as a guide to environmental stability in powder-engineered FAPbI₃ and CsFAPbI₃ perovskites. *Cell Rep. Phys. Sci.* **4**, (2023).
4. van der Werf, V. M. *et al.* Charge distribution in CsFAPbI₃ spatially resolved by scanning microwave impedance microscopy. *Cell Rep. Phys. Sci.* **4**, (2023).
5. Shi, Z. & Jayatissa, A. H. Perovskites-based solar cells: A review of recent progress, materials and processing methods. *Materials* Preprint at <https://doi.org/10.3390/ma11050729> (2018).
6. Parida, B. *et al.* Recent progress on cesium lead/tin halide-based inorganic perovskites for stable and efficient solar cells: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110212> (2020) doi:10.1016/j.solmat.2019.110212.
7. Kubicki, D. J. *et al.* Phase Segregation in Cs-, Rb- and K-Doped Mixed-Cation (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ Hybrid Perovskites from Solid-State NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14173–14180 (2017).
8. Waththage, S. C., Song, Z., Phillips, A. B. & Heben, M. J. Evolution of perovskite solar cells. in *Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation* (2018). doi:10.1016/B978-0-12-812915-9.00003-4.

9. Wu, Y. *et al.* Realizing High-Efficiency Perovskite Solar Cells by Passivating Triple-Cation Perovskite Films. *Solar RRL* **6**, (2022).
10. Salim, K. M. M. *et al.* Boosting Long-Term Stability of Pure Formamidinium Perovskite Solar Cells by Ambient Air Additive Assisted Fabrication. *ACS Energy Lett.* **6**, 3511–3521 (2021).
11. Masi, S. *et al.* Chemi-Structural Stabilization of Formamidinium Lead Iodide Perovskite by Using Embedded Quantum Dots. *ACS Energy Lett.* **5**, 418–427 (2020).
12. Sánchez-Godoy, H. E. *et al.* Preferred Growth Direction by PbS Nanoplatelets Preserves Perovskite Infrared Light Harvesting for Stable, Reproducible, and Efficient Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **10**, (2020).
13. Masi, S., Gualdrón-Reyes, A. F. & Mora-Seró, I. Stabilization of Black Perovskite Phase in FAPbI₃ and CsPbI₃. *ACS Energy Lett.* **5**, 1974–1985 (2020).
14. Sanchez-Diaz, J. *et al.* Tin perovskite solar cells with >1,300 h of operational stability in N₂ through a synergistic chemical engineering approach. *Joule* **6**, 861–883 (2022).
15. Snaith, H. J. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters* vol. 4 3623–3630 Preprint at <https://doi.org/10.1021/jz4020162> (2013).
16. Hu, J. *et al.* Triiodide Attacks the Organic Cation in Hybrid Lead Halide Perovskites: Mechanism and Suppression. *Advanced Materials* **35**, (2023).
17. El Ajjouri, Y., Chirvony, V. S., Sessolo, M., Palazon, F. & Bolink, H. J. Incorporation of potassium halides in the mechanosynthesis of inorganic perovskites: feasibility and limitations of ion-replacement and trap passivation. *RSC Adv.* **8**, 41548–41551 (2018).

18. Jokar, E. *et al.* Slow surface passivation and crystal relaxation with additives to improve device performance and durability for tin-based perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **11**, 2353–2362 (2018).
19. Chen, S., Xiao, X., Gu, H. & Huang, J. Iodine reduction for reproducible and high-performance perovskite solar cells and modules. *Sci. Adv.* **7**, (2021).
20. Kittikool, T. *et al.* 120-Day perovskite solution stability via deprotonation and iodine reduction by a pyrazolone-based additive. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **285**, (2025).
21. Cheng, H. *et al.* KBF₄ Additive for Alleviating Microstrain, Improving Crystallinity, and Passivating Defects in Inverted Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **32**, (2022).
22. Li, F., Liu, K. & Dai, J. Flexible p-i-n perovskite solar cell with optimized performance by KBF₄ additive. *Opt. Express* **32**, 366 (2024).
23. Duan, Y. *et al.* 21.41%-Efficiency CsPbI₃ Perovskite Solar Cells Enabled by an Effective Redox Strategy with 4-Fluorobenzothiohydrazide in Precursor Solution. *Adv. Funct. Mater.* **34**, 2312638 (2024).
24. Neamen, D. A. Basic Principles Semiconductor Physics and Devices Basic Principles.
25. mckelvey estado solido.
26. *SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS.*
27. Formation of a PN-Junction | PVEducation.
<https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/formation-of-a-pn-junction>.
28. Neamen, D. A., L, H. L. & San Francisco St Louis Bangkok Bogota Caracas Kuala Lumpur Lisbon London Madrid Mexico City Milan Montreal New Delhi Santiago Seoul Singapore Sydney Taipei Toronto, Y. *INTERNATIONAL*

29. Bias of PN Junctions | PVEducation.
<https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/bias-of-pn-junctions>.
30. Solar Spectra - an overview | ScienceDirect Topics.
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/solar-spectra>.
31. Air Mass | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/air-mass>.
32. Reference Air Mass 1.5 Spectra | Grid Modernization | NREL.
<https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5>.
33. AM1.5 Spectrum | The Standard Solar Spectrum | Ossila.
<https://www.ossila.com/pages/standard-solar-spectrum>.
34. Generation | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/generation>.
35. Donald A. Neamen-Microelectronics Circuit Analysis and Design -McGraw-Hill (2009)111.
36. Recombination | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/recombination>.
37. 2- mckelvey estado solido.
38. Types of Recombination | PVEducation.
<https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/types-of-recombination>.
39. Razeghi, M. *FUNDAMENTALS OF SOLID STATE ENGINEERING*.
40. Miah, M. H. *et al.* Key degradation mechanisms of perovskite solar cells and strategies for enhanced stability: issues and prospects. *RSC Advances* vol. 15 628–654 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d4ra07942f> (2025).

41. Zhang, L. *et al.* Strain Regulation and Defect Passivation of FA-Based Perovskite Materials for Highly Efficient Solar Cells. *Advanced Science* **11**, (2024).
42. Solar Cell Structure | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-structure>.
43. Light Generated Current | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/light-generated-current>.
44. Short-Circuit Current | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/short-circuit-current>.
45. Nelson, Jenny. *The Physics of Solar Cells*. (Imperial College Press, 2003).
46. Open-Circuit Voltage | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/open-circuit-voltage>.
47. Fill Factor | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/fill-factor>.
48. Solar Cell Efficiency | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-efficiency>.
49. Habisreutinger, S. N., Noel, N. K. & Snaith, H. J. Hysteresis Index: A Figure without Merit for Quantifying Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **3**, 2472–2476 (2018).
50. Hawash, Z., Ono, L. K. & Qi, Y. Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces* vol. 5 Preprint at <https://doi.org/10.1002/admi.201700623> (2018).

51. Elumalai, N. K. & Uddin, A. Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **157**, 476–509 (2016).
52. Turren-Cruz, S. H. *et al.* Enhanced charge carrier mobility and lifetime suppress hysteresis and improve efficiency in planar perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **11**, 78–86 (2018).
53. Bu, T. *et al.* A novel quadruple-cation absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **10**, 2509–2515 (2017).
54. Hoang, V. Q. *et al.* Strategies to improve the performance of perovskite solar cells with Spiro-OMeTAD as HTM: A comprehensive review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **11**, 101131 (2026).
55. Mohd Firdaus, F. F. *et al.* Low temperature tin oxide electron transport layers for flexible perovskite solar cells: A review. *Solar Energy* **308**, 114416 (2026).
56. Jia, S. *et al.* Self-Assembled Monolayers for High-Performance Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **36**, e12747 (2026).
57. Liu, X. *et al.* Recent progress in buried Interface engineering for n-i-p perovskite solar cells. *Sustainable Materials and Technologies* **47**, e01853 (2026).
58. Zhai, M. *et al.* Interfacial dipole engineering by self-assembled molecules in n-i-p and p-i-n perovskite solar cells. *Nature Communications* 2026 <https://doi.org/10.1038/s41467-026-69198-2> (2026) doi:10.1038/s41467-026-69198-2.
59. Torre Cachafeiro, M., Worsley, C. A., Ji, F., Watson, T. M. & Tress, W. Inverted J–V Hysteresis in Perovskite Solar Cells: Insights from Photovoltaic Quantum Efficiency. *ACS Energy Lett.* **11**, 2173–2178 (2026).
60. Wang, Y. *et al.* A Complementary Hole-Transport Layer of PTAA and SAM on FTO Substrate for p-i-n Structured Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **36**, e08510 (2026).

61. Sharif, R. *et al.* A comprehensive review of the current progresses and material advances in perovskite solar cells. *Nanoscale Advances* vol. 5 3803–3833 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d3na00319a> (2023).
62. Roy, P., Kumar Sinha, N., Tiwari, S. & Khare, A. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. *Solar Energy* vol. 198 665–688 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.080> (2020).
63. Jin, J. *et al.* Residual Strain Evolution in Perovskite Solar Cells throughout Fabrication to Operation: Mechanisms, Characterization, and Regulation. *Advanced Materials* e16470 (2026) doi:10.1002/adma.202516470.
64. Zhang, L. *et al.* Diverse Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Perspectives. *Advanced Materials* **38**, e12221 (2026).
65. Guvenc, C. M. *et al.* Breaking the Boundaries of the Goldschmidt Tolerance Factor with Ethylammonium Lead Iodide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **19**, 1557–1565 (2024).
66. Wang, R. H., Qin, R. H., Jin, R. J., Lou, Y. H. & Wang, Z. K. Advancing Two-Dimensional Perovskite Solar Cells: Structural Evolution, Stability Mechanism, and Heterojunction Engineering. *Small* e13854 (2026) doi:10.1002/smll.202513854.
67. Varshney, A., Chauhan, S., Herrera, O. R. & Sharma, S. Balancing Efficiency, Stability, Scalability, and Sustainability in Hybrid Perovskite Solar Cells: A Comprehensive Review. *ACS Omega* **11**, 6883–6921 (2026).
68. Dual-functional additives for stable perovskite thin films - RSC Sustainability (RSC Publishing) DOI:10.1039/D5SU00499C. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2025/su/d5su00499c>.
69. Mao, P. *et al.* Humidity Resistant Air-Processing of Large Area Perovskite Photovoltaic Modules via Dual Interaction-Induced Moisture Shielding. *Adv. Funct. Mater.* e31313 (2026) doi:10.1002/adfm.202531313.

70. Lopa, N. S., Choi, Y., Rahman, M. M. & Kim, T. W. Enhanced carrier extraction and photostability in perovskite solar cells via a band-engineered Sb₂O₃/TiO₂ bilayer heterojunction. *Nanoscale* <https://doi.org/10.1039/d5nr04821d> (2026) doi:10.1039/d5nr04821d.
71. Wu, C. *et al.* Robust full encapsulation for flexible perovskite devices under combined stress of humidity, oxygen, and UV. *Journal of Materials Science* **2025** *61*:3 **61**, 1775–1789 (2025).
72. Pereira, M. *et al.* Light Stability of Laser-Assisted Glass Encapsulated Perovskite Solar Cells under Different Atmospheres. *Adv. Energy Mater.* e06288 (2026) doi:10.1002/aenm.202506288.
73. Wali, Q. *et al.* Advances in stability of perovskite solar cells. *Organic Electronics* Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105590> (2020).
74. Wan, Z. *et al.* Thermal Management Technologies for Improving the Thermal Stability of Perovskite Solar Cells. *Nano-Micro Letters* **2026** *18*:1 **18**, 207- (2026).
75. Lee, S. *et al.* Advances in Interfacial Engineering for Stable and Efficient Sn–Pb Perovskite Solar Cells. *Solar RRL* **10**, e202500959 (2026).
76. Thiesbrummel, J. *et al.* Ion migration in perovskite solar cells. *Nature Reviews Chemistry* **2026** 1–17 (2026) doi:10.1038/s41570-025-00790-8.
77. Chen, J. & Park, N. G. Causes and Solutions of Recombination in Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* vol. 31 Preprint at <https://doi.org/10.1002/adma.201803019> (2019).
78. Wang, L. *et al.* A Eu³⁺-Eu²⁺ Ion Redox Shuttle Imparts Operational Durability to Pb-I Perovskite Solar Cells. <https://www.science.org> (2019).
79. Wu, N. *et al.* High Open-Circuit Voltage–Fill factor product in perovskite solar cells enabled by ferroelectric heterojunction modulation. *Nature Communications* **2026** <https://doi.org/10.1038/s41467-026-69391-3> (2026) doi:10.1038/s41467-026-69391-3.

80. Guo, J. *et al.* Pbl2 interface reconstruction suppresses ion migration for stable planar perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A Mater.* <https://doi.org/10.1039/D5TA09061J> (2026) doi:10.1039/D5TA09061J.
81. Liu, S. *et al.* A Review on Additives for Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1902492 (2020).
82. Mäkinen, P. *et al.* Cooperating with additives: low-cost hole-transporting materials for improved stability of perovskite solar cells. *Sustain. Energy Fuels* **9**, 172–184 (2024).
83. Tress, W. *et al.* Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **11**, 151–165 (2018).
84. Ge, Y. *et al.* Competitive-binding buried interlayer for year-round reproducible perovskite solar cells. *Sci. Adv.* **12**, eaea7629 (2026).
85. Shin, S. S., Park, B. W., Noh, J. H. & Seok, S. II. Interlayer engineering in metal halide perovskite photovoltaics. *Nature Photonics* 2026 20:1 **20**, 11–23 (2026).
86. Kim, M. cheol *et al.* Advanced Characterization Techniques for Overcoming Challenges of Perovskite Solar Cell Materials. *Adv. Energy Mater.* **2001753**, 1–26 (2020).
87. Cotfas, D. T., Cotfas, P. A. & Kaplanis, S. Methods and techniques to determine the dynamic parameters of solar cells: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 61 213–221 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.051> (2016).
88. Bouroushian, M. & Kosanovic, T. Characterization of Thin Films by Low Incidence X-Ray Diffraction. *Crystal Structure Theory and Applications* **01**, 35–39 (2012).

89. X-ray Diffraction (XRD) - Overview | Malvern Panalytical.
<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction>.
90. Ameh, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **105**, 3289–3302 (2019).
91. Li, L., Mao, L. & Yang, J. A Review of Principles, Analytical Methods, and Applications of SEM-EDS in Cementitious Materials Characterization. *Adv. Mater. Technol.* **10**, 2401175 (2025).
92. Hamadani, B. H. & Dougherty, B. Solar cell characterization. *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells* 229–245 (2015) doi:10.1007/978-3-319-20331-7_8.
93. Liu, W. *et al.* Perovskite Phase Analysis by SEM Facilitating Efficient Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Device Designs. *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2200518 (2022).
94. UV-Visible Spectroscopy.
<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm>.
95. The Basics of UV-Vis Spectrophotometry A primer.
96. Theory of UV-Visible Spectroscopy (The Basics) | JASCO.
<https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/>.
97. Bello, S., Urwick, A., Bastianini, F., Nedoma, A. J. & Dunbar, A. An introduction to perovskites for solar cells and their characterisation. *Energy Reports* **8**, 89–106 (2022).
98. Kirchartz, T., Márquez, J. A., Stolterfoht, M. & Unold, T. Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics. *Advanced*

Energy Materials vol. 10 Preprint at <https://doi.org/10.1002/aenm.201904134> (2020).

99. What is Photoluminescence spectroscopy? <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/photoluminescence-pl/photoluminescence-pl-electroluminescence-el/>.
100. Photoluminescence Spectroscopy - an overview | ScienceDirect Topics. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/photoluminescence-spectroscopy>.
101. Peán, E. V., Dimitrov, S., De Castro, C. S. & Davies, M. L. Interpreting time-resolved photoluminescence of perovskite materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 28345–28358 (2020).
102. Lin, W. *et al.* Physics-Informed Weakly Supervised Learning for In-situ Photoluminescence Dynamics Analysis in Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **7**, 111831 (2026).
103. Yang, H. *et al.* In-Situ Photoluminescence for Perovskite Crystallization: Bridging Mechanistic Insights and Device Engineering Control. *Advanced Materials* e18643 (2026) doi:10.1002/adma.202518643.
104. Short-Circuit Electrical Currents. <https://electrical-engineering-portal.com/short-circuit-currents>.
105. Short-Circuit Current | PVEducation. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/short-circuit-current>.
106. Unger, E. L., Czudek, A., Kim, H. S. & Tress, W. *Current-Voltage Analysis: Lessons Learned from Hysteresis. Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials* (Elsevier Inc., 2019). doi:10.1016/B978-0-12-814727-6.00004-9.

107. Bisquert, J. The physics of solar cells: Perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals. *The Physics of Solar Cells: Perovskites, Organics, and Photovoltaic Fundamentals* 1–226 (2017) doi:10.1201/b22380.
108. Chen, Z. *et al.* Incident Photon-to-Current Efficiency and Photocurrent Spectroscopy. 87–97 (2013) doi:10.1007/978-1-4614-8298-7_7.
109. Lazanas, A. C. & Prodromidis, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au* **3**, 162–193 (2023).
110. Betancur, P. F., Solis, O. E., Abargues, R., Ripolles, T. S. & Boix, P. P. Recombination resistance identification through current–voltage curve reconstruction in perovskite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **26**, 29904–29912 (2024).
111. Substrate preparation for thin film deposition—a survey - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609085900215>.
112. Altinkaya, C. *et al.* Tin Oxide Electron-Selective Layers for Efficient, Stable, and Scalable Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* vol. 33 Preprint at <https://doi.org/10.1002/adma.202005504> (2021).
113. Awais, M. *et al.* Modified Chemical Bath Deposition of Tin Oxide for All-Scalable Perovskite Solar Modules. *Adv. Opt. Mater.* <https://doi.org/10.1002/adom.202501353> (2025) doi:10.1002/adom.202501353.
114. Gao, D. *et al.* Long-Term Stability in Perovskite Solar Cells through Atomic Layer Deposition of Tin Oxide. <https://www.science.org>.
115. Hawash, Z., Ono, L. K. & Qi, Y. Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces* vol. 5 Preprint at <https://doi.org/10.1002/admi.201700623> (2018).

116. Ren, G. *et al.* Strategies of modifying spiro-OMeTAD materials for perovskite solar cells: a review. *Journal of Materials Chemistry A* vol. 9 4589–4625 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0ta11564a> (2021).
117. Hao, Y. *et al.* Spiro-OMeTAD with a 1,4-Benzenedithiol Additive to Promote High-Performance Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **16**, 3646–3653 (2025).
118. Che, Y. *et al.* Hydrazide Derivatives for Defect Passivation in Pure CsPbI₃ Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie - International Edition* **61**, (2022).
119. Qi, J. *et al.* Modulating Dual Functionalities of Hydrazide Derivatives for Iodide Oxidation Suppression and Defect Passivation in Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **14**, 2402344 (2024).
120. Li, M. *et al.* Stabilizing Perovskite Precursor by Synergy of Functional Groups for NiO_x-Based Inverted Solar Cells with 23.5 % Efficiency. *Angewandte Chemie - International Edition* **61**, (2022).
121. Zhang, J., Wu, S., Liu, T., Zhu, Z. & Jen, A. K. Y. Boosting Photovoltaic Performance for Lead Halide Perovskites Solar Cells with BF₄[–] Anion Substitutions. *Adv. Funct. Mater.* **29**, (2019).
122. Ho, K., Wei, M., Sargent, E. H. & Walker, G. C. Grain Transformation and Degradation Mechanism of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Perovskite under Humidity and Light. *ACS Energy Lett.* **6**, 934–940 (2021).
123. Zhang, F. & Zhu, K. Additive Engineering for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1902579 (2020).
124. Wu, X. *et al.* Exceeding 20% Efficiency for Highly Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells via Sodium Borohydride Induced Interface Engineering. *Solar RRL* **7**, (2023).
125. Hailegnaw, B., Sariciftci, N. S. & Scharber, M. C. Impedance Spectroscopy of Perovskite Solar Cells: Studying the Dynamics of Charge Carriers Before and

After Continuous Operation. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **217**, (2020).

126. Pitarch-Tena, D., Ngo, T. T., Vallés-Pelarda, M., Pauporté, T. & Mora-Seró, I. Impedance Spectroscopy Measurements in Perovskite Solar Cells: Device Stability and Noise Reduction. *ACS Energy Letters* vol. 3 1044–1048 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b00465> (2018).
127. Bisquert, J., Bertoluzzi, L., Mora-Sero, I. & Garcia-Belmonte, G. Theory of impedance and capacitance spectroscopy of solar cells with dielectric relaxation, drift-diffusion transport, and recombination. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 18983–18991 (2014).
128. Riquelme, A. *et al.* Identification of recombination losses and charge collection efficiency in a perovskite solar cell by comparing impedance response to a drift-diffusion model. *Nanoscale* **12**, 17385–17398 (2020).
129. Velilla, E., Jaramillo, F. & Mora-Seró, I. High-throughput analysis of the ideality factor to evaluate the outdoor performance of perovskite solar minimodules. *Nature Energy* 2021 6:1 **6**, 54–62 (2021).