



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
FOTOVOLTAICO Y ESTABILIDAD EN CELDAS
SOLARES DE PEROVSKITA HÍBRIDA EN
FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA"**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA

JAVIER ARTURO REYES AZCÁRATE

**DIRECTORES DE TESIS
JULIO VILLANUEVA CAB**

No. de CVU: 1146984

NOVIEMBRE DE 2023

Índice	
Resumen	5
CAPÍTULO 1	10
Introducción	10
1.1 Introducción	10
1.2 Objetivos	15
Capítulo 2	17
2.1 Celdas solares	17
2.2 Funcionamiento de las celdas solares de perovskita	17
2.3 La estructura básica de una celda solar de perovskita	20
Capítulo 3	26
Método de preparación y caracterización de películas y celdas solares de perovskita	26
3.1.1 Preparación de sustratos y depósito de la capa compacta	27
3.1.2 Depósito del TiO₂ compacto/ TiO₂ mesoporoso	27
.....	28
3.1.3 Depósito de la capa de perovskita híbrida FAMA	30
3.1.4 Aplicación de la capa transportadora de huecos (CTH)	31
3.1.5 Depósito de los contactos eléctricos	32
3.2 Técnicas de caracterización	33
Resultados y discusión	44
4.1 Películas de perovskita	44
4.1.1 Resultado en difracción de rayos X	44
4.1.2 Resultados en espectroscopia UV-Vis para película de perovskita	48
4.1.3 Resultados de la microscopia electrónica de barrido en películas	51
4.1.4 Resultados de composición química	55
4.2 Celdas solares de perovskita	57
4.2.1 Resultados de espectroscopia UV-Vis en celdas solares de perovskita	57
4.2.2 Resultados de curvas J-V en celdas solares de perovskita	60
4.2.3 Resultados de eficiencia cuántica	66
Conclusiones	70

Agradecimientos

Agradezco profundamente a todas las personas que contribuyeron y fueron parte fundamental en la realización de esta tesis. Gracias a su apoyo, colaboración y orientación, han sido invaluable en mi camino hacia la culminación de este proyecto.

Le agradezco a el doctor Julio Villanueva Cab, a la doctora Evelyn Díaz Cruz y al doctor Eulises Regalado Pérez por el gran apoyo que me brindaron para realizar este proyecto. También, expresar mi agradecimiento a los miembros del comité revisor: Dra. Mou Pal, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez y Dr. Juan Francisco Rivas Silva.

Agradezco al CONAHCyT por el otorgamiento de una beca, la cual, me permitió realizar mis estudios en este posgrado.

Un agradecimiento a todos los colaboradores que conforman la comunidad del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por el trato y la atención que se me dio durante este periodo de maestría.

Un agradecimiento a los miembros del Ecocampus Valsequillo por el trato y las atenciones que me prestaron, las encargadas de laboratorios en Ecocampus, en el Val2, la Dra. Anabel y a la Dra. Eunice por haberme apoyado. También un agradecimiento a la Dra. Laura encargada del laboratorio general en el EMA1. De la misma forma agradezco al Dr. Joaquín Alvarado por el apoyo que me brindo, Dr. Ulises (encargado del laboratorio de difracción de rayos X) y al Dr. Rutilo (encargado del laboratorio de análisis de superficies) les agradezco haberme ayudado para realizar este trabajo de tesis.

Agradezco a mis padres, a mi hermana y a mis compañeros de generación que me ayudaron en todo momento para terminar este proyecto satisfactoriamente.

A todos los involucrados:

¡MUCHAS GRACIAS!

Dedicado para las personas más importantes de mi vida:

*“María Enriqueta Azcárate García, Javier Arturo Reyes Rosas
y Yessica Reyes Azcárate”*

Este logro es, en gran parte, un reflejo de su amor, apoyo y sacrificio a lo largo de mi vida. A través de cada desafío y triunfo, ustedes han sido mi constante fuente de inspiración y fortaleza.

Resumen

Las celdas solares de perovskita son un tipo de celda fotovoltaica que utiliza un compuesto cristalino llamado perovskita como material semiconductor absorbente. Estas celdas solares se han convertido en una de las tecnologías más prometedoras en el campo de la energía solar, debido a su alta eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica y su potencial para ser fabricadas de manera económica y escalable. Sin embargo, uno de los problemas más importantes a resolver para llegar a un producto comercial es su estabilidad bajo diferentes condiciones ambientales de trabajo como; la temperatura, la humedad y la luz ultravioleta.

En este trabajo de tesis, se realizó un estudio de la estabilidad térmica de las celdas solares de perovskita basadas en la perovskita de doble catión FAMA (MA-Metilamonio y FA-Formamidinio), también conocida como doble catión. Estas celdas fueron fabricadas en el laboratorio de celdas emergentes siguiendo el protocolo de fabricación de Michael Saliba que se describe en este trabajo de tesis. La celda solar de perovskita se compone de: 1) Dióxido de titanio compacto y mesoporoso como capa transportadora de electrones, 2) una película de perovskita de doble catión como capa absorbente, 3) una película de Spiro-OMeTAD, usada como capa transportadora de huecos y, 4) una película de oro, como contacto eléctrico.

La investigación se llevó a cabo monitoreando el comportamiento de la brecha de banda prohibida de la perovskita FAMA mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis, y a través de mediciones de las curvas corriente contra voltaje en función de la temperatura. Además, se realizaron otras técnicas de caracterización superficial, composición y estructura, para estudiar los cambios que presenta la perovskita FAMA.

Se observó que la perovskita, en película, muestra un comportamiento creciente en el ancho de banda prohibida a medida que aumenta la temperatura, manteniendo este comportamiento en celdas solares. El tamaño de grano de la perovskita disminuye y la cantidad de yoduro de plomo aumenta a medida que se degrada. En las celdas solares, se observó una temperatura óptima de operación, debido al balance entre el incremento en la corriente de corto-circuito y la disminución en el voltaje de circuito abierto a medida que el ancho de banda prohibida cambia con la temperatura.

Abstract

Perovskite solar cells are a kind of 3rd generation solar cells that uses a crystalline compound called perovskite as an absorber semiconductor material. These solar cells are one of the promising technologies in the field owing to their high efficiency in converting solar energy into electricity and due to their potential to be scalable and economically manufactured. However, one of the most important issues to address is their low stability under environmental working conditions, such as: temperature, humidity, and ultraviolet light.

In this work, a study of the thermal stability of perovskite solar cells based on the FAMA perovskite (MA-Methylammonium and FA-Formamidinium), also known as double cation, was conducted. These cells were manufactured following the Michael Saliba's manufacturing protocol described in this thesis work. The solar cell is composed by; 1) A compact and mesoporous TiO₂, working as electron transport layer, 2) a FAMA perovskite film, working as absorbent semiconductor layer, 3) a Spiro-OMeTAD film, working as hole transport layer and, 4) a gold film as electrical contacts.

The semiconductor band gap of FAMA perovskite films and solar cells was monitored as a function of temperature with UV-Vis spectroscopy technique and the current voltage curves were only measured for devices.

Our results indicate that the band gap of the perovskite increase with temperature, in both cases films and solar cells. A decrease in grain size and an increase on the lead iodide amount were observed for a degraded perovskite film. In the photovoltaic parameters of perovskite solar cells an optimum operation temperature was found. This observation was directly related to a balance between the increase on the short circuit current density and the decrease on the open circuit voltage as the perovskite band gap increase with temperature.

Índice de figuras

Figura 1.1: Evolución en la eficiencia de las celdas solares de perovskita, en comparación con otras tecnologías fotovoltaicas. Las celdas solares de perovskita han alcanzado una eficiencia máxima de 26.1% para dispositivos de unión simple y 33.9 % para dispositivos tipo tándem de perovskita-silicio.....	14
Figura 2.1: Diagrama de partes que componen una celda solar p-i-n de perovskita.....	18
Figura 2.2: Diagrama de niveles de energía en celdas solares de perovskita	19
Figura 2.3: Estructuras de celdas solar de tipo n-i-p, a) estructura compacta, y b) estructura mesoporosa	20
Figura 2.4: Estructura cristalina del dióxido de titanio (anatasa), con fórmula general TiO_2	21
Figura 2.5: Estructura cristalina tipo perovskita, con fórmula general ABX_3	23
Figura 2.6: Estructura cristalina del Spiro-OMeTAD.....	24
Figura 3.1: Esquema representativo del proceso seguido para fabricar celdas solares de perovskita híbrida (FAMA).....	26
Figura 3.2: a) Parrilla eléctrica de altas temperaturas y b) sistema de aplicación de la capa compacta de TiO_2	28
Figura 3.3: Equipo de depósito por rotación (Modelo WS-650SZ-23NPP/A2 marca Laurell) utilizado para depositar la capa mesoporosa de TiO_2	29
Figura 3.4: a) Cámara de guantes con atmosfera de nitrógeno, b) procedimiento de fabricación de la película de perovskita.....	31
Figura 3.5: Imagen fotográfica de la capa transportadora de huecos depositada sobre la película de perovskita FAMA.....	32
Figura 3.6: Imagen fotográfica de una celda solar basada en perovskita FAMA, después del depósito con los contactos de oro	32

Figura 3.7: Imagen fotográfica del sistema de medición compuesto por el espectrofotómetro UV-Vis y la capsula de control de temperatura montada de forma lateral para que el haz pueda travesar por sus ventanas	34
Figura 3.8: Curva característica de la eficiencia cuántica externa en celdas solares.....	35
Figura 3.9: Representación esquemática en sección transversal de un microscopio electrónico de barrido con su componente.....	36
Figura 3.10: Ilustración esquemática de los diferentes tipos de señales generadas durante la interacción entre un haz de electrones y un material sólido durante las mediciones por SEM	37
Figura 3.11: Esquema de la interacción del haz de rayos X con la estructura cristalina de la muestra, generando la Difracción de rayos-X.....	40
Figura 3.12: Esquema de una curva J-V característica de una celda solar. En este esquema están señalados algunos de los parámetros fotovoltaicos.....	42
Figura 3.13: Equipo de medición curvas J-V de celdas solares de perovskitas.....	43
Figura 4.1: Patrón de difracción de rayos X de las películas de Referencia y Degradada de perovskita hibrida FAMA.....	47
Figura 4.2: a) Espectro de absorción UV-Vis de la perovskita FAMA a diferentes temperaturas, b) Graficas de Tauc en función de la temperatura y c) ancho de banda prohibida en función de la temperatura obtenida a partir de las gráficas de Tauc.....	50
Figura 4.3: Imágenes correspondiente a las películas de Referencia y Degradada con ampliaciones de 1000X, 2500X y 10,000X.....	52
Figura 4.4: a) y c) Imágenes de SEM de películas de Referencia y Degradada a 10,000X, y b) y d) histograma del número del tamaño de partículas de Referencia y Degradada.....	54
Figura 4.5: Espectros EDS de la película de Referencia.....	56
Figura 4.6: Espectros EDS de la película Degradada.	57

Figura 4.7: a) Espectro de absorción y b) espectro de absorción óptica calculado con la ecuación de Tauc y c) gráfica del ancho de la banda prohibida, en función de la temperatura en celdas de perovskita FAMA.....59

Figura 4.8: Curvas J-V pertenecientes a 3 muestras, representativas de este estudio, que se fabricaron con perovskita híbrida FAMA.61

Figura 4.9: Resultados de a) V_{oc} , b) J_{sc} , c) Eficiencia y d) factor de forma para 3 celdas solares de perovskita FAMA en función de la temperatura.....65

Figura 4.10: Espectro de eficiencia cuántica externa para una celda solar de perovskita FAMA.....66

Figura 4.11: Imagen SEM de sección transversal de la celda solar de perovskita FAMA Referencia.....68

Figura 4.12: Imagen SEM de sección transversal de la celda solar de perovskita FAMA Degradada.....68

CAPÍTULO 1

Introducción

En este capítulo se presenta una introducción a la gran importancia que tiene el desarrollo de nuevas celdas solares, comenzando desde la historia de las primeras celdas solares, hasta las celdas emergentes o de tercera generación, incluyendo las celdas de perovskita. A continuación, se describen las diferentes generaciones de celdas solares, presentando las ventajas y desventajas que poseen cada una. Por último, se exponen los objetivos generales y específicos de esta tesis.

1.1 Introducción

La producción energética a través de la historia ha estado presente con el progreso de la humanidad, inventando diferentes formas de su producción, lo que ha llevado a que varios países, alrededor del mundo, estén tratando de impulsar iniciativas de generación con recursos renovables, en remplazo de energías que utilizan combustibles fósiles, con el fin de reducir la dependencia de estos y reducir los efectos nocivos que tiene al ecosistema [1].

Con base a esta necesidad, se comenzó el desarrollo de la producción energética utilizando la radiación solar como recurso. En 1883 el inventor estadounidense Charles Fritts (1850 - 1903) fue el primero en fabricar una celda solar, utilizando selenio como material absorbente [2,3]. En 1930 se presentó otro avance importante con el desarrollo de celdas solares basadas en óxido cuproso, pero estos dispositivos no fueron lo suficientemente eficientes para la producción de energía eléctrica, siendo, finalmente, usadas como fotodetectores de área grande [4]. En la década de 1950 los científicos Gerald Pearson, Daryl Chapin y Calvin Fuller, contribuyeron con el desarrollo del primer panel solar moderno utilizando germanio y monocristales de silicio, alcanzando una eficiencia de conversión del 6% [5]. Este hecho fue considerado la primera conversión práctica de energía solar a eléctrica [6], además generó un interés por el desarrollo de celdas eficientes para el uso en la industria espacial a finales de la década de 1950 [7].

Una de las principales ventajas que presentan las celdas solares, ante sus otras alternativas de producción energética, es su capacidad para producir electricidad sin generar emisiones

contaminantes, como sucede en la producción basada en combustibles fósiles, que contribuyen a la aceleración del cambio climático. Además, a medida que avanza la tecnología y la investigación, los costos de producción de las celdas solares van disminuyendo, lo que las hace cada vez más accesibles para uso doméstico e industrial. Otra ventaja importante es su versatilidad, ya que, se han utilizado y desarrollado diferentes tipos de celdas solares buscando mejorar la producción energética dependiendo de la aplicación particular, doméstico, industrial, arquitectónico y espacial. También, impulsando el desarrollo de dispositivos o aparatos que nos ayuden a almacenar la energía producida.

La energía emitida por el sol cuenta con una tasa de 62.5 MW/m^2 por segundo, donde la radiación incidente que llega a la superficie terrestres es de 1000 W/m^2 por segundo [8]. México cuenta con índice de radiación solar incidente promedio anual de 5 kWh/m^2 por día, con valores que van de los 6.3 kWh/m^2 por día en el norte y sur del país y 4.4 kWh/m^2 por día en la zona centro [9]. Por lo tanto, considerando este potencial de energía, tenemos energía suficiente para abastecer nuestras necesidades eléctricas. El reto principal, es encontrar una manera eficiente para convertirla y almacenarla. La producción de electricidad generada por celdas fotovoltaicas (FV) ha aumentado significativamente, con una tasa de crecimiento de más del 35% anual durante los últimos seis años [10]. Aprovechando este enfoque tecnológico, siempre será de suma importancia la fabricación celdas FV de bajo costo, con una alta eficiencia y estabilidad, para la producción de energía eléctrica limpia. A lo largo de los años, se han desarrollado diferentes tipos de celdas solares, utilizando diferentes materiales con diferentes purezas, composición y configuración específicos, teniendo como resultado tres generaciones o categorías de celdas. La primera generación está compuesta por celdas fabricadas con materiales monocristalinos [11], que permiten una alta eficiencia, pero a un costo alto de fabricación, como ejemplos de esta generación tenemos la celda de silicio (Si) [12] y arseniuro de galio (GaAs) monocristalinos, como materiales absorbentes de luz. La segunda generación tiene como principal ventaja la reducción de costos de fabricación, para ello se redujo la cantidad y pureza de los materiales absorbentes utilizados para su fabricación, por la utilización de películas delgadas, repercutiendo en una menor eficiencia en comparación a las celdas de primera generación [13]. Los materiales más utilizados en la fabricación de celdas de segunda generación son: el telurio de cadmio (CdTe), el silicio amorfo (a-Si) y CIGS₂. Las celdas de tercera generación, al igual que la segunda

generación, se basan en tecnologías de fabricación de películas delgadas buscando disminuir el costo de fabricación, además de sobrepasar el límite teórico de eficiencia de fotoconversión establecido para las celdas de primera y segunda generación [14]. En estas celdas, los materiales orgánicos o híbridos (orgánicos-inorgánicos) son ampliamente utilizados, como absorbentes de radiación solar, en su fabricación. Las celdas más populares dentro de ésta categoría o generación son las celdas de perovskita híbrida, celdas solares sensibilizadas con colorantes (o en inglés “*Dye-sensitized cells*”) y las celdas solares de puntos cuánticos [15]. En la **Figura 1.1** se muestra la evolución, de las últimas dos décadas, en eficiencias para diferentes celdas solares de tercera generación donde destaca el desarrollo de las celdas de perovskita.

La celda solar de perovskita ha demostrado un importante crecimiento desde la primera publicación en 2009, [17] en la que se utilizaron yoduro de plomo de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) y bromuro de plomo de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) como principales precursores, con una eficiencia de conversión del 3.8% y presentando muy baja estabilidad, lo que provocó muy poco interés para su estudio. Posteriormente, en 2012 Park y colaboradores [18] lograron obtener un 10% de eficiencia y con una mejora muy grande en la estabilidad. A partir del trabajo de Park y colaboradores inició un gran interés en incrementar la eficiencia de las celdas solares basadas en perovskita, como se observa en la **Figura 1.1**, en la actualidad se ha alcanzado un 26.1% de eficiencia [19,20].

Las investigaciones en celdas solares de perovskita han llevado a eficiencias de conversión de energía (ECE) solar a eléctrica competitivas y con potencial para aumentar aún más (ver **Figura 1.1**), pero su estabilidad es limitada en comparación con otras tecnologías FV líderes del mercado. Los principales problemas que presentan son: Degradación cuando reaccionan con la humedad y el oxígeno, o cuando pasan mucho tiempo expuestas a la luz UV, o al calor [21]. En la actualidad, para aumentar su estabilidad, se estudia la degradación tanto del material absorbente, la perovskita, como de las capas circunvecinas que conforman la celda solar, a decir, la capa transportadora de electrones y la capa transportadora de huecos. La estabilidad, de las celdas solares, es fundamental para el desarrollo de dispositivos FV comerciales, incluyendo las basadas en perovskita. Para la generación de energía eléctrica de uso comercial, es poco probable que las tecnologías fotovoltaicas que no pueden funcionar

durante al menos dos décadas tengan éxito, independientemente de tener otros beneficios. En la actualidad, la investigación y desarrollo de celdas solares de perovskita se centra en su vida útil operativa y considera múltiples enfoques para comprender los procesos de degradación y mejorar su estabilidad. Los esfuerzos incluyen tratamientos para disminuir la reactividad superficial de la perovskita, aislándola de la humedad, cambios de temperatura extremos o una exposición prolongada a la luz ultravioleta [64]. Además, se busca el uso de materiales y formulaciones alternativos para las capas de perovskita, la incorporación de materiales alternativos en las capas circundantes y los contactos eléctricos, así como el uso de materiales de encapsulación y tratamientos que mitiguen las fuentes de degradación como la preparación de la solución de perovskita en una atmósfera reducida de humedad durante la fabricación y operación de las celdas solares, entre otras estrategias [25].

Mejores eficiencias de celdas para investigación

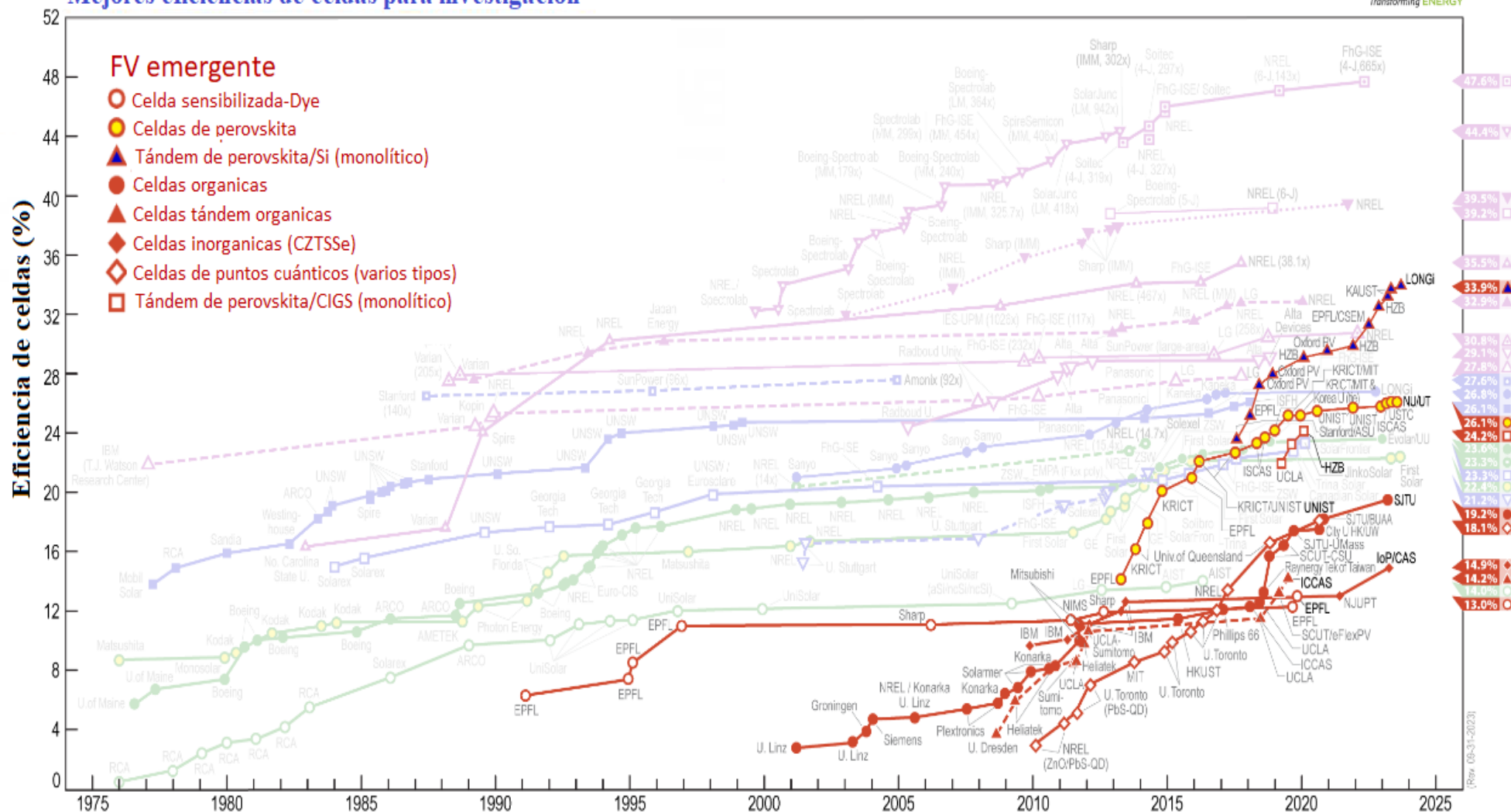


Figura 1.1: Evolución en la eficiencia de las celdas solares de perovskita, en comparación con otras tecnologías fotovoltaicas. Las celdas solares de perovskita han alcanzado una eficiencia máxima de 26.1% para dispositivos de unión simple y 33.9 % para dispositivos tipo tándem (perovskita-silicio), imagen tomada y traducida de [16].

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

El objetivo general de esta investigación es evaluar la estabilidad térmica de las celdas solares de perovskita basadas en FAMA mediante mediciones del comportamiento fotovoltaico. También se evalúa la estabilidad térmica de la perovskita basada en FAMA en forma de películas, con el fin de observar qué contribución tiene la perovskita en la celda solar.

Para realizar estas mediciones, se debe contar con un ambiente controlado de humedad (usando una atmósfera de nitrógeno) y luz ultravioleta (usando una lámpara de xenón) que nos permita evaluar únicamente la estabilidad térmica en celdas solares y en la película de perovskita. Se utilizará, para este propósito, una cápsula con control preciso de temperatura y humedad.

1.2.2 Objetivos particulares

- Fabricar películas de perovskita híbrida FAMA utilizando el método de depósito de recubrimiento por rotación ("*spin-coating*"), siguiendo un procedimiento previamente establecido, referencia 26.
- Analizar las películas de perovskita por espectroscopia (UV-Vis) para conocer el borde de absorción de la perovskita (ancho de banda prohibida óptica), DRX para conocer la estructura cristalina y pureza de fase. Finalmente, SEM y EDS para conocer la morfología superficial y la composición elemental de la perovskita.
- Realizar un estudio de estabilidad en las películas de perovskita FAMA en función de la temperatura.
- Fabricar celdas solares de perovskita híbrida FAMA siguiendo el protocolo de elaboración basado en la referencia 26.
- Verificar la reproducibilidad en las eficiencias de las celdas solares de perovskita híbridas basadas en FAMA.
- Realizar un estudio de estabilidad en las celdas solares de perovskita híbridas, basadas en FAMA, en función de la temperatura.
- Analizar las celdas solares de perovskita por SEM para conocer el espesor de las capas componentes.

- Relacionar los cambios fotovoltaicos y de estabilidad, en las celdas solares de perovskita híbridas basadas en FAMA, con las propiedades ópticas y estructurales de las películas de perovskita aisladas.

Capítulo 2

2.1 Celdas solares

Las celdas solares han tomado una mayor importancia en los últimos años debido a su capacidad para producir energía a partir de sol y reducir la dependencia de combustibles fósiles. Además, son una fuente para la producción de energía limpia, es decir, no emiten gases de efecto invernadero ni otros contaminantes durante su operación. También, su versatilidad les permite la generación de energía eléctrica en comunidades rurales, donde no llega el cableado eléctrico, a nivel residencial, industrial y educativo. Finalmente, las investigaciones científicas y tecnológicas apuntan hacia un incremento en el desarrollo de celdas solares más eficientes, durables y menos costosas.

Las celdas solares, también llamadas celdas fotovoltaicas, pueden entenderse como diodos de unión p-n. Tienen la capacidad de transformar la energía solar en energía eléctrica mediante la incorporación de un material semiconductor. Este material absorbe los fotones provenientes del sol con energía igual o superior al ancho de banda prohibida del semiconductor, generando pares electrón-hueco. Estos pares, al circular a través de un circuito externo, dan origen a una corriente eléctrica gracias al efecto fotovoltaico [22].

2.2 Funcionamiento de las celdas solares de perovskita

Las celdas solares de perovskita están compuestas, en general, por diferentes capas, **Figura 2.1**. En primer lugar, se encuentra el sustrato (FTO/Vidrio), que sirve de soporte (1), seguido por la capa transportadora de electrones (CTE) (2), la capa de perovskita (3), la capa transportadora de huecos (CTH) (4) y, por último, los contactos metálicos (5).

Las celdas solares funcionan bajo el efecto fotovoltaico, este funcionamiento comienza cuando los fotones, provenientes del sol, inciden sobre la celda, atravesando el FTO y la CTE, siendo ambos materiales transparentes (a la radiación solar visible) para permitir su paso hasta la capa de perovskita (material absorbente). Los fotones interactúan con los electrones en la banda de valencia, la cual está repleta de electrones. Cuando estos electrones adquieren suficiente energía, pueden saltar el ancho de la banda prohibida, donde no pueden existir electrones ni huecos, alcanzando la banda de conducción y dejando vacancias, en la banda de valencia, llamadas huecos, que se desplazan en la banda de valencia. Finalmente,

este par electrón-hueco fotogenerados pueden hacerse circular por un circuito externo, con la ayuda de las capas transportadora de electrones y transportadora de huecos, que funcionan como contactos selectivos extrayendo respectivamente los electrones y huecos, generando así una corriente eléctrica [23].

La perovskita, como semiconductor intrínseco, significa que tiene la misma concentración de electrones y huecos. Se coloca entre de la capa transportadora de electrones y la capa transportadora de huecos. La capa transportadora de electrones está hecha de un material semiconductor tipo “n”, que cuenta con una mayor cantidad de electrones como portadores mayoritarios y una menor cantidad de huecos como portadores minoritarios. En cuanto a la capa transportadora de huecos, es un material semiconductor tipo “p” que cuenta con una mayor cantidad de huecos como portadores mayoritarios y una menor cantidad de electrones como portadores minoritarios. Estas capas son las encargadas de separar y recolectar los electrones y huecos provenientes de la perovskita, permiten generar una diferencia de potencial en la celda y generar una corriente eléctrica que puede ser extraída por los contactos metálicos, que funcionan como cátodo y ánodo [23].

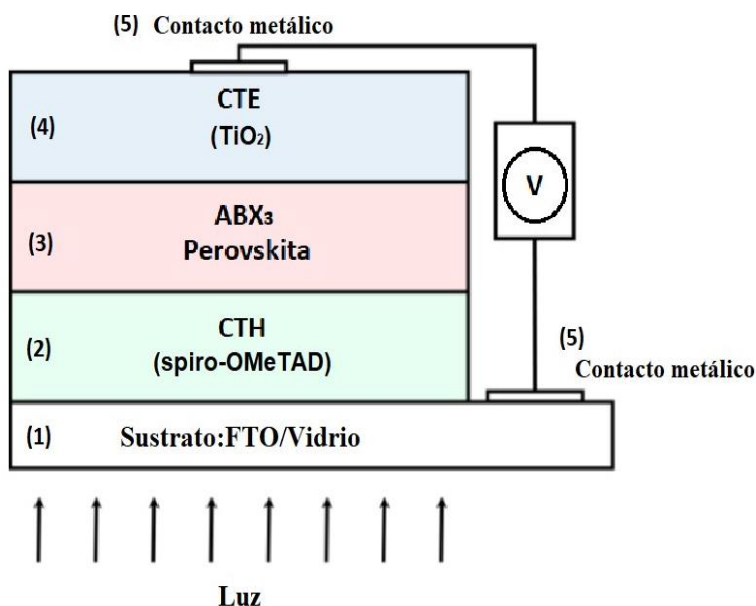


Figura 2.1: Diagrama de partes que componen una celda solar p-i-n de perovskita.

2.2.2 Niveles energéticos de las capas que conforman las celdas solares de perovskita.

En la **Figura 2.2** se presenta el diagrama de los niveles de energía de las capas que conforman la celda solar de perovskita. Esto es crucial porque, dependiendo del nivel de energía en las bandas de conducción o de valencia de la perovskita, es necesario buscar semiconductores dopados tipo “n” y tipo “p” que permitan el flujo de cargas negativas y positivas, respectivamente. Para que los electrones libres de la banda de conducción, pertenecientes a la perovskita, puedan ser extraídos, se necesita un semiconductor dopado tipo “n” que tenga un nivel energético en la banda de conducción por debajo al de la perovskita, para facilitar el flujo de electrones desde la capa de perovskita hacia la CTE, como lo indica las flechas azules en la **Figura 2.2** (generalmente se ocupa TiO_2). En cuanto a los huecos, se busca un semiconductor dopado tipo “p” que tenga un nivel energético en la banda de valencia por arriba al de la perovskita, para facilitar el flujo de huecos desde la capa de perovskita hacia la CTH, como lo indica las flechas rojas en la **Figura 2.2** (generalmente se ocupa Spiro-OMeTAD). Este flujo de cargas generará una diferencia de potencial que será captada por los contactos metálicos, los cuales deben tener una función de trabajo muy baja (generalmente se emplea oro) [23,24].

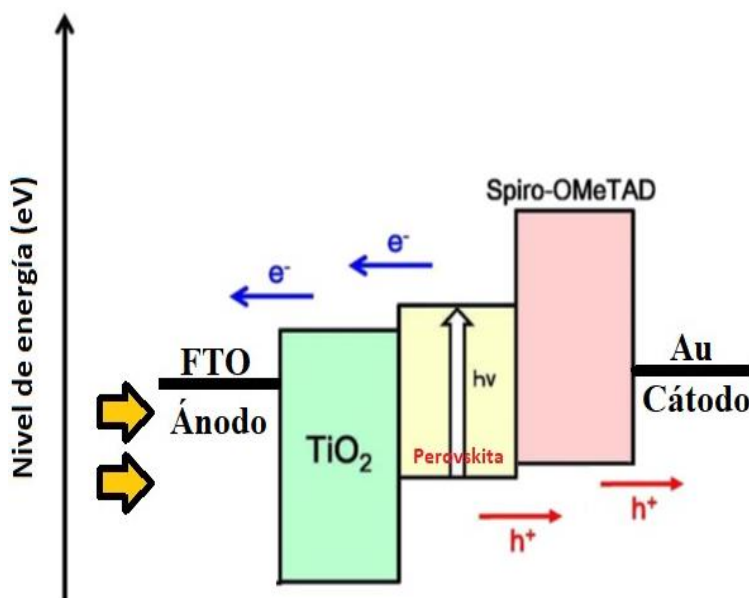


Figura 2.2: Diagrama de niveles de energía en celdas solares de perovskita, imagen tomada y editada de la referencia 25.

2.3 La estructura básica de una celda solar de perovskita

Siendo similar a otras celdas solares de película delgada, consiste en varias capas depositadas sobre un sustrato de vidrio con una capa muy delgada de un óxido conductor transparente. En su configuración más simple, estas capas son: capa transportadora de electrones, capa de perovskita, capa transportadora de huecos y contactos metálicos como se ve en la **Figura 2.1**. Las estructuras comúnmente utilizadas son las de tipo n-i-p compacta y mesoporosa, ver **Figura 2.3 a) y b)**, respectivamente. Donde la principal diferencia que existe entre estas dos estructuras, radica en la presencia de una película mesoporosa extra en la capa transportadora de electrones, lo que le da su nombre. En el caso de la celda n-i-p compacta, como se muestra en la **Figura 2.3 a)**, la CTE está conformada por una película compacta del semiconductor tipo n. En la celda n-i-p mesoporosa, la CTE está conformada por la suma de dos películas del semiconductor tipo n, una mesoporosa depositada sobre una compacta, como se ve en la **Figura 2.3 b)** [26,27].

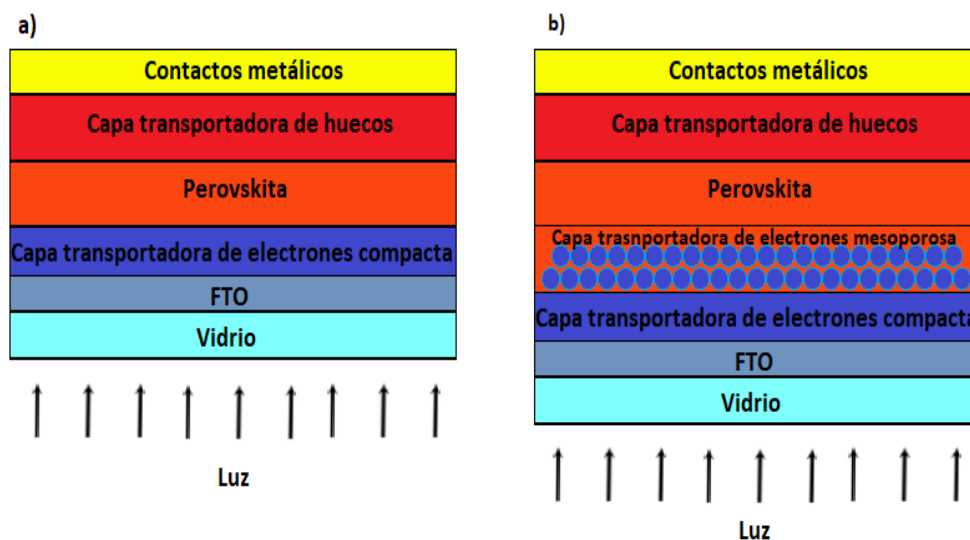


Figura 2.3: Estructuras de celdas solar de tipo n-i-p, a) estructura compacta, y b) estructura mesoporosa.

A continuación, se describe cada uno de los componentes que integran una celda solar de perovskita.

Sustrato

El sustrato debe de ser transparente en la región del visible del espectro solar, que permita el paso de los fotones incidentes hacia las demás capas. Además, debe de contar con un material conductor transparente que permite la transferencia de carga eléctrica [28] generada por la heterounión hacia el contacto. Puede estar hecho de diferentes materiales, como óxido de estaño dopado con flúor (FTO) o óxido de indio con estaño (ITO), ya que estos materiales ofrecen una baja resistencia y una alta transparencia, en el rango visible, que oscila entre el 85% y el 95% [29].

Capa Transportadora de Electrones (CTE)

Esta capa está hecha de un material semiconductor dopado tipo “n”, con un ancho de banda prohibida grande, que no absorbe energía electromagnética en el rango visible, como el óxido de titanio (TiO_2), el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de estaño (SnO_2), el cual, se deposita sobre el sustrato de vidrio con FTO. Siendo las CTE de dióxido de titanio (TiO_2), en fase anatasa la más utilizada para la fabricación de celdas solares, como se ve Figura 2.4, la estructura cristalográfica es tetragonal, presentando un borde de absorción óptico de 387 nm (3.2 eV) [30]. Como se mencionó antes, esta capa puede estar compuesta por una o dos películas de TiO_2 , conocidas, en el primer caso, como celdas solares de perovskita planares (Figura 2.3 a)), y mesoporosas en el segundo caso (Figura 2.3 b)) [31, 32]. En este trabajo utilizaremos la configuración mesoporosa, la cual, es la configuración con mayor eficiencia reportada [26].

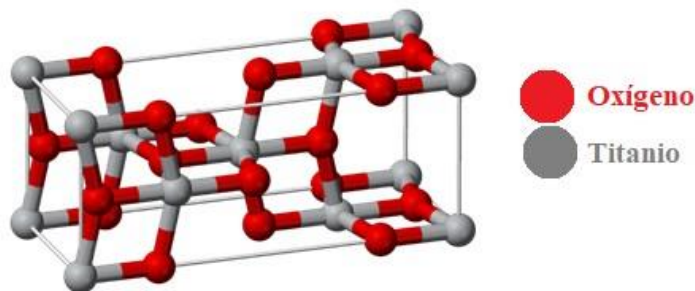


Figura 2.4: Estructura cristalina del dióxido de titanio (anatasa), con fórmula general TiO_2 (imagen tomada de [33]).

Capa absorbente de perovskita

La perovskita es un material que ha cobrado mayor interés en estos últimos años debido a sus aplicaciones en dispositivos electrónicos, como celdas solares fotovoltaicas y LEDs. Gracias a sus propiedades optoelectrónicas, como:

- Elevado coeficiente de absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético.
- Amplio espectro de absorción en la región visible del espectro electromagnético.
- Elevada movilidad intrínseca de portadores libres.
- Baja tasa de recombinación, ya que presenta un número significativo de portadores de carga activos, lo que resulta en una buena recolección de carga, contribuyendo a la eficiencia de la celda solar.
- Posee una longitud de difusión extensa para los portadores de carga, lo que significa que sobreviven durante más tiempo, resultando en altos parámetros fotovoltaicos en las celdas solares.
- Posibilidad de modificar el ancho de la banda prohibida de la perovskita mediante la modificación de los cationes A, como el formamidinio (FA), el metilamonio (MA) u otros. Esto es crucial ya que afectará los parámetros fotovoltaicos.

Por lo tanto, debido a estas propiedades, la película de perovskita es un semiconductor intrínseco que se utiliza como capa absorbente en la celda solar [34]. La película de perovskita puede estar compuesta por materiales orgánicos, inorgánicos o híbridos como: metilamonio-plomo-trihaluro, formamidinio-plomo-trihaluro o cesio-plomo-trihaluro [35], entre otros.

Los materiales con estructura de perovskita están descritos por la fórmula general ABX_3 , como se ve en la **Figura 2.5**, donde el catión A es un catión orgánico o inorgánico, el catión B es un catión metálico y X un anión haluro [36]. La simetría de esta estructura sugiere que los principales sistemas cristalográficos de la perovskita son el cúbico, tetragonal o el ortorrómbico [43]. Las transiciones entre estas estructuras son fuertemente dependientes de la temperatura. De igual manera, dependiendo de los elementos que conforman la perovskita se verá afectada la eficiencia y/o la estabilidad la celda solar [35].

En nuestro caso, estudiaremos perovskitas híbridas donde: Los cationes A son Metilamonio (MA), y Formamidinio (FA). El catión B es Plomo (Pb). El anión X es Yodo (I) [37]. A esta perovskita se le conoce como de doble catión, o FAMA, por contener dos diferentes cationes tipo A (FA y MA), siendo una perovskita con alta estabilidad y eficiencia cuando se utiliza en celdas solares [38, 39]. Tiene un ancho de banda prohibida entre 1.60 eV y 1.62 eV a temperatura ambiente [40,41]. La película de perovskita se deposita entre la capa transportadora de electrones y la capa transportadora de huecos, siendo el material absorbente de luz de la celda. La eficiencia y estabilidad de la celda solar se verán afectados dependiendo tanto de los elementos que conformen la perovskita como de las condiciones de fabricación y funcionamiento [43].

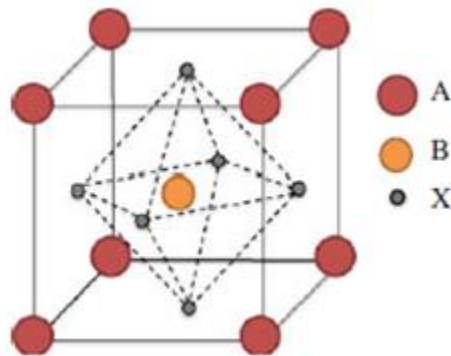


Figura 2.5: Estructura cristalina tipo perovskita, con fórmula general ABX_3 (imagen tomada de [43]).

Capa transportadora de huecos (CTH) de Spiro-OMeTAD

La capa transportadora de huecos es un componente importante dentro de cualquier tipo de configuración de celda solar de perovskita, ya que, es la encargada de recolectar y extraer los huecos fotogenerados, debidos a la absorción de los fotones provenientes de la luz incidente. Además, funciona como barrera de energía para impedir el paso de los electrones hacia el ánodo [43]. Es importante que las CTH, utilizadas en celdas solares de perovskita, tengan el nivel energético de su banda de valencia por debajo del nivel correspondiente a la perovskita. Adicionalmente, el material debe ser estable y lo suficientemente compacto para prevenir el

paso de humedad, evitando así la degradación de la perovskita y extender la vida útil de la celda solar [43].

Esta capa se compone de un semiconductor dopado tipo p, usando materiales como PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estireno sulfonato)) o el Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis [N, N-di(4-methoxyphenyl) amino]-9,9'-spirobifluorene), siendo éste último el que se utiliza en este estudio y cuya estructura cristalográfica se muestra en la **Figura 2.6** [44]. El Spiro-OMeTAD es un semiconductor orgánico, derivado del espiro-tolueno, se sintetiza a partir de materiales de bajo costo y se deposita como una película delgada sobre la capa de perovskita [45, 46]. Además, es uno de los semiconductores orgánicos más utilizados en celdas solares de perovskita, debido a las altas eficiencia y estabilidad obtenidas [47].

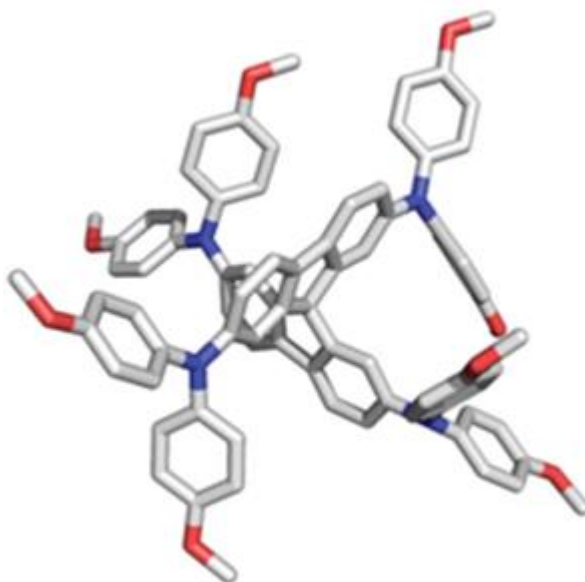


Figura 2.6: Estructura cristalina del Spiro-OMeTAD, (imagen tomada de [48]).

Contactos metálicos

Esta capa está compuesta por un material conductor que facilita la transferencia de carga eléctrica generada por la celda solar hacia el circuito externo. El material conductor puede ser, aluminio, plata u oro, buscando siempre el material más adecuado para el funcionamiento óptimo de la celda solar.

En el caso de las celdas solares de perovskita, los contactos eléctricos desempeñan un papel crucial, ya que pueden influir tanto en la extracción de la carga eléctrica como en la posible degradación completa de la celda solar [47]. En este trabajo, se utiliza el oro como contacto eléctrico, ya que ha demostrado un mejor rendimiento fotovoltaico y mayor estabilidad en las celdas solares de perovskita [47]. Normalmente, los contactos eléctricos de oro se depositan mediante evaporación, sputtering o impresión.

Capítulo 3

Método de preparación y caracterización de películas y celdas solares de perovskita

En este capítulo se describe la metodología empleada para la fabricación de las películas y celdas solares de perovskita basado en el trabajo reportado en [26], en la que se encuentra reportado una eficiencia máxima de 20% en celdas de perovskita de doble catión, utilizando una estructura regular (n-i-p) mesoporosa como se ve en la **Figura 2.3 b**).

Para fabricar las celdas solares se siguió una serie de pasos como se aprecia en la **Figura 3.1**, este proceso se explicará con más detalle en este capítulo. También se explicará cómo se realizaron las mediciones de las diferentes técnicas de caracterización, ya que en algunas se utilizó la capsula, que permite controlar la humedad y la temperatura.

En el caso de las películas de perovskita, la configuración fue la siguiente, vidrio/FTO/TiO₂ compacto/ TiO₂ mesoporoso/perovskita. Las cuales fueron caracterizadas por espectroscopia UV-Vis, difracción de rayos X, microscopía de barrido y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.

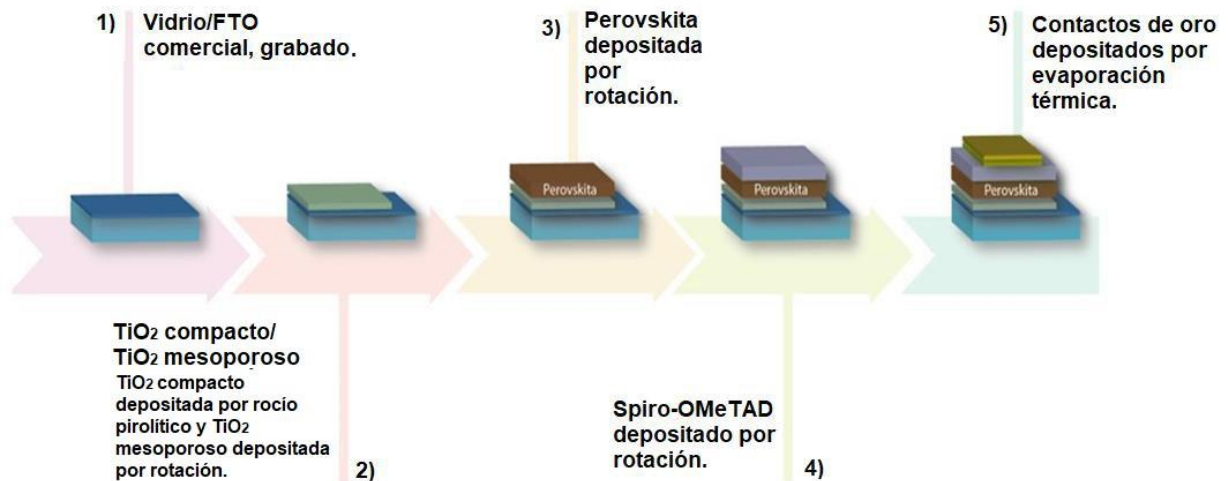


Figura 3.1: Esquema representativo del proceso seguido para fabricar películas y celdas solares de perovskita híbrida (FAMA).

3.1.1 Preparación de sustratos y depósito de la capa compacta

Como se muestra en la **Figura 3.1**, en la etapa 1), se comenzó con la preparación de los sustratos que se utilizaron para este trabajo, siendo sustratos de vidrio con FTO comerciales de la marca DYESOL, con una resistencia de $15\Omega/\square$ y una dimensión de 2 cm x 2 cm. Primer paso, remoción de una región de FTO, en la cual, se depositarán los contactos de oro que servirán de cátodos en las celdas solares. En el caso de las películas que se utilizaran para los estudios de espectroscopia UV-Vis, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y rayos X por dispersión de energía, no se realizará la remoción del FTO, descrita en el primero paso. Para la remoción del FTO, se cubrió el FTO con cinta adhesiva dejando expuesto únicamente 3 mm, de un borde del sustrato, al cual se le removerá el FTO por aplicación de polvo de zinc (marca Sigma-ALDRICH) y ácido clorhídrico HCl (marca Sigma-ALDRICH). Posteriormente, se realizó la limpieza de los sustratos por medio de un proceso de 4 baños ultrasónicos, con una duración de 15 minutos cada uno, que consisten en; 1) un baño con agua desionizada, 2) uno con jabón de la marca Hellmanex con concentración 2:98 vol/vol, 3) isopropanol y, 4) finalmente con acetona. Después de estos baños, se realiza una limpieza con plasma (DIENER ZEPTO) para remover cualquier residuo orgánico y tener una superficie hidrofílica sobre la cual se depositará la capa de TiO_2 compacta.

3.1.2 Depósito del TiO_2 compacto/ TiO_2 mesoporoso

Posteriormente, a la preparación de los sustratos, como se muestra en la **Figura 3.1**, la etapa 2) consiste en depositar la capa transportadora de electrones. La cual, inicia con la preparación de la solución precursora de la capa compacta de TiO_2 . Esta solución comprende de 0.4 ml de acetilacetona (marca Sigma-ALDRICH) y 0.6 ml de bis(acetilacetato) de disopropóxido de titanio (marca Greatcell) en 9 ml de etanol, cantidad suficiente para recubrir los sustratos con FTO que anteriormente se prepararon.

Para realizar el depósito de la capa compacta de TiO_2 se utiliza un sistema de depósito por rocío pirolítico automatizado, ver **Figura 3.2**, que consiste de; 1) una parrilla eléctrica de altas temperaturas, conectada un controlador de temperatura (*programme controller PR 5-3T*), **Figura 3.2 a**) y, 2) un sistema automatizado de depósito por rocío, **Figura 3.2 b**), todo lo anterior dentro una campana de extracción. El procedimiento es el siguiente, se colocan los sustratos previamente lavados en la superficie de la parrilla, en los cuales se delimitó una

zona de 2 mm, en la orilla de cada sustrato sobre un área con FTO, utilizando una placa de vidrio (ver **Figura 3.2 a**). Posteriormente, se fijó la temperatura de la parrilla a 450°C (temperatura del depósito), llegando a la temperatura deseada los sustratos se dejan 15 min antes de realizar el depósito. Para iniciar con el depósito de la capa compacta, se vertió la solución precursora de TiO₂ en un aerógrafo de acción simple, como se ve en la **Figura 3.2 b**), donde la separación entre la boquilla del aerógrafo y los sustratos es de 25 cm. El aerógrafo está conectado a un controlador automático que regula la presión de aire a 30 psi. El sistema está programado para hacer 10 ciclo de recorrido, ida y vuelta, esparciendo la solución sobre los sustratos con pausas de 10 segundos entre recorridos. Terminado el depósito por rocío, los sustratos, son sometidos a un tratamiento térmico de 450°C durante 45 minutos en condiciones ambientales. Finalmente, los sustratos, ya con la película compacta de TiO₂, se dejan enfriar en la parrilla hasta llegar a temperatura ambiente.

a)



b)

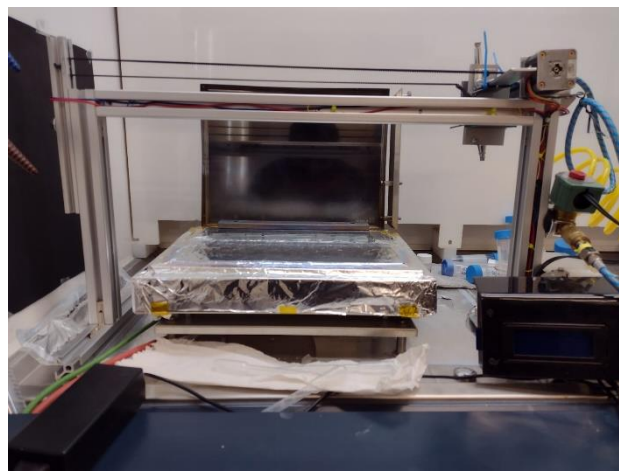


Figura 3.2: a) Parrilla eléctrica de altas temperaturas y b) sistema de aplicación de la capa compacta de TiO₂.

La solución precursora de la capa mesoporosa de TiO₂ está compuesta de 300 mg de pasta 18NR-T de la marca Greatcell Solar y 2 ml de etanol, la cual, se dejó mezclar durante 1 día a 25°C, en una parrilla de agitación magnética. El depósito de la capa mesoporosa se realizó por rotación estática, como se describe a continuación.

Los sustratos, que ya contienen la capa compacta de TiO_2 , son sometidos a un tratamiento de limpieza por plasma (limpiador de plasma DIENER ZEPTO), durante 15 minutos. Terminado el proceso de limpieza, se utiliza un equipo de depósito por rotación (modelo WS-650SZ-23NPP/A2 de la marca Laurell), que se encuentra ubicado dentro de una campana de extracción (véase en la **Figura 3.3**). Los sustratos se colocan en una pequeña ventosa, que mantiene sujeto al sustrato durante la aplicación, posteriormente, se aplicó 70 microlitros de la solución precursora de TiO_2 mesoporosa, sobre el sustrato, como se muestra en la **Figura 3.3**, y se aplicó rotación a 3500 rpm por 20 segundos. Seguido de esto, se evaporaron los solventes en una parrilla a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos y finalmente se aplicó un tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 40 min en horno.



Figura 3.3: Equipo de depósito por rotación (Modelo WS-650SZ-23NPP/A2 marca Laurell) utilizado para depositar la capa mesoporosa de TiO_2 .

3.1.3 Depósito de la capa de perovskita híbrida FAMA

El depósito de la capa de perovskita híbrida FAMA, (etapa 3) en la **Figura 3.1**, se realizó dentro de una cámara de guantes con una atmósfera inerte de nitrógeno (ver **Figura 3.4**) siguiendo el procedimiento publicado por Saliba y colaboradores [26] el cual, se describe brevemente a continuación.

La solución precursora de la perovskita $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$, se obtuvo disolviendo FAPbI_3 (marca Sigma-ALDRICH) y MAPbBr_3 (marca Sigma-ALDRICH) con una relación volumétrica de 5:1 (v/v), utilizando como solvente una mezcla entre DMF ($(\text{CH}_3)_2\text{N-CHO}$, de la marca Sigma-ALDRICH) y DMSO ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, de la marca Sigma-ALDRICH) a una relación volumétrica de 4:1 (v/v). Previo al depósito de la película de perovskita FAMA, a los sustratos vidrio/FTO/ TiO_2 compacto/ TiO_2 mesoporoso se les aplicó un tratamiento con plasma por 15 minutos. Posteriormente, se cubre con cinta Kapton la región de los contactos eléctrico (cátodos), donde no se desea el depósito de perovskita y se introducen dentro de la cámara de gas inerte. El depósito de la película de perovskita FAMA se realiza por rotación estática (modelo VTC-100 Vacuum Spin Coater), como se observa en la **Figura 3.4 b**). El depósito inicia colocando el sustrato limpio en el portamuestras, después se aplican 70 microlitros de la solución precursora de perovskita FAMA sobre la capa de CTE y se aplica rotación a 4500 rpm por 30 segundos, durante los últimos 10 segundos de la rotación se aplica 200 mL de clorobenceno, para mejorar la cristalinidad de la capa de perovskita. Finalmente, los sustratos, con el depósito de perovskita, son sometidos a un tratamiento térmico, para evaporar los solventes sobrantes, utilizando una parrilla a 100 °C durante 45 minutos, dentro de la cámara de gas inerte. Después del depósito de la solución precursora de perovskita se tiene una película color rojo transparente, la cual, cambia a rojo oscuro durante el tratamiento térmico.

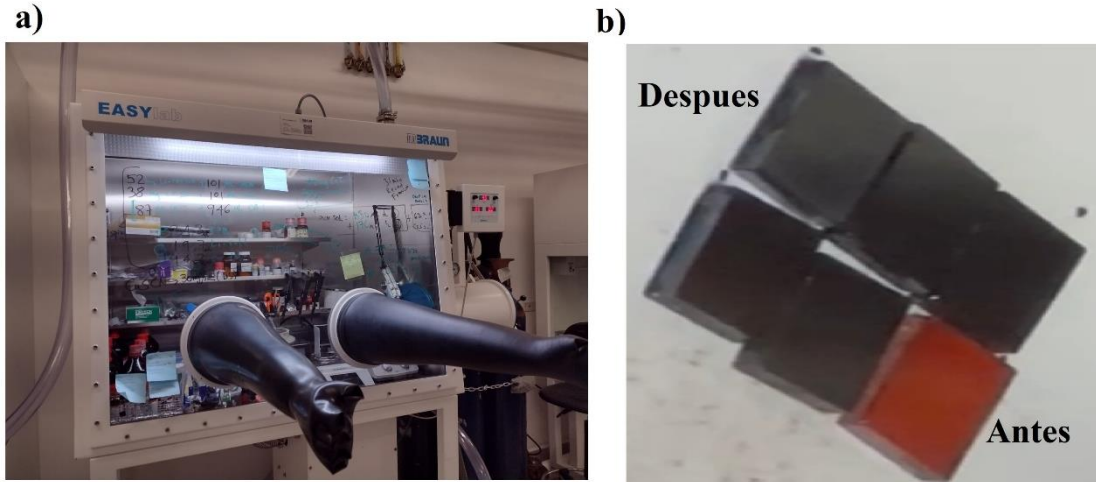


Figura 3.4: a) Cámara de guantes con atmosfera de nitrógeno, b) procedimiento de fabricación de la película de perovskita.

3.1.4 Aplicación de la capa transportadora de huecos (CTH)

Después de depositar la capa de perovskita, se continuó con la etapa 4 (ver **Figura 3.1**), que consiste en el depósito de la capa transportadora de huecos. La solución precursora de la capa transportadora de huecos (Spiro-OMeTAD, dopado con sales de litio y cobalto), está conformada por una solución de sal de litio de bis-(trifluorometano) sulfonimida (LiTFSI; Sigma-Aldrich) y otra solución de tris(2(1H-pirazol-1-il)-4-terc- butilpiridina) cobalto(III); (FK209; Sigma-Aldrich) disueltas en 101 mL de acetonitrilo con concentración de 1.8 M y 0.25 M, respectivamente. El spiro-OMeTAD (Sigma-Aldrich) se disolvió en clorobenceno (0.07 M) con 65 microlitros de 4-terc-butilpiridina (Tbp; Sigma-Aldrich). Finalmente, a ésta última solución, se añadieron 30 microlitros de la solución del LiTFSI y 65 microlitros de la solución de FK209. El depósito de la capa transportadora de huecos se realizó por la técnica de rotación dinámica en un ambiente inerte, (dentro de la cámara de gas inerte) a 4000 rpm por 20 segundos, aplicando 70 microlitros de la solución precursora de Spiro-OMeTAD a los 7 segundos después de iniciar la rotación. Terminando el depósito de esta solución precursora, se retira la cinta delimitadora de la región donde se va a depositar el contacto eléctrico (cátodo). En la **Figura 3.5** se muestra una imagen fotográfica de la capa transportadora de huecos depositada sobre la película de perovskita FAMA.



Figura 3.5: Imagen fotográfica de la capa transportadora de huecos depositada sobre la película de perovskita FAMA.

3.1.5 Deposito de los contactos eléctricos

Terminando el proceso de fabricación de la CTH, se procede con la etapa 5 (ver **Figura 3.1**), depósito de contactos de oro, para terminar la fabricación de las celdas solares. Estas capas se depositan por evaporación térmica, para ello se utiliza una máscara metálica de acero inoxidable con un patrón en forma de rejilla, donde, para cada celda solar, se depositan contactos en forma de dedos con 1.5 cm de largo y 0.3 cm de ancho, resultando un área activa de 0.45 cm^2 por contacto, **Figura 3.6**.



Figura 3.6: Imagen fotográfica de una celda solar basada en perovskita FAMA, después del depósito con los contactos de oro.

3.2 Técnicas de caracterización

En esta sección se dará una breve descripción de las técnicas de caracterización que se utilizaron, tanto en, películas como en celdas solares. También, cabe mencionar que, fue necesario adaptar los sistemas de medición para incorporar una capsula de control de ambiente (modelo LTS420 de la marca LINKMAN) que permite el control preciso de temperatura y humedad.

3.2.1 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis es una técnica de caracterización, que es, ampliamente utilizada para determinar el ancho de banda prohibida de semiconductores, en un rango comprendido en las regiones ultravioleta y visible. El principio de esta técnica radica en la capacidad, de un material, para absorber fotones con longitudes de onda específicas, provenientes de una fuente de radiación electromagnética. De esta manera podemos diferenciar los materiales entre metales, aislantes o semiconductores [49].

Para el estudio de celdas solares es importante que los dispositivos puedan absorber longitudes de onda comprendidas dentro del rango visible, que van, aproximadamente, desde los 380nm hasta 800 nm [50]. En el caso de las celdas basadas en perovskitas híbridas del tipo FAMA esperamos una respuesta entre los 350 nm hasta 770nm [51, 52].

Para realizar esta medición, se utilizó el Espectrofotómetro UV-Vis (Marca Varian, modelo Cary-100) que se encuentra ubicado en el laboratorio central del IFUAP, Ecocampus-Valsequillo. Al sistema se le incorporó la capsula de control de temperatura, como se observa en la **Figura 3.7**, para realizar mediciones de absorción en función de la temperatura, en un rango comprendido entre los -140°C hasta 180°C , a una humedad relativa menor al 20 %. De esta manera, se evaluó el comportamiento del ancho de banda prohibida del semiconductor. La capsula cuenta con ventanas que permiten que la luz pase a través de ella.

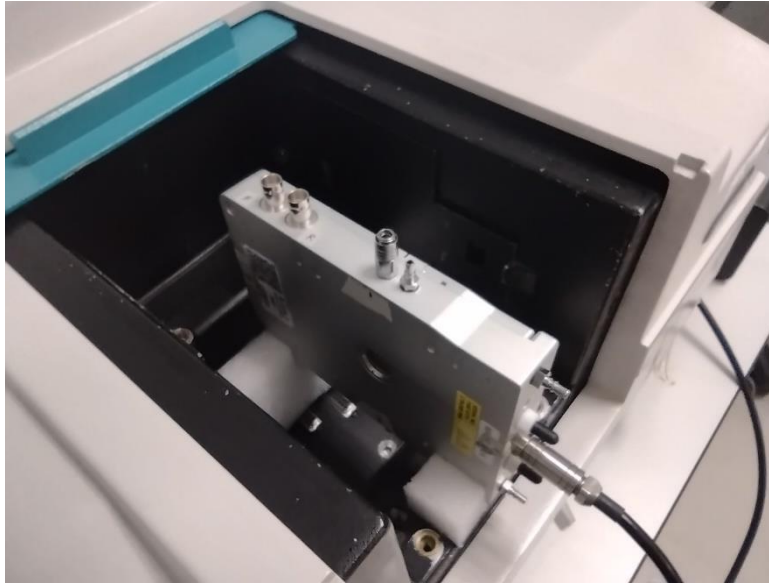


Figura 3.7: Imagen fotográfica del sistema de medición compuesto por el espectrofotómetro UV-Vis y la capsula de control de temperatura montada de forma lateral para que el haz pueda travesar por sus ventanas.

3.2.2 Eficiencia cuántica externa (ECE)

La eficiencia cuántica externa es una técnica de caracterización que se utiliza en el estudio de la absorción óptica en dispositivos fotosensibles. La cual, permite cuantificar la cantidad de fotones incidentes que son absorbidos, y a su vez, generan una respuesta eléctrica en el dispositivo [53]. En el caso de celdas solares, es importante, ya que, nos permite conocer su rango de absorción del espectro electromagnético, específicamente en el rango visible. Idealmente, se busca un alto grado de eficiencia cuántica externa, del 100%, lo que indica que, cada fotón incidente y absorbido por la celda solar es convertido en energía eléctrica.

Las mediciones de ECE en celdas solares se realizan haciendo un barrido de un haz de luz monocromática, proveniente de una lámpara de xenón (con rango de longitud de onda entre 400-800 nm), sobre un área específica de la celda solar, en condición de corto circuito. La ECE se encuentra por medio del cociente entre la corriente eléctrica que genera el dispositivo y la que se generaría en el caso ideal, es decir, cuando por cada fotón incidente se genera un par electrón-hueco, a una longitud de onda fija [42]. Los bajos valores de ECE, pueden deberse a una absorción deficiente del material semiconductor, a que el sustrato o los

materiales que componen la celda solar sean muy reflejantes, y/o a la presencia de procesos de pérdida por recombinación de carga fotogenerada (**Figura 3.8**), generando regiones con bajos valores de ECE, lo que indica que no está absorbiendo en esa región del visible. Las mediciones de ECE se realizó en el sistema ECE modelo QEPVSI-b de la marca “Oriol Instrument”, del laboratorio central del IFUAP, EMA1 ciudad universitaria.

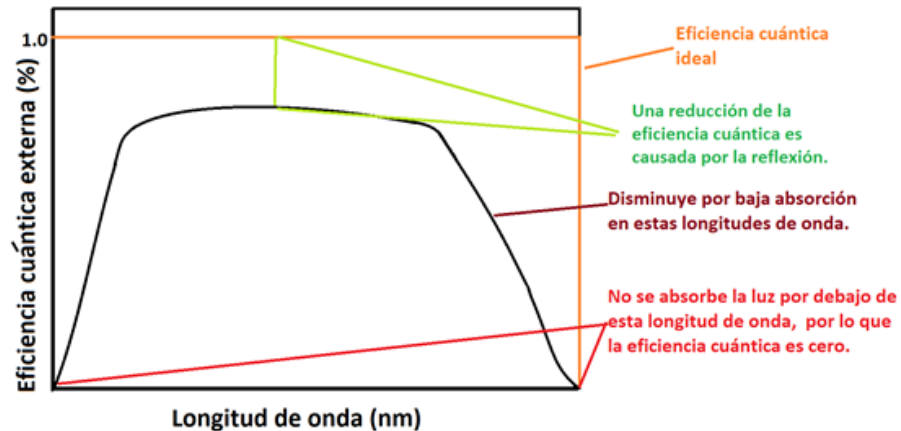


Figura 3.8: Curva característica de eficiencia cuántica externa en celdas solares.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés (“*Scanning Electron Microscope*”), es una técnica de caracterización que permite obtener imágenes detalladas de la morfología superficial de un material. En la **Figura 3.9** se muestran los componentes principales del equipo SEM. El funcionamiento del SEM comienza con la producción de un haz de electrones emitido por la superficie de un filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano, al aplicar una diferencia de potencial (\sim kV) a través del filamento. El haz de electrones es enfocado y dirigido hacia la muestra, esto se logra mediante un conjunto de lentes electromagnéticas que actúan de manera similar a las lentes de un microscopio óptico, pero en lugar de luz, enfocan electrones [54]. Este haz de electrones es dirigido sobre la superficie de la muestra, de tal manera que se hace un barrido sobre las regiones deseadas. Cuando el haz impacta la superficie de la muestra, pueden suscitarse varias interacciones que son importantes para la generación de las imágenes SEM. Estas interacciones pueden ser: 1)

Electrones Auger, 2) catodoluminiscencia, 3) generación de electrones secundarios, 4) electrones retrodispersados y, 5) rayos X característicos (ver **Figura 3.10**).

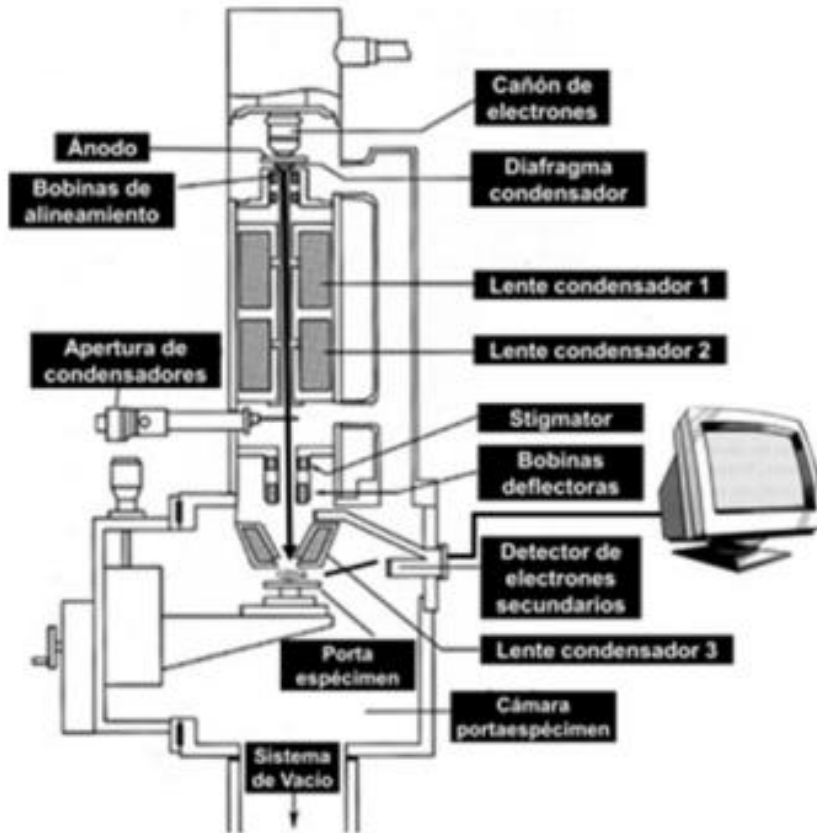


Figura 3.9: Representación esquemática, en sección transversal, de un microscopio electrónico de barrido con sus componentes, imagen tomada de la referencia 56.

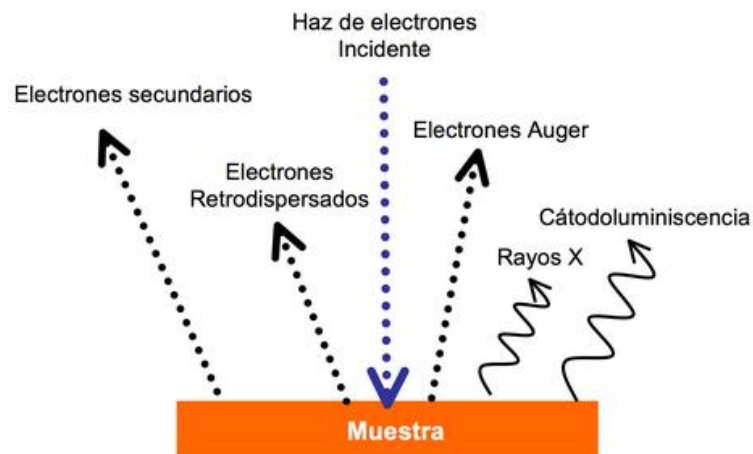


Figura 3.10: Ilustración esquemática de los diferentes tipos de señales generadas durante la interacción entre un haz de electrones y un material sólido durante las mediciones por SEM (imagen tomada de [57])

Los electrones secundarios son emitidos desde la superficie de un material cuando es bombardeado por un haz de electrones, presentando una dispersión inelástica que produce electrones de baja energía [55]. Estos electrones, nos permiten tener una imagen morfológica de la superficie de la muestra. Por otro lado, los electrones foto dispersados, al igual que los electrones secundarios, son emitidos desde la muestra, pero con la diferencia de que éstos podrán cambiar de dirección conservando su energía inicial, siendo una dispersión elástica [55].

Para realizar el análisis de morfología superficial en películas y sección transversal en celdas solares, se ocupó el microscopio de emisión de campo JSM-7800F de la marca “Jeol”, ubicado en el laboratorio de análisis de superficies del IFUAP. Antes de realizar las mediciones, se consideraron dos tipos de muestras: 1) una Degradada, la cual fue sometida a un tratamiento térmico a 170°C por 30 minutos en condiciones de humedad baja, menor al 20 % y, 2) otra película que no fue sometida al tratamiento térmico y conservada en la cámara de gas inerte hasta el momento de la medición, considerada como la referencia.

3.2.4 Caracterización por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), es una técnica analítica utilizada en conjunto con el SEM que permite la identificación y cuantificar los elementos químicos que componen la muestra. Esta técnica se basa en la detección de los rayos X característicos emitidos por la muestra cuando es bombardeada con un haz de electrones.

Para el proceso de generación de los rayos X característicos, es importante el modelo atómico de Bohr, que ayuda a entender cómo están constituidos los átomos. En este modelo, el átomo, se encuentra constituido por un núcleo con carga positiva, que se encuentra rodeado por electrones con carga negativa, que presentan orbitas circulares alrededor del núcleo, o capas de energía bien definidas, sin irradiar energía. Las únicas orbitas permitidas para un electrón son para las que el momento angular sea un múltiplo entero de la constante de Plank dividida por dos veces π . Finalmente, el electrón solo emite o absorbe energía cuando salta de una órbita permitida a otra [58].

Para detectar los rayos X emitidos por la muestra, se utiliza un detector de rayos X, montado en el microscopio electrónico de barrido, donde el proceso de funcionamiento del EDS implica los siguientes pasos [59]:

- Bombardeo con electrones: El haz de electrones es enfocado por los lentes electromagnéticos y dirigido hacia la muestra, como en el caso del microscopio electrónico de barrido. Cuando el haz de electrones impacta sobre la muestra, los electrones que provienen del haz, con una energía mucho mayor que la energía de enlace de los átomos constituyentes de la muestra, expulsan a los electrones de las diferentes capas atómicas. Los electrones expulsados, de las capas internas del átomo, son rápidamente sustituidos por otros electrones ubicados en niveles superiores ya que en este punto el átomo no es estable.
- Emisión de rayos X: Después del paso anterior, los electrones que pasan a otras capas emiten energías muy específicas, en la frecuencia de rayos X, ya que la separación entre las capas u orbitales son únicos para cada elemento presente en la muestra. Esto se conoce como rayos X característicos.

- Detección de los rayos X: Los rayos X característicos son detectados por un detector, de rayos X, colocado cerca de la muestra. Los rayos X detectados ayudan a determinar los elementos químicos presentes en la muestra y en qué cantidad.

Se realizó la caracterización EDS en las mismas muestras analizadas por SEM, usando el sistema Oxford X-Max acoplado al microscopio JSM-7800F.

3.2.5 Difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés, “X-ray diffraction”)

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que permite la identificación de las fases de un material cristalino. Presentándose, cuando un haz con longitudes de onda de rayos X (1 pm a 10 nm), incide sobre la muestra con un cierto ángulo. Una parte del haz es difractada por el primera plano atómico superficial de la muestra, ocurriendo lo mismo consecutivamente entre la fracción del haz no difractado, por la primera capa, y las demás capas atómicas posteriores. Debido a que la longitud de onda del haz de rayos X incidente es comparable con la separación entre capas atómicas, es posible determinar la separación entre planos (o capas) interatómicas de la red cristalina del material (ver **Figura 3.11**). Este fenómeno se conoce como ley de Bragg y está representado por la ecuación 3.2.1, desarrollada por William Henry Bragg y William Lawrence Bragg en 1912 [60]. La difracción de rayos X es una técnica no destructiva, altamente utilizada en películas y polvos para determinar las fases cristalinas de los compuestos o elementos que constituyen la muestra. Representada por la formula 3.1.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Donde:

n = Un número entero

λ = Longitud de onda de los rayos X

d = Corresponde a la distancia entre planos de la red cristalina.

θ = Corresponde al ángulo que se genera entre el haz incidente y el dispersado.

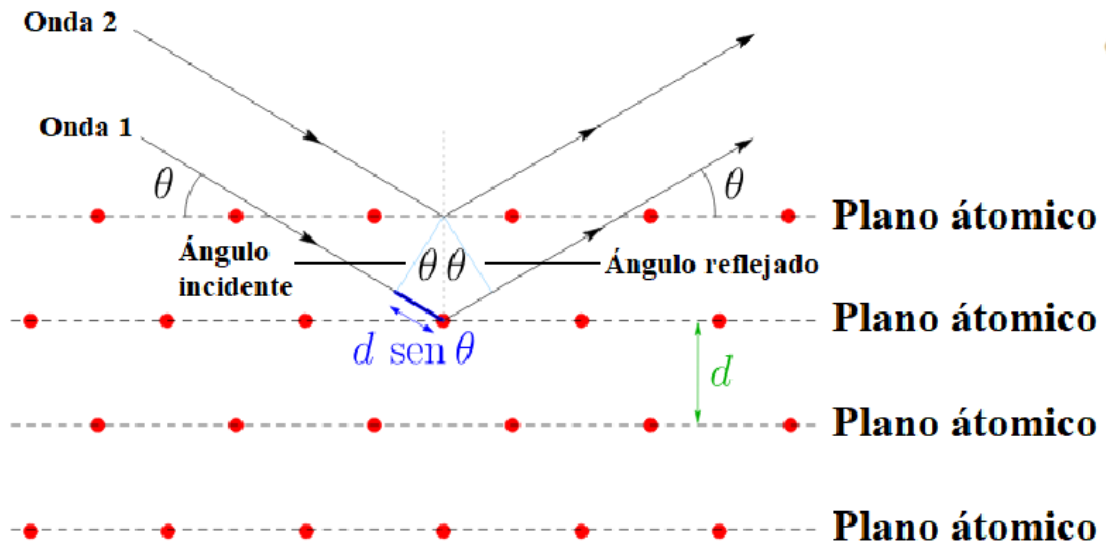


Figura 3.11: Esquema de la interacción del haz de rayos X con la estructura cristalina de la muestra, generando la difracción de rayos X.

En este trabajo de tesis se utilizó el difractor Empryan Series 3 de la marca Malvern PANalytical, con una fuente de rayos X CuK_α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$), ubicado en el laboratorio de difracción de rayos-X del IFUAP. La muestra analizada fueron las películas de perovskita FAMA definidas como Referencia y Degradada.

3.2.6: Caracterización fotovoltaica por medio de curvas densidad de corriente (J) contra voltaje (V) o curvas J-V

Para las celdas solares es de gran importancia conocer sus parámetros fotovoltaicos, que se definen más adelante en esta sección. Estos parámetros se obtienen a partir del análisis de las curvas de densidad de corriente contra voltaje, también conocidas como curvas J-V (ver **Figura 3.12**). Estas curvas se obtienen al aplicar una diferencia de potencial (voltaje) inversa a la generada por la celda solar, bajo condiciones de iluminación, dando seguimiento a la fotocorriente de respuesta. La iluminación incidente es similar al espectro de radiación solar

AM1.5 Global, que corresponde a la radiación incidente sobre la superficie de la tierra en condiciones óptimas, es decir, con una potencia de 100 mW/cm^2 .

En la **Figura 3.12** se muestran los parámetros fotovoltaicos que podemos obtener a partir de una curva J-V, los cuales son [61]:

- Densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} : Es la corriente eléctrica, por unidad de área, máxima que fluye a través de una celda solar bajo iluminación constante. Ésta es generada cuando no hay resistencia eléctrica externa que se oponga al flujo de cargas o equivalentemente cuando el potencial aplicado entre los electrodos es cero.
- Voltaje de circuito abierto, V_{oc} : Es el voltaje máximo producido por la celda solar en condiciones de iluminación constante. Se produce cuando no hay flujo de cargas a través del circuito externo, es decir, cuando el voltaje inverso aplicado entre las terminales iguala al voltaje generado por la celda solar bajo iluminación.
- Potencia máxima P_{max} : Es la potencia máxima de salida o la cantidad de energía eléctrica, por unidad de tiempo, que puede generar una celda solar cuando se expone a iluminación. La curva J-V, de una celda solar, se obtiene al aplicar un barrido del voltaje inverso con valores entre 0 y $-V_{oc}$ y se mide el valor de J_{sc} correspondiente, bajo iluminación constante. Para obtener la curva de potencia contra voltaje se multiplica la densidad de corriente obtenida al voltaje específico aplicado. De esta manera se obtiene la curva de potencia contra voltaje, de la cual, se extrae su valor máximo P_{max} , ver **Figura 3.12**.
- Factor de llenado (por sus siglas en inglés, “*Fill Factor*”; FF): Es valor que nos permite evaluar la cuadratura de la cura J-V y se calcula dividiendo la potencia máxima de salida entre el producto de V_{oc} y J_{sc} de la ceda solar. Permite saber cuál es el comportamiento real de la celda. Si el FF es 100% indica que la celda tiene un comportamiento ideal, mientras que para valores cada vez menores al 100%, la celda solar presenta pérdidas significativas, debidas principalmente a resistencia en serie o recombinación. Se puede calcular con la ecuación (3.2)

$$FF = (P_{max}/(V_{oc} * J_{sc})) \quad (3.2)$$

- Eficiencia de conversión energética: Es la capacidad de una celda solar para convertir energía electromagnética solar a eléctrica. Se puede calcular utilizando la fórmula (3.3). Una alta eficiencia de conversión energética es deseable en los sistemas solares, ya que significa que se está aprovechando una mayor cantidad de la energía solar para generar electricidad.

$$n = \left(\frac{P_{max}}{100mW/cm^2} \right) \quad (3.3)$$

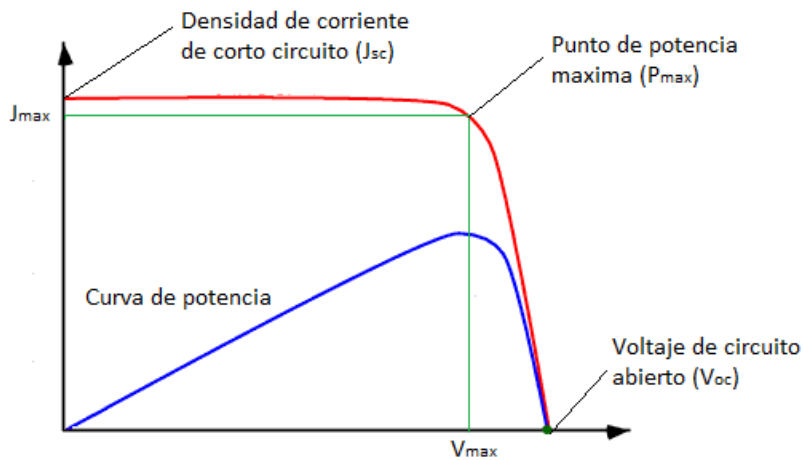


Figura 3.12: Esquema de una curva J-V característica de una celda solar. En este esquema están señalados algunos de los parámetros fotovoltaicos.

Las mediciones de curvas J-V se realizaron en el laboratorio de fabricación y caracterización de celdas solares emergentes, ubicado en IFUAP, Ecocampus-Valsequillo. Se cuenta con una unidad fuente y medición (“*Source meter unit*”) modelo 2450 de la marca Kethley. La fuente de iluminación es una lámpara de xenón calibrada para emitir una intensidad de radiación de 100 mW/cm^2 . En la **Figura 3.13** se aprecia el sistema de mediciones de curvas J-V con la incorporación de la capsula controladora de ambiente. Las curvas J-V fueron medidas en condiciones de iluminación y en un rango de temperatura entre -140°C hasta 80°C , la humedad relativa en todas las mediciones fue menor al 20%.

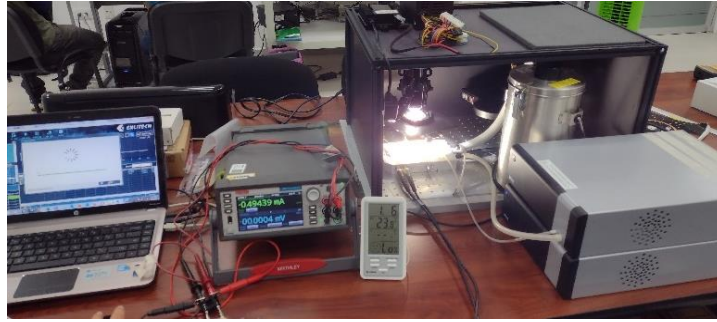


Figura 3.13: Equipo de medición curvas J-V de celdas solares de perovskitas.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo, se presentan y discuten los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización propuestas en los objetivos particulares. Se realizó el análisis en dos películas denominadas "Referencia" y "Degradada", siendo esta última sometida a 170°C, durante 30 minutos, en la cápsula LINKMAN con una atmósfera de nitrógeno para asegurar que la película se encontrara Degradada únicamente por aplicación de temperatura y no tuviera interacción con el ambiente durante este proceso. Esto se hizo tomando como referencia el trabajo de Qi Meng [62].

También se presentan y discuten los resultados de tres celdas solares, las que presentaron mayor variación en los parámetros fotovoltaicos. Estos resultados incluyen curvas J-V y ancho de banda prohibida en función de la temperatura, y espesores de las capas que componen las celdas solares.

4.1 Películas de perovskita

4.1.1 Resultado en difracción de rayos X

Para estudiar el efecto de la temperatura en la estructura cristalina de la perovskita, es necesario conocer la estructura cristalina de la perovskita FAMA. En nuestro caso, como se mencionó en la sección 2.3, los compuestos con estructura perovskita están descritos por la fórmula general ABX_3 . Los cationes A, FA y MA, tiene estructura cúbica, el catión B, yodo, tiene estructura cristalina octaédrica y, por último, en el centro de la estructura, el anión X, plomo, teniendo una fase cristalina α . Los planos cristalinos que corresponden a esta estructura son (110), (112), (220), (310), (312), (224) y (314), teniendo su crecimiento de orientación preferencial en (110) de acuerdo con el PDF para la perovskita FAMA (00-069-0999) y lo reportados por Qi Meng y Jin-Feng Wang en [62, 63].

Para el estudio de la degradación en cualquier tipo de perovskita, se toma en cuenta la formación del PbI_2 . Es común la aparición de este compuesto durante el proceso de fabricación, siempre y cuando la cantidad de perovskita sea mucho mayor que la del PbI_2 . En

el caso de una película Degradada, se presentará una cantidad mayor de PbI_2 en comparación con la perovskita, ya que el PbI_2 se estaría separando de la estructura cristalina de la perovskita, generando defectos y alteraciones en las propiedades morfológicas y eléctricas y optoelectrónicas de la perovskita. El PbI_2 presenta sus picos en 12.4° , 25.35° y 37.74° , según su PDF (00-007-0235), tiene una estructura cristalina hexagonal. Debido a que las muestras denominadas como películas de perovskita FAMA están conformadas por un apilamiento de varias películas, vidrio/FTO/ TiO_2 compacto/ TiO_2 mesoporoso/perovskita, es de esperarse encontrar los picos de difracción correspondientes a estas películas adicionales. Los otros picos principales esperados son 27.3° y 36.9° para el FTO teniendo una fase cristalina anatasa y una estructura cristalina tetragonal, y en 25.4° y 37.69° para el TiO_2 con una fase cristalina anatasa y una estructura cristalina tetragonal, según los PDFs del FTO (00-056-0657) y del TiO_2 (98-010-6855), y lo reportado en [62] y [63].

En la **Figura 4.1** se muestran los patrones de difracción para las muestras: Degradada y Referencia. Se pueden apreciar los picos correspondientes al FTO, TiO_2 y a la perovskita. El patrón de difracción reveló los picos correspondientes a la perovskita FAMA ubicados en 14.05° , 19.94° , 24.48° , 28.33° , 31.76° , 34.90° , 40.52° y 43.08° , presentando los planos cristalográficos (110), (112), (220), (310), (312), (224) y (314), en concordancia con lo reportado [62,63]. El otro componente, presente en los patrones de difracción, el PbI_2 , presentó picos en 12.68° , 25.49° y 37.75° . Los otros picos pertenecen al FTO en 27.50° y 37.69° , y el último es del TiO_2 , teniendo sus picos principales ubicados en 25.23° y 37.71° , de acuerdo con los PDFs de PbI_2 (00-007-0235), FTO (00-056-0657) y TiO_2 (98-010-6855). En el difractograma de la película Referencia el pico máximo del PbI_2 se ubica en 12.68° , mientras que para la perovskita FAMA se encuentre en 14.05° , con esto se puede calcular la relación porcentual entre PbI_2 y perovskita (64.57%), utilizando la ecuación (4.1):

$$\frac{\text{pico máximo del } \text{PbI}_2 - \text{pico máximo de la perovskita}}{\text{pico máximo de la perovskita}} * 100 \quad (4.1)$$

Por otro lado, en el difractograma de la película Degradada, el pico máximo del PbI_2 , se encontró en 12.68° y el pico máximo de perovskita en 14.05° , resultando en una relación porcentual de 479.8%, calculándolo con la ecuación (4.2):

$$\frac{\text{pico máximo de la perovskita} - \text{pico máximo del } \text{PbI}_2}{\text{pico máximo de la perovskita}} * 100 \quad (4.2)$$

Por otra parte, el ancho total a la mitad del máximo (Full Width at Half Maximum, FWHM), también se ve modificada. Por ejemplo, comparando el pico en 12.68° de PbI_2 entre las películas Referencia y Degradada los FWHMs son 0.28 y 0.15 respectivamente. Utilizando los valores del FWHM para todos los picos de ambas películas, se calculó el promedio del tamaño de grano para la perovskita y el PbI_2 . Para ello, se utilizó la ecuación de Scherrer (4.3),

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

Donde:

D=Tamaño de grano

λ =Longitud de onda de los rayos X

K=Constante de Scherrer

β = el ancho total a la mitad del máximo (Full Width at Half Maximum, FWHM).

θ = Es el ángulo de Bragg en grados.

Teniendo como resultado, para el caso de la película Referencia, un tamaño de grano en la perovskita de 57.77 nm y para el PbI_2 24.86 nm. Por otra parte, para la película Degradada, se encontró un tamaño promedio en la perovskita de 65.97 nm y en el PbI_2 de 33.11 nm. Estos resultados indican que creció el tamaño de grano tanto para el PbI_2 como para la perovskita en la película Degradada con respecto a la Referencia. Jianyou Chen [72] reporto, un comportamiento similar en el caso de perovskita MAPbI_3 , donde el tamaño de grano aumentó de 62 nm a 89 nm después de ser sometida a temperaturas de 100°C por 20 minutos expuesta a intemperie, sin embargo, no realizó el estudio para el PbI_2 . La metodología de

degradación, para la perovskita FAMA, utilizada en nuestro trabajo, aún no ha sido reportado.

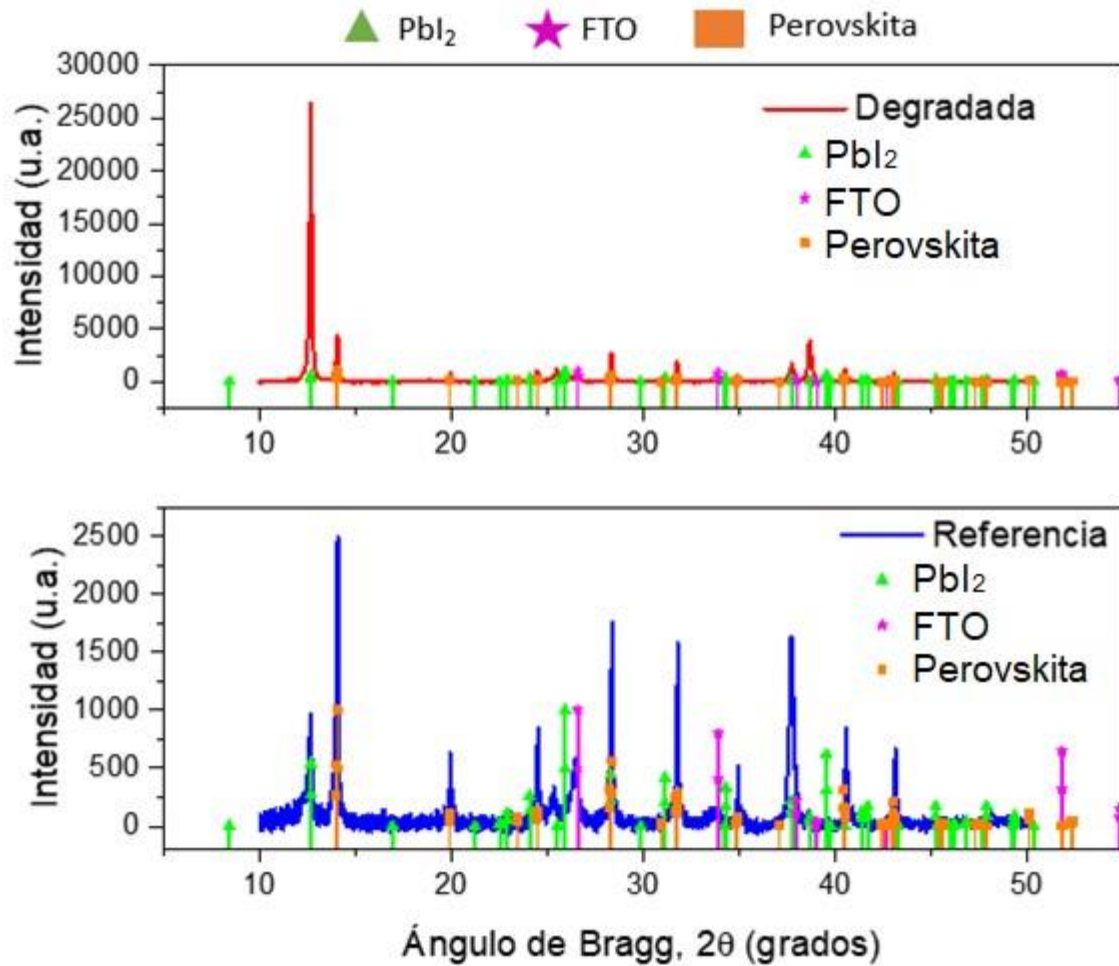


Figura 4.1: Patrón de difracción de rayos X para las películas de perovskita híbrida FAMA, Referencia y Degradada.

Un problema significativo que debe tenerse en cuenta en la degradación de la perovskita, es decir la generación de PbI₂, es la forma en que esto ocurre, que, por lo general, es por el efecto simultaneo de la temperatura, la humedad y luz UV en función del tiempo. En el caso de este trabajo de tesis, el degradamiento ocurre principalmente por la temperatura en perovskita híbrida (FAMA). Una manera de apreciar la degradación en la perovskita es mediante el aumento del PbI₂, ya que éste se separa de la estructura cristalina de la perovskita. Por lo tanto, esto puede repercutir en la absorción óptica de la perovskita y el

comportamiento fotovoltaico en celdas solares. Lo cual se discutirá en las secciones siguientes.

4.1.2 Resultados en espectroscopia UV-Vis para película de perovskita

La **Figura 4.2a)** corresponde a los espectros de absorción para la película de perovskita FAMA Degradada, medida a temperaturas desde los -140°C hasta los 80°C , con una humedad por debajo del 20%. Esto se hizo con el fin de evaluar el comportamiento del ancho de banda prohibida en función de la temperatura. Se encontró en el trabajo de Jin Xu que las perovskitas MAPbI_3 (con un ancho de banda prohibida de 1.64 eV) y CsPbI_3 (con un ancho de banda prohibida de 1.66 eV) [64] presentan un comportamiento creciente, en el ancho de banda prohibida, conforme aumenta la temperatura, en un rango entre X y Z en un ambiente de aire. Por esta razón, se decidió ampliar el rango de temperaturas para confirmar si este comportamiento se presenta en la perovskita FAMA a baja humedad relativa, donde en el trabajo de Michael Saliba se reporta un ancho de banda prohibida de 1.64 eV, en aire y a temperatura ambiente [26].

A partir de los espectros de absorción, **Figura 4.2 a)**, y la ecuación de Tauc se calculó el ancho de banda prohibida óptico utilizando la fórmula,

$$(\alpha h\nu)^2 \quad (4.4)$$

Donde:

α = es el coeficiente de absorción del material.

$h\nu$ = es la energía (eV) del haz de luz monocromática incidente.

En la **Tabla 4.1** se presentan los valores del ancho de banda prohibida en función de la temperatura, comenzando desde los -140°C hasta los 80°C , para una celda representativa. La **Figura 4.2 b)** muestra los datos de los espectros de absorción después de aplicar la ecuación de Tauc donde se observa un comportamiento creciente, en el ancho de banda prohibida, a medida que aumenta la temperatura. Finalmente, los datos de la Tabla 4.1 se graficaron para mostrar con mayor claridad el comportamiento creciente del ancho de banda prohibida en función de la temperatura (ver **Figura 4.2 c)**). Los resultados obtenidos, en este trabajo,

concuerdan con el de Jin Xu, en el rango de temperaturas reportado [64]. Sin embargo, se aprecia que, por debajo de los 10°C, el ancho de banda cambia su comportamiento lineal, pero en general sigue disminuyendo. Este tipo de comportamiento, también observado en celdas solares, es un fenómeno característico en las perovskitas basadas en plomo, como ha sido reportado en la literatura, aunque en un rango de temperaturas menos amplio y bajo un ambiente de laboratorio [64,65,66].

Tabla 4.1: Valores de ancho de banda prohibida en función de la temperatura en películas de perovskita híbrida FAMA.

Temperatura	Banda prohibida
°C	eV
-140	1.5791
-120	1.5699
-100	1.5565
-80	1.5779
-60	1.5986
-40	1.5959
-20	1.5998
-10	1.6038
0	1.6055
10	1.6367
20	1.6406
40	1.6502
60	1.6608
80	1.6736

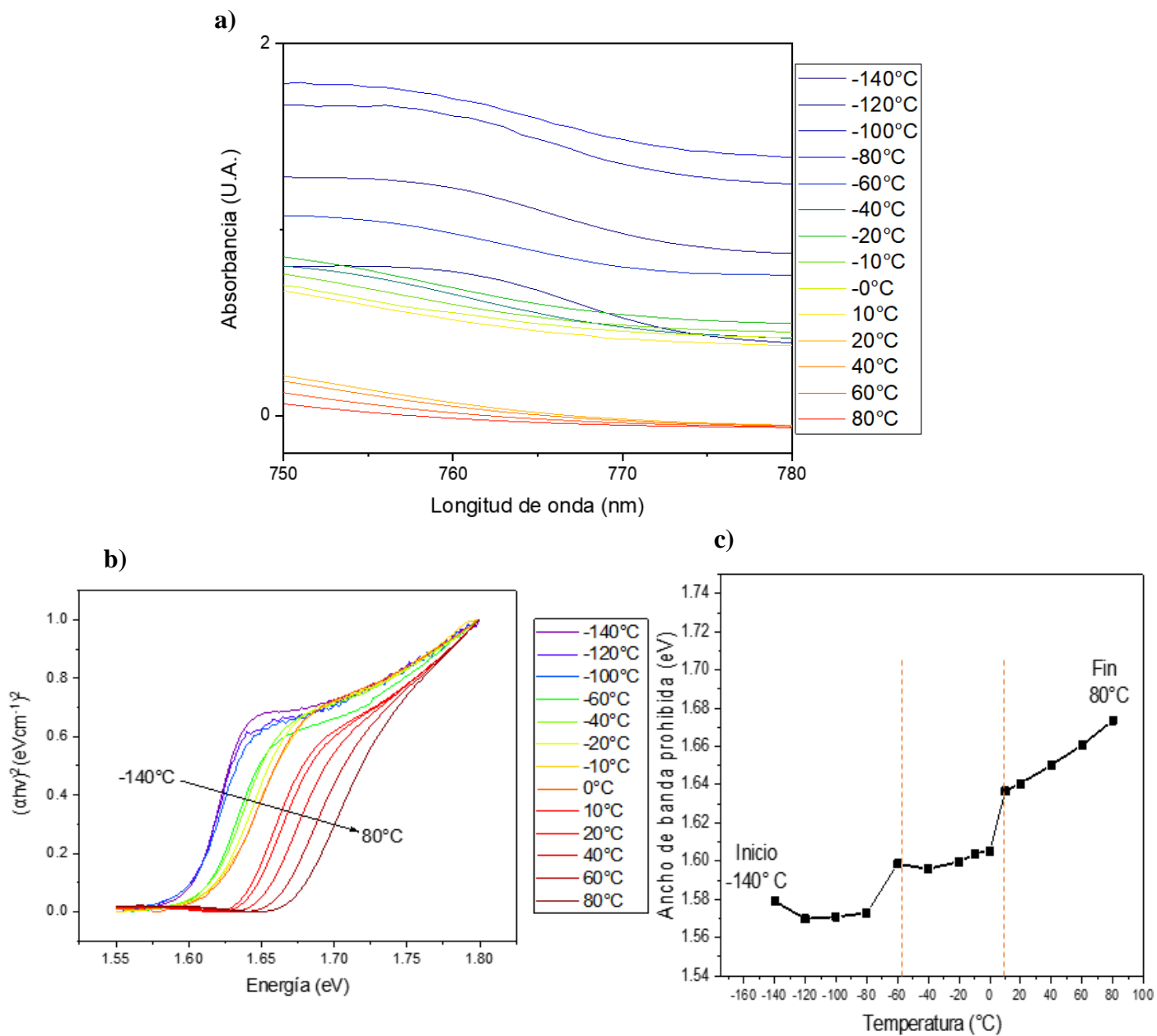


Figura 4.2: a) Espectro de absorción UV-Vis de la perovskita FAMA a diferentes temperaturas, b) Gráficas de Tauc en función de la temperatura y c) ancho de banda prohibida en función de la temperatura obtenida a partir de las gráficas de Tauc.

4.1.3 Resultados de la microscopía electrónica de barrido en películas

En la **Figura 4.3** se muestran las imágenes superficiales de las películas de perovskita FAMA, Referencia y Degradada, con diferentes aumentos. En los aumentos de 1000X se aprecia una superficie con una textura más lisa en la película Degradada que en la película de Referencia (**Figura 4.3 a) y b)**), siendo esta última más rugosa. En el aumento a 2500X se aprecia más la diferencia superficial (**Figura 4.3 c) y d)**). Para el aumento de 10,000X se aprecian mucho mejor el tamaño de partícula de las muestras (**Figura 4.3 e) y f)**). En el caso de la película de Referencia, se aprecian partículas mucho más grandes que en la película Degradada, también se aprecia mayor brillo en algunas partículas de la película de Referencia, pero esto puede deberse a que la perovskita empezó absorber y a cargarse electrónicamente, generando el brillo la muestra. En la referencia [67] se menciona que la formación de PbI_2 se aprecia en imágenes de SEM como tubos o líneas, siendo ésta una manera de identificar la formación del PbI_2 en la superficie de la perovskita. Sin embargo, en nuestro caso no fue posible apreciar estas formas, en la película de perovskita Degradada, probablemente debido a las condiciones de degradación, bajo un ambiente inerte. Utilizando las imágenes de la **Figura 4.3** se calculó el tamaño promedio de partículas tanto para la película de Referencia como para la Degradada. En el caso de la Referencia, **Figura 4.4 a) y b)**, se tiene un tamaño de $481.29 \text{ nm} \pm 4.82 \text{ nm}$, y para la Degradada, $361.09 \text{ nm} \pm 22.69 \text{ nm}$, **Figura 4.4 c) y d)**. Esto confirma que las partículas que pertenecen a la película Degradada disminuyeron con respecto a la película de Referencia (ver **Figura 4.4**). Este comportamiento, en la disminución de partículas, se contrastó con otros trabajos [68 y 69], donde al degradar la película de perovskita con temperatura, bajo un ambiente de laboratorio, se encontró que el PbI_2 en la superficie se presentan como manchas blancas, lo cual no fue observado en nuestros resultados. En estos trabajos [68 y 69], el método para degradar la celda fue calentándola expuesta al ambiente, donde estuvo expuesta a la humedad sin control. Como se mencionó, en el capítulo 3 y al inicio de este capítulo, la película de perovskita FAMA se degradó utilizando la cápsula de control de temperatura, LINKMAN. Esta cápsula nos permite controlar la temperatura (calentar y enfriar) de la muestra, mediante una platina cerámica de calentamiento y aplicación de nitrógeno líquido. Además, la cápsula fue llenada con una atmósfera de nitrógeno para controlar la humedad dentro de la cápsula, con una humedad inferior al 20%, como lo permite el sensor de humedad del equipo.

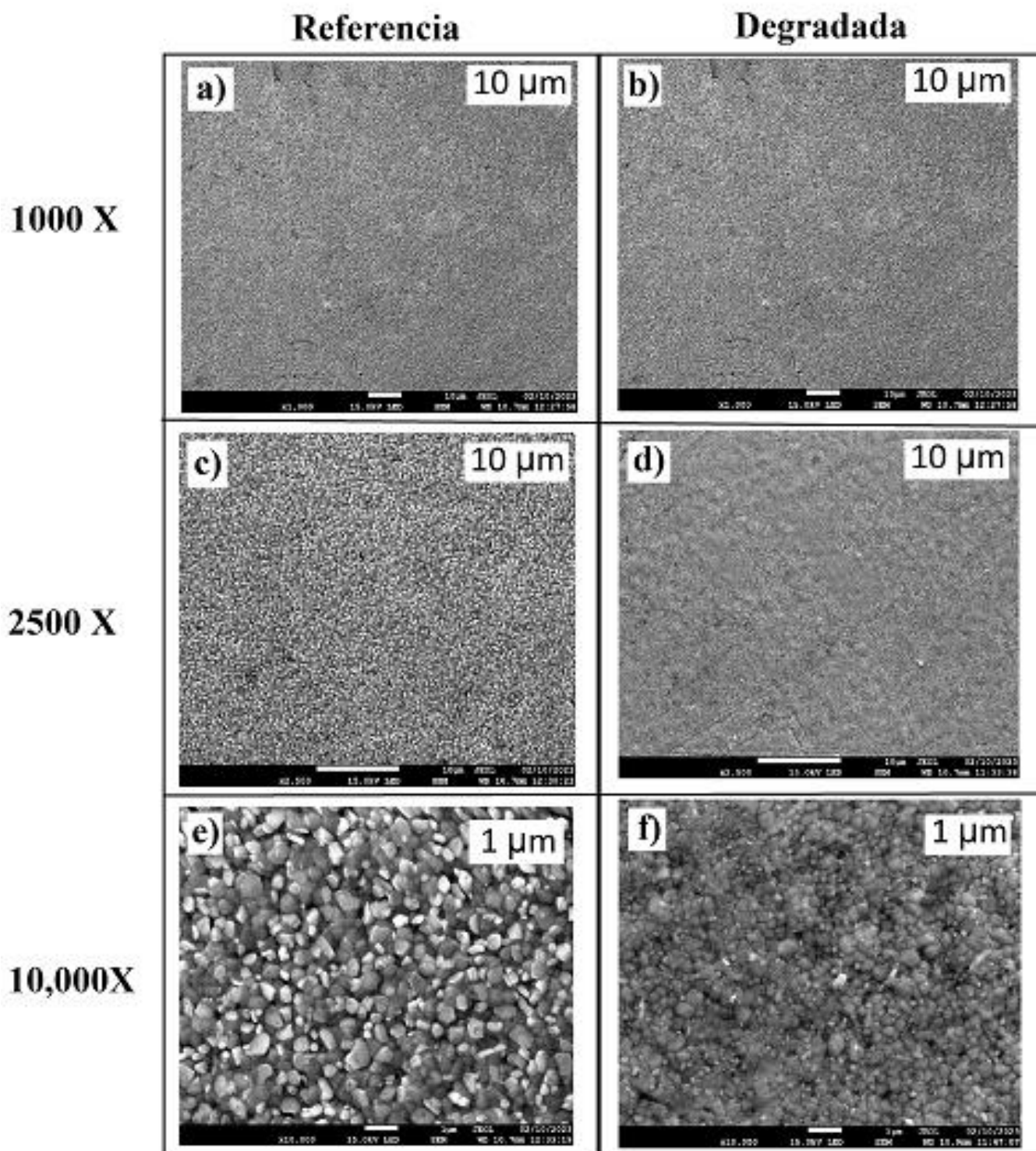
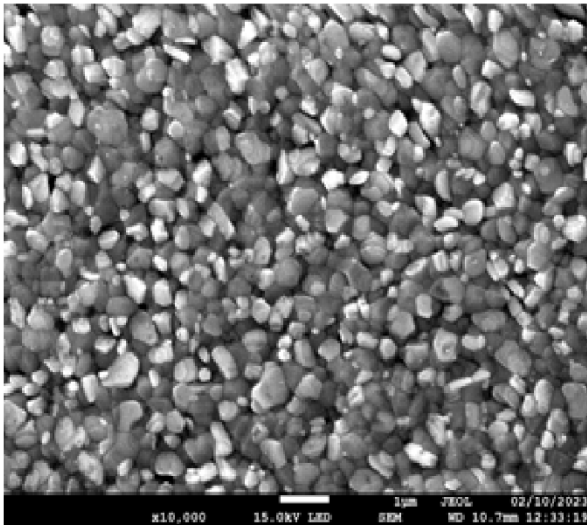


Figura 4.3: Imágenes correspondiente a las películas Referencia y Degradada con ampliaciones de 1000X, 2500X y 10,000X.

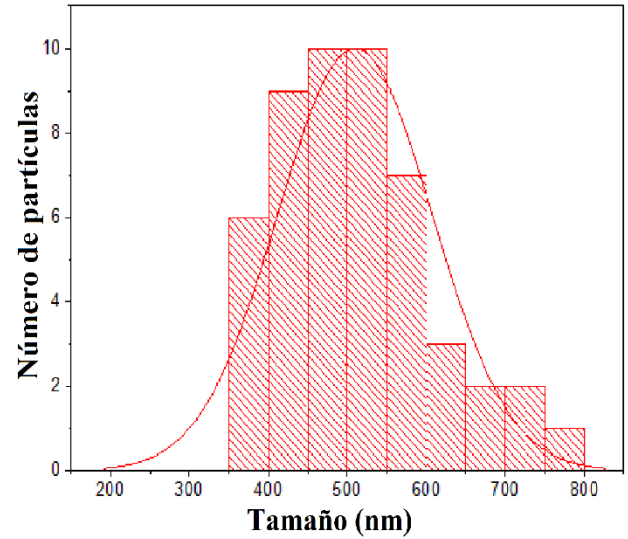
Este procedimiento de degradación, utilizando nitrógeno como atmósfera, jugó un papel importante para evitar la formación de PbI_2 en la superficie y generando una disminución en su tamaño. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de DRX el PbI_2 se formó únicamente en el bulto de la de la perovskita Degradada y no en la superficie.

a)

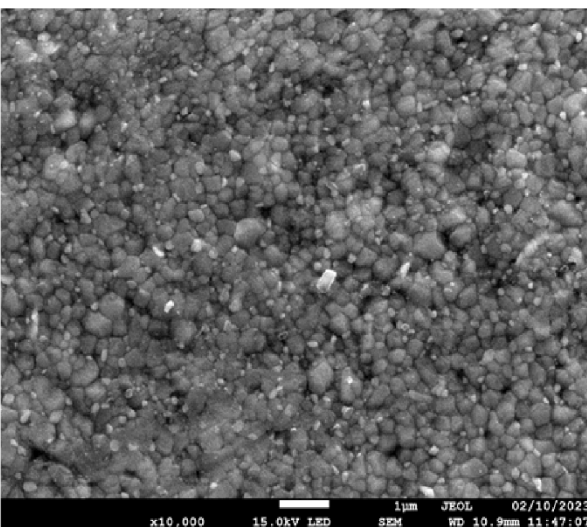


b) Referencia

Promedio: $481.29 \text{ nm} \pm 4.82 \text{ nm}$



c)



d) Degradada

Promedio: $361.09 \text{ nm} \pm 9.87 \text{ nm}$

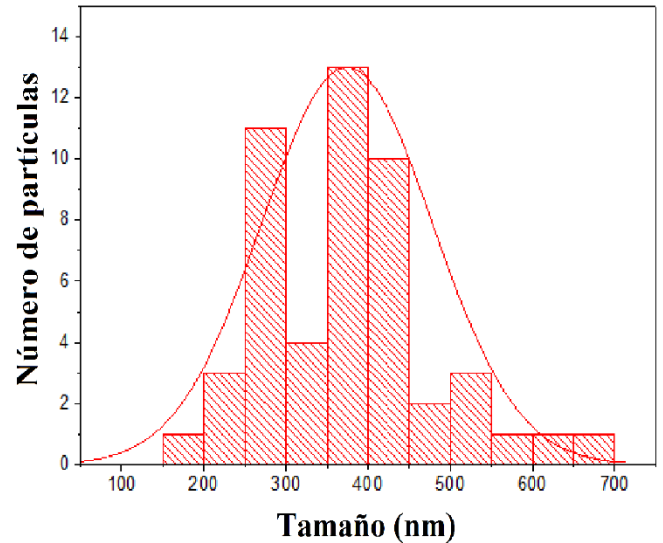


Figura 4.4: a) y c) Imágenes de SEM de películas de Referencia y Degradada, respectivamente, a 10,000X, y b) y d) histograma del número del tamaño de partículas de Referencia y Degradada, respectivamente.

4.1.4 Resultados de composición química

La **Figuras 4.5** corresponde al espectro EDS de la película de referencia analizada en SEM, donde se aprecian todos los elementos que conforman al vidrio, FTO, TiO₂ y Perovskita, esto se debe a que las muestras están compuestas por vidrio/FTO/TiO₂/Perovskita. Para observar los elementos de interés, pertenecientes a la perovskita y el PbI₂, no se consideraron las otras capas, FTO, TiO₂ y el vidrio. Por lo tanto, en los espectros EDS, solo se observan los picos correspondientes a nitrógeno, yodo, carbono y plomo. Como se pueden apreciar en a la **Figura 4.6 a)** que muestra el espectro que corresponde a la película de Referencia y la **Figura 4.6 b)** correspondiente a la película Degradada. Para conocer la diferencia porcentual de los elementos que conforman la perovskita y el PbI₂, nos fijamos en el carbono y el nitrógeno para identificar la perovskita, y en plomo y yodo para identificar el PbI₂. De acuerdo con el análisis de la **Figura 4.6 a) y b)**, se observó un porcentaje de carbono mucho más alto de lo esperado, alrededor del 40% en lugar del 20% previsto. Esto se debió al delgado espesor de la película de perovskita, 368.75 nm ± 107.01 nm. Por lo tanto, el haz de electrones del equipo atravesó las capas de: Perovskita, FTO (con un espesor de 324.25 nm ± 45.24 nm) y TiO₂ (con un espesor de 187.89 nm ± 33.15 nm) hasta llegar al vidrio, para detectar el carbono del vidrio. Esto se podría deber a que los electrones impactaron de forma vertical a la muestra, lo que facilitó su penetración a través de los materiales, hasta llegar al vidrio. Por otra parte, no se observaron cambios significativos en otros elementos, como un aumento notable en plomo y el yodo, o una disminución en carbono, pero si se notó un aumento en el nitrógeno debido al proceso de degradación de la película de perovskita Degradada, debido a que se usó una atmosfera de nitrógeno, lo impidió que disminuyera el porcentaje de nitrógeno en la perovskita. En la **Tabla 4.2** se aprecian los porcentajes de carbono, nitrógeno, yodo y plomo para las dos películas.

Tabla 4.2: Porcentaje de elementos en las películas de Referencia y Degradada.

Referencia			Degradada		
Elemento	Peso (%)	Atómico %	Elemento	Peso (%)	Atómico %
C	8.97	43.19	C	8.76	40.63
N	5.70	23.54	N	6.99	27.82
I	53.48	24.38	I	52.28	22.96

Pb	31.86	8.89	Pb	31.97	8.60
Total	100.00		Total	100.00	

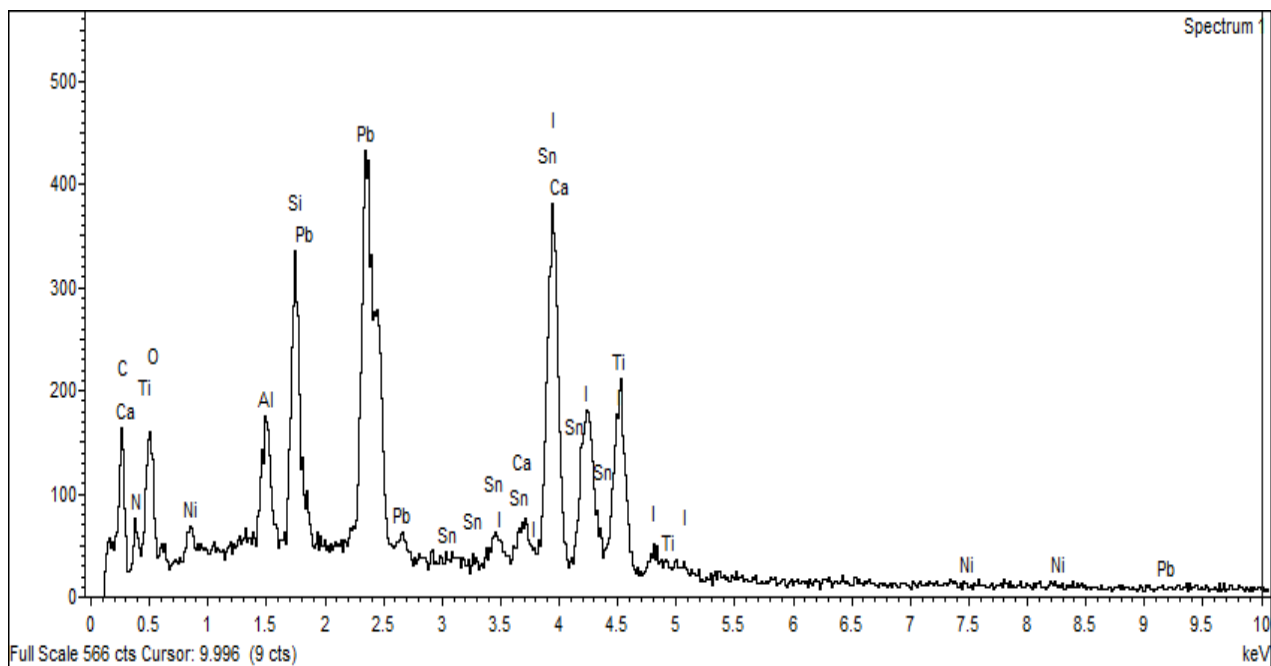


Figura 4.5: Espectros EDS de la película de Referencia.

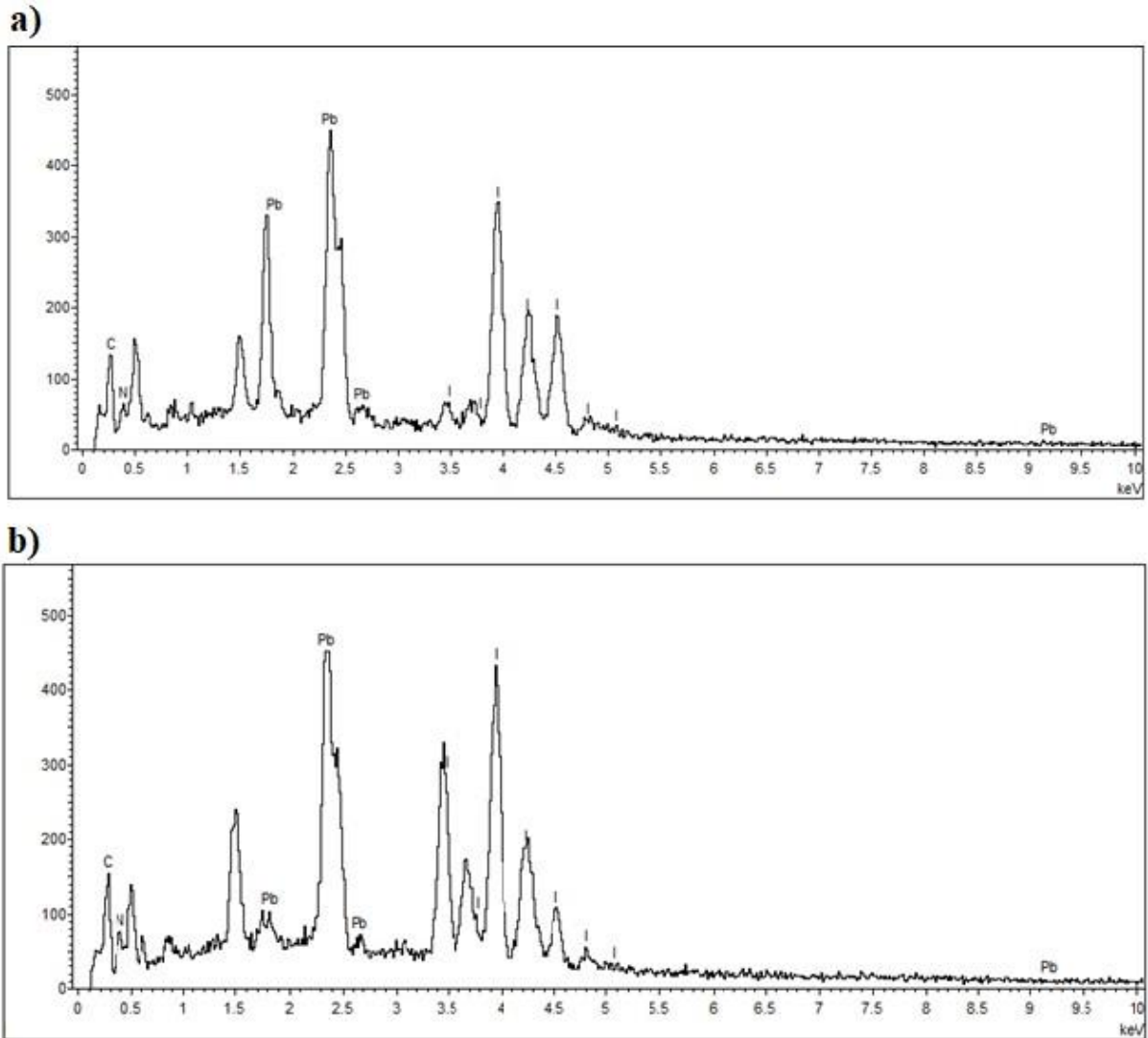


Figura 4.6: Espectros EDS de las películas a) Referencia y b) Degradada, considerando únicamente los picos correspondientes a nitrógeno, yodo, carbono y plomo.

4.2 Celdas solares de perovskita

4.2.1 Resultados de espectroscopia UV-Vis en celdas solares de perovskita

En la **Figura 4.2.1 a)**, se muestra el espectro de absorción de una celda solar de perovskita FAMA. Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de las películas, se sometió la celda a temperaturas desde los -20°C hasta los 80°C para conocer el comportamiento del ancho de banda prohibida de la celda solar. Para esta medición, se escogió este rango de

temperatura para evitar la degradación, parcial o total, en la celda solar, ya que, a estas mismas, se realizó mediciones de curvas J-V y eficiencia cuántica. De igual manera, se realizaron dentro de la cámara de control de temperatura bajo una atmósfera de nitrógeno, con una humedad inferior al 20%.

En la **Figura 4.7 a)**, se observa el espectro de absorción medido, para una celda solar de perovskita FAMA, en un rango de temperaturas entre -20°C y 80°C . En la **Figura 4.2.1 b)** se presenta la gráfica de Tauc, donde, se observa que la celda solar presenta un comportamiento creciente, en el ancho de banda prohibida, conforme aumenta la temperatura, similar al observado en películas (ver **Figura 4.2.1 c)**). Esto sugiere que el ancho de banda de la perovskita tiene un comportamiento diferente al de semiconductores en general, como se menciona en el trabajo de R. Pässler [66], donde el ancho de banda prohibida aumenta conforme la temperatura baja. En la literatura, se reporta un comportamiento similar para diferentes tipos de películas de perovskita, como: MAPbI_3 , FAPbBr_3 y MAPbBr_3 , pero bajo condiciones de laboratorio, es decir, sin control de humedad [64, 65, 66]. También, cabe destacar que, en el caso de los dispositivos, el ancho de banda prohibida pierde la linealidad, entre los 50°C y los 10°C , observada en película. Finalmente, se observa, en la **Figura 4.7 c)**, una saturación en el ancho de banda prohibida entre -20°C y 10°C con cambios abruptos a 10°C y 30°C , siendo un aspecto que afecta a las propiedades fotovoltaicas, las cuales se discutirán a continuación.

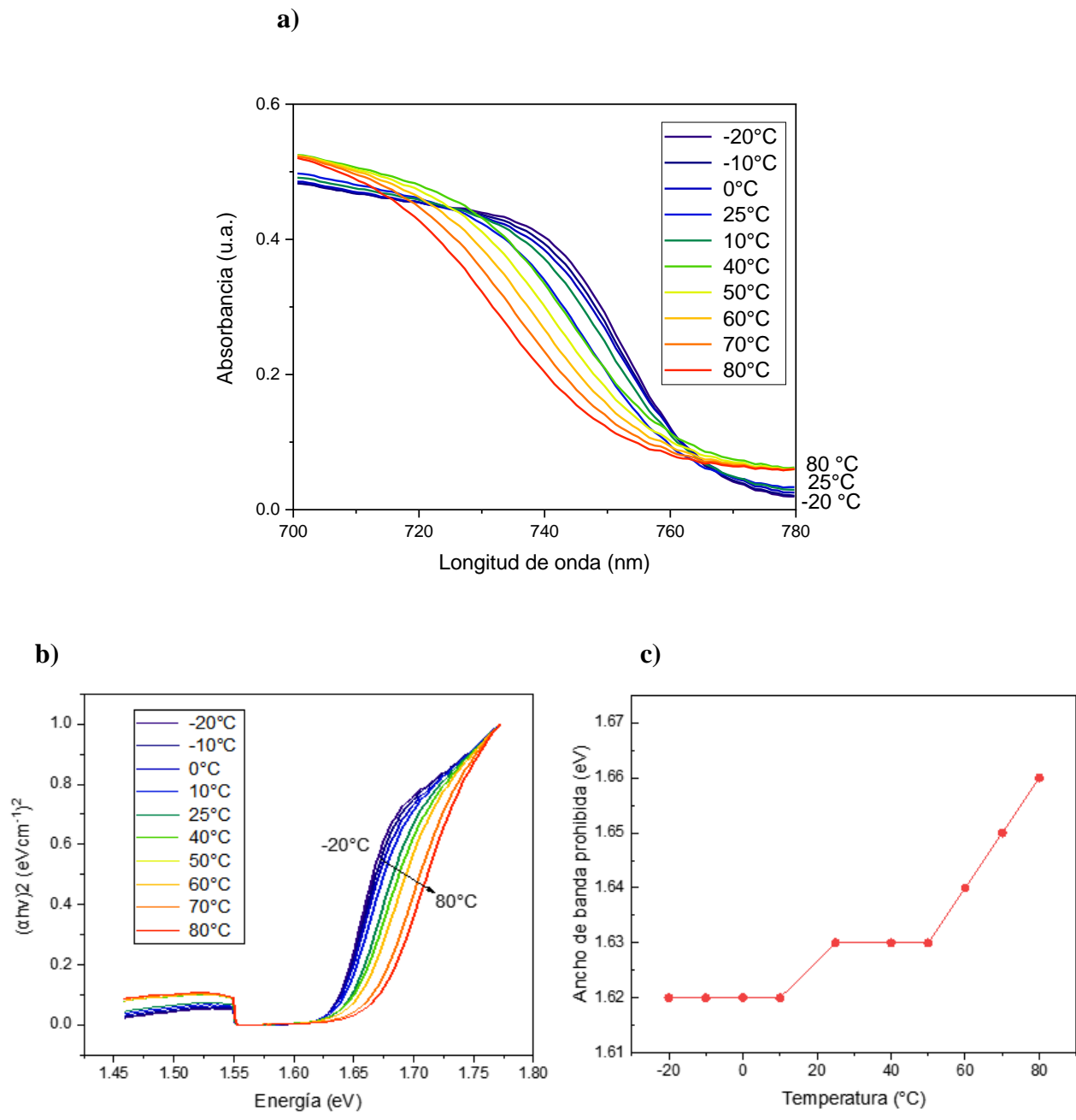


Figura 4.7: a) Espectro de absorción y b) espectro de absorción óptica calculado con la ecuación de Tauc y c) gráfica del ancho de la banda prohibida, en función de la temperatura en celdas de perovskita FAMA.

4.2.2 Resultados de curvas J-V en celdas solares de perovskita

Para realizar las mediciones de las curvas J-V en las celdas fabricadas para este trabajo, se utilizó la metodología descrita en la sección 3.2.4. La medición se llevó a cabo dentro de una cápsula de control de ambiente (LINKMAN) con dos ventanas, donde, en una de ellas, pasa la luz de la lámpara de xenón, la cual simula la radiación electromagnética solar. La circunferencia externa de esta ventana es de 1 cm², mientras que internamente cuenta con una platina (una pequeña parrilla) de cerámica que permite calentar la celda. Además, la platina, tiene un pequeño orificio que permite el paso de la luz hacia la celda, con una circunferencia de 0.05 cm². De la misma manera, que, en el caso de las películas, se utilizó la cápsula de la marca LINKMAN, se realizaron las mediciones de las curvas J-V en un rango de temperaturas desde los -150°C hasta los 80°C. Se evaluó el comportamiento en curvas J-V expuestas a estas temperaturas, determinando la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y la eficiencia (η) de las celdas solares de perovskita FAMA. En este trabajo se fabricaron un total de 30 celdas solares, divididas en 3 grupos de 10 cada uno. El promedio de los parámetros fotovoltaicos de los 3 grupos, a 25°C en un ambiente de nitrógeno, son: $J_{sc} = (17.94 \pm 3.66)$ mA/cm², $V_{oc} = (1.00 \pm 0.07)$ V, $FF = (62.11 \pm 6.92)$ % y $\eta = (11.38 \pm 3.18)$ %. Cabe señalar que la eficiencia más baja obtenida fue de 4.67 % y la más alta de 15.94 %. Para las mediciones de las curvas J-V en función de la temperatura se seleccionaron 3 celdas, una de cada lote, con diferentes eficiencias, para dar una representación general del comportamiento de las celdas solares.

En la **Figura 4.8** se presentan las curvas J-V, de las tres celdas solares representativas de este trabajo, en función de la temperatura. En general, se observa que, las celdas presentan sus mayores parámetros fotovoltaicos a temperaturas alrededor de -10°C. Por el contrario, presenta sus menores valores a temperaturas por debajo de -100°C. En el caso de la muestra 1, se observa que su mejor eficiencia se presenta a -10°C, con un valor del 5.57 %, J_{sc} de 12.45 mA/cm², V_{oc} de 1.07 V y factor de llenado con un valor de 41.82 %. Para la muestra 2, su mejor eficiencia se presenta a -20°C con un 4.58 %, J_{sc} con 10.03 mA/cm², V_{oc} de 0.89 V y factor de llenado de 52.42 %. Finalmente, la muestra 3 alcanza su mejor eficiencia a -10°C con un valor del 13.69 %, J_{sc} de 22.21 mA/cm², V_{oc} con 1.04 V y factor de llenado con

un 60.08 %. Para mayor detalle, en la **Tabla 4.2** se dan los valores de todos los parámetros fotovoltaicos, para las tres muestras, en función de la temperatura.

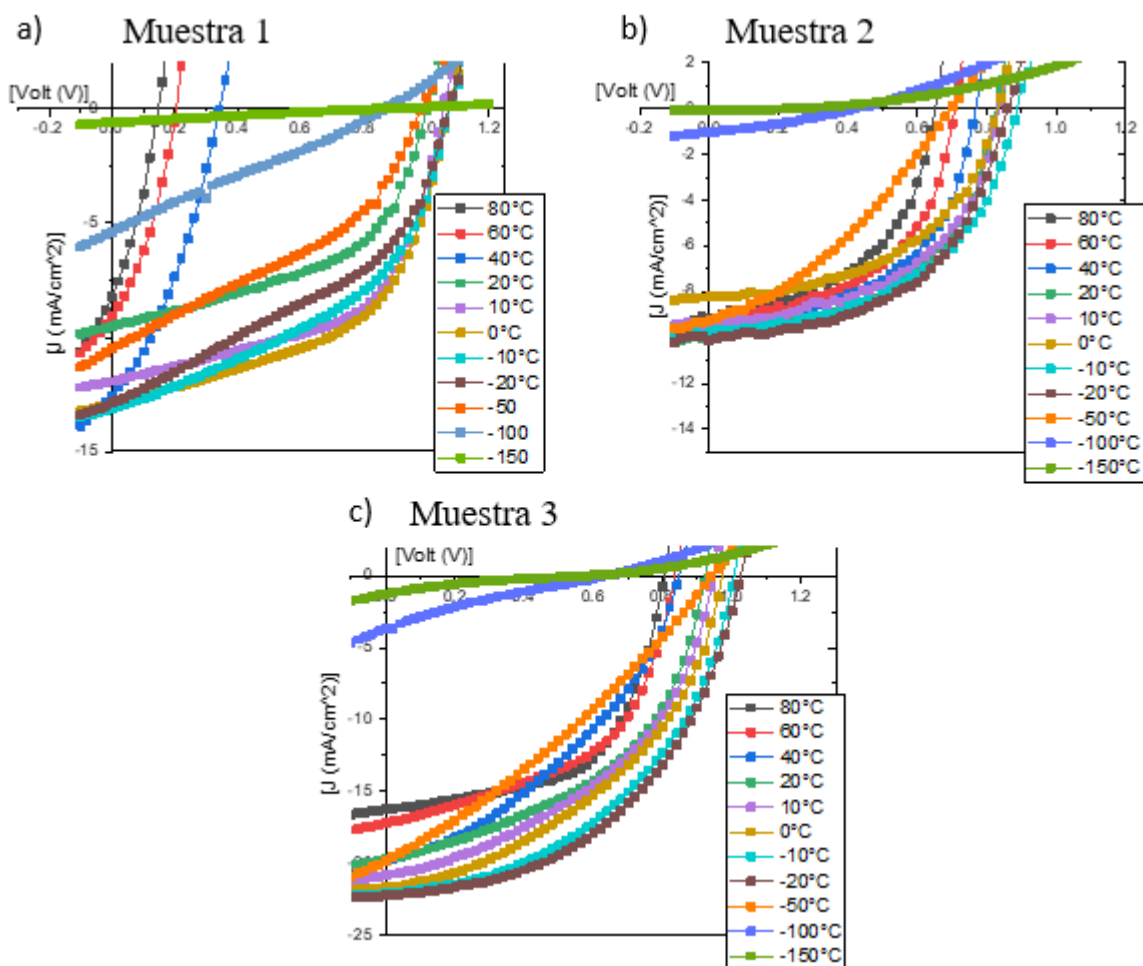


Figura 4.8: Curvas J-V pertenecientes a 3 muestras, representativas de este estudio, que se fabricaron con perovskita híbrida FAMA.

En la **Figura 4.9** se grafican los datos presentados en la **Tabla 4.1** para un mejor análisis. **La Figura 4.9 a)**, muestra que el V_{oc} se ve afectado por la temperatura, aumentando a medida que disminuimos la temperatura hasta los -10°C , temperatura en la cual alcanza su máximo y posteriormente, a temperaturas menores, comienza a disminuir. En el caso de la J_{sc} , **Figura 4.9 b)**, también tiende a incrementarse a medida que disminuimos la temperatura, pero con

menor pronunciación que el V_{oc} , a temperaturas menores a -20°C disminuye más rápidamente, de manera similar la V_{oc} . El factor de llenado, presenta un comportamiento muy similar a la J_{sc} , con una rápida disminución en 20°C , **Figura 4.9 d**). Finalmente, en la **Figura 4.9 c**), observamos que conforme disminuye la temperatura, la eficiencia de las celdas solares aumenta llegando a un máximo entre -10°C y -20°C , posteriormente disminuye a temperaturas menores. Es importante hacer notar que, en este rango de temperaturas el ancho de banda prohibida, obtenido, tanto para la celda solar (**Figura 4.7**) como en película (**Figura 4.2**), presentan unos valores constantes.

Tabla 4.2: Valores de V_{oc} , J_{sc} , FF y η en función de la temperatura en celdas solares de perovskita híbrida FAMA

Muestras	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
1	80°C	0.14	8.19	32.25	0.38
	60°C	0.2	9.03	35.16	0.64
	40°C	0.34	12.5	34.34	1.46
	25°C	0.34	13.92	33.21	1.59
	10°C	0.66	14.2	37.64	3.57
	0°C	0.9	13.85	40.06	5.03
	-10°C	1.07	12.45	41.82	5.57
	-20°C	1.04	10.8	40.25	4.53

-50°C	0.98	10.49	37.79	3.9
-100°C	0.86	5.36	25.67	1.19
-150°C	0.87	0.6	23.16	0.12
80°C	0.65	9.12	49.84	2.95
60°C	0.71	9.36	51.27	3.38
40°C	0.76	9.65	51.59	3.81
25°C	0.82	9.97	51.09	4.21
10°C	0.83	9.38	51.59	4.04
0°C	0.83	8.2	50.34	4.28
-10°C	0.89	9.76	50.44	4.37
-20°C	0.86	10.03	52.42	4.58
-50°C	0.7	9.24	34.57	2.22
-100°C	0.42	1.02	31.12	0.13
-150°C	0.23	0.076	35.4	0.006

2

	80°C	0.8	16.26	58.26	7.61
	60°C	0.83	17.19	51.29	7.35
	40°C	0.84	19.8	38.86	6.5
	25°C	0.88	21.64	34.24	6.55
	10°C	0.95	22.04	46.36	9.77
3	0°C	1.02	21.71	58.94	13.14
	-10°C	1.04	21.86	60.08	13.69
	-20°C	1.03	22.21	54.08	12.48
	-50°C	0.9	19.69	30.78	5.49
	-100°C	0.67	4.75	19.4	0.62
	-150°C	0.57	1.26	15.86	0.11

Observando que existe un comportamiento similar entre todas muestras (**Figura 9.4**), concluimos que éste es un comportamiento generalizado en celdas solares de perovskita FAMA. También se asume que la perovskita no presenta degradación a temperaturas por debajo de los 80°C, ya que las mediciones fueron hechas partiendo de temperaturas menores,

es decir desde -150°C . En la literatura [62], se ha probado que, después de 80°C comienza la separación de PbI_2 de la estructura cristalina de la perovskita, indicador de la degradación de la capa absorbente, generando un mal funcionamiento en la celda y afectando permanentemente sus propiedades fotovoltaicas. Nuestros resultados, también coinciden con los de Taylor Moot [73], que caracterizó películas y celdas solares de perovskitas de triple catión expuesta a temperaturas de -20°C hasta 80°C . Los resultados en cuanto al ancho de banda prohibida y los parámetros fotovoltaicos son similar, sin embargo, encontraron su eficiencia máxima a temperaturas por arriba de 25°C .

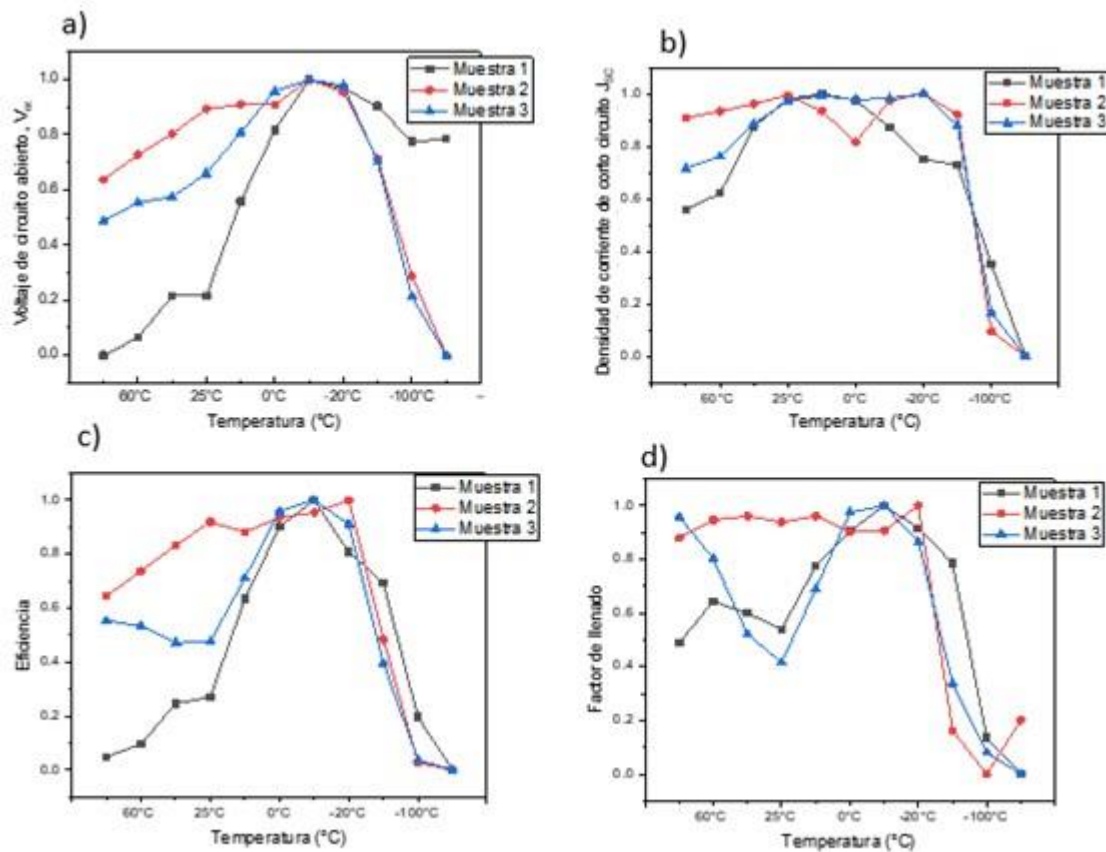


Figura 4.9: Resultados de a) V_{oc} , b) J_{sc} , c) Eficiencia y d) factor de llenado para 3 celdas solares de perovskita FAMA en función de la temperatura.

En la **Figura 4.7 c)**, se observa un aumento en la banda prohibida de la perovskita a medida que aumenta la temperatura, a partir de 10°C. Este incremento se refleja en el comportamiento fotovoltaico de las celdas solares. Por otra parte, en la **Figura 4.9 b)**, a una temperatura de -20°C se presenta la mayor J_{sc} y, por consiguiente, la eficiencia máxima de la celda (**Figura 4.9 b)**). Al aumentar la temperatura, la banda prohibida también se incrementa, lo que reduce la densidad de corriente de cortocircuito y, por ende, la eficiencia de la celda solar.

4.2.3 Resultados de eficiencia cuántica

La **Figura 4.10** corresponde a la gráfica de eficiencia cuántica externa para la muestra 3, celda solar de perovskita FAMA con mayor eficiencia. En esta gráfica se observa que: existe una buena absorción en el rango comprendido entre 400 nm y 800 nm, siendo en la región visible e infrarrojo cercano; también una buena extracción y colección de carga y; finalmente, también una baja recombinación de portadores. Contrastando los resultados con el trabajo de Mercado [71], donde se estudiaron celdas solares de perovskita de triple catión, donde se afirma que si el rango de absorción es menor a los presentados en la Figura 4.10 (400-800 nm) puede indicar que la perovskita presenta algún problema significativo de recombinación, derivados a cambios en la estructura cristalina de la perovskita.

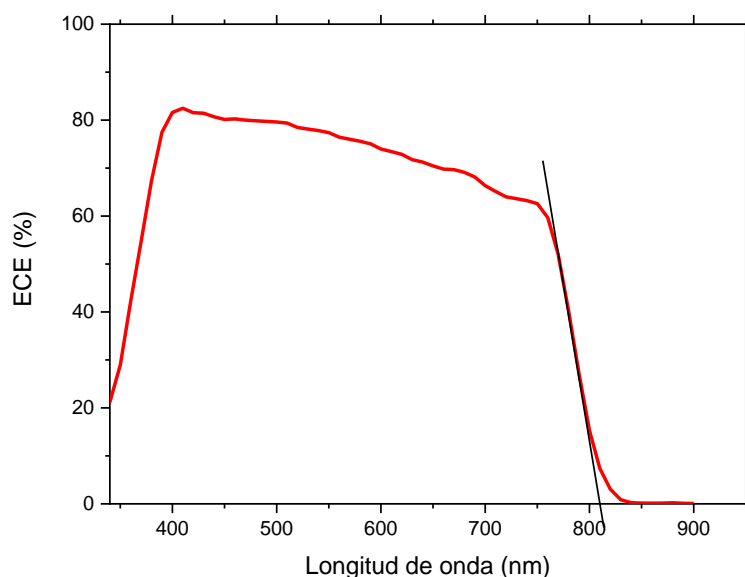


Figura 4.10: Espectro de eficiencia cuántica externa para una celda solar de perovskita FAMA.

4.2.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido en celdas solares de perovskita FAMA

La **Figura 4.11** corresponde a la imagen SEM de sección transversal para una celda de perovskita de Referencia, donde se aprecian las diferentes capas que conforman la celda. La capa de TiO_2 depositada sobre el FTO corresponde a la capa transportadora de electrones (compacta + mesoporosa), con un espesor aproximado de $187.89 \text{ nm} \pm 33.15 \text{ nm}$. Sobre esta misma capa se encuentra la capa de perovskita FAMA, con un espesor aproximado de $368.75 \text{ nm} \pm 107.01 \text{ nm}$. Sin embargo, no se logra distinguir con claridad la separación entre la perovskita y la capa de TiO_2 debido a una acumulación de carga generada en la perovskita. Aunque se intentó corregir este error, no se pudo solucionar. La siguiente capa, correspondiente al Spiro-OMeTAD, tiene un espesor aproximado de $139.89 \text{ nm} \pm 38.79 \text{ nm}$, y, finalmente, la capa de oro tiene un espesor aproximado de $122.01 \text{ nm} \pm 38.65 \text{ nm}$.

En el caso de la celda solar Degradada (ver **Figura 4.12**), se encontró espesores de $191.55 \text{ nm} \pm 33.10 \text{ nm}$ para la capa de TiO_2 y de $369.20 \text{ nm} \pm 105.01 \text{ nm}$ para la capa de perovskita.

La capa de Spiro-OMeTAD tiene un espesor aproximado de $142.57 \text{ nm} \pm 38.56 \text{ nm}$, y la capa de oro tiene un espesor aproximado de $121.12 \text{ nm} \pm 39.55 \text{ nm}$.

Comparando estos resultados, observamos que no hay diferencia significativa entre los espesores de las celdas, Referencia y Degradada, lo que indica que el espesor no cambia a medida que la celda se degrada.

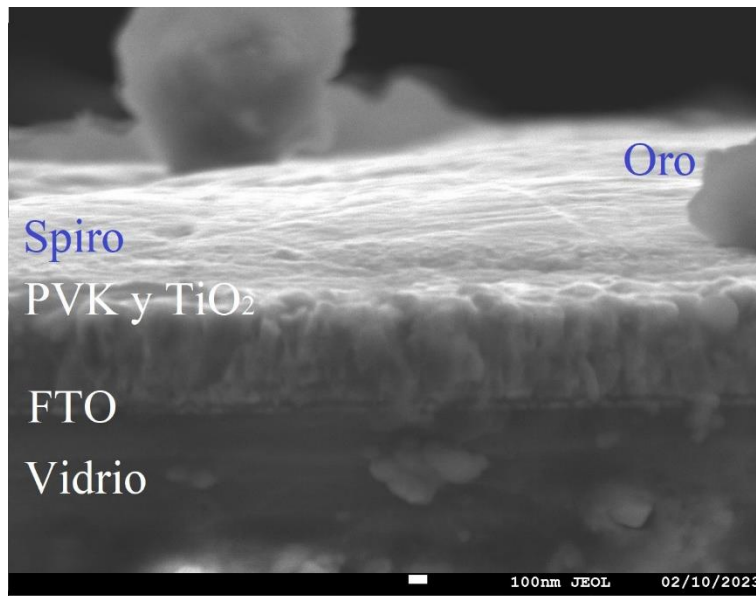


Figura 4.11: Imagen SEM de sección transversal de la celda solar de perovskita FAMA Referencia.

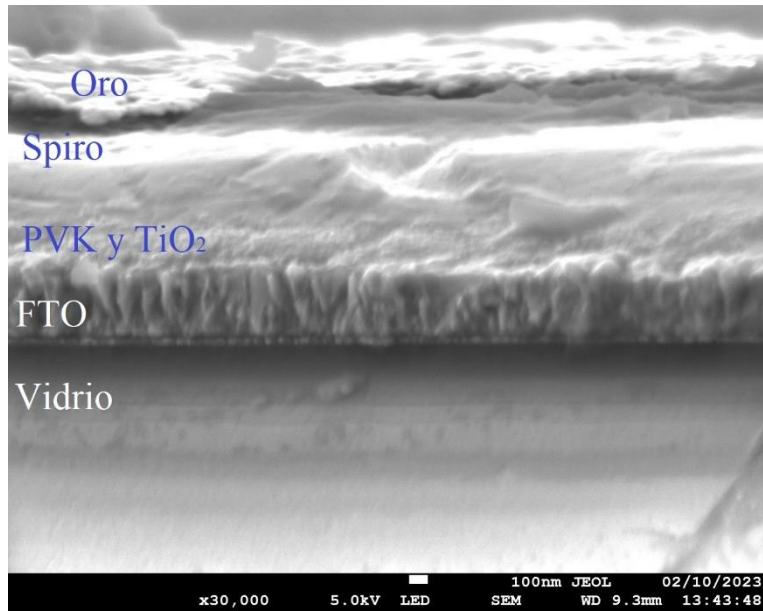


Figura 4.12: Imagen SEM de sección transversal de la celda solar de perovskita FAMA Degradada

Capítulo 5

Conclusiones

La metodología utilizada para la fabricación de celdas solares en este trabajo de tesis de maestría condujo a la obtención de películas y celdas solares de perovskita FAMA con altas eficiencias. Permitiendo realizar mediciones de SEM, EDS, DRX, espectroscopia UV-Vis, curvas J-V y ECE. Además, posibilitó el desarrollo de un método para realizar mediciones de espectroscopia UV-Vis y curvas J-V bajo iluminación, ambas en función de la temperatura.

A partir de las mediciones realizadas en este trabajo de tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La perovskita, al degradarse con la temperatura y tener un control de humedad menor al 20%, tiende a separar al PbI_2 acumulándose principalmente en bulto de la película, presentándose la degradación a temperaturas por encima de los 100°C .
- La forma en que se realizó la degradación, en la película perovskita, expuesta a diferentes temperaturas en una atmosfera de nitrógeno, contribuyo a la disminución en el tamaño de partícula y mitigando la formación de PbI_2 en la superficie de la película.
- El tamaño de grano, tanto de la perovskita como del PbI_2 , se ve afectado por la degradación en la perovskita expuesta a temperaturas por encima de los 100°C con una atmosfera de nitrógeno.
- El ancho de banda prohibida de la perovskita aumenta con el incremento de la temperatura pasando de 1.58 eV a -140°C a 1.68 a 80°C , manteniendo este comportamiento en la celda solar y afectando sus propiedades fotovoltaicas.
- Las celdas solares presentan un pico máximo en sus propiedades fotovoltaicas entre -10°C y -20°C , esta variación, en las propiedades fotovoltaicas, puede explicarse en términos del aumento en la corriente de corto circuito y una disminución en el voltaje de circuito abierto, en función de la temperatura. Sin embargo, esto todavía es un campo abierto de investigación.

- De acuerdo a nuestros resultados, la estabilidad de las celdas solares de perovskita FAMA, no se ven afectadas por su exposición a bajas temperaturas (-150°C). Permitiendo realizar caracterizaciones en estas condiciones.
- El espesor de las celdas solares no se ve afectado por la degradación debida a la temperatura, observándose en la capa de perovskita que el espesor de la película no cambia.

Hay aspectos que podrían ser investigados más a fondo, como: La reducción de los granos y las partículas que conforman la película de perovskita con la atmósfera de nitrógeno; la mejora de procesos para la fabricación de la perovskita con el fin de mejorar la eficiencia de la celda; la mejora de la estabilidad de la perovskita diseñando tratamientos basados en estos resultados; el estudio de las propiedades fotovoltaicas de la perovskita sin realizar una celda para conocer la calidad del material; la investigación sobre el cambio de fases de la perovskita expuesta al ambiente para entender cómo se presenta la degradación en la superficie de la perovskita FAMA; cómo afecta la humedad al ancho de banda prohibida con las temperaturas utilizadas en este trabajo; entre otros.

Referencias

- [1] Cano, Julieta Evangelina Sánchez. *Desarrollo sostenible de zonas áridas y semiáridas frente al cambio climático*. 1 er. 1 vols. Durango: Universidad Juárez del Estado de Durango, 2019.
- [2] Zachary A., Smith and Katrina D. Taylor, *Renewable and alternative energy resources*, ABC-CLIO, INC, (2008.), pp.164
- [3] Allisy, A. (1996). «Henri Becquerel: The Discovery of Radioactivity». *Radiation Protection Dosimetry* 68: 3-10.
- [4] M. A. Green, "Photovoltaics: coming of age", in *Conferences Record, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Orlando, May 1990, IEEE Publ. No. 90 CH 2838-1, p. 1.
- [5] Teal, G.K. "Single Crystals of Germanium and Silicon—Basic to the Transistor and Integrated Circuit". *IEEE Transactions on Electron Devices* 23, núm. 7 (julio de 1976): 621–39. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1976.18464>.
- [6] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," (1954), *J. Appl. Phys.* 8, 676.
- [7] M. Wolf, "Historical development of solar cells," in *solar cell*, New York 1976, C. E. Backus, Ed., IEEE Press.
- [8] C. Hu y White, R. M., *Solar Cells: From Basic to Advanced Systems*. New York: McGraw-Hill, 1983
- [9] Amtmann Martin (2009). Nichos de mercado para sistemas fotovoltaicos en conexión a la red eléctrica en México. Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE) Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH.
- [10] Sabonnadiere, J. (2009). *Renewable Energy Technologies*. London: WILEY.
- [11] Bagher AM, Vahid MMA, Mohsen M (2015) Types of solar cells and application. *Am J Opt Photonics* 3:94–113

- [12] Hahn G, Seren S, Kaes M, Schonecker A, Kalejs J, Dube C, GrenkoA, BelouetC (2006) Review on ribbon silicon techniques for cost reduction in PVed. 2006 IEEE 4th world conference on photovoltaic energy conference IEEE, pp 972–975
- [13] Cano, Julieta Evangelina Sánchez. *Desarrollo sostenible de zonas áridas y semiáridas frente al cambio climático*. 1 er. 1 vols. Durango: Universidad Juárez del Estado de Durango, 2019.
- [14] C. Hu y White, R. M., *Solar Cells: From Basic to Advanced Systems*. New York: McGraw-Hill, 1983
- [15] S. K. Sharma y Khuram Ali. *Solar Cells From Materials to Device Technology*. 1 er. Vol. 1. 1 vols. Springer International Publishing, 7 enero2020.
- [16] Best Research-Cell Efficiency Chart, NREL, (2022), <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [17] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai y Tsutomu Miyasaka. “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells | Journal of the American Chemical Society”. American Chemical Society, 2009.
- [18] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., 2009, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, 131, 6050.
- [19] M. Kim, J. Jeong, H. Lu, T. K. Lee, F. T. Eickemeyer, Y. Liu, I. W. Choi, S. J. Choi, Y. Jo, H.-B. Kim, Science, Conformal quantum dot-SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells, 2022, 375, 302
- [20] Ankit Jain, Makhsud Saidaminov, Junghwan Kim. (2018). Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air. Nature Energy. Vol.3, pp. 648-654.
- [21] Hu, Chenming. *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits*. Prentice Hall, 2010.
- [22] Mora-Seró, Iván. “How Do Perovskite Solar Cells Work”, Springer, *Joule* 2, núm. 4 (abril de 2018): 585–87. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.020>.

- [23] Yu, Yixin, Jingxuan Xia, y Yiwen Liang. “Basic understanding of perovskite solar cells and passivation mechanism”. *AIP Advances* 12, núm. 5 (el 4 de mayo de 2022): 055307. <https://doi.org/10.1063/5.0058441>.
- [25] Mishra, Amrit Kumar, y R. K. Shukla. “Fabrication and Characterization of Perovskite (CH₃NH₃PbI₃) Solar Cells”. *SN Applied Sciences* 2, núm. 3 (el 3 de febrero de 2020): 321.
- [26] Michael Saliba, Juan-Pablo Correa-Baena, Christian M. Wolff, Martin Stollerfoht, Nga Phung, Steve Albrecht, Dieter Neher, y Antonio Abate. “How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n–i–p) and Inverted (p–i–n) Architectures | Chemistry of Materials”. Consultado el 17 de octubre de 2023.
- [27] M en Eq. Cristian Moises Díaz Acosta, Dra. Antonia Martínez Luévanos, Dra. Lucía F. Cano Salazar, Dr. Tirso E. Flores Guia. (2019). Current status of photovoltaic systems based on perovskites. *CienciAcierta*, 6.
- [28] L. Martinu and D. Poitras, J. Plasma deposition of optical films and coating, *Vac. Sci. Technol*, A18 2619 (2000).
- [29] Fumin Li, Chong Chen, Furui Tan, Chunxi Li. (2014). Semitransparent inverted polymer solar cells employing a sol-gel-derived TiO₂ electron-selective layer on FTO and MoO₃/Ag/MoO₃ transparent electrode. *Nanoscale Research Letters*, Vol.9, pp.4.
- [30] Mendoza, Miguel A., Justo A. Rojas, Miguel A. Mendoza, y Justo A. Rojas. “ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE TiO₂ ANATASA DOPADO CON N y F CON BASE A CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS”. *Momento*, núm. 58 (junio de 2019): 1–16. <https://doi.org/10.15446/mo.n58.72149>.
- [31] Oleksandr Malik, and Francisco Javier De la Hidalga-WadeAdditional. (2017). Electrodes for High-Performance Detection in the UV-NIR Spectrum. *InTech*, vol.1, pp. 315.
- [32] Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers *J. Am. Chem. Soc.* 2007
- [33] “Anatasa”. En *Wikipedia, la enciclopedia libre*, el 24 de mayo de 2023. <https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Anatasa&oldid=151382525>.

- [34] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend, and A. K. Cheetham, Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites, *Nat. Rev. Mater.* 2, 16099, 16099 (2017)
- [35] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties, *Inorg. Chem.* 52, 9019 (2013)
- [36] Ankit Jain, Makhsud Saidaminov, Junghwan Kim. (2018). Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air. *Nature Energy*. Vol.3, pp. 648-654.
- [37] Ashwith Chilvery, Sanjib Das, Padmaja Guggilla, Christina Brantley y Anderson Sundameya, (2016), A perspective on the recent progress in solution-processed methods for highly efficient perovskite solar cells, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.17, Pp.650-658.
- [38] Camilla Anelli, Michele R. Chierotti, Simone Bordignon, Paolo Quadrelli, Daniela Marongiu, Giovanni Bongiovanni y Lorenzo Malavasi, (2018), Investigation of Dimethylammonium Solubility in MAPbBr₃ Hybrid Perovskite: Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties, *American Chemical Society*, Vol. 1, Pp.58
- [39] Otero-Martínez, Clara, Muhammad Imran, Nadine J. Schrenker, Junzhi Ye, Kangyu Ji, Akshay Rao, Samuel D. Stranks, et al. “Fast A-Site Cation Cross-Exchange at Room Temperature: Single-to Double- and Triple-Cation Halide Perovskite Nanocrystals”. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)* 61, núm. 34 (el 22 de agosto de 2022).
- [40] Wang, Jie, y Dong Shi. “Correlation between the Intrinsic Photophysical Properties of the Spirobifluorene-Derived Monomer”. *ACS Omega* 6, núm. 8 (el 2 de marzo de 2021): 5972–80.
- [41] Z. Zhou, S. Pang, Z. Liu, H. Xu, and G. Cui, *J. Mater. Chem. A* 3, 19250 (2015)
- [42] Philippe, Bertrand, Michael Saliba, Juan-Pablo Correa-Baena, Ute Cappel, Silver-Hamill Turren-Cruz, Michael Graetzel, Anders Hagfeldt, y Hakan Rensmo. “Chemical

distribution of multiple cation (Rb⁺, Cs⁺, MA⁺, FA⁺) perovskite materials by photoelectron spectroscopy”. *Chemistry of Materials* 29 (el 30 de marzo de 2017).

[43] Lioz Etgar. *Hole Conductor Free Perovskite based Solar Cells*. 1 er. Vol. 1. 1 vols. Springer International Publishing, 2016.

[44] Nam Joong Jeon, Hag Geun Lee, Young Chan Kim, Jangwon Seo, Jun Hong Noh, Jaemin Lee, and Sang Il Seok, o-Methoxy Substituents in Spiro-OMeTAD for Efficient Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, (2014), Vol.136 (22), Pp.7837-7840.

[45] Forgács, Dávid, Daniel Pérez-del-Rey, Jorge Ávila, Cristina Momblona, Lidón Gil-Escrig, Benedikt Dänekamp, Michele Sessolo, y Henk J. Bolink. “Efficient Wide Band Gap Double Cation – Double Halide Perovskite Solar Cells”. *Journal of Materials Chemistry A* 5, núm. 7 (el 14 de febrero de 2017): 3203–7. <https://doi.org/10.1039/C6TA10727C>.

[46] Nazeeruddin, Mohammad K., Filippo De Angelis, Simona Fantacci, Annabella Selloni, Guido Viscardi, Paul Liska, Seigo Ito, Bessho Takeru, y Michael Grätzel. “Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers”. *Journal of the American Chemical Society* 127, núm. 48, diciembre de 2005, 16835–47.

[47] Nam Joong Jeon, Hag Geun Lee, Young Chan Kim, Jangwon Seo, Jun Hong Noh, Jaemin Lee, and Sang Il Seok, o-Methoxy Substituents in Spiro-OMeTAD for Efficient Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, (2014), Vol.136 (22), Pp.7837-7840.

[48] Ji-Youn Seo, Seckin Akin, Michal Zalibera, Marco A. Ruiz Preciado, Hui-Seon Kim, Shaik M. Zakeeruddin, Jovana V. Milić y Michael Grätzel. “Dopant Engineering for Spiro-OMeTAD Hole-Transporting Materials towards Efficient Perovskite Solar Cells - Seo - 2021 - *Advanced Functional Materials* - Wiley Online Library”. Consultado el 18 de diciembre de 2023.

[49] ISIDORO, GORMAZ GONZÁLEZ. *Técnicas y procesos en las instalaciones singulares en los edificios: instalaciones electrotécnicas*. Ediciones Paraninfo, S.A., 2007.

- [50] Reserved, Mettler-Toledo International Inc all rights. “Espectroscopia ultravioleta-visible: conceptos básicos”. Consultado el 9 de noviembre de 2023.
- [51] Lee, David Sunghwan, Jin Hyuck Heo, Jin Kyoung Park, Bong Woo Kim, Hyong Joon Lee, Yun Mi Song, y Sang Hyuk Im. “Enhanced Weak-Light Detection of Perovskite Photodetectors through Perovskite/Hole-Transport Material Interface Treatment”. ACS Applied Materials & Interfaces 13, núm. 14 (el 14 de abril de 2021): 16775–83.
- [52] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai y Tsutomu Miyasaka. “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells | Journal of the American Chemical Society”. American Chemical Society, 2009.
- [53] enlijoseph. “Eficiencia cuántica: Definición, ecuación, aplicación, cálculo» ¡Iluminamos sus ideas!”, el 28 de septiembre de 2021. <https://enlitechnology.com/blog/qe/quantum-efficiency-01/>.
- [54] Stevens, Alan, y James Steven Lowe. Histología humana. Elsevier España, 2006.
- [55] “¿Qué es y cómo funciona un microscopio electrónico de barrido?” Consultado el 9 de octubre de 2023. <https://www.blog.metalinspec.com.mx/que-es-y-como-funciona-un-microscopio-electronico-de-barrido>.
- [56] “Microscopía”. Consultado el 12 de diciembre de 2023. https://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo5_7.htm.
- [57] Nin, Gerardo Vázquez. Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas. UNAM, 2000.
- [58] “Análisis EDS | Espectroscopia de energía dispersiva - MX”. Consultado el 10 de noviembre de 2023. <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/eds-technology.html>.
- [59] Techtalks. “Microscopía electrónica de barrido (SEM), ¿para qué me sirve?” ATRIA Innovation (blog), el 24 de agosto de 2020. <https://www.atriainnovation.com/microscopia-electronica-de-barrido-sem-utilidades/>.

- [60] Martha Eloísa Aparicio Ceja. “Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias” 3, núm. 2 (2021). https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912010000200062.
- [61] Martin A. Green. *Solar Cells Operating Principles, Technology, and System Applications* Prentice-Hall series in solid. 1a ed. 1 vols. 1 1. Prentice-Hall, s/f.
- [62] Qi Meng, Yichuan Chen, Yue Yue Xiao, Junjie Sun, Xiaobo Zhang, Chang Bao Han, Hongli Gao, Yongzhe Zhang & Hui Yan. (2021). Effect of temperature on the performance of perovskite solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* volume, 12784–12792.
- [63] Jin-Feng Wang, Lei Zhu, Ben-Guang Zhao, Yu-Long Zhao, Jian Song, Xiu-Quan Gu y Ying-Huai Qiang. (2017). Surface engineering of perovskite films for efficient solar cells. *Nature*.
- [64] Xu, Jin, Shaohua Yu, Xiaoying Shang, y Xueyuan Chen. “Temperature Dependence of Bandgap in Lead-Halide Perovskites with Corner-Sharing Octahedra”. *Advanced Photonics Research* 4, núm. 1 (2023): 2200193.
- [65] Dar, M. Ibrahim, Gwénolé Jacopin, Simone Meloni, Alessandro Mattoni, Neha Arora, Ariadni Boziki, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Ursula Rothlisberger, y Michael Grätzel. “Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites”. *Science Advances* 2, núm. 10 (el 28 de octubre de 2016)
- [66] Pässler, R. “Parameter Sets Due to Fittings of the Temperature Dependencies of Fundamental Bandgaps in Semiconductors”. *Physica Status Solidi B Basic Research* 216 (el 1 de diciembre de 1999): 975–1007.
- [67] Wu, Bo, Haifeng Yuan, Qiang Xu, Julian A. Steele, David Giovanni, Pascal Puech, Jianhui Fu, et al. “Indirect Tail States Formation by Thermal-Induced Polar Fluctuations in Halide Perovskites”. *Nature Communications* 10, núm. 1 (el 29 de enero de 2019): 484.
- [68] Meng, Qi, Yichuan Chen, Yue Yue Xiao, Junjie Sun, Xiaobo Zhang, Chang Bao Han, Hongli Gao, Yongzhe Zhang, y Hui Yan. “Effect of Temperature on the Performance of

Perovskite Solar Cells”. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32, núm. 10 (el 1 de mayo de 2021).

[69] Roose, Bart, Krishanu Dey, Yu-Hsien Chiang, Richard H. Friend, y Samuel D. Stranks. “Critical Assessment of the Use of Excess Lead Iodide in Lead Halide Perovskite Solar Cells”. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11, núm. 16 (el 20 de Agosto de 2020): 6505–12.

[70] S. K. Sharma y Khuram Ali. *Solar Cells from Materials to Device Technology*. 1 er. Vol. 1. 1 vols. Springer International Publishing, 7 enero 2020, “Temperature Coefficients of Perovskite Photovoltaics for Energy Yield Calculations | ACS Energy Letters”. Consultado el 24 de octubre de 2023.

[71] Mercaldo, Lucia V., Eugenia Bobeico, Antonella De María, Marco Della Noce, Manuela Ferrara, Laura Lancellotti, Antonio Romano, et al. “Procedure Based on External Quantum Efficiency for Reliable Characterization of Perovskite Solar Cells”. *Energy Technology* 10, núm. 10 (2022): 2200748.

[72] Jianyou Chen, Jinkui Song, Feihong Huang, Hao Li, Shuang shuang Liu, Mingkui Wang†Orcid, and Yan Shen Orcid “The Role of Synthesis Parameters on Crystallization and Grain Size in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells”. *The Journal of Physical Chemistry C* 121, núm. 32 (el 17 de agosto de 2017): 17053–61. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03279>.

[73] Moot, Taylor, Jay B. Patel, Gabriel McAndrews, Eli J. Wolf, Daniel Morales, Isaac E. Gould, Bryan A. Rosales, et al. “Temperature Coefficients of Perovskite Photovoltaics for Energy Yield Calculations”. *ACS Energy Letters* 6, núm. 5 (el 14 de mayo de 2021): 2038–47. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c00748>.