UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Síntesis y optimización de propiedades de películas delgadas de $MAPbI_3$ con estructura perovskita, depositadas secuencialmente usando una nueva ruta de dos pasos

María Camila Abella Vaca

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2020

Síntesis y optimización de propiedades de películas delgadas de $MAPbI_3$ con estructura perovskita, depositadas secuencialmente usando una nueva ruta de dos pasos.

María Camila Abella Vaca

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias Físicas

Director:
Gerardo G. Gordillo, PhD.

Codirector
Camilo Andrés Otálora, PhD.

Línea de Investigación: Semiconductores
Grupo de investigación
Grupo de materiales semiconductores y energía solar-GMSES

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2020

Agradecimientos

A mi director el Dr. Gerardo Gordillo por permitirme formar parte de su grupo de investigación y su gran aporte al desarrollo de mi trabajo de maestría a través de sus conocimientos y experiencias. A mis papás quienes siempre me han apoyado en cada meta que me propongo alcanzar y finalmente a mi novio que de forma incondicional siempre me ha guiado y ha estado a mi lado acompañándome en esta etapa de mi vida profesional.

Resumen

En este trabajo se reportan los principales aportes realizados para cumplir los objetivos de esta propuesta de tesis, donde se hizo especial énfasis en la síntesis y el estudio de propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de películas delgadas del compuesto híbrido (orgánico/inorgánico) $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) crecido con estructura Perovskita, usando una nueva ruta de síntesis en dos etapas donde inicialmente se deposita por evaporación del precursor inorgánico PbI_2 en ambiente de alto vacío y luego en una segunda etapa se deposita el precursor orgánico CH_3NH_3I (MAI) por dip- coating; el propósito es crecer este material con propiedades adecuadas para usarlo posteriormente como capa activa de celdas solares. En primera instancia se adecuo el reactor para sintetizar las películas de PbI_2, el cual incluye facilidades para monitorear y controlar en forma automática el proceso de deposición de películas delgadas de PbI_2 a través de un sistema electrónico desarrollado usando el concepto de Instrumentación virtual (VI); en particular este sistema permite hacer un control electrónico de la temperatura de las fuentes de evaporación del precursor, así como también de la tasa de deposición del material sobre el sustrato usando algoritmos PID (proporcional integral diferencial) y PWM (Pulse-Width-Modulated en inglés) desarrollados con el software Labview. El control automático del reactor permite preparar películas del PbI_2 con un alto grado de reproducibilidad del espesor y de sus propiedades.

Después de automatizar el reactor, se realizó el estudio de los parámetros de síntesis en tres fases. En la primera se estudió el efecto del espesor y de la temperatura y tiempo de recocido del PbI_2 sobre las propiedades del compuesto $MAPbI_3$; en la segunda fase se estudió el efecto de solventes usados en la etapa de dip-coating, de la concentración del CH_3NH_3I y de la temperatura y tiempo de deposición de la capa de MAI, sobre la formación de la capa de $MAPbI_3$, y en la tercera fase se llevó a cabo el estudio del efecto de tiempo y temperatura de recocido de la película de $MAPbI_3$ obtenida en la fase anterior.

El efecto de estos parámetros de síntesis sobre las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas del material crecido a partir de los precursores PbI_2 y CH_3NH_3I depositados secuencialmente mediante el método de dos pasos fueron evaluados mediante difracción de rayos X en donde se encontró que las muestras preparadas presentan mayoritariamente la fase $MAPbI_3$; de otro lado, a través de medidas de reflectancia difusa se determinó el coeficiente de absorción α y el gap de energía E_g, cuyos valores son del orden de 10^5 cm^{-1} y 1,58 eV respectivamente, los cuales son adecuados para usar este material como capa activa de celdas solares. Adicionalmente las muestras de $MAPbI_3$ fabricadas se analizaron usando Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) cuyos resultados mostraron que estas presentan una morfología constituida por granos de tamaño cercanos a 1μm, con lo cual se garantiza un buen transporte eléctrico.

Finalmente, después de optimizar los parámetros de síntesis del compuesto $MAPbI_3$, se fabricaron celdas solares con arquitectura Au/TiO_2/ $MAPbI_3$/P_3HT/Au, y se evaluó su desempeño a través de medidas de la característica J-V.

Palabras clave: Películas delgadas de $CH_3NH_3PbI_3$, Perovskitas, Physical Vapor Deposition, Dipp coating, Celdas Solares.

Contenido

Resumen **6**

Lista de Figuras ..... ¡Error! Marcador no definido.

Lista de Tablas **12**

INTRODUCCIÓN **13**

1. Estado del Arte **15**

TECNOLOGÍAS DE CELDAS SOLARES 15

a) Celdas fabricadas con tecnología de Si y de película delgada que hicieron tránsito a producción industrial 15

b) Tercera generación de celdas solares fabricadas a partir de materiales emergentes 16

2. Funcionamiento básico de Celdas Solares **20**

2.1 Arquitectura de las celdas basadas en perovskita 21

2.2 Desempeño de una celda Solar 22

3. Técnicas de caracterización de propiedades de películas delgadas de MAPbI3 ..... **24**

3.1 Propiedades Estructurales 24

3.2 Propiedades Morfológicas 26

3.3 Propiedades ópticas 28

3.3.1 Medidas de Fotoluminiscencia 30

4. Aspectos Experimentales **33**

4.1 Materiales y métodos de síntesis. 33

4.2 Descripción de los equipos empleados para el crecimiento de películas delgadas del compuesto hibrido MAPbI3 con estructura perovskita 34

4.3 Caracterización de las muestras 36

4.4 Fabricación de celdas solares basadas en MAPbI3 38

5. Resultados y discusión **39**

5.1 Influencia del recocido y del solvente sobre la morfología de las películas de PbI2 39

5.2 Influencia de la concentración molar del solvente sobre la morfología de películas delgadas de MAPbI3 42

5.3 Influencia del tiempo de dipping sobre la morfología de películas delgadas de MAPbI3 44

5.4 Influencia del tiempo de dipping y concentración molar del MAI sobre la fase cristalina de películas delgadas de MAPbI3 45

5.5 Influencia del tiempo de dipping sobre las propiedades ópticas de

películas delgadas de MAPbI3 49
5.6 Resultados preliminares del desempeño de celdas solares basadas en MAPbI3 53
6. Conclusiones y recomendaciones 57
Recomendaciones 58

Figuras

Fig. 1: Evolución en el tiempo y estado actual de la eficiencia de conversión de celdas de Si y de película delgada de CIGS y CdTe [11] 15

Fig. 2: Evolución de la eficiencia de conversión a nivel de laboratorio, obtenidas a partir de tecnologías emergentes 17

Fig. 2.1: Diagrama de bandas de energía de una celda hibrida basada en perovskita con estructura p-i-n. 20

Fig. 2.2: arquitectura planar típica de una celda solar hibrida basada en perovskita con estructura p-i-n. 21

Fig 2.3: Estructura cristalina típica de los compuestos con estructura perovskita [30] 22

Fig 2.4. Curva J-V bajo iluminación típica de una celda solar, indicando los parámetros de desempeño del dispositivo (Jsc, Voc, Jmax, vmax)..... 23

Fig 3.1: Difracción de los rayos X en planos cristalinos sucesivos. Tomado de [32] 25

Fig.3.2 Radiaciones resultantes de la interacción de un haz de electrones con un sólido y posibles usos en diferentes técnicas de análisis 28

Fig.3.3: Esquema del proceso de generación de fotoluminiscencia en un sólido 30

Fig. 3.4: Transiciones que típicamente se presentan en procesos que dan origen a la fotoluminiscencia..... 31

Fig. 3.5: Diagrama de bloques de un espectrofotómetro usado para realizar medidas de fotoluminiscencia 32

Fig.4.1: Esquema del sistema usado para la preparación de películas de PbI2 por evaporación térmica 35

Fig. 4.2: Esquema de la técnica de dip-coating usada para la preparación de películas de MAPbI3 36

En la Fig. 4.3 se muestra un esquema de la arquitectura usada en este trabajo para la fabricación de las celdas solares 39

Fig. 4.3: Arquitectura de la celda solar fabricada 39

Fig 5.1: Imágenes SEM de películas PbI_2 depositadas por evaporación sometidas a recocido: a) sin tratamiento térmico b) 40 minutos a 200 °C c) 1 hora 200 °C, d) 2 horas 200 °C 40

Fig. 5.2: Imágenes SEM de películas de PbI2 sometidas a tratamiento con: a) Metanol b) Butanol c) Isopropanol..... 42

Fig. 5.3: Imágenes SEM de películas de MAPbI3 depositadas usando concentraciones de MAI en butanol de: a) 5 mg/mL b) 10 mg/mL c) 20 mg/mL d) 30 mg/mL 43

Fig. 5.4: Comparación de las imágenes SEM de muestras de $MAPbI_3$ depositadas variando el tiempo de dipping, A) 5 min, B) 10 min, C) 20 min, D) 30 min y E) 45 min. 44

Fig. 5.5: Variación del tamaño de grano de películas de $MAPbI_3$ en función del tiempo de dipping 45

Figura 5.6: Espectros de difracción de rayos-x de películas de perovskita depositadas variando la concentración molar de MAI en butanol 46

Fig 5.6: Espectros de difracción de rayos-x de películas de perovskita depositadas variando el tiempo de dipping en la solución de MAI disuelta en butanol 47

Fig. 5.7: Variación del valor del parámetro FWHM en función del tiempo de dipping. 48

Fig. 5.8: Espectros de reflectancia difusa correspondiente a películas delgadas de MAPbI3 depositadas variando el tiempo de dipping 50

Fig 5.9: Curvas de a) α vs hυ y b) [F(R)hυ]2 vs hυ correspondientes a películas de MAPbI3 depositadas variando el tiempo de dipping 51

Fig. 5.10: Influencia del tiempo de dipping sobre la energía de Urbach determinada de la pendiente de las curvas de $ln\alpha U$ vs $h\nu$ 52

Fig. 5.11: Espectro de emisión de fotoluminiscencia de una muestra típica de MAPbI3 depositadas bajo condiciones óptimas 53

Figura 5.12: A) Arquitectura y B) diagrama de bandas de energía de las celdas fabricadas y evaluadas en el marco de este trabajo 54

Fig. 5.13: Curvas J-V y P-V de las celdas fabricadas con estructura FTO/TiO2/MAPbI3/P3HT/Au que presentaron la mejor eficiencia de conversión. 54

Fig. 5.14: Curvas J-V y P-V de celdas fabricadas con estructura FTO/TiO2/CH3NH3PbI3/P3HT/Au sometidas a tratamiento térmico que presentaron la mejor eficiencia de conversión 55

Lista de Tablas

Tabla 4.1 Métodos de caracterización usados para estudiar las propiedades morfológicas, ópticas y estructurales de las películas delgadas MAPbI3 37

Tabla 5.1 Parámetros de síntesis estudiados durante el crecimiento de películas de $MAPbI_3$ depositadas en dos etapas 42

Tabla 5.4: Comparación de los valores de parámetros de desempeño obtenidos con celdas recocidas y no recocidas 56

INTRODUCCIÓN

La generación fotovoltaica de electricidad es una alternativa de generación a partir de fuentes renovables que ha tenido un gran crecimiento en los últimos años y resulta una fuente de producción de energía conveniente por su alto potencial y bajo impacto ambiental [1]. Sin embargo, el aumento de la participación de la generación fotovoltaica a la producción global de energía está limitado por su alto costo en comparación con el de la generación convencional a partir de combustibles fósiles o de centrales hidroeléctricas [2]. Para dar solución a esta limitante, es necesario desarrollar nuevas tecnologías de fabricación de módulos solares de bajo costo que reemplacen a los fabricados con tecnología de Silicio que es la tecnología dominante; en principio esta limitante se solucionó con el desarrollo de módulos de bajo costo fabricados con tecnología de película delgada la cual hizo tránsito con éxito a la producción industrial [1, 3]; sin embargo, esta tecnología tiene a su vez problemas de tipo medio ambiental debido a que incluyen materiales tóxicos como el Cd y poco abundantes en la naturaleza como el In y el Ga [4]. Para dar solución a las dificultades de tipo medio ambiental y de costo de producción de los módulos fotovoltaicos, recientemente se inició a nivel mundial un programa encaminado a desarrollar nuevos dispositivos denominados emergentes, caracterizados por no contaminar el ambiente, ser de bajo costo y fabricados a partir de precursores abundantes en la naturaleza.

Entre los dispositivos fotovoltaicos emergentes que han logrado un mayor desarrollo se encuentran las celdas basadas en compuestos inorgánicos de Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) con estructura tipo kesterita [5], celdas solares orgánicas (OSC) basadas en polímeros conductores [6] y celdas de puntos cuánticos (QDSC) [7].Recientemente se desarrollaron celdas solares basadas en compuestos híbridos (haluros orgánico-inorgánicos) con estructura tipo perovskita, con las cuales se han logrado eficiencias mayores del 21% [8,9].

La tecnología de celdas solares basadas en perovskitas híbridas que surgió recientemente ha logrado perfilarse como la tecnología más prometedora; sin

embargo, debido al poco tiempo que tiene la tecnología de celdas de perovskitas híbridas, aún hay muchas dudas sobre el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos que emplean perovskitas y sobre el mismo material; estas circunstancias hacen que los esfuerzos investigativos para la comprensión de estos dispositivos sean de gran relevancia y pertinencia.

En el marco de este trabajo se crecieron películas delgadas hibridas del compuesto MAPbI3 con estructura Perovskita y se realizó un exhaustivo estudio para optimizar sus propiedades , ópticas, estructurales y morfológicas mediante la evaluación del efecto de parámetros de síntesis sobre estas propiedades usando técnicas tales como espectrofotometría, difracción de rayos-x y microscopia electrónica SEM; posteriormente se fabricaron celdas solares con arquitectura Au/TiO2/$MAPbI_3$/P_3HT/Au estas se evaluaron a través de medidas de la característica J-V, con las cuales eficiencias del 5.9% fueron obtenidas.

1. Estado del Arte

TECNOLOGÍAS DE CELDAS SOLARES

Desde el inicio de la generación fotovoltaica de electricidad para uso terrestre, se han investigado una amplia variedad de materiales semiconductores sintetizados usando diferentes métodos tanto químicos como físicos, con el propósito de usarlos en la manufactura de celdas y módulos solares fabricados usando diferentes tecnologías y arquitecturas. La evolución en el tiempo (desde mediados de la década del 70) de las eficiencias de conversión obtenidas con los dispositivos que han tenido históricamente mayor trascendencia se resume a continuación

a) Celdas fabricadas con tecnología de Si y de película delgada que hicieron tránsito a producción industrial

Las tecnologías de celdas solares que hicieron exitosamente tránsito a producción industrial para aplicación terrestre son:

- La primera generación de Celdas solares desarrolladas para uso terrestre fueron fabricadas con tecnología de Silicio monocristalino y policristalino, fabricadas con estructura PERL (passiva tedemitter rear localy cells) con las cuales se han logrado eficiencias cercanas al 26.7 % [10], valor que está muy cercano al límite teórico.

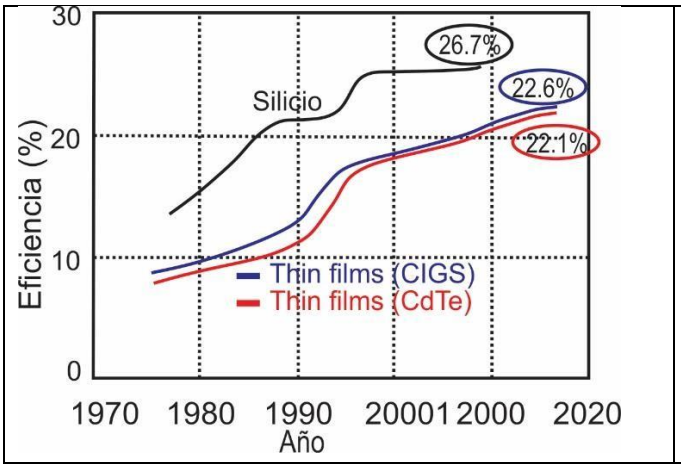


Fig. 1: Evolución en el tiempo y estado actual de la eficiencia de conversión de celdas de Si y de película delgada de CIGS y CdTe [11]

- La segunda generación de celdas solares que hicieron tránsito a producción industrial, fueron fabricadas con tecnología de película delgada, usando una arquitectura basada en el concepto capa absorbente ventana óptica, donde como capa absorbente se usaron los compuestos Cu(In,Ga)Se2 (CIGS) y CdTe. Con celdas solares basadas en películas delgadas de CIGS se han logrado eficiencias de conversión del 23.35% [12] y con celdas basadas en CdTe se han alcanzado eficiencias de conversión del 22.1% [13]. La Fig. 1 muestra la evolución en el tiempo y el estado actual de la eficiencia de conversión de celdas de Si y de película delgada de CIGS y CdTe [11].

b) Tercera generación de celdas solares fabricadas a partir de materiales emergentes

Una tercera generación de dispositivos fotovoltaicos inició su desarrollo en la década del año 2000, con el propósito de fabricar celdas basadas en nuevos materiales fotovoltaicos (denominados emergentes) con propiedades adecuadas para fabricar celdas solares con eficiencias similares a las actuales, pero que además están caracterizados por ser de bajo costo, no tóxicos y que contienen elementos abundantes en la naturaleza. Se han desarrollado celdas fabricadas a partir de una amplia variedad de nuevos materiales, sin embargo los mejores resultados se han obtenido con celdas fabricadas a partir de materiales inorgánicos basados en compuestos con estructura tipo kesterita, materiales orgánicos basados en polímeros conductores, materiales usados para crecer puntos cuánticos integrados a celdas solares y compuestos híbridos orgánico-inorgánicos con estructura perovskita.

La Fig. 2 muestra la evolución en el tiempo y el estado actual de la eficiencia de conversión de la tercera generación de celdas solares basadas en materiales emergentes.

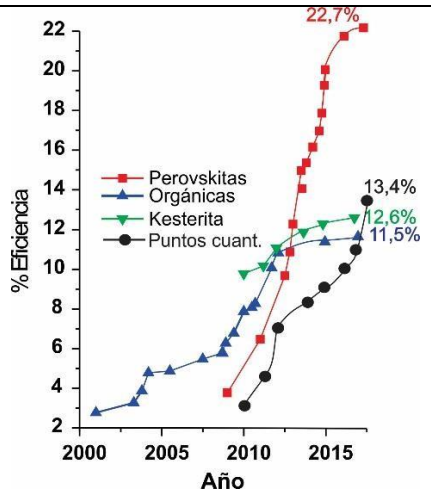


Fig. 2: Evolución de la eficiencia de conversión a nivel de laboratorio, obtenidas a partir de tecnologías emergentes.

En relación con la tecnología de celdas solares basadas en materiales emergentes, se destacan las celdas basadas en compuestos con estructura tipo kesterita con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 12,6% [14], celdas orgánicas basadas en polímeros conductores con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 11.5% [15], celdas hibridas basadas en compuestos órganico-inorganicos con estructura perovskita con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 22.7% [16] y celdas solares que incorporan puntos cuánticos con las cuales se han alcanzado eficiencias del 16.6% [17].

Los resultados de la Fig.2 indican que la tecnología de celdas solares hibridas basadas en perovskitas han permitido en muy poco tiempo obtener eficiencias del 22.7%, que son iguales a las eficiencias obtenidas a través de 30 años de investigación con celdas solares fabricadas con tecnología de película delgada. Sin embargo, la inestabilidad del desempeño de estos dispositivos causada principalmente por degradación de los compuestos híbridos orgánico-inorgánicos usados como capa activa, inducida por efectos de humedad, temperatura e iluminación es actualmente un enorme obstáculo hacia su aplicación a nivel industrial.

En el año 2009, el uso de compuestos híbridos orgánico-inorgánico con estructura perovskita en celdas solares llamaron la atención de la comunidad de investigadores de dispositivos fotovoltaicos, cuando Miyasaka y colaboradores lograron demostrar la posibilidad de emplear materiales

híbridos ($MAPbI_3$ y $MAPbBr_3$) en celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) obteniendo una eficiencia del 3,81% [18].

En 2011, Park y colaboradores usando el mismo tipo de material ($MAPbI_3$), lograron una eficiencia de 6,54% [19], como puede apreciarse, la eficiencia obtenida no marcaba un cambio notable, y por el contrario presentaba problemas de estabilidad propias de las celdas DSSC con electrolito disuelto en solución líquida. Surge entonces la iniciativa de trabajar en celdas solares sensibilizadas con colorante de estado sólido (ssDSSC), a mediados de 2012 Park, Gräetzel y colaboradores utilizando el mismo haluro metal-orgánico, alcanzaron una eficiencia de 9,7% con una gran estabilidad [20]. Unos meses más tarde, mediante una modificación a la estructura de la ssDSSC usando $MAPbI_2Cl$ e incluyendo Al_2O_3 mesoporoso, un material aislante, sobre la capa transportadora de electrones, Snaith y colaboradores encontraron una eficiencia del dispositivo del 10,9% [21].

La eficiencia máxima hasta ese momento fue mejorada en 2013 por Gräetzel y colaboradores mediante un método de deposición en solución mejorado que implicaba una ruta secuencial de formación de la perovskita a partir de sus precursores, procedimiento con el que se llegó al 15% de eficiencia en su trabajo mientras que en la certificación se reportó como 14,1% [22]. Después de un par de meses, Snaith y colaboradores nuevamente realizaron un aporte al incremento de la eficiencia al implementar un método de evaporación simultanea para la síntesis de la perovskita y alcanzando un 15.4% (15,3% de acuerdo con la certificación) [23]. En el año 2014, el trabajo de Seok y colaboradores reportó una eficiencia del 16,2% que lograron al mejorar el proceso de deposición por spin-coating de la perovskita usando diferentes solventes para mejorar la estructura obtenida y empleando poliarilamida como material transportador de huecos [24]. Al poco tiempo de la publicación del nuevo record, el mismo equipo reportó una nueva marca de 17,9% [25]. Posteriormente se reportó la aparición de un nuevo record del 19,3% obtenido por Yang y colaboradores mediante el dopado de la capa transportadora de electrones y la modificación de la función trabajo de uno de los electrodos [26].

A finales del 2015 se reportó por parte del National Renewable Energy Laboratory (NREL) una celda con eficiencia del 20.1% fabricada por el grupo

de trabajo de Seok y colaboradores utilizando una mezcla de haluros metal-orgánicos (MAPbX3 mezclado con (NH2)2CHPbX3) en la capa activa del dispositivo [27]. El mismo reporte indica que el record de eficiencia para este tipo de dispositivos es del 21,02%, que corresponde al trabajo del grupo de Grätzel y Hagfeldt de la Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), aunque aún no se conocen detalles sobre la razón del aumento en la eficiencia. Las mejores celdas solares se han obtenido a partir del compuesto MAPbI3 que tiene un gap de energía de 1.55 eV, que es un valor cercano al óptimo para conversión fotovoltaica (1.4 eV).

La arquitectura más frecuente usada para fabricar celdas basadas en compuestos tipo perovskita es SnO2:F/TiO_2/$MAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Au, donde el compuesto $MAPbI_3$ es depositado por spin-coating sobre una capa de TiO2 nanoestructurado y la capa HTM (spiro-OMeTAD) también es depositada por spin- coating. Las celdas solares hibridas con estructura tipo perovskita, actualmente son de gran interés debido a que en la última década se han logrado grandes avances en términos de eficiencias, superando en la actualidad las otras tecnologías emergentes, razón por la cual se perfila como una de las tecnologías fotovoltaicas del futuro [28].

2. Funcionamiento básico de Celdas Solares

El funcionamiento básico de una celda solar híbrida con estructura tipo perovskita es similar al de dispositivos tipo juntura p-i-n que presentan bandas de energía como el de la figura 2.1. Allí, los fotones son absorbidos en la capa i (capa intrínseca) de la perovskita en donde se generan los portadores de carga siempre y cuando los fotones incidentes tengan una energía mayor a la energía de gap del material semiconductor (para el caso del MAPbI3 una energía de 1,5 a 1,6 eV), seguido a esto, los pares electrón hueco son disociados y arrastrados por acción del campo eléctrico generado en la capa intrínseca hacia los contactos de la celda con ayuda de las capas tipo p y n que son las capas HTL (capa transportadora de huecos) y ETL (capa transportadora de electrones), que permiten que los portadores de carga sean extraídos hacia los contactos de Au generando así la fotocorriente.

Es necesario tener en cuenta que la longitud de difusión de portadores en la perovskita debe ser lo más grande posible para que estos puedan viajar sin sufrir procesos de recombinación en el camino. Para obtener grandes longitudes de difusión es necesario que la capa de perovskita sea compacta y con tamaños de grano grandes, lo que evita la recombinación en los bordes de grano, esto contribuye a que la celda tenga alta eficiencia.

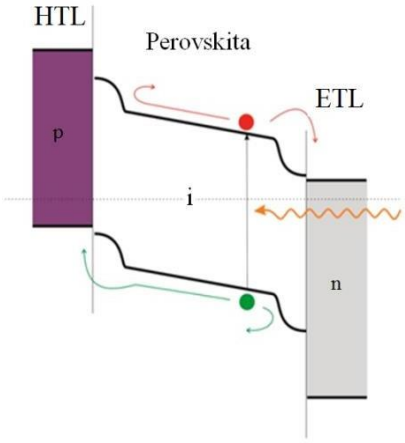


Fig. 2.1: Diagrama de bandas de energía de una celda hibrida basada en perovskita con estructura p-i-n.

2.1 Arquitectura de las celdas basadas en perovskita

Se han usado diferentes arquitecturas en la fabricación de celdas solares basadas en perovskitas, sin embargo, en este trabajo se fabricaron celdas solares usando arquitectura de tipo planar; un esquema de esta se muestra en la Figura 2.2

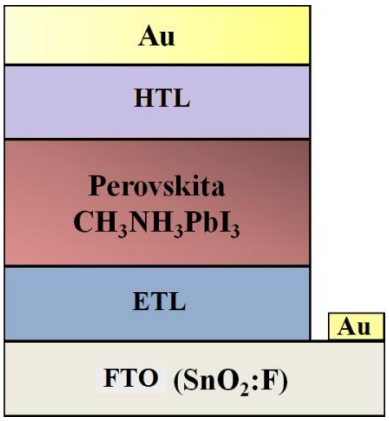


Fig. 2.2: arquitectura planar típica de una celda solar hibrida basada en perovskita con estructura p-i-n.

Este tipo de celdas usa como cátodo una película delgada de SnO_2:F (FTO) y como capa ETL una película delgada compacta de TiO_2 depositada por sputtering Rf de magnetrón. La capa activa de perovskita se deposita sobre la capa de TiO_2 por el método de dos pasos (evaporación térmica del PbI_2 y dip-coating en una solución de MAI) y luego, sobre la capa de perovskita se deposita por spin coating una película delgada del polímero conductor P_3HT que actúa como capa HTL y finalmente se deposita el ánodo de Au por sputtering RF de magnetón.

Los materiales híbridos orgánico/inorgánico o totalmente inorgánicos con estructura perovskita se representan mediante la fórmula **ABX_3**, donde A corresponde a un catión univalente orgánico o inorgánico mientras que **B** es un catión metálico divalente y **X** es un anión haluro. La estructura cristalina de las perovskitas (ver Figura 2.3) está compuesta por el catión metálico B que generalmente es Pb^{2+} coordinado por 6 aniones haluros, formando octaedros que a su vez componen una red tridimensional al unirse por los vértices; en dicha estructura las cargas son balanceadas por los cationes orgánicos (o inorgánicos) A que se sitúan entre las capas de octaedros. La perovskita crece

generalmente con estructura cúbica, sin embargo, dicha estructura puede sufrir distorsiones dependiendo de la relación de tamaños de los iones involucrados o la temperatura, adoptando también estructuras tetraédricas u Ortorrómbicas [29].

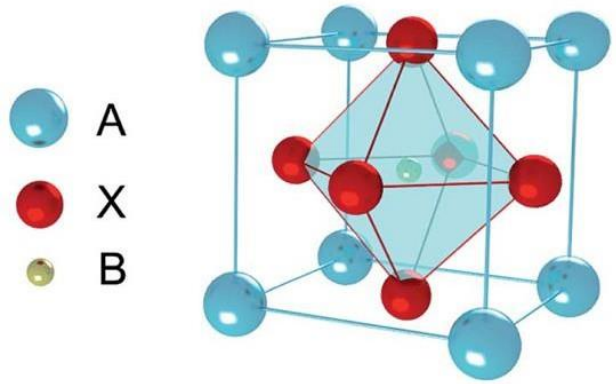


Fig 2.3: Estructura cristalina típica de los compuestos con estructura perovskita [30].

Las perovskitas híbridas más estudiadas para aplicaciones fotovoltaicas y con las que se han logrado las mayores eficiencias incluyen el ion Pb^{2+} o Sn^{2+} como catión metálico los iones $CH_3NH_3^+$ (metilamonio), y $HC(NH_3)_2^+$ Formamidinio como cationes orgánicos y aniones haluros (Cl^-, Br^-, I) [31]

2.2 Desempeño de una celda Solar

El desempeño de una celda solar se determina generalmente realizando mediciones de corriente versus voltaje (característica J-V); la figura 2.4 muestra un curva típica de la variación de la corriente en dependencia del voltaje de polarización la cual permite obtener información de sus parámetros de desempeño : J_{sc} (densidad de corriente de corto circuito), V_{oc} (voltaje de circuito abierto) la densidad de corriente máxima J_{max}, el voltaje máximo V_{max}, la potencia máxima P_{max}, el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión η.

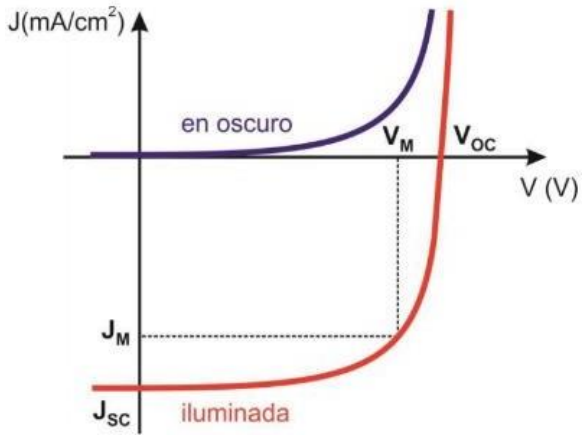


Fig 2.4. Curva J-V bajo iluminación típica de una celda solar, indicando los parámetros de desempeño del dispositivo (Jsc, Voc, $Jmax$, $vmax$)

La densidad de corriente de corto circuito J_{sc}, es la corriente por unidad de área generada por la celda bajo voltaje de polarización cero.

El voltaje de circuito abierto, es el voltaje generado por la celda, cuando la fotocorriente es cero.

El factor de llenado (FF) es un parámetro definido a través de la relación:

$$FF = \frac{V_{máx} \cdot J_{máx}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

La eficiencia de conversión de la celda (η) es el parámetro más importante del dispositivo y se define a través de la siguiente relación:

$$\eta = \frac{V_{máx} \cdot J_{máx}}{P_o}$$

Donde P_o es la potencia de la radiación incidente.

La potencia máxima P_{max} generada por la celda es el producto de la densidad de corriente máxima (J_{max}) generada por la celda por el voltaje máximo (V_{max}).

$$P_{max} = V_{max} * I_{max} = FF * V_{oc} * I_{sc}$$

3. Técnicas de caracterización de propiedades de películas delgadas de MAPbI3

Con el fin de encontrar las condiciones de síntesis que permitan crecer películas delgadas de $MAPbI_3$ con propiedades estructurales, ópticas y morfológicas adecuadas para su uso como capa activa enceldas solares, estas fueron caracterizadas a través de medidas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia (Uv-Vis).

A continuación, se describe brevemente cada una estas técnicas.

3.1 Propiedades Estructurales

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica empleada para determinar la estructura y fases cristalinas de los materiales en estudio.

La difracción consiste en una reflexión originada por planos de átomos de la red cristalina separados entre sí por distancias interatómicas constantes d. Cuando el haz de rayos X de longitud de onda λ se hace incidir sobre un cristal con un ángulo θ, la radiación incidente y reflejada en dos planos sucesivos del cristal deben estar en fase, lo cual solo puede ocurrir si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH (frentes de onda, antes y después de la reflexión) corresponde a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente. En la figura 3.1 se aprecia el recorrido que realizan los rayos incidentes y reflejados. Si la distancia $FG + HG$ es igual a $n\lambda$ y además $FG = HG = d\ sen\theta$, entonces la expresión para una interferencia constructiva del haz con ángulo θ está representada por la ecuación (3.1), conocida como Ley de Bragg.

$$2dsen\theta = n\lambda \qquad (3.1)$$

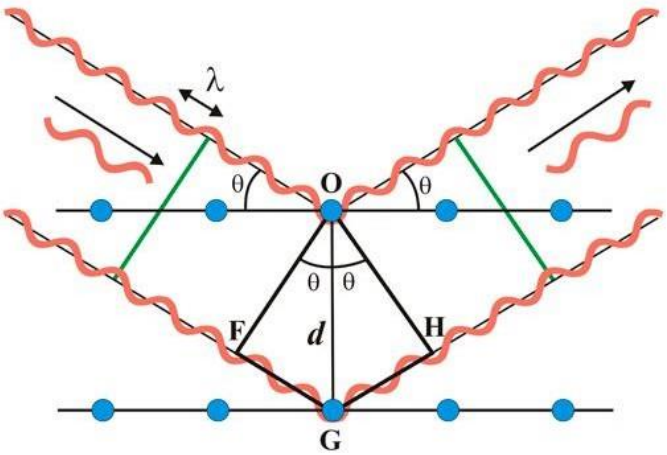


Fig 3.1: Difracción de los rayos X en planos cristalinos sucesivos. Tomado de [32]

Donde d es la distancia entre planos, *n* es un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X. Habrá interferencia constructiva únicamente si el ángulo de incidencia satisface la condición1, $sen\ \theta = n\lambda/2d$ dándose interferencia destructiva en los ángulos restantes.

Cada material presenta un espectro de difracción de rayos x característico mediante el cual es posible obtener información del tipo de estructura cristalina que se tiene, constantes de red e identificar fases de compuestos que no se conocen.

Cuando los materiales de estructura cristalina presentan picos de difracción bien definidos es señal de que tienen bajas desviaciones de sus constantes de red y baja densidad de defectos estructurales. Mediante los espectros de difracción es posible determinar el tamaño de cristalito a partir de la ecuación de Scherrer (Ec. 3.2) [33], usando el ancho a la mitad de la altura del pico (FWHM) de mayor intensidad.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta(2\theta)\ cos\theta} \qquad (3.2)$$

En donde t es el tamaño de cristalito, $\beta(2\theta)$ es el ensanchamiento medio del perfil de difracción a la mitad de la máxima intensidad que se puede determinar mediante la expresión $\beta^2 = B^2 - b^2$, donde β es la anchura experimental (FWHM) del pico y b es una corrección debida al equipo; K es una constante llamada factor de forma del cristal (0.7 a 1.7, normalmente 0.9); λ es la longitud de onda de la radiación y θ es el ángulo de Bragg del pico seleccionado. El valor de b está relacionado con la anchura mínima de pico que da cada difractómetro y se obtiene empleando un monocristal, normalmente de alúmina, colocado en el lugar de la muestra y registrando el difractograma.

Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas con el difractómetro Philips X'pert Pro PANalytical que emplea radiación Cu-Kα (1,540598 Å), una corriente de 40 mA y un voltaje de aceleración de 40 KV. Con este se encontraron las fases presentes en cada una de las muestras realizadas y se determinó el tamaño de cristalito.

3.2 Propiedades Morfológicas

La técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), por sus siglas en inglés *scanning electron microscopy,* es una técnica que permite el estudio y el análisis de la morfología del material debido a que proporciona imágenes en diferentes magnificaciones.

De acuerdo al principio de dualidad onda partícula, se plantea que partículas como electrones pueden comportarse como ondas electromagnéticas, permitiendo así, el posible uso de electrones para "observar" la materia a escalas menores de los que se podían lograr con el microscopio óptico utilizando dispositivos con funcionamiento similar. La resolución máxima que se puede obtenerse con un microscopio óptico o electrónico está dada por las siguientes relaciones (Ecuaciones de Abbey y de Broglie) [34]

$$d = \frac{0.612\lambda}{nsen\alpha} \quad ; \quad \lambda = \frac{h}{mV} = \frac{1.23nm}{\sqrt{V}} \qquad (3.3)$$

Donde d es el diámetro de la imagen aumentada, λ la longitud de onda de la partícula, n el índice de refracción del espacio lente objeto, α el ángulo de incidencia, V el voltaje de aceleración y m la masa de la partícula.

Como la longitud de onda asociada de una partícula es inversamente proporcional a su velocidad, la rápida aceleración de electrones es la base para reemplazar la luz visible en microscopías electrónicas de alta resolución.

Por consiguiente, con un microscopio óptico que trabaja con luz visible (λ=~350 hasta ~ 900 nm) se logra una resolución de 0,2 μm, mientras que con un microscopio electrónico se logran resoluciones hasta de 5 Å.

La formación de la imagen en el microscopio electrónico es similar a la que se tiene en el microscopio óptico; en el microscopio óptico se usa una fuente de luz visible o ultravioleta, mientras que en el microscopio electrónico es un haz de electrones acelerados a través de un voltaje determinado. Los electrones emitidos pasan por un lente condensador y luego se hacen incidir sobre la muestra. Los electrones que chocan con la muestra pueden presentan diferentes comportamientos dependiendo de la forma en que colisiona con los átomos de la muestra; estos pueden ser transmitidos, dispersados, retrodispersados; adicionalmente, los átomos excitados pueden emitir electrones secundarios, electrones Auger, Rayos X y fotones de menor energía (ver Fig. 3.2). Cada uno de estas especies puede dar información acerca de la morfología o composición de la muestra. Imágenes superficiales pueden obtenerse con los electrones retrodispersados (microscopia electrónica de barrido, SEM).

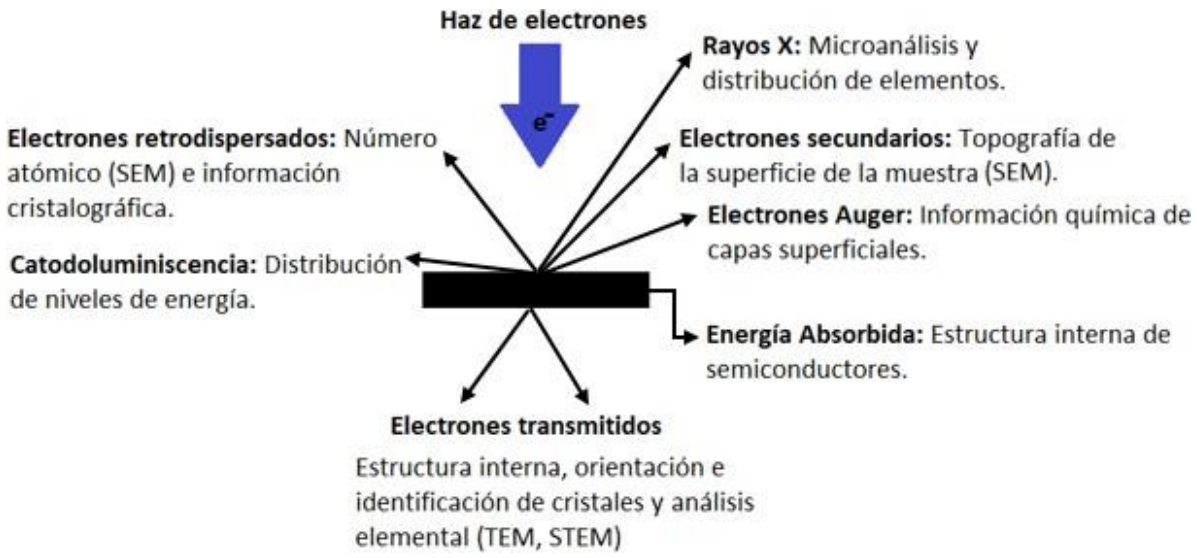


Fig.3.2 Radiaciones resultantes de la interacción de un haz de electrones con un sólido y posibles usos en diferentes técnicas de análisis.

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se usa generalmente para generar imágenes de la superficie de la muestra con alta magnificación. La imagen es creada por el barrido y enfoque del haz de electrones en un área determinada, de modo tal que los electrones secundarios emitidos por la muestra son registrados por un detector, generando con esta señal una imagen de la topografía de la superficie de la muestra. A través de esta técnica se puede evaluar el efecto de parámetros de síntesis sobre el tamaño de grano de un material, que es un parámetro que afecta significativamente el transporte eléctrico.

3.3 Propiedades ópticas

El estudio de propiedades ópticas de los materiales fotovoltaicos investigados se realizó, a través de medidas de reflectancia difusa ya que esta información permite determinar el gap de energía E_g y el coeficiente de absorción α de los materiales, que son los parámetros que indican la capacidad de absorción y el rango espectral de absorción de los fotones incluidos en el espectro de radiación solar.

Para determinar estos dos parámetros, se usó un método descrito por A. B. Morphy basado en la teoría de Kubelka, Munk [1], que permite determinar el coeficiente de absorción α y el gap de energía E_g de materiales que dispersan la luz, a partir de medidas de la reflectancia difusa [36]. Inicialmente se calcula el coeficiente de absorción a partir de las medidas de reflectancia difusa y luego tomando los valores de α encontrados y considerando que para materiales de gap directo se cumple la relación $(F(R)hv)^2 = A\,(hv-Eg)$, el valor de Eg puede ser determinado del intercepto con el eje hv que resulta de extrapolar la región lineal de la curva $(F(R)\cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$.

F(R) es la denominada función de reemisión de Kubelka, Munk y es determinada usando la siguiente relación:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}$$

$$\alpha = F(R) * s$$

Donde R es la reflectancia difusa de la muestra, α el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión.

Los espectros de transmitancia y reflectancia difusa, se obtuvieron con el espectrofotómetro Cary Win 5000.

Adicionalmente, a partir de medidas del coeficiente de absorción cerca del borde de la banda de conducción α_U, es posible determinar la energía de Urbach (***EU***), que da información de los estados electrónicos de cola de banda relacionados usualmente con el desorden estructural en el material.

El coeficiente de absorción cerca del borde de la banda de conducción (α_U) que tiene una dependencia exponencial de la energía del fotón y de la energía de Urbach E_U, es dada por [37] :

$$\alpha_U = \alpha_0 exp\,[\frac{hv - E_i}{Eu}] \qquad (3.4)$$

Donde E_i y α_0 son constantes.

3.3.1 Medidas de Fotoluminiscencia

Luminiscencia es todo proceso de emisión de **luz** inducida por absorción de energía, la cual excita electrones de la banda de valencia a la banda de conducción de un sólido, los cuales termalizan a su estado fundamental y luego recombinan emitiendo radiación (ver Fig. 3.3).

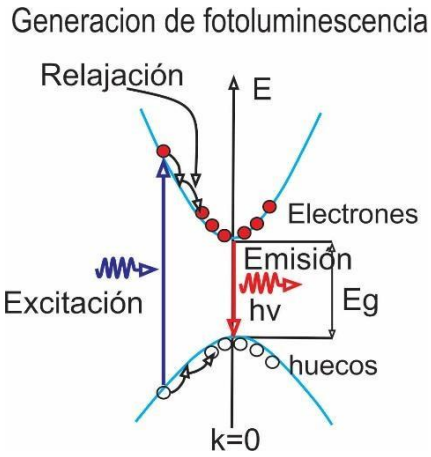


Fig.3.3: Esquema del proceso de generación de fotoluminiscencia en un sólido.

Electrones excitados a la banda de conducción mediante absorción de fotones pierden energía muy rápidamente al termalizar dentro de la BC y luego recombinan radiativamente emitiendo fonones. Cada salto corresponde a la emisión de un fotón (10^{-13} s).

En la Fig. 3.4 se muestra esquemáticamente las transiciones que se presentan generalmente en procesos que dan origen a la fotoluminescencia. Estas se describen a continuación:

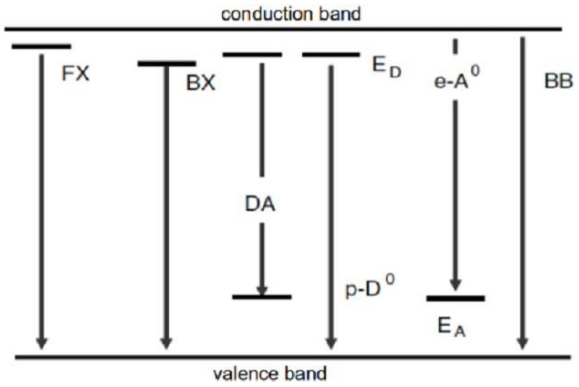


Fig. 3.4: Transiciones que típicamente se presentan en procesos que dan origen a la fotoluminiscencia.

I. **Transición vía Excitones Libres (FX) y excitones ligados (BX)** Excitones son quasi-particulas que se forman cuando electrones y huecos en semiconductores dan lugar a un par de estados ligados a través de interacción coulombiana.

II. **Transiciones libres de enlace**.

Este tipo de transiciones se presenta entre ***portadores libres en las bandas y estados localizados en el gap***; estos estados ocurren debido a la presencia de impurezas donoras o aceptoras . Es posible detectarlos cuando ocurren transiciones entre:

- Banda de conducción y estados aceptores ($e - A^0$)
- Banda de valencia y estados donores ($p - D^0$).

III. **Recombinación Donor-Aceptor**

Esta transición puede ser observada si tanto donores como aceptores están presentes en concentraciones altas y si la temperatura es suficientemente baja.

IV. **Transiciones Banda-Banda**

Estas transiciones se presentan aun cuando la temperatura es incrementada por que en este caso las impurezas y excitones están ionizados, dando lugar a un

aumento del nivel de ocupación de estados en la banda de conducción y de valencia con portadores fotoexcitados.
La luminiscencia ocurre a través de centros de luminiscencia que pueden ser generados o por defectos intrínsecos o extrínsecos.

Defectos intrínsecos ocurren como resultado de formación de defectos nativos en un sólido (vacancias, defectos antisitio etc).

Defectos extrínsecos son intencionalmente incorporados en la estructura del sólido como impureza dopante. En este caso además de los niveles de energía asociados a impurezas donoras y aceptoras, se generan niveles de energía vibracionales excitados.

Las medidas de fotoluminiscencia se realizan con un espectrofotómetro cuya configuración básica se muestra en la Fig. 3.5.

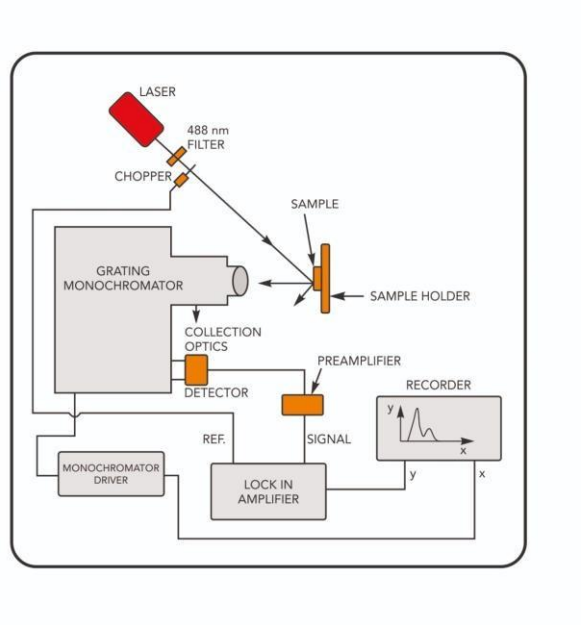


Fig. 3.5: Diagrama de bloques de un espectrofotómetro usado para realizar medidas de fotoluminiscencia

Un rayo láser se enfoca en la muestra y la emisión de fotoluminiscencia resultante se analizan con un espectrofotómetro constituido por un monocromador y un detector de estado sólido quien genera una señal de voltaje proporcional a la intensidad de la señal de fotoluminiscencia detectada. Luego esta señal es pre-amplificada y posteriormente detectada con un sistema de

detección sensible a la fase que permite hacer una gráfica de la señal de fotoluminiscencia en función de la longitud de onda.

4. Aspectos Experimentales.

4.1 Materiales y métodos de síntesis.

Los materiales empleados en la síntesis de la perovskita se muestran en la tabla (4.1)

Material	Formula Química
Yoduro de Metilamina (Precursor orgánico)	CH_3NH_3I
Yoduro de Plomo (Precursor inorgánico)	PbI_2
Butanol (Disolvente)	$C_4H_{10}O$

Tabla 4.1 Precursores empleados en la síntesis de la perovskita.

En este trabajo se estudió el compuesto híbrido metal-orgánico $CH_3NH_3PbI_3$ con estructura perovskita, preparado usando una ruta de síntesis novedosa de dos etapas que combina las técnicas de evaporación térmica en alto vacío y dip-coating.

La primera fase del proceso para el crecimiento del material fotovoltaico consistió en la deposición de la capa del precursor inorgánico (PbI_2) mediante la técnica de evaporación térmica y posteriormente recocido en atmosfera de nitrógeno con el fin de mejorar la morfología final del material. Una vez realizado este proceso, se lleva a cabo el proceso de dip-coating, en donde el sustrato recubierto con la película de PbI_2 es sumergido en una solución del precursor orgánico CH_3NH_3I (MAI) disuelto en un disolvente (butanol) con una concentración determinada.

La rutina típica usada para la deposición del compuesto inorgánico es la siguiente:

I. Dentro de una cámara se coloca el sustrato y el crisol y se realiza un vacío del orden de $10^{-5}\ mbar$.
II. Se enciende la fuente de corriente, el monitor de espesores y el sistema electrónico de control automático.
III. Se establece la rampa de temperatura para el crisol que contiene el PbI_2 hasta llegar a la temperatura de evaporación (340 °C), controlada mediante un algoritmo PID. La tasa de evaporación es de aproximadamente $2\ \text{Å}/s$.
IV. Una vez alcanzada la tasa de evaporación deseada, se abre el opturador para comenzar la deposición del PbI_2 sobre el sustrato, supervisando que no varíe la tasa de deposición y que se obtenga el espesor que se requiere (300 nm).
V. Los sustratos con PbI_2 son recocidos a 200°C durante 40 minutos en atmosfera de nitrógeno.

La deposición de la capa del compuesto inorgánico CH_3NH_3I se realiza siguiendo el siguiente procedimiento:

I. Se prepara la solución del CH_3NH_3I (MAI) en n-butanol con una concentración entre 5 y 30 mg/mL.
II. La solución se coloca en ultrasonido aproximadamente durante 30 minutos, hasta garantizar la disolución del precursor en el disolvente.
III. Una vez se tiene la solución, se realiza la inmersión del sustrato recubierto con la capa de PbI_2, durante periodos de tiempo entre 10 y 45 minutos.
IV. La película delgada de $MAPbI_3$ obtenida es recocida durante 15 minutos a una temperatura de 100 °C.

4.2 Descripción de los equipos empleados para el crecimiento de películas delgadas del compuesto hibrido MAPbI3 con estructura perovskita.

En la figura 4.1 se muestra el esquema del equipo empleado para la deposición del precursor inorgánico PbI_2 por evaporación térmica.

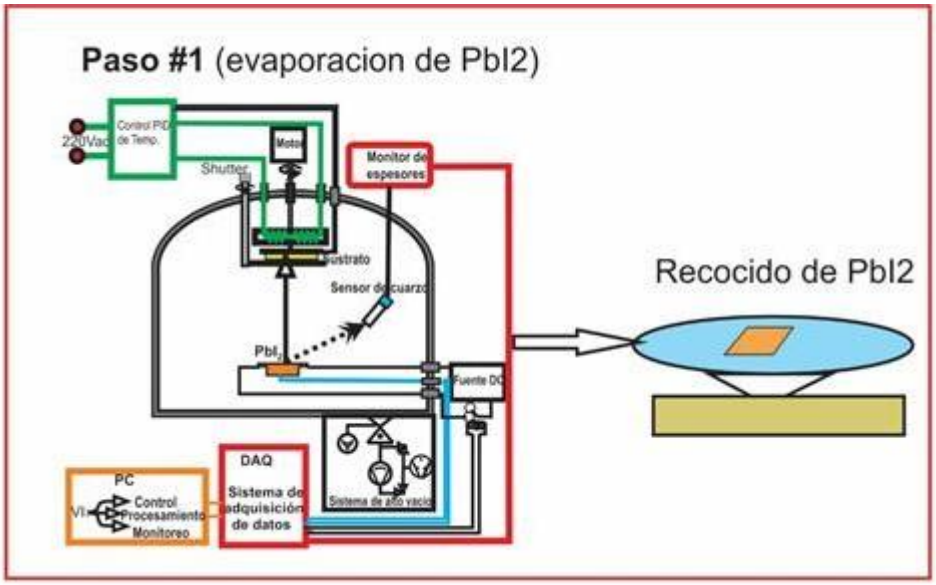


Fig.4.1: Esquema del sistema usado para la preparación de películas de PbI2 por evaporación térmica.

Este equipo consta de las siguientes unidades:

- Sistema de Evaporación del precursor inorgánico: cuenta con un crisol tipo celda Knudsen que es colocado sobre una superficie cerámica que actúa como aislante térmico. El crisol es calentado mediante un elemento termocoax enrollado en espiral en cada crisol por el cual pasa una corriente suministrada por una fuente de poder DC Gwintex, PSP405, 0 - 30 V, 0 - 5 A.
- Porta sustrato rotante calentado indirectamente por radiación proveniente de una resistencia de grafito por la cual circula una corriente; la temperatura del sustrato puede ser controlada electrónicamente con un regulador PID.
- Sistema electrónico usado para controlar la temperatura de evaporación y la tasa de deposición del PbI_2 mediante algoritmos PID y PWM ; en este caso para controlar la temperatura se emplea una termocupla tipo K como sensor y para controlar la tasa de deposición y monitorear el espesor de las muestras se usan sensores de cuarzo.

Para le deposición del precursor orgánico por el método de dip-coating, la película de PbI_2 depositada sobre un sustrato de vidrio se sumerge en una solución de CH_3NH_3I (MAI) disuelta en butanol (la cual está contenida en una caja Petri) durante un tiempo determinado que permita la reacción de los precursores y posterior formación de la película de $MAPbI_3$. Posteriormente la capa de perovskita se enjuaga en con butanol y se somete a un proceso de recocido en condiciones ambientales. El esquema del montaje usado se muestra en la figura 4.2 **(Paso # 2)**

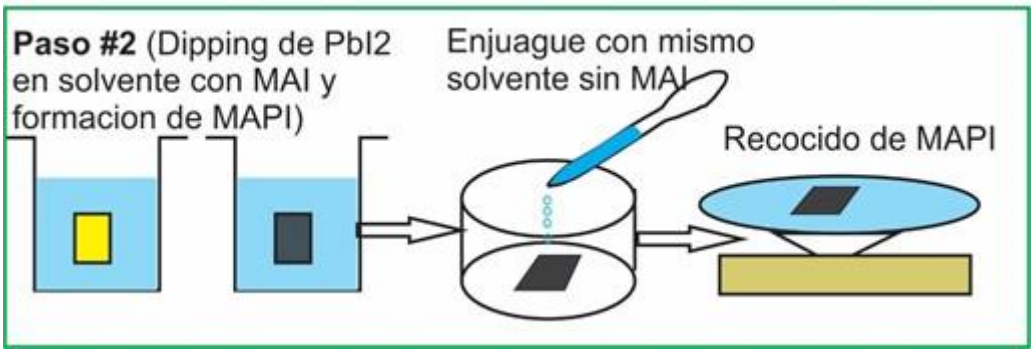


Fig. 4.2: Esquema de la técnica de dip-coating usada para la preparación de películas de MAPbI3.

4.3 Caracterización de las muestras

Después de sintetizar las películas delgadas de $MAPbI_3$, estas fueron caracterizadas a través de diferentes técnicas para evaluar el efecto de parámetros de deposición sobre sus propiedades morfológicas, ópticas y estructurales. En la tabla 4.2 se presentan las técnicas de caracterización usadas para el estudio de las propiedades antes nombradas.

Método de caracterización	**Propiedades estudiadas**	**Parámetros determinados**
Difracción de rayos x (XRD)	Estructurales	Estructura cristalina, Micro deformación, tamaño de cristalito, identificación de fases secundarias.
Fotoluminiscencia	Ópticas, estructurales	Determinación del Gap, información cualitativa de desorden cristalino
Reflectancia difusa	Ópticas estructurales	Energía de Gap, Energía de Urbach.
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	Morfológicas	Tamaños de grano, morfología.
Curva IV	Eléctricas	Parámetros de desempeño de la celda solar.

Tabla 4.2 Métodos de caracterización usados para estudiar las propiedades morfológicas, ópticas y estructurales de las películas delgadas $MAPbI_3$.

4.4 Fabricación de celdas solares basadas en MAPbI3

Se fabricaron celdas solares con arquitectura planar: FTO/ETL/$MAPbI_3$/HTL/Au, empleando la perovskita de $MAPbI_3$ como capa activa. A continuación, se describen brevemente las técnicas usadas para la deposición de las diferentes capas que conforman el dispositivo:

- La primera capa empleada en el dispositivo fotovoltaico como cátodo es SnO_2:F (FTO) que se consigue comercialmente depositad sobre un sustrato de vidrio.

- La capa transportadora de electrones ETL (Electron Transport Layer), es de óxido de Titanio (TiO_2) depositada por sputtering RF (Pulverización catódica de radio frecuencia). La deposición se realiza empleando argón a una presión de 1.2×10^{-2} mbar para generar el plasma, a una potencia de 180 W durante 5 min de tiempo de deposición, obteniéndose una película de TiO_2 de un espesor aproximado de 50 nm y una resistividad de 10^{-3} Ω cm.

- **Como capa activa de Perovskita** se usó el compuesto $MAPbI_3$ en película delgada depositada por el método de dos etapas descrito anteriormente.

- La capa transportadora de huecos HTL (Hole Transport Layer) es el polímero conductor P_3HT (poli-3-hexyltiofeno) depositado mediante la técnica de Spin-Coating en atmosfera de nitrógeno, sobre la película de $MAPbI_3$. Se emplean 100 µL de P_3HT en solución al 2% en clorobenzeno. Los parámetros de deposición fueron 3000 rpm durante 40 s.

- Como ánodo del dispositivo se usó Au depositado por sputtering rf de magnetrón, bajo una presión parcial de Ar de 2.5×10^{-2} mbar, potencia de 30 W y 20 s de exposición.

En la Fig. 4.3 se muestra un esquema de la arquitectura usada en este trabajo para la fabricación de las celdas solares.

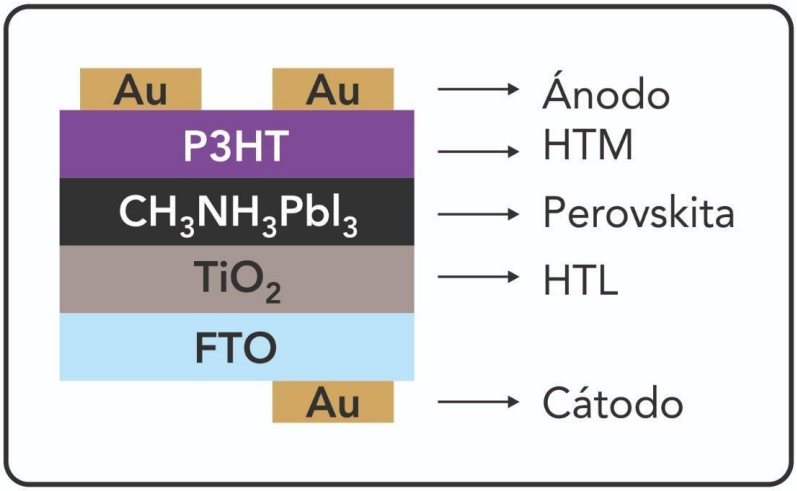


Fig. 4.3: Arquitectura de la celda solar fabricada

5. Resultados y discusión

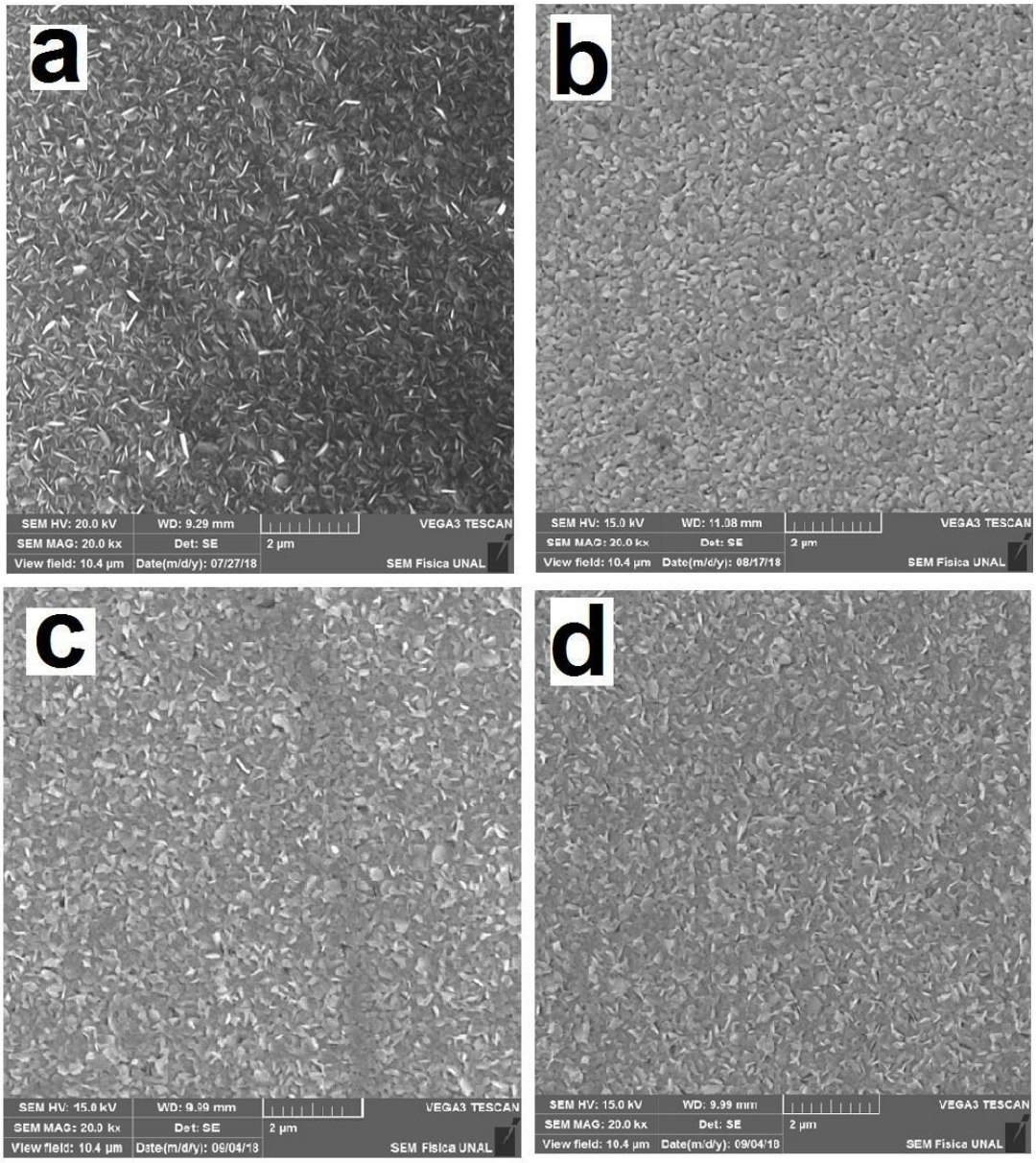
5.1 Influencia del recocido y del solvente sobre la morfología de las películas de PbI_2

Inicialmente, se realizó un estudio encaminado a encontrar condiciones para depositar películas delgadas de PbI_2 por el método de evaporación, con buenas propiedades morfológicas y con características tales que permitiera posteriormente ser sometido al proceso de dipping durante el crecimiento de la capa de MAI, sin ser afectado químicamente por los solventes usados.

Para esto se depositaron películas delgadas de PbI_2 con un espesor aproximado de 300 nm y se evaluó inicialmente el efecto del tratamiento térmico sobre la morfología a través de medidas de microscopia electrónica de barrido. La figura 5.1a muestra las imágenes SEM de Películas de PbI_2

recocidas a 200 °C durante periodos de tiempo entre 40 min y 2 horas. Se encontró que las muestras de PbI_2 no sometidas a recocido crecen con granos alargados compactos de tamaño irregular que dan lugar a un buen recubrimiento del sustrato y baja densidad de poros; sin embargo, este tipo de muestras presentó perdida de adherencia al ser sometidas a solventes y tratamientos térmicos. Para intentar mejorar la adherencia de las películas de PbI_2 durante el proceso de dipping estas se sometieron a un proceso de recocido a 200°C. El efecto de recocido durante 40 minutos induce una mejora de la morfología caracterizada por granos compactos redondos de mayor tamaño que el de las muestras no recocidas y con baja densidad de poros. Por otra parte, cuando las películas de PbI_2 se sometieron a recocido durante periodos de tiempo de 1 y 2 horas respectivamente no se observó un incremento en tamaño de grano pero si un incremento en la densidad de poros.

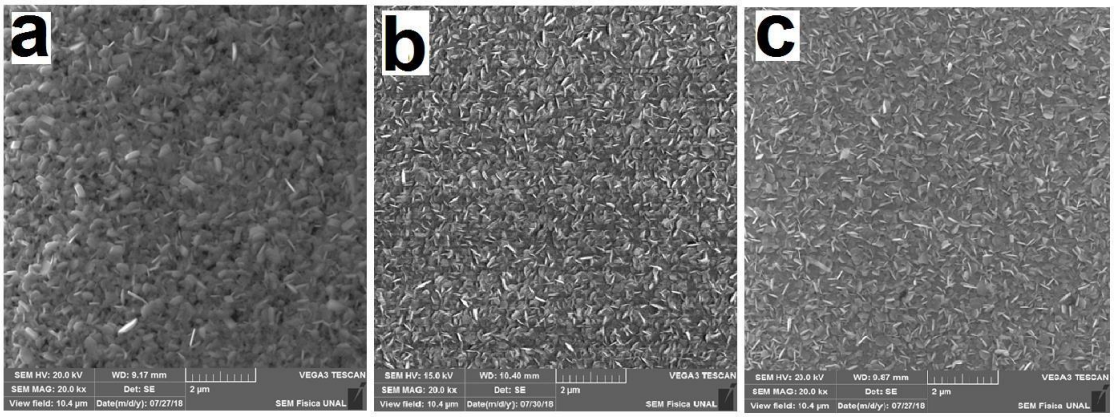
Fig 5.1: Imágenes SEM de películas PbI_2 depositadas por evaporación sometidas a recocido: a) sin tratamiento térmico b) 40 minutos a 200 °C c) 1 hora 200 °C, d) 2 horas 200 °C



La siguiente etapa del estudio de parámetros consistió en evaluar el efecto de varios solventes sobre las películas de PbI_2 recocidas a 200°C por un tiempo de 40 minutos. El estudio fue enfocado en encontrar un solvente que disolviera bien el precursor orgánico MAI pero que a su vez no afectara ni disolviera las películas de PbI_2 durante el proceso de dipping. Para realizar este estudio se usaron los solventes Isopropanol, Butanol y Metanol.

Se encontró que los tres solventes disolvieron bien el MAI, sin embargo, la morfología de las películas de PbI_2 si fue afectada. En la figura 5.2 se muestran imágenes SEM de películas de PbI_2 sometidas a tratamiento con los tres solventes mencionados.

Fig. 5.2: Imágenes SEM de películas de PbI2 sometidas a tratamiento con: a) Metanol b) Butanol c) Isopropanol.



Según los resultados que se muestran en la figura 5.2, se encontró que el metanol, genera cambios importantes en la morfología, en particular generando formación de poros en la película, mientras que el butanol no produce cambios significativos de la morfología del PbI_2 comparados con los observados en la figura 5.1a. El isopropanol no presenta inicialmente cambios en la morfología del material, pero al hacer el tratamiento térmico se encontró que las películas de PbI_2 pierden adherencia y se fracturan. Por lo tanto, se escogió finalmente el Butanol como solvente, para realizar el proceso de dipping durante la segunda etapa de formación del $MAPbI_3$.

5.2 Influencia de la concentración molar del solvente sobre la morfología de películas delgadas de $MAPbI_3$.

El siguiente paso en la metodología usada para crecer películas de $MAPbI_3$ consistió en realizar un estudio del efecto de la concentración molar de MAI disuelto en Butanol sobre las propiedades morfológicas de películas delgadas de $MAPbI_3$ La tabla 5.1 muestra los parámetros de síntesis usados en la formación de las películas de $MAPbI_3$ y el rango de variación.

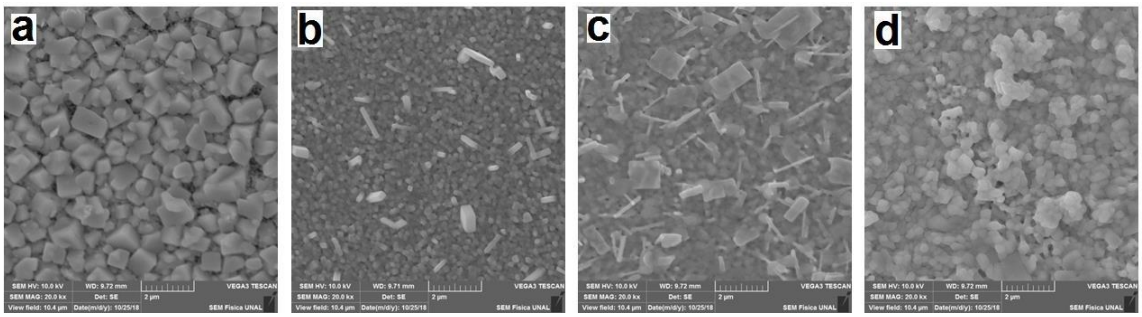
Tabla 5.1 Parámetros de síntesis estudiados durante el crecimiento de películas de $MAPbI_3$ depositadas en dos etapas.

Parámetros de deposición	Rango de variación
Disolvente	Butanol
Concentraciones de MAI	5- 30 mg/mL
Tiempo de Dipping de película de PbI_2 recocida a 200C, durante 40 min.	10-45 min
Tiempo recocido de la película de $MAPbI_3$ formada	15 min a 100°C

La figura 5.3 muestra imágenes SEM de películas de $MAPbI_3$ sintetizadas usando películas de PbI_2 de 300 nm y recocidas a 200 °C durante 40 minutos, sobre las cuales se depositaron capas de MAI por dipping variando la concentración molar de MAI, entre 5 y 30 mg/mL y con tiempo de dipping de 15 minutos; estos resultados muestran que la concentración de MAI afecta significativamente la morfología de las películas de $MAPbI_3$. En particular se observa que las muestras depositadas usando una concentración de MAI de 5 mg/mL exhiben una morfología caracterizada por granos grandes compactos de forma cuboidal mientras que las muestras depositadas usando concentraciones de MAI mayores exhiben una mala morfología caracterizada por tamaños de grano pequeños e inhomogeneos y formación de clusters.

Se encontró también que el recocido a 100°C por 15 minutos después de la deposición de las películas de $MAPbI_3$, permite eliminar los excesos de solvente en la muestra.

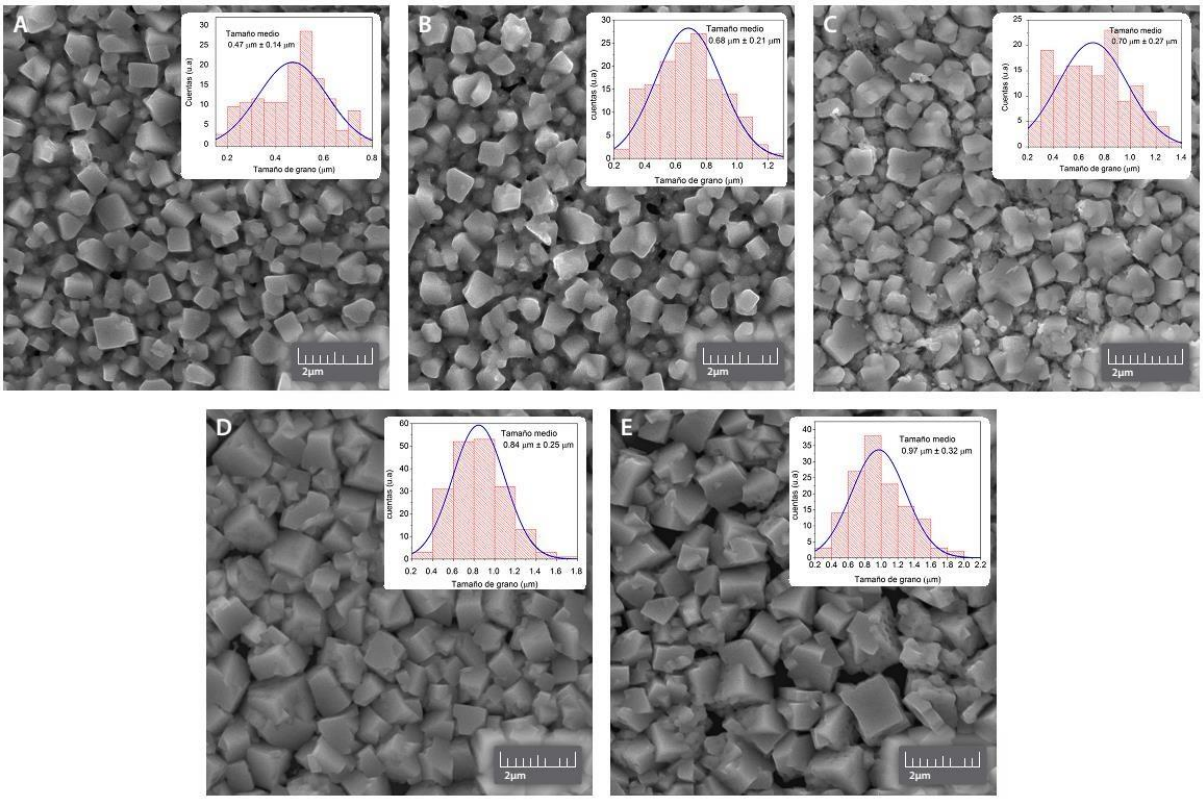
Fig. 5.3: Imágenes SEM de películas de MAPbI3 depositadas usando concentraciones de MAI en butanol de: a) 5 mg/mL b) 10 mg/mL c) 20 mg/mL d) 30 mg/mL



5.3 Influencia del tiempo de dipping sobre la morfología de películas delgadas de $MAPbI_3$

Películas delgadas de **$MAPbI_3$** depositadas usando los parámetros listados en la tabla 5.1 (concentracion molar de MAI de 5 mg/mL), fueron evaluadas a través de medidas de microscopía SEM para examinar la influencia del tiempo de dipping sobre tamaño de grano. En la Figura 5.4 se muestran imágenes SEM de películas de $MAPbI_3$ depositadas variando el tiempo de dipping entre 10 y 45 min. Esto se realiza con el objetivo de disminuir la cantidad de PbI2 presente en la muestra y permitir que la reacción se complete, aumentando la difusión del MAI internamente en la película.

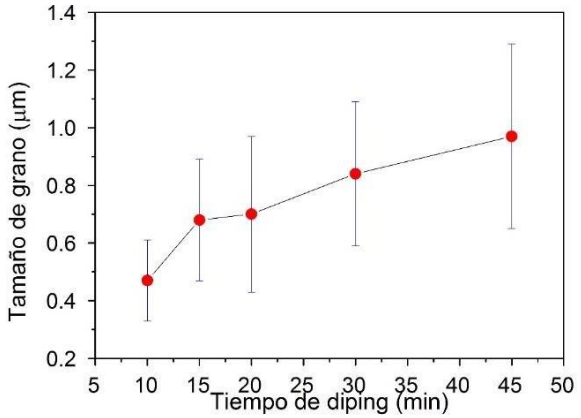
Fig. 5.4: Comparación de las imágenes SEM de muestras de $MAPbI_3$ depositadas variando el tiempo de dipping, A) 5 min, B) 10 min, C) 20 min, D) 30 min y E) 45 min.



Se observa en la Fig. 5.4 que las películas de $MAPbI_3$ presentan en general una morfología constituida por granos cuboidales compactos, libre de poros que dan lugar a un buen grado de cubrimiento de toda la superficie del sustrato,

lo cual favorece el transporte eléctrico de portadores en el dispositivo, mejorando de esta forma la eficiencia del dispositivo y evitando la generación de corto circuitos. También se observa que el tamaño de grano aumenta significativamente con el aumento del tiempo de dipping, pasando de valores medios cercanos a $0.47\mu m$ a tamaños de grano cercanos a $1\ \mu m$ para tiempos de dipping de 45 min., tal como se muestra en la Fig. 5.5 . Tiempos de dipping mayores que 45 min, generan desprendimiento de la película y se deshace en la solución.

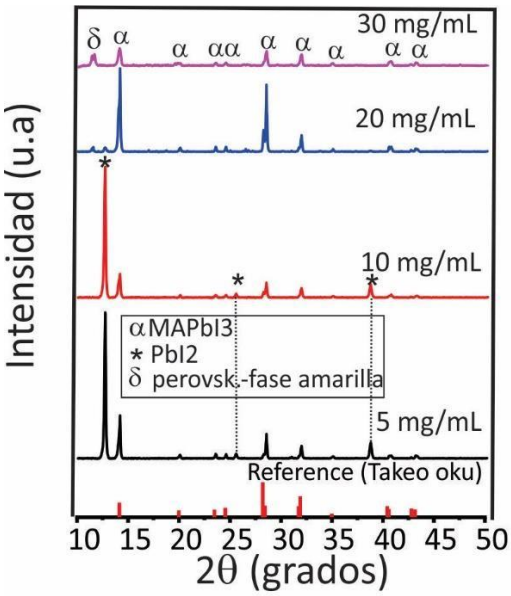
Fig. 5.5: Variación del tamaño de grano de películas de $MAPbI_3$ en función del tiempo de dipping



5.4 Influencia del tiempo de dipping y concentración molar del MAI sobre la fase cristalina de películas delgadas de $MAPbI_3$

En la figura 5.6 se muestran espectros de difracción de rayos-x correspondientes a películas delgadas de perovskita depositadas variando la concentración molar del MAI en butanol entre 5 y 30 mg/mL, manteniendo el tiempo de dipping en 10 min. y el espesor de las películas de PbI2 en 300 nm.

Figura 5.6: Espectros de difracción de rayos-x de películas de perovskita depositadas variando la concentración molar de MAI en butanol.



Los resultados de la figura 5.6 muestran que concentraciones pequeñas de MAI ($\leq$ 10 mg/mL) , dan lugar a muestras que incluyen reflexiones asociadas a las fases MAPbI3 tetragonal [39] y PbI_2 siendo las reflexiones asociadas al PbI_2 mucho mayores que las asociadas a la fase $MAPbI_3$ indicando que este tipo de muestras crecen con una mezcla de estas dos fases siendo mayor la proporción de PbI_2. Este comportamiento se explica por el hecho de que usando concentraciones muy pequeñas de MAI, existe un exceso de PbI_2 (cuando el espesor de la capa precursora de PbI_2 = 300 nm) durante la reacción que ocurre durante el proceso de dipping, lo cual da lugar a una película de perovskita con exceso de PbI_2.

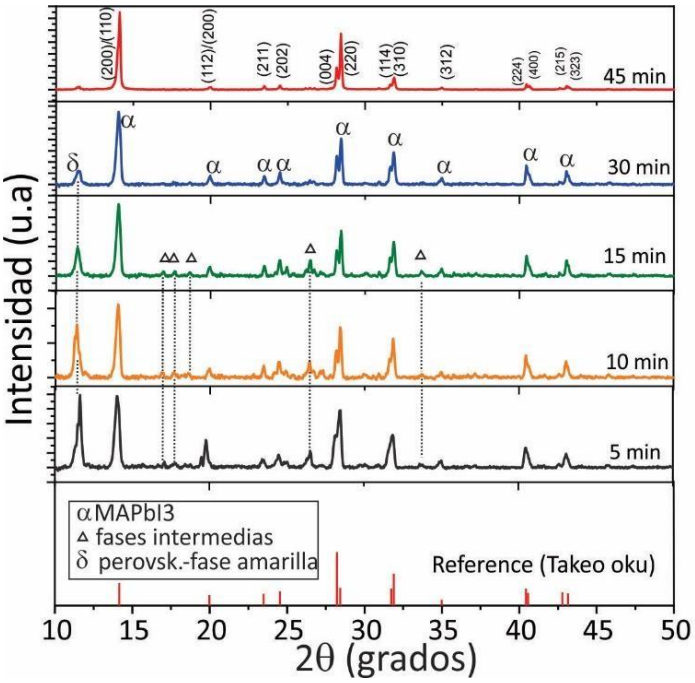
Cuando se aumenta la concentración de MAI a valores cercanos a 20 mg/mL, se observa que disminuye fuertemente la reflexión asociada a PbI_2, indicando que bajo estas condiciones se forma una película que crece mayoritariamente en la fase $MAPbI_3$; sin embargo esta muestra presenta adicionalmente una pequeña reflexión en $2\theta = 11.5°$. Indicando que esta incluye adicionalmente una pequeña proporción de la fase δ-amarilla. Cuando se aumenta la concentración de MAI a valores cercanos a 30 mg/mL, se observa que desaparece la reflexión asociada a la fase PbI_2 pero se favorece la formación de la fase δ-amarilla. El cual posteriormente se elimina aumentando el tiempo de dipping, ya que

aumenta la reacción del MAI sobre el PbI_2, disminuyendo la probabilidad de encontrar dicha fase y así obtener la fase requerida.

Después de encontrar los parámetros que permiten depositar películas de $MAPbI_3$ homogéneas con morfología óptima buena adherencia y una fase mayoritariamente de $MAPbI_3$, los cuales se presentaron en los estudios descritos previamente, se realizó un estudio encaminado a obtener condiciones de síntesis que den lugar al crecimiento de muestras libres de fases secundarias; este estudio fue realizado a través de medidas de difracción de rayos X, realizadas a películas de $MAPbI_3$ depositadas con una concentración fija de MAI en butanol y el tiempo de dipping .

En la figura 5.6 se muestran espectros de difracción de rayos-x correspondientes a películas delgadas de perovskita depositadas variando el tiempo de dipping entre 5 y 45 min. y manteniendo la concentración de MAI en 5 mg/mL y el espesor de las películas de PbI_2 en 300 nm.

Fig 5.6: Espectros de difracción de rayos-x de películas de perovskita depositadas variando el tiempo de dipping en la solución de MAI disuelta en butanol.

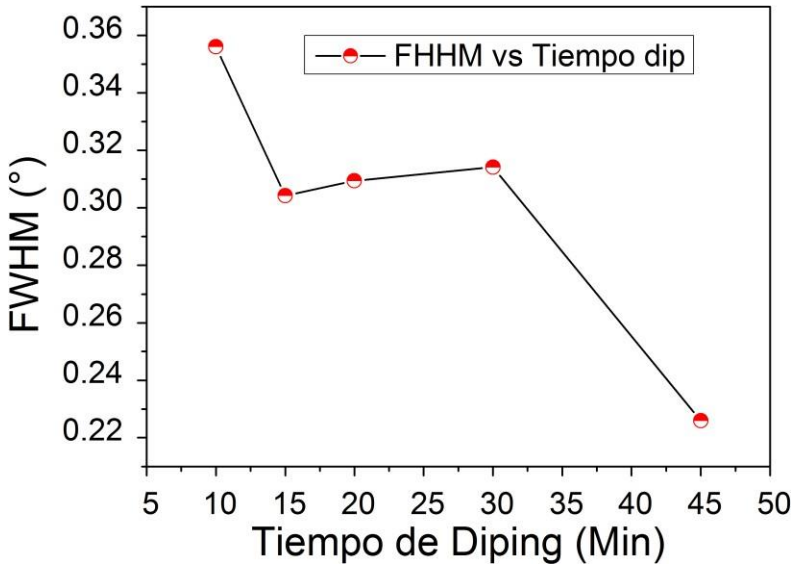


Los resultados de la figura 5.6 muestran que tiempos de dipping menores que 30 min dan lugar a muestras que incluyen reflexiones asociadas a la fase $MAPbI_3$ tetragonal designada por el símbolo (α) y además una reflexionen $2\theta = 11.5°$ asociada a la denominada fase amarilla (yellow phase) no perovskita, designada por el símbolo δ. También se observan otras reflexiones (designadas por el símbolo **Δ**) correspondientes a fases intermedias que aparecen como una intermezcla de la matrix del MAI con el precursor Pb-I [38].

Cuando se usan tiempo de dipping mayores (30 min.) las reflexiones asociadas a las fases intermedias desaparecen y la intensidad de la reflexión en $2\theta = 11.5°$ correspondiente a la fase amarilla decrece fuertemente. Este comportamiento indica que al parecer cuando los tiempos de dipping son cortos no se da una reacción completa favoreciendo de esta manera la formación de mezcla de varias fases. De otro lado, se encontró que tiempos de dipping mayores que 45 minutos, generan desprendimiento de la película y esta se deshace en la solución.

La figura 5.7 muestra la influencia del tiempo de diping sobre el valor del parámetro FWHM (Full width at half máximum), calculado con la reflexión en $2\theta \sim 14°$ que es la principal reflexión de la fase $MAPbI_3$ tetragonal. Se observa que este parámetro tiende a disminuir al aumentar el tiempo de dipping, con lo cual se puede concluir que el tamaño de cristalito de las películas de Perovskita disminuye al aumentar el tiempo de dipping.

Fig. 5.7: Variación del valor del parámetro FWHM en función del tiempo de dipping.



El tamaño de cristalito se calcula a partir de la ecuación 3.2, donde FWHM se expresa en radianes, la longitud de onda característica del equipo de difracción de rayos x que corresponde a $\lambda = 1.5302\ A°$. El tamaño de cristalito se expresa en nanómetros y se resume en la tabla 5.2

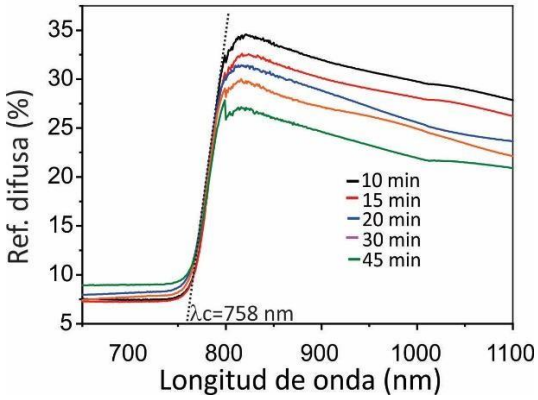
Tiempo de dipping	Tamaño cristalito (nm)
10	22
15	26
20	25
30	25
45	35

5.5 Influencia del tiempo de dipping sobre las propiedades ópticas de películas delgadas de $MAPbI_3$

Películas delgadas de $MAPbI_3$ depositadas usando las mejores condiciones de síntesis descritas anteriormente fueron seleccionadas para estudiar el efecto del tiempo de dipping sobre las propiedades ópticas, determinadas a través de sus constantes ópticas E_g y α.

En la Fig. 5.8 se muestras espectros de reflectancia difusa obtenida con películas de $MAPbI_3$ depositadas bajo condiciones óptimas (concentración molar de MAI=30 mg/mL, recocido de $MAPbI_3$= 100 °C, 15 min), pero variando el tiempo de dipping entre 10 y 45 min.

Fig. 5.8: Espectros de reflectancia difusa correspondiente a películas delgadas de MAPbI3 depositadas variando el tiempo de dipping.



Estos resultados revelan que en general, el tiempo de dipping no afecta significativamente el valor de la longitud de onda de corte cuyo valor es de alrededor de 758 nm, indicando que el tiempo de dipping no afecta el gap de energía de las películas de $MAPbI_3$; sin embargo, la intensidad de la reflectancia decrece con el aumento del tiempo de dipping. Este comportamiento se atribuye al hecho de que al aumentar el tiempo de dipping aumenta la rugosidad superficial de las muestras de $MAPbI_3$.

A partir de las curvas de reflectancia difusa se determinó el coeficiente de absorción (***α***) y el gap de energía óptico (***E_g***) usando las relaciones 5.1 y 5.2.

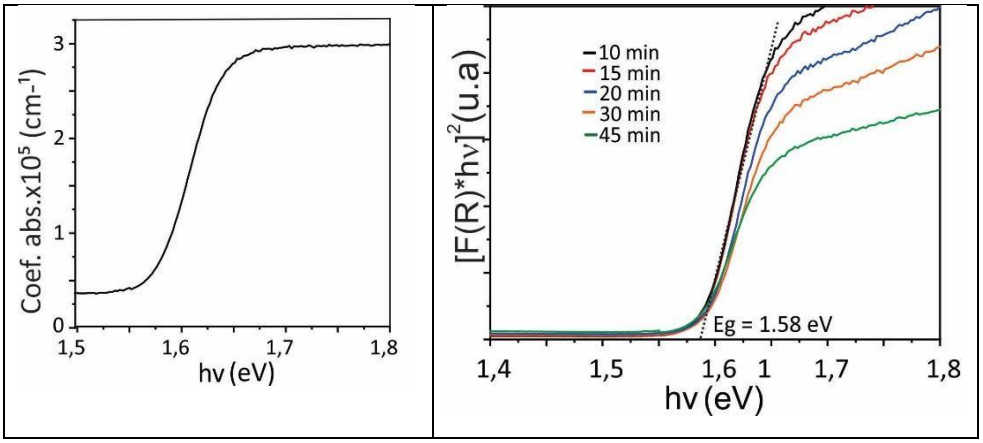
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}; \quad \text{entonces} \quad \alpha = s * F(R) \qquad (5.1)$$

$$[F(R)\, h\upsilon]^2 = A\,(h\upsilon - Eg) \qquad (5.2)$$

Donde R es la reflectancia difusa de la muestra, α el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión.

En la Fig. 5.9 se presenta una curva típica del coeficiente de absorción en dependencia de hυ obtenida con una película de MAPbI3 depositadas bajo óptimas condiciones y curvas de $[F(R)h\upsilon]^2$ vs $h\upsilon$ depositadas variando el tiempo de dipping entre 10 y 45 min. (Usadas para determinar E_g por el método de kubelka).

Fig 5.9: Curvas de a) α vs hυ y b) [F(R)hυ]2 vs hυ correspondientes a películas de MAPbI3 depositadas variando el tiempo de dipping.



Se observa que las películas delgadas de MAPbI3 presentan un gap de energía $Eg = 1.58\ eV$ y un coeficiente de absorción α del orden de $10^5\ cm^{-1}$ que concuerda con los valores reportados por otros autores [40]. Los resultados tanto de Eg como de α indican que las películas delgadas de $MAPbI_3$ presentan buenas propiedades ópticas para ser usadas potencialmente como capa activa en celdas solares.

A partir del cálculo del coeficiente de absorción cerca del borde de la banda de conducción es posible determinar la energía de Urbach, que proporciona información de la microestructura del material, considerando que la formación de defectos estructurales y la interacción electrón-fonón generan estados de colas de bandas que absorben fotones con energías $h\nu$ menores que E_{gap} [41]. El coeficiente de absorción cerca del borde de la banda de conducción (α_U)

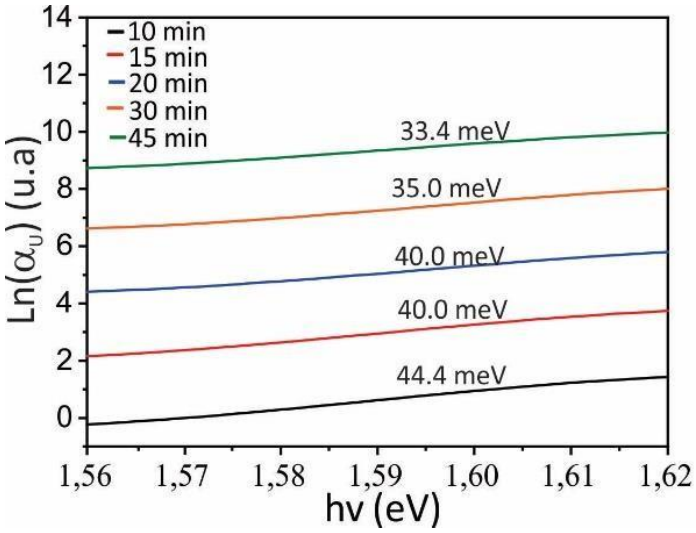
tiene una dependencia exponencial con la energía de Urbach (E_{Urb}), dada por la Ecuación (5.3).

$$\alpha_U(h\nu) = \alpha_0\, e^{\frac{h\nu - E_I}{E_{Urb}}} \qquad (5.3)$$

Donde E_I y α_0 son constantes. Entonces, la energía de Urbach (E_U) se puede calcular realizando la gráfica $ln\ \alpha_U$ vs $h\nu$, en la zona cercana a λ_C y ajustándola a una recta, luego, el inverso de la pendiente corresponde al valor de E_{Urb}.

La Figura. 5.10, muestra curvas de $Ln\ \alpha_U$ vs $h\nu$ obtenidas con muestras de MAPbI3 depositadas bajo condiciones óptimas pero variando el tiempo de dipping.

Fig. 5.10: Influencia del tiempo de dipping sobre la energía de Urbach determinada de la pendiente de las curvas de $ln\ \alpha_U$ vs $h\nu$.

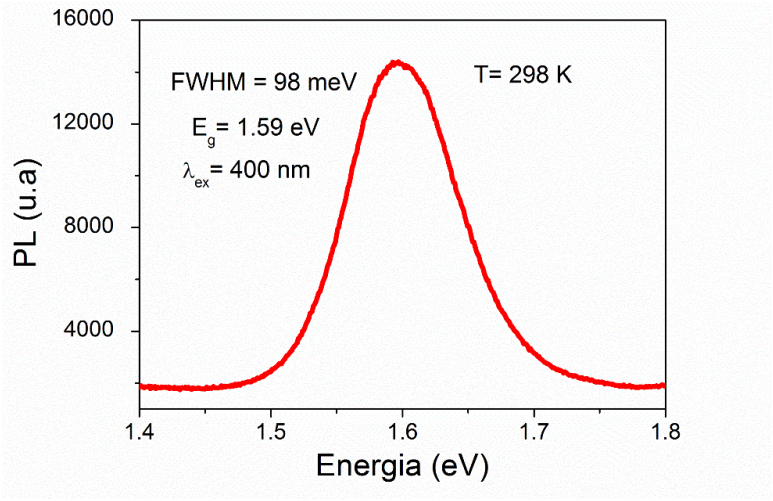


Los resultados de la Fig. 5.10 muestran que la Energía de Urbach disminuye al aumentar el tiempo de dipping, indicando que al aumentar el tiempo durante la etapa de dipping se reduce la formación de defectos estructurales generalmente inducidos por defectos intrínsecos (vacancias y defectos antisitio).

Muestras de $MAPbI_3$ depositadas depositada usando parámetros óptimos fueron también caracterizadas a través de medidas de fotoluminescencia (FL). En la Fig. 5.11 se muestra un espectro de emisión de fotoluminiscencia (PL)

obtenido con una muestra típica de $MAPbI_3$ depositada bajo condiciones óptimas, mediante excitación con luz láser de 400 nm .

Fig. 5.11: Espectro de emisión de fotoluminiscencia de una muestra típica de MAPbI3 depositadas bajo condiciones óptimas

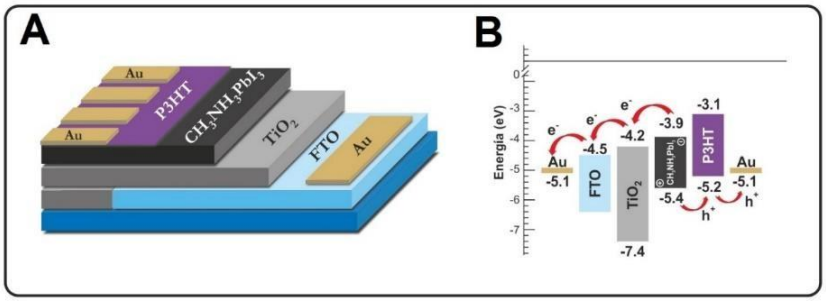


Teniendo en cuenta que los procesos no radiativos están asociados a defectos localizados y a estados de trampas generados por defectos nativos, la calidad del material puede ser establecida mediante cuantificación de la cantidad de recombinación radiativa que está relacionada con la intensidad de la respuesta de PL. Se encontró que en general, las muestras de $MAPbI_3$ preparadas en dos etapas incluyendo una capa de PbI_2 depositada por evaporación en su primera etapa y un proceso de dipping en su segunda etapa exhiben alta fotoluminiscencia indicando que este tipo de muestras crecen con una estructura molecular caracterizada, por tener baja densidad de estados asociados a defectos y trampas.

5.6 Resultados preliminares del desempeño de celdas solares basadas en MAPbI3

Con el propósito de probar la aplicabilidad de las muestras de $MAPbI_3$ estudiadas en este trabajo como capa activa de dispositivos fotovoltaicos, se fabricaron celdas solares con arquitectura, FTO/TiO_2/$MAPbI_3$/P3HT/Au y su desempeño fue evaluado a través de medidas de la característica J-V, realizadas bajo radiación AM 1.5 de 100 mW/cm^2. En la Fig. 5.12 se muestra esquemáticamente la arquitectura y el diagrama de bandas de energía de las celdas fabricadas

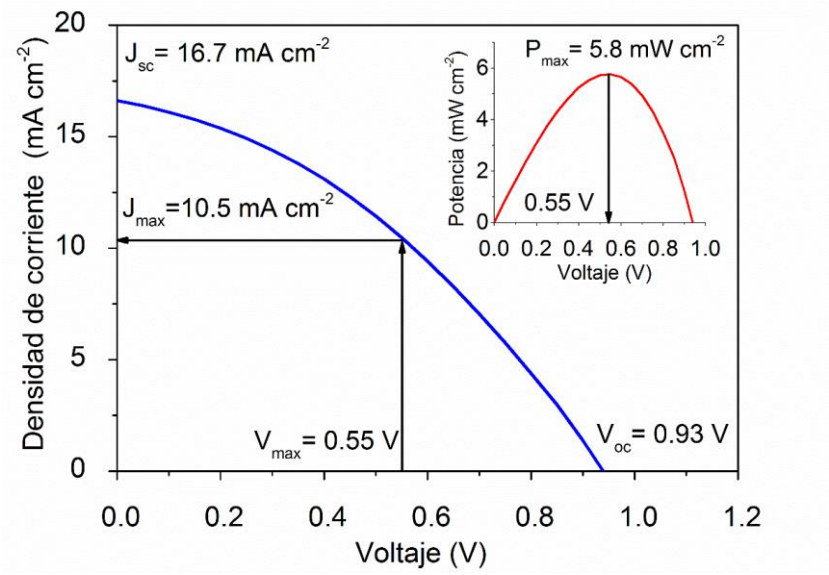
Figura 5.12: A) Arquitectura y B) diagrama de bandas de energía de las celdas fabricadas y evaluadas en el marco de este trabajo



Típicamente las celdas fueron fabricadas usando una capa ETL de TiO_2 de 120 nm de espesor depositada por sputtering RF, una capa de 450 nm de $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) depositada usando la ruta novedosa en dos etapas mencionadas previamente, una capa HTL de P_3HT de 60 nm de espesor depositada por spin coating y una capa de Au de 0.5 μm de espesor depositada por sputtering rf, usada como ánodo.

La Fig. 5.13 muestra **Curvas J-V y P-V de las celdas** fabricadas con estructura FTO/TiO_2/$MAPbI_3$/P_3HT/Au, medidas bajo radiación AM 1.5 de 100 mW/cm^2, las cuales **presentaron la mejor eficiencia de conversión.**

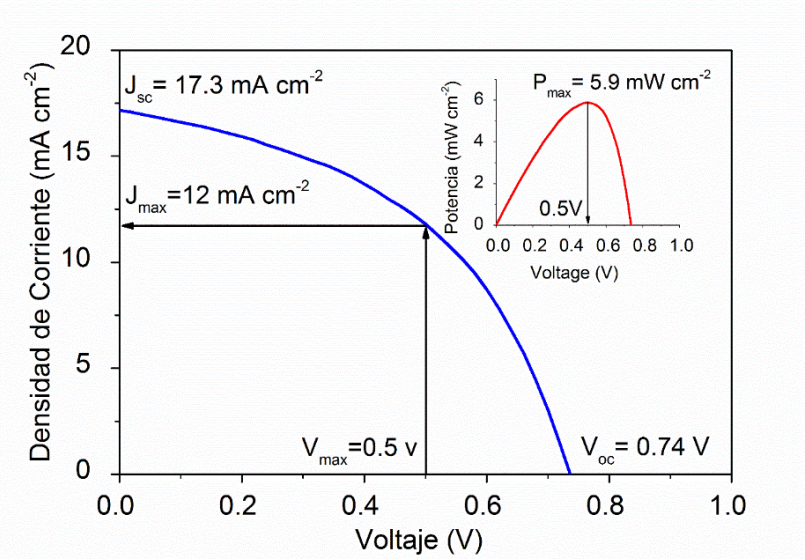
Fig. 5.13: Curvas J-V y P-V de las celdas fabricadas con estructura FTO/TiO2/MAPbI3/P3HT/Au que presentaron la mejor eficiencia de conversión.



Estos resultados muestran que la baja eficiencia de las celdas solares es principalmente causada por mal factor de llenado (FF) y baja corriente de corto circuito (Jsc). El bajo valor de FF podría ser atribuido en parte a la alta resistencia de transferencia de carga en la interface ETL/perovskita; sin embargo, considerando que el FF también depende del factor de díodo que es afectado por procesos de recombinación dentro de la zona de carga espacial [33], perdida adicional del FF podría ser también atribuida a recombinación dentro de la zona de deflexión.

La Fig. 5.14 muestra **Curvas J-V y P-V de celdas** fabricadas con estructura FTO/TiO_2/$MAPbI_3$/P_3HT/Au sometidos a recocido de 100°C por un tiempo de 5 minutos, posterior a la fabricación y medidas bajo radiación AM 1.5 de 100 mW/cm^2, las cuales **presentaron la mejor eficiencia de conversión.**

Fig. 5.14: Curvas J-V y P-V de celdas fabricadas con estructura FTO/TiO2/CH3NH3PbI3/P3HT/Au sometidas a tratamiento térmico que presentaron la mejor eficiencia de conversión.



Se encontró que el aumento de la temperatura de recocido mejora los parámetros FF y Jsc; este comportamiento se puede explicar a partir de los siguientes hechos:

i) Mejora del grado de compactación e incremento del tamaño de grano de las capas de perovskita que favorecen un mejor transporte eléctrico.

ii) Mejora del grado de ordenamiento cristalográfico de las capas de perovskita, que contribuye a la reducción de pérdidas de fotocorriente asociada a procesos de recombinación.
iii) Mejora del acople mecánico en las interfaces Perovskita/Capa ETL y perovskita capa HTL, con lo cual se mejora la transferencia de electrones hacia el cátodo de FTO y de huecos hacia el ánodo de Au.

En la tabla 5.1 se listan los valores de parámetros de desempeño de las mejores celdas solares fabricadas usando como capa activa de perovskita $MAPbI_3$ sintetizada mediante el método de dos pasos; se comparan valores de estos parámetros obtenidos con celdas no sometidas a recocido y los obtenidos con celdas recocidas.

Tabla 5.4: Comparación de los valores de parámetros de desempeño obtenidos con celdas recocidas y no recocidas.

Recocido	FF	η%	J_{sc} $(mA\ cm^{-2})$	V_{oc} (V)	J_{max} $(mA\ cm^{-2})$	V_{max} (V)	P_{max} $(m\mathrm{W}\ cm^{-2})$
No	0.37	5.8	16.7	0.93	10.5	0.55	5.8
Si	0.47	5.9	17.3	0.74	12	0.5	5.9

La mejor eficiencia de conversión que se obtuvo fue 5.9% la cual fue lograda con un dispositivo fabricado usando una capa recocida de MAPbI3, esta presenta voltaje de circuito abierto V_{OC} = 0.74 V, densidad de corriente de corto circuito J_{sc}=17.5 mA/cm^2 y factor de llenado FF= 47%. Considerando que en este trabajo no se realizó un estudio para optimizar las diferentes capas que conforman la celda solar, pensamos que los resultados preliminares que se reportan son bastante promisorios.

6. Conclusiones y recomendaciones

Todos los objetivos planteados en este trabajo de Grado, se cumplieron en forma exitosa. En particular se hicieron aportes en aspectos relacionados con la síntesis de películas delgadas de $MAPbI_3$ con estructura perovskita con muy bajo porcentaje de fases secundarias, usando una ruta de dos pasos novedosa que incluye una capa de PbI_2 depositada por evaporación en su primera etapa y un proceso de dipping en una solución de MAI disuelta en butanol en su segunda etapa.

También se hizo un aporte significativo consistente en el desarrollo de un sistema electrónico con facilidades para controlar el proceso de deposición de PbI_2 en forma automatizada, el cual permitió preparar en forma reproducible muestras de $MAPbI_3$ con buenas propiedades ópticas, estructurales y morfológicas, para uso en celdas solares.

Medidas con microscopía SEM revelaron que las películas de $MAPbI_3$ depositadas siguiendo la ruta en dos etapas desarrollada en este trabajo presentan una morfología caracterizada por granos cuboidales compactos que dan lugar a un alto cubrimiento de sustrato ; se encontró que el aumento del tiempo de dipping induce un crecimiento en el tamaño de grano desde valores medios cercanos a $0.47\ \mu m$ hasta tamaños de grano mayores que $0.97\ \mu m$.

Se encontró que recociendo las celdas solares a una temperatura de 100ºC durante 5 min se mejora significativamente la eficiencia de conversión del dispositivo, debido a una mejora en el transporte eléctrico y en la transferencia de carga en las interfaces presentes en la celda solar. La mayor eficiencia de conversión fue obtenida con celdas solares fabricadas con arquitectura FTO/TiO_2/ $MAbPI_3$ /P_3HT/Au, lográndose una eficiencia cercana al 6 %.

Referencias

[1] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21). Global Status Report 2016. http://www.ren21.net/gsr.

[2] A. Goetzberger et al., Materials Science and Engineering R., 40 (2003) 1–6

[3] First Solar press release, Second Quarter 2010 Financial Results, [http://investor.firstsolar.com]

[4] Nam-Gyu Park, *OrganometalPerovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell*, Journal Phys. Chem.
Lett. (2013), 4, 2423−2429

[5] J.H. Heo, et al. Nature Photonics 7 (2013) 486.

[6] Jung EH, Jeon NJ, Park EY, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). Nature. 2019;567(7749):511-515

[7] Woon Seok Yang, Byung-Wook Park, Eui Hyuk Jung, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Dong Uk Lee, Seong Sik Shin, Jangwon Seo, Eun Kyu Kim, Jun Hong Noh, Sang Il Seok. Iodide management in formamidiniumleadhalide–based perovskite layers for efficient solar cells**.** Science 356, 1376–1379 (2017)

[8] J. P. C. Baena, L. Steier, W. Tress, M. Saliba, S. Neutzner, T. Matsui, F. Giordano, T. J. Jacobsson, A. R. S. Kandada, S. M. Zakeeruddin, A. Petrozza, A. Abate, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel and A. Hagfeldt, Energy Environ. Sci., 2015, 8, 2928–2934

[9] H. Choi, J. Jeong, H. B. Kim, S. Kim, B. Walker, G. H. Kim and J. Y. Kim, Nano Energy, 2014, 7, 80–85.

[10] Yoshikawa, K. *et al.* Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat. Energy* **2**, (2017)

[11] Green, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 55). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **28**, 3–15 (2020)

[12] Nakamura, M. *et al.* Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)2 thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE J. Photovoltaics* **9**, 1863–1867 (2019).

[13] Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

[14] Wang, W. *et al.* Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–5 (2014).

[15] Zhao, J. *et al.* Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nat. Energy* **1**, (2016).

[16] Zhang, F. & Zhu, K. Additive Engineering for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1–26 (2020).

[17] Hao, M. *et al.* Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal Cs1−xFAxPbI3 quantum dot solar cells with reduced phase segregation. *Nat. Energy* **5**, 79–88 (2020).

[18] T, M., A, K., K, T. & Y, S. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–1 (2009).

[19] Im, J. H., Lee, C. R., Lee, J. W., Park, S. W. & Park, N. G. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* **3**, 4088–4093 (2011).

[20] Kim, H. S. *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2**, 1–7 (2012).

[21] Podolsky, B. *et al.* References and Notes 1. **338**, 643–648 (2012).

[22] Burschka, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **499**, 316–319 (2013).

[23] Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **501**, 395–398 (2013).

[24] Jeon, N. J. *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **13**, 897–903 (2014).

[25] Yang, W. S. *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science (80-.).* **348**, 1234–1237 (2015).

[26] Zhou, H. *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science (80-.).* **345**, 542–546 (2014).

[27] Yang, W. S. *et al.* Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science (80-).* **356**, 1376–1379 (2017).

[28] Reinoso, M. (2016). Fabricación de celdas solares hibridas con arquitectura planar basadas en compuestos metal-orgánicos con estructura perovskita. Doctorado. Universidad Nacional de Colombia.

[29] Eperon, G. E. *et al.* Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 19688–19695 (2015).

[30] Chen, Y., Zhang, L., Zhang, Y., Gao, H. & Yan, H. Large-area perovskite solar cells-a review of recent progress and issues. *RSC Adv.* **8**, 10489–10508 (2018).

[31] Ozaki, M. *et al.* Iodine-rich mixed composition perovskites optimised for tin(iv) oxide transport layers: The influence of halide ion ratio, annealing time, and ambient air aging on solar cell performance. *J. Mater. Chem. A* **7**, 16947–16953 (2019).

[32] Cristalografía. Dispersión y difracción. Ley de Bragg. https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html.

[33] Mahjabin, S. *et al.* Perceiving of Defect Tolerance in Perovskite Absorber Layer for Efficient Perovskite Solar Cell. *IEEE Access* **8**, 106346–106353 (2020)

[34] Limits to Resolution in the Electron Microscope. https://www.ou.edu/research/electron/bmz5364/resolutn.html.

[35] Murphy, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1326–1337 (2007).

[36] Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part II: Nonhomogeneous Layers*. *J. Opt. Soc. Am.* **44**, 330 (1954).

[37] Elouafi, A. *et al.* Effects of Ru doping and of oxygen vacancies on the optical properties in α-Fe2O3 powders. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **126**, 1–7 (2020)

[38] A. W. P. Sanches, M. A. T. Da Silva, N. J. A. Cordeiro, A. Urbano, and S. A. Lourenço, “Effect of intermediate phases on the optical properties of PbI2-rich CH3NH3PbI3 organic-inorganic hybrid perovskite,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 9, pp. 5253–5261, 2019, doi: 10.1039/c8cp06916f.

[39] T. Oku, “Crystal Structures of CH3NH3PbI3 and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells,” *Sol. Cells - New Approaches Rev.*, 2015, doi: 10.5772/59284.

[40] S. De Wolf *et al.*, “Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1035–1039, 2014, doi: 10.1021/jz500279b.

[41] G. D. Cody, “Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 141, no. C, pp. 3–15, 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80513-7.

[42] P. Mialhe, J. P. Charles, A. Khoury, and G. Bordure, “The diode quality factor of solar cells under illumination,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 3, pp. 483–492, Mar. 1986, doi: 10.1088/0022-3727/19/3/018.