



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**Evaluación de las propiedades
ópticas, eléctricas y estructurales de
películas delgadas del compuesto
 $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ para su uso como capa
activa en celdas solares híbridas con
estructura tipo perovskita.**

Liliana Carolina Luis Rincón

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Ingeniería Mecánica, Materiales y Procesos
Bogotá, Colombia
2017

Evaluación de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas delgadas del compuesto $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ para su uso como capa activa en celdas solares híbridas con estructura tipo perovskita

Liliana Carolina Luis Rincón

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería Materiales y Procesos

Línea de Investigación:

Celdas solares con estructura tipo perovskita

Grupo de Investigación:

Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Ingeniería Mecánica, Materiales y Procesos

Bogotá, Colombia

2017

Dedicatoria

A mis padres.

Agradecimientos

Agradezco al Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia, a todos mis compañeros del grupo de trabajo, a mi director Gerardo Gordillo Guzmán, a mi codirector Camilo Otálora y por su puesto a mi alma mater la Universidad Nacional de Colombia.

Agradezco a mi familia, en especial a mis padres, Rosa Rincón y Edilberto Luis, quienes fueron un apoyo incondicional durante todo mi proceso de formación.

Agradezco a mis amigos, a quienes considero parte de mi familia, por confiar en mí y por apoyarme.

Resumen

Esta tesis presenta aportes relacionados con síntesis y optimización de propiedades de uno de los materiales actualmente más estudiados para la fabricación de las llamadas celdas solares híbridas basadas en compuestos organometálicos con estructura perovskita; estos estudios contribuyen al desarrollo de un programa de investigación que se lleva a cabo actualmente en el Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMS&ES) del departamento de Física de la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia, cuya meta es el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos basados en materiales de bajo costo y bajo impacto ambiental. El énfasis de este trabajo de tesis es el análisis de la sustitución del ion metilamonio por el ion cesio en el yoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), material usado como capa absorbente en este tipo de dispositivos. A partir de una caracterización por difracción de rayos x, espectroscopia UV-VIS-NIR y corriente estimulada térmicamente (TSC) se encontró que la sustitución se da de manera efectiva cuando se sustituye menos del 15% del ion metilamonio por cesio y que por encima de esta cantidad el cesio forma otro compuesto. Además, se encontró que esta sustitución tiene efectos en el valor de energía de brecha prohibida (gap) del material, así como en sus propiedades estructurales y eléctricas.

Palabras clave: Películas delgadas, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, sustitución de ion metilamonio por ion cesio, propiedades ópticas, eléctricas y estructurales, celdas solares híbridas tipo perovskita.

Abstract

This thesis work presents contributions related to synthesis and optimization of properties of one of the materials currently most studied for the manufacture of so-called hybrid solar cells based on organometallic compounds with perovskite structure; these studies contribute to the development of a research program that is currently taking place in the Group of semiconductor materials and solar energy (GMS&ES) of the Physics Department of the Faculty of Sciences of the National University of Colombia, whose goal is the development of photovoltaics devices based on materials of low cost and low environmental impact. The emphasis of this thesis work is the analysis of the substitution of the methylammonium ion by the cesium ion in methylammonium lead iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), material used as absorber layer in this type of devices. From a characterization by X-ray diffraction, spectroscopy UV-VIS-NIR and thermally stimulated current (TSC), it was found that the substitution is given effectively when it replaces less than 15% of the methylammonium ion per cesium and that above this quantity the cesium forms another compound. In addition, it was found that this substitution has effects on the value of the energy gap E_g of the material, as well as in its structural and electrical properties.

Keywords: Thin films, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, substitution of methylammonium ion by the cesium ion, optical electrical and structural properties, hybrid solar cells perovskite type.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XV
Lista de Ecuaciones	XVII
Introducción	1
1. Estado de Arte y Marco Teórico	3
1.1 Estado actual de la tecnología de celdas solares	3
1.2 Fundamentos del funcionamiento de las celdas solares híbridas tipo perovskita.....	9
2. Aspectos Experimentales	11
2.1 Síntesis de Películas Delgadas de perovskita	11
2.1.1 Estudio de parámetros de síntesis de películas delgadas de MAPbI ₃ (CH ₃ NH ₃ PbI ₃)	12
2.1.2 Síntesis de películas de Cs _x MA _(1-x) PbI ₃	13
2.2 Caracterización de películas delgadas de Cs _x MA _(1-x) PbI ₃	13
2.2.1 Propiedades ópticas.....	13
2.2.2 Propiedades Estructurales	13
2.2.3 Propiedades Morfológicas	14
2.2.4 Propiedades Eléctricas.....	14
3. Resultados y Análisis	16
3.1 Análisis estructural en películas delgadas de MAPbI ₃	16
3.2 Análisis estructural en películas delgadas de Cs _x MA _(1-x) PbI ₃	18
3.3 Estudio de Propiedades Ópticas de las películas de Cs _x MA _(1-x) PbI ₃	22
3.4 Estudio de Propiedades Microestructurales de películas delgadas de Cs _x MA _(1-x) PbI ₃	27
3.5 Estudio de Propiedades Morfológicas de películas de Cs _x MA _(1-x) PbI ₃	29
3.6 Estudio de Propiedades Eléctricas de las películas de Cs _x MA _(1-x) PbI ₃	31
4. Conclusiones y recomendaciones	35
4.1 Conclusiones.....	35

4.2	Recomendaciones.....	36
5.	Bibliografía.....	37

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1. Evolución de la eficiencia de conversión de celdas solares fabricadas con diferentes tecnologías.....	4
Figura 1-2. Estructura cristalina de compuestos tipo perovskita.....	5
Figura 1-3. Difractograma simulado de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con estructura tetragonal.....	6
Figura 1-4. (a) Diagrama de bandas de energía y (b) arquitectura típica de una celda solar híbrida basada en perovskita con estructura p-i-n.....	10
Figura 2-1. Procedimiento para sintetizar películas delgadas por <i>spin coating</i> ; como primer paso se debe adicionar la solución al sustrato, luego se debe hacer girar el sustrato a una velocidad determinada y finalmente se obtiene la película sobre el sustrato.....	12
Figura 2-2. Diagrama que esquematiza el sistema usado para la toma de las medidas de TSC.....	14
Figura 3-1. Difractogramas obtenidos para películas de MAPbI_3 usando como solvente DMSO a temperaturas de recocido de 120, 130, 140 y 150°C (a) durante 10 minutos y (b) durante 40 minutos.....	17
Figura 3-2. (a) Difractogramas obtenidos para películas de MAPbI_3 sintetizadas usando mezclas de DMF:DMSO en proporciones 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1 (b) ampliación de los difractogramas en la región de 2θ de 6 a 10°.....	18
Figura 3-3. Difractogramas obtenidos para películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ depositadas variando la proporción cesio/metilamina entre $x=0$ y $x=0,250$	19
Figura 3-4. Magnificación del pico en $2\theta=23,5^\circ$ correspondiente a la reflexión (211) de películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ variando la cantidad de cesio entre $x=0$ y $x=0,25$	20
Figura 3-5. Magnificación de los difractogramas obtenidos a los 0, 1, 2 y 5 días de las muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con (a) $x=0,050$, (b) $x=0,100$, (c) $x=0,150$ y (d) $x=0,250$	21
Figura 3-6. Cambio en la posición del pico en $2\theta=26,37^\circ$ de muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ variando la cantidad de cesio entre $x=0$ y $x=0,250$, en dependencia del tiempo en días que transcurre posterior a su deposición.....	22
Figura 3-7. Espectro de reflectancia difusa de películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0$, $x=0,01$, $x=0,025$, $x=0,040$, $x=0,050$, $x=0,100$, $x=0,150$ y $x=0,250$	23
Figura 3-8. Curva de τ_{auc} obtenida a partir de espectro de reflectancia difusa de la muestra de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0$	24

Figura 3-9. Valores de Energía de brecha prohibida (E_g) obtenidos para las películas de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ sintetizadas variando la proporción Cs:MA entre $x=0$ y $x=0,25$	25
Figura 3-10. (a) Micrografía SEM típica de las muestras de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$. Micrografía SEM en la zona al interior de las agujas de muestras de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ con (b) $x=0$ y (c) $x=0,150$	30
Figura 3-11. Tamaño de gran encontrado por microscopia SEM en las muestras de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ sintetizadas.....	30
Figura 3-12. Curvas de TSC obtenidas para las muestras de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ depositadas con cantidades de cesio correspondientes a: $x=0$, $x=0,050$, $x=0,10$, $x=0,15$ y $x=0,25$	32
Figura 3-13. Descomposición matemática de la curva de TSC obtenida de la curva que corresponde a la muestra $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ con $x=0$, curva roja, corresponde a la suma de los tres picos usados para la descomposición matemática de la curva experimental.....	33

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3-1. Valores de energía de Urbach (Eu) obtenidos para las películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ sintetizada con diferentes relaciones de Cs:MA.....	26
Tabla 3-2. Valores de tamaño de grano D estimados por los métodos de Scherrer y Williamson Hall y de micro-tensión ϵ , calculados para muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas con diferentes cantidades de cesio.....	28
Tabla 3-3. Valores de densidad de trampas Nt encontrados en muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0$, $x=0,05$, $x=0,10$, $x=0,15$ y $x=0,25$	34

Lista de Ecuaciones

$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}$ (3.1).....	23
$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ (3.2).....	23
$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right)}$ (3.3).....	26
$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$ (3.4).....	27
$\beta_{hkl} = (\beta_{hklM}^2 - \beta_{hklI}^2)^{1/2}$ (3.5).....	27
$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D$ (3.6).....	27
$\beta_s = 4 \varepsilon \tan \theta_{hkl}$ (3.7).....	27
$\beta_s = 4 \varepsilon \tan \theta_{hkl}$ (3.8).....	28
$I = I_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{v}{b} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{kT}} dT \right]$ (3.9).....	31
$\int_{T_0}^T I_{TSC} dT = b \int_{t_0}^{t_{final}} I dt = bQ = bqN_t V$ (3.10)	31
$N_t = \frac{Q}{v e}$ (3.11).....	32

Introducción

Desde el punto de vista técnico, la tecnología solar fotovoltaica ha demostrado ser una excelente alternativa de generación de electricidad limpia; sin embargo, desde el punto de vista económico esta tecnología aún tiene limitaciones ya que la generación fotovoltaica es más costosa que la generación convencional, fundamentalmente debido a que el costo de manufactura de los módulos de silicio, que es la tecnología que domina actualmente el mercado mundial de módulos, es muy alto [1]. Dentro de las estrategias para hacer competitiva la generación fotovoltaica se encuentra la sustitución de la tecnología de silicio por la tecnología de película delgada, con la cual se ha logrado reducir el costo de manufactura de los módulos a valores del orden de US 0,7/Wp [2]. Actualmente, el 30% del mercado mundial de módulos corresponde a módulos fabricados con tecnología de película delgada y análisis de los expertos indican que a corto plazo esta tecnología podrá competir económicamente con la generación convencional. Sin embargo, la tecnología de película delgada tiene dos limitaciones que podrían ser un obstáculo en el futuro para la producción industrial de módulos a gran escala (del orden de los terawatts/año). La primera es de tipo medioambiental, ya que estos módulos incluyen materiales tóxicos como el Cd y la segunda se relaciona con el hecho de que los módulos basados en Cu(In,Ga)Se_2 y CdTe, que son las tecnologías de película delgada dominantes, incluyen elementos tales como In, Ga y Te que son muy costosos y poco abundantes en la naturaleza.

Con el propósito de superar las limitaciones que tiene la tecnología de película delgada, actualmente se hacen grandes esfuerzos orientados a desarrollar nuevos materiales fotovoltaicos constituidos por elementos no tóxicos, de bajo costo y abundantes en la naturaleza. Es por ello que en los últimos años la investigación en celdas solares se ha enfocado en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos basados en nuevos materiales emergentes, particularmente al desarrollo de celdas solares basadas en materiales híbridos orgánico/inorgánicos con estructura perovskita. Esto se debe a que este material

presenta excelentes propiedades ópticas y eléctricas y adicionalmente es de fácil fabricación y de bajo costo.

Motivados por las circunstancias descritas arriba y teniendo en cuenta la importancia, actualidad y pertinencia de la generación de electricidad limpia por medio de fuentes renovables, con esta propuesta se busca contribuir a la optimización de las propiedades y la estabilidad de materiales híbridos orgánico/inorgánicos con estructura perovskita. Particularmente se pretende estudiar la influencia de la incorporación de cesio en la estructura del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (el material más usado para la fabricación de dispositivos híbridos tipo perovskita) sobre sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. En este estudio se hicieron aportes en:

- i) La síntesis de películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ variando la proporción cesio/metilamonio(MA) usando la técnica de spin coating
- ii) El estudio del efecto de la variación de la proporción de cesio/metilamonio sobre las propiedades estructurales de las películas sintetizadas a través de medidas de difracción de rayos-x (DRX)
- iii) El estudio del efecto de la proporción de cesio/metilamonio sobre las propiedades ópticas y eléctricas de las películas sintetizadas, a través de medidas de reflectancia difusa y de corriente estimulada térmicamente.

1. Estado del Arte y Marco Teórico

1.1 Estado actual de la tecnología de celdas solares.

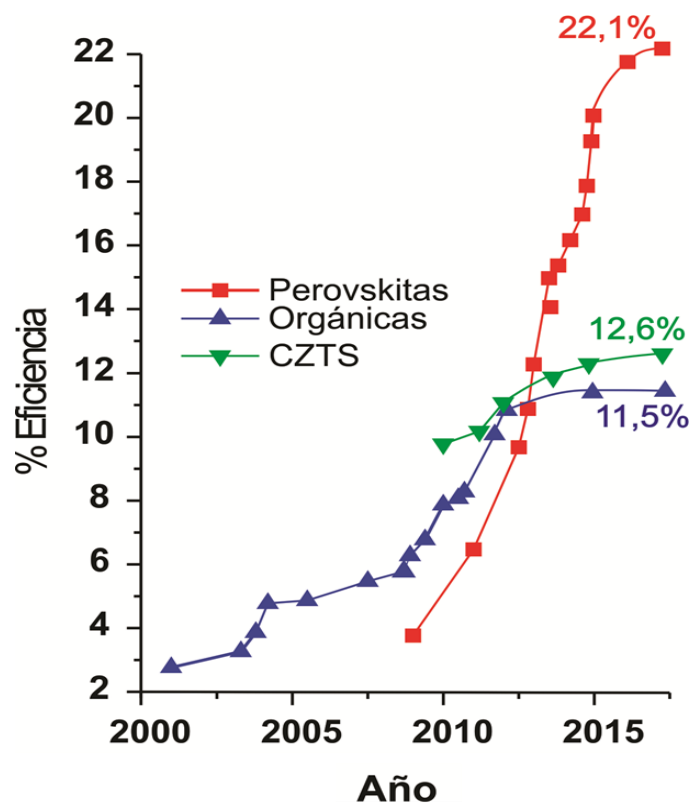
La creciente demanda energética en el mundo ha despertado el interés en realizar avances en formas de producción de energía alternativa para sustituir la producción de energía convencional a partir de combustibles fósiles que contribuye al calentamiento global. Estas circunstancias han motivado a los gobiernos a nivel mundial a promover el desarrollo de tecnologías que aprovechan las energías renovables [3]. Una de las formas de producir energía renovable es mediante la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, comúnmente conocidos como celdas solares, que permiten generar energía eléctrica a través de la conversión fotovoltaica de la radiación solar. Estos desarrollos se han clasificado como tecnologías de primera y segunda generación y más recientemente aparecieron las denominadas tecnologías emergentes que incluyen el desarrollo de las celdas solares híbridas con estructura perovskita.

Los dispositivos fotovoltaicos de primera generación incluyen celdas solares basadas en silicio monocristalino, con los cuales se han alcanzado eficiencias cercanas al 25%[4], como también celdas basadas en GaAs monocristalino, que han alcanzado eficiencias de hasta del 28%[5]. Sin embargo, estos tienen como limitación los altos costos de producción.

Ahora bien, los dispositivos de segunda generación corresponden a aquellos en los cuales las celdas solares son fabricadas con tecnología de película delgada, dentro de estos se incluyen dispositivos basados en Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) y en CdTe con los cuales se han alcanzado eficiencias mayores al 20% [6], [7]; esta tecnología permitió fabricar dispositivos a bajo costo, sin embargo los dispositivos incluyen elementos poco abundantes en la tierra y de alta toxicidad lo que dificulta la producción industrial a gran escala.

Finalmente, se encuentran los dispositivos que usan la tecnología de película delgada, pero que además hacen uso de materiales denominados emergentes. Dentro de esta categoría se encuentran principalmente dispositivos basados en compuestos con estructura cristalina tipo Kesterita, cuyas eficiencias se encuentran actualmente cercanas a un 12% [8], dispositivos basados en materiales orgánicos, cuyas eficiencias actualmente se encuentran alrededor del 11% [9] y dispositivos híbridos basados en compuestos organometálicos con estructura cristalina tipo Perovskita, que han alcanzado eficiencias mayores del 20% [10]. En la figura 1-1 se muestra la evolución en el tiempo de la eficiencia de conversión de celdas solares fabricadas con las principales tecnologías emergentes.

Figura 1-1: Evolución de la eficiencia de conversión de celdas solares fabricadas con diferentes tecnologías (adaptado de la referencia [11])

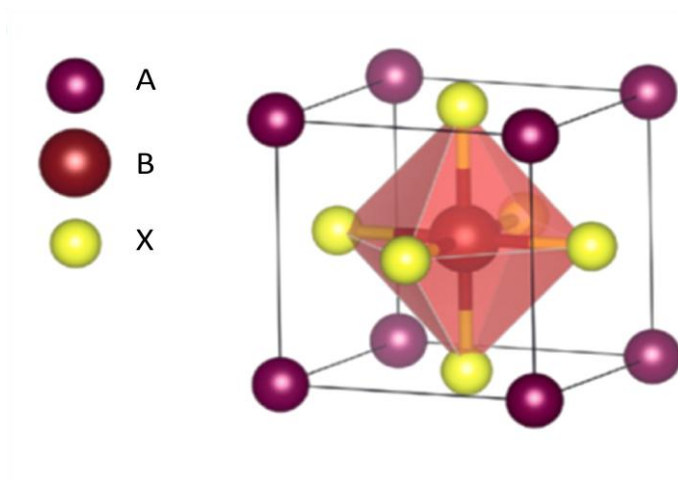


Las celdas solares tipo perovskita han atraído mucho la atención debido al rápido crecimiento de sus eficiencias en los últimos años, es decir, debido a su buen

desempeño. Tal y como se muestra en la figura 1-1, en tan solo 6 años las celdas solares tipo perovskita han alzado eficiencias cercanas a las de dispositivos de CIGS, que tardaron en desarrollarse varias décadas, pasando rápidamente de eficiencias del 3% a eficiencias superiores al 20% [10]–[12].

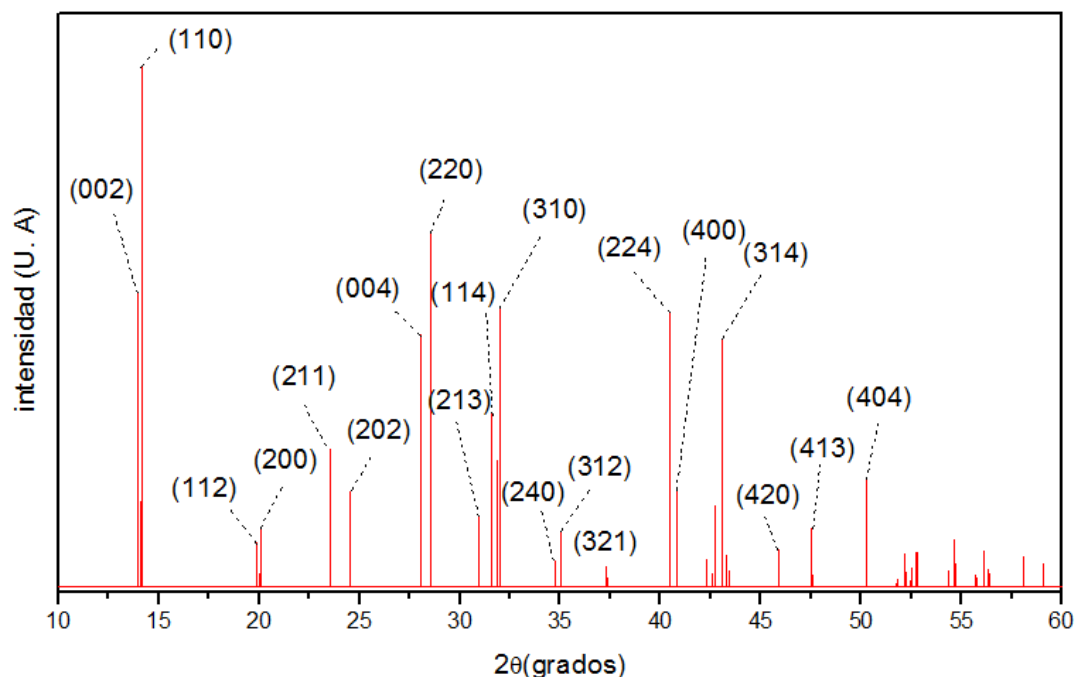
La perovskita es un material con estructura cristalina tipo ABX_3 , tal y como se muestra en la figura 1-2, donde A corresponde a un catión orgánico, usualmente metilamonio ($CH_3NH_3^+$) o formamidinio ($NH_2CH=NH_2^+$); B corresponde a un catión metálico, por lo general Pb^{2+} o Sn^{2+} y X corresponde al anión halógeno, usualmente Cl^- , Br^- o I^- [13]. En celdas solares híbridas tipo perovskita la estructura más usada es la del yoduro de plomo metilamonio ($CH_3NH_3PbI_3$), estructura a la que nos referiremos como perovskita de aquí en adelante.

Figura 1-2: Estructura cristalina de compuestos tipo perovskita [13].



El yoduro de plomo metilamonio suele cristalizar con una estructura tetragonal, el difractograma de dicha estructura fue simulado usando el software PowderCell a partir las constantes de red y coordenadas atómicas reportadas por Yamada y colaboradores [14], y se puede observar en la figura 1-3

Figura 1-3: Difractograma simulado de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con estructura tetragonal.



Los primeros dispositivos tipo perovskita se desarrollaron en el año 2009 por Miyasaka y colaboradores. Tales dispositivos se basaron en la tecnología de las celdas solares sensibilizadas con colorantes, conocidas por sus siglas en inglés como DSSC (dye sensitized solar cells). Los autores usaron como colorantes dos compuestos híbridos tipo perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sobre sustratos nanoestructurados de óxido de titanio, obteniendo eficiencias de 3,8% [12]. Luego, en el 2011, Park y colaboradores fabricaron una celda solar a partir de la misma tecnología DSSC. Para ello, usaron nanocristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y obtuvieron una eficiencia de conversión del 6,54% [15].

En el 2012, se incorporó el uso de un material sólido conocido como spiro-OMETAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-dimetoxifenilamin)-9,9'-spirobifluoreno) como capa transportadora de huecos en vez de electrolitos líquidos lo cual mejoró considerablemente la estabilidad del dispositivo y la eficiencia alcanzando un valor de 9,7%. Este tipo de dispositivos fue llamado ssDSSC (solid state DSSC) [16]. Ese mismo año, Saith y colaboradores fabricaron un dispositivo cuya eficiencia fue de 10,9% [17].

Posteriormente, en 2013, Heo y colaboradores se dieron cuenta de que no era necesario usar materiales nanoestructurados ni mesoestructurados para la construcción de los dispositivos, sino que se podían obtener buenos resultados con arquitecturas planares[18]; este desarrollo se consideró muy importante, ya que la fabricación de materiales nanoestructurados resulta costosa. En ese mismo año, Grätzel y colaboradores alcanzaron una eficiencia del 15% mediante un procedimiento de deposición secuencial [19]. Desde entonces, se han hecho múltiples esfuerzos por aumentar la eficiencia de los dispositivos basados en perovskita mediante la modificación tanto de las condiciones de síntesis de la perovskita como de las demás capas del dispositivo. Actualmente, la eficiencia máxima alcanzada con esta tecnología es del 22,1% [11].

El rápido crecimiento de la tecnología de celdas solares híbridas basadas en compuestos organometálicos se debe principalmente a las excepcionales propiedades que poseen los compuestos tipo perovskita, particularmente el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. De este tipo de compuestos se destacan su energía de brecha prohibida óptima, los altos coeficientes de absorción y las grandes longitudes de difusión de portadores [17], [20], [21].

Es importante resaltar, además, que en los últimos años se han hecho enormes esfuerzos en la optimización de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de este compuesto, con el propósito de lograr mejoras significativas de la eficiencia de conversión del dispositivo. Para mejorar las propiedades morfológicas y estructurales de la perovskita se ha propuesto el uso de aditivos como 1,3-Bis[3,5-di(piridin-3-yl)fenil]benceno (BmPyPhB) [22], 1,8-diyodooctano [23], sales de acetato [24], tolueno y acetato de etilo [25], así como también optimización de la concentración de los precursores [26], modificaciones en el solvente [27], variación de la temperatura del sustrato [28], [29] y de recocido [30]. Adicionalmente, se han investigado algunas composiciones de perovskita diferentes a la tradicional ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), sustituyendo el halógeno I por una mezcla de I y Cl en la estructura [31], [32].

No obstante, la perovskita presenta problemas de inestabilidad térmica y fotoquímica[33], [34] y descomposición en presencia de humedad [35]–[38] y oxígeno [35] que se han convertido en un desafío para los investigadores a nivel mundial, puesto que representan una limitante para poder llevar esta tecnología a nivel industrial. Se han hecho múltiples

esfuerzos para mejorar la estabilidad de la perovskita. Jiao y colaboradores, por ejemplo, recubrieron la capa de perovskita con grafeno [39]. Por su parte, otros autores han sustituido el metilamonio por otros cationes orgánicos como el formamidinio, con lo cual obtuvieron una energía de brecha prohibida óptima, pero sin resolver el problema de estabilidad (ya que a temperatura ambiente el yoduro de plomo y formamidinio cristaliza a una fase hexagonal amarilla no deseable [40]).

Otro de los intentos por resolver los problemas de estabilidad es la incorporación de un catión inorgánico como el cesio en sustitución de la metilamina o el formamidinio, con lo cual se busca no solo mejorar la estabilidad sino también optimizar las propiedades ópticas y eléctricas, lo cual conduce a una mejora del desempeño del dispositivo fotovoltaico. Se ha encontrado que aunque la sustitución completa de la metilamina por cesio resuelve los problemas de estabilidad térmica en perovskitas con estructura CsPbBr_3 , las propiedades ópticas, en particular la brecha de energía prohibida, se alejan de los valores óptimos para la utilización en dispositivos fotovoltaicos [41]. Se sabe, además, que el CsPbI_3 cristaliza a temperatura ambiente en una fase inactiva ortorrómbica y que la fase fotoactiva sólo es estable a temperaturas superiores a 300°C [42]. Por otra parte, los dispositivos fotovoltaicos fabricados a partir de dicha fase han mostrado bajo desempeño, alcanzando eficiencias del 0,09% [43].

Teniendo en cuenta lo anterior, puede afirmarse que los avances investigativos sobre dispositivos con estructura tipo perovskita han sido diversos y de gran impacto en materia de celdas solares. Una vez se alcance una eficiencia significativa y se solucionen los problemas de estabilidad de estos dispositivos se podrán fabricar módulos con esta tecnología a nivel industrial [13], [44]; estos dispositivos son promisorios para la industria debido a que involucran tecnologías de procesamiento de bajo costo, en contraste con los módulos de silicio y además involucran materiales constituidos por elementos abundantes en la tierra y de baja toxicidad [45]. Recientemente, se han logrado mejoras en el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos mediante la incorporación gradual de cesio en la estructura del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como sustituyente del ion metilamonio [43]. Sin embargo, no se ha realizado un estudio juicioso del cambio de las propiedades ópticas, estructurales, eléctricas y morfológicas en función de la cantidad de cesio incorporado en la estructura, lo cual permitiría determinar la influencia de dichas propiedades en el desempeño de los dispositivos.

A nivel Nacional, sólo el grupo de grupo de materiales semiconductores y energía solar (GMS&ES) de la Universidad Nacional ha realizado desarrollos significativos en el campo de los materiales y dispositivos fotovoltaicos fabricados con tecnología de película delgada. Los mayores desarrollos se han obtenido en la fabricación de celdas solares con estructura $\text{Mo/CuInSe}_2/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ y $\text{Mo/Cu(InSe)}_2/\text{CdS/ZnO}$, con las cuales se han logrado eficiencias cercanas al 10% [46], [47]. En el campo de las celdas solares híbridas basadas en compuestos metal-orgánicos con estructura perovskita, en el país sólo existe una experiencia investigativa incipiente. Por consiguiente, la ejecución de este proyecto representaría un avance significativo en este campo de investigación, y permitiría además, al grupo de investigación ser un centro de investigación de referencia en Colombia y en Latinoamérica en el mediano plazo.

1.2 Fundamentos del funcionamiento de las celdas solares híbridas tipo perovskita.

Para entender por qué es necesario ampliar las investigaciones en materiales tipo perovskita para contribuir al desarrollo de la tecnología fotovoltaica es necesario comprender el funcionamiento general de una celda solar híbrida con estructura tipo perovskita. Este proceso incluye tres etapas importantes: la primera corresponde a la generación de portadores de carga, la segunda es la separación de dichos portadores y la tercera su recolección [44].

El proceso de generación de portadores se lleva a cabo en la capa absorbente, que corresponde, en este caso, a la perovskita; allí, los fotones que tienen una energía mayor a la brecha de energía prohibida de la perovskita (que varía entre 1,5 y 1,6eV para el caso de la estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [48]) son absorbidos y generan pares electrón-hueco. Entre mayor sea la brecha de energía prohibida menor cantidad de fotones provenientes de la luz solar serán absorbidos [44].

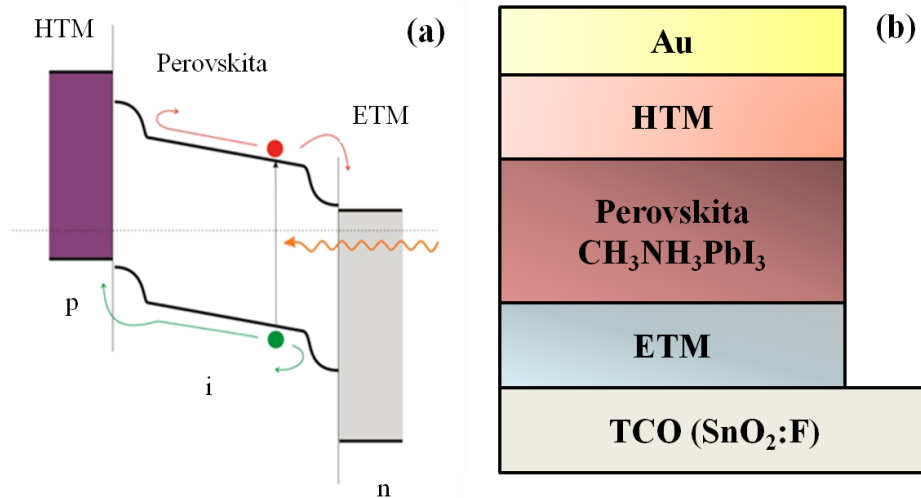
Luego viene la etapa de separación de los portadores, en la cual, por acción del campo eléctrico, los portadores viajan hacia los contactos selectivos. Es necesario que la longitud de difusión de portadores en la perovskita sea lo más grande posible para que los portadores puedan viajar sin sufrir procesos 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 [44].

La tercera etapa, como se mencionó anteriormente, corresponde a la recolección de portadores. A través de contactos selectivos (denominados material transportador de huecos (HTM) y material transportador de electrones, (ETM)) los portadores son llevados a los contactos eléctricos para ser convertidos en corriente eléctrica.

El funcionamiento descrito anteriormente corresponde a una estructura tipo juntura p-i-n (semiconductor tipo p – semiconductor intrínseco – semiconductor tipo n), cuyo diagrama de bandas general se muestra en la figura 1-4(a). En este tipo de estructura, la perovskita actúa como capa intrínseca y los contactos selectivos HTM y ETM como materiales tipo p y n respectivamente [49]. La arquitectura más usada en este tipo de dispositivos se muestra en la figura 1- 4(b).

Figura 1-4: (a) Diagrama de bandas de energía y (b) arquitectura típica de una celda solar híbrida basada en perovskita con estructura p-i-n [adaptado de referencia[49]].



2. Aspectos Experimentales

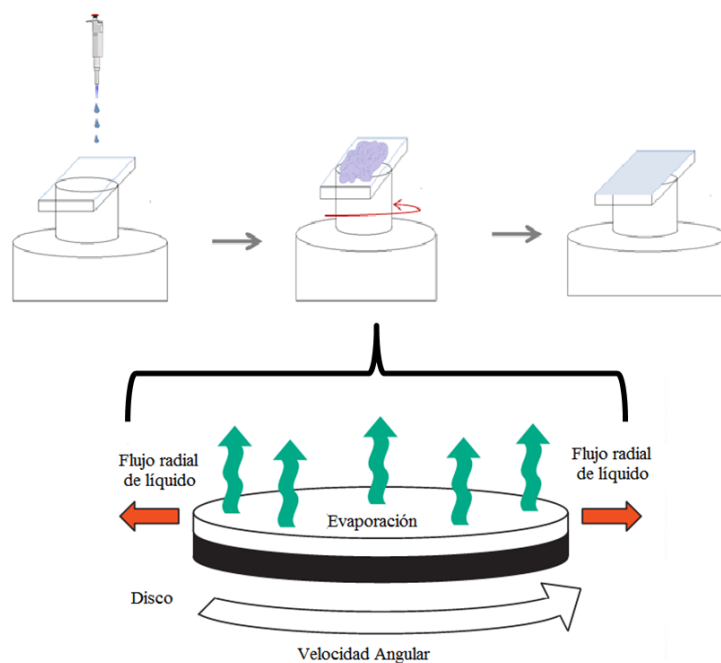
2.1 Síntesis de Películas Delgadas de perovskita

Las películas delgadas de compuestos híbridos orgánico/inorgánico investigadas fueron sintetizadas por *spin coating*. Esta técnica consiste en la aplicación de un compuesto en solución sobre un sustrato (en este caso de vidrio). El sustrato se hace girar a determinada velocidad y por acción de la fuerza centrífuga y de la adherencia de la solución al sustrato se forma una película delgada de dicha solución. Por efecto de la rotación el solvente se va evaporando, dejando una película delgada sólida del compuesto que se encontraba en solución. Esta técnica permite obtener películas bastante homogéneas y reproducibles; sin embargo, sus propiedades dependen de la velocidad de rotación de sustrato, la viscosidad, la volatilidad y la concentración de la solución [50]. El proceso descrito anteriormente se encuentra esquematizado en la figura 2-1.

Los sustratos de vidrio fueron precalentados a 120°C, luego se adicionaron 100µL de solución 1M del compuesto $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ (donde MA representa al ion metilamonio $CH_3NH_3^+$), posteriormente, se hicieron girar los sustratos a una velocidad de 3000 rpm y finalmente las películas fueron sometidas a un proceso de recocido a 130°C por 40min. Todo el proceso de síntesis de la película fue realizado en una cámara de guantes hermética en atmosfera de nitrógeno.

Para la preparación de las soluciones se usaron como precursores yoduro de cesio comercial (CsI), yoduro de plomo comercial (PbI_2), ambos de la marca Sigma Aldrich, y yoduro de metilamonio (CH_3NH_3I), sintetizado en el laboratorio según la metodología descrita por Gordillo y colaboradores [51].

Figura 2-1: Procedimiento para sintetizar películas delgadas por *spin coating*; como primer paso se debe adicionar la solución al sustrato, luego se debe hacer girar el sustrato a una velocidad determinada y finalmente se obtiene la película sobre el sustrato. (Adaptado de la referencia [50])



2.1.1. Estudio de parámetros de síntesis de películas delgadas de MAPbI_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)

Con el objetivo de establecer las mejores condiciones de síntesis para obtener películas homogéneas y con la fase deseada de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$, se hizo un estudio previo sobre la influencia de la temperatura de recocido y del tipo de solvente sobre las propiedades de películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, en adelante referidas como MAPbI_3 .

A películas sintetizadas a partir de una solución 1M de MAPbI_3 en dimetilsulfoxido (DMSO) se les hizo un estudio de temperatura de recocido a temperaturas de 120, 130, 140 y 150°C con dos tiempos de recocido distintos (10 y 40 min). Posteriormente, luego de escoger una de estas temperaturas, fue necesario hacer un estudio de la variación de solvente. Para ello, se usaron mezclas de dimetilformamida:dimetilsulfóxido (DMF:DMSO) en proporciones 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1.

2.1.2. Síntesis de películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

Para evaluar el efecto de la variación de la proporción Cs:MA sobre las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas se sintetizaron 8 películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ variando su composición ($x= 0, x=0,01, x=0,025, x=0,04, x=0,05, x=0,1, x=0,15$ y $x=0,25$), a partir de $100\mu\text{L}$ de soluciones 1M en una mezcla 4:1 DMF:DMSO. El sustrato se calentó a 120°C y el recocido se realizó a 130°C por 40 min.

2.2 Caracterización de películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

Para evaluar el efecto del cambio en la proporción de Cs:MA sobre las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales fue necesario usar varias técnicas de caracterización. A continuación, se describen las condiciones experimentales de cada una de las técnicas usadas y los parámetros que se determinaron mediante cada una de estas.

2.2.1. Propiedades ópticas

A partir de medidas de reflectancia difusa realizadas en un espectrofotómetro *Varian-Cary 5000* y de medidas de espesor realizadas en un perfilómetro *VeecoDektak 150* se obtuvieron los valores de energía de brecha prohibida (E_g) de cada una de las películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ sintetizadas.

2.2.2. Propiedades estructurales

A partir de medidas de difracción de rayos X realizadas en un difractómetro *Philips X'PertProPANalytical* usando una radiación $\text{Cu-K}\alpha$ (1.540598 \AA), un voltaje de aceleración de 40KV y una corriente de 40 mA se encontraron cuáles eran las fases presentes en cada una de las muestras y adicionalmente se calculó el tamaño de grano y la microtensión de la red. Posterior a esto, se determinó la energía de Urbach (E_u), usando las medidas de reflectancia difusa.

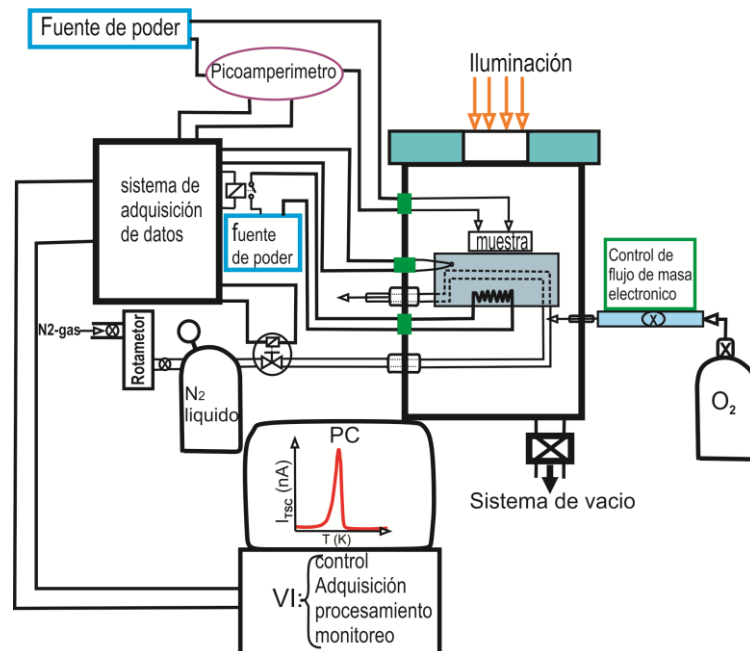
2.2.3. Propiedades morfológicas

Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido, conocida como SEM por sus siglas en inglés (scanning electron microscopy), de las todas muestras sintetizadas con dos magnificaciones distintas de 7,5K y 35,5K. La distancia de trabajo fue de 9,7mm y el voltaje fue de 8kV. Usando las imágenes de magnificación de 35,5K se determinaron los tamaños de grano.

2.2.4. Propiedades eléctricas

La densidad de estados de trampas identificados en cada una de las películas de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ sintetizadas se calculó a partir de las medidas de Corrientes Estimulada Térmicamente (TSC, por sus siglas en ingles). El montaje utilizado para dicha medida fue diseñado en trabajos previos por el grupo de investigación GMS&ES y se muestra esquemáticamente en la figura 2-2. Este consta, en términos generales, de una cámara con sistema de prevacío, un sistema de calentamiento y enfriamiento de la muestra y un sistema de medición de corriente acoplado a un sistema de adquisición automática de datos.

Figura 2-2: Diagrama que esquematiza el sistema usado para la toma de las medidas de TSC (adaptado de referencia [51])



Las muestras son colocadas en una platina de Cu que se encuentra dentro de la cámara de vacío y su temperatura se varía en forma controlada mediante algoritmos de control PID-PWM implementados usando un instrumento virtual (VI) desarrollado con el software LabVIEW. Este sistema incluye facilidades para generar rampas de temperatura variando a una tasa constante en el rango de 2-20 K/min. El sistema desarrollado permite estimar la densidad de estados de trampas con un límite inferior de detección y de cuantificación de aproximadamente $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ y $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente.

El procedimiento general para realizar la medida de TSC consiste en evacuar la cámara donde se encuentra la muestra hasta alcanzar una presión 2mbar. Posteriormente, la muestra es enfriada a 223K y, manteniendo esta temperatura, se ilumina durante 15min con una intensidad de 720 W/m^2 , usando una lámpara halógena de 250W. Finalmente, la muestra es calentada a una velocidad constante de 2,8K/min hasta alcanzar 293K, mientras se le aplica un voltaje DC de 108V.

3. Resultados y Análisis

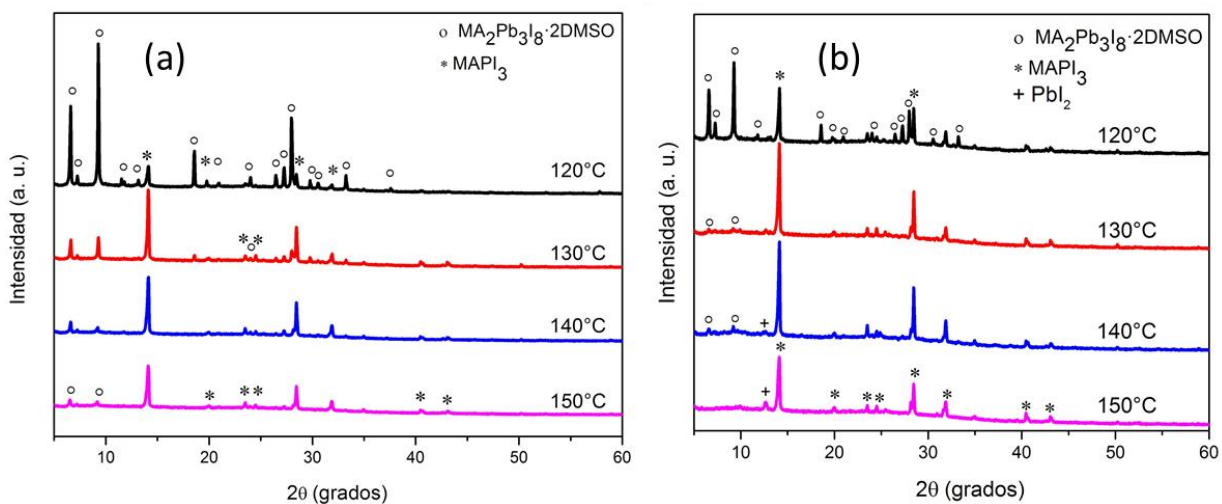
3.1. Análisis estructural en películas delgadas de MAPbI₃.

Con el objetivo de establecer una temperatura de recocido óptima se prepararon 4 películas de MAPbI₃ (CH₃NH₃PbI₃) a partir de soluciones 1M en DMSO con recocidos de 10 minutos a temperaturas de 120, 130, 140 y 150°C respectivamente. A dichas muestras se les realizaron medidas de difracción de rayos x, obteniendo los difractogramas que se muestran en la figura 3-1 a. Allí se observa que con una temperatura de recocido de 120°C se pueden diferenciar dos fases, una que corresponde al patrón reportado para la fase tetragonal del compuesto MAPbI₃ con estructura perovskita [14] y otra que corresponde a una fase ortorrómbica del compuesto MA₂Pb₃I₈·2DMSO identificada por Rong y colaboradores [52]. A medida que aumenta la temperatura de recocido se observa una disminución de la intensidad de los picos de la fase de MA₂Pb₃I₈·2DMSO. Sin embargo, incluso a una temperatura de 150°C dicha fase no desaparece por completo.

Con el objetivo de eliminar esta fase secundaria se prepararon nuevas muestras usando el procedimiento arriba descrito, pero aumentando esta vez el tiempo de recocido a 40 minutos. En la figura 3-1b, se muestran los difractogramas obtenidos, donde se observa que para temperaturas de recocido de 120 y 130°C continua estando presentes las fases MAPbI₃ y MA₂Pb₃I₈·2DMSO; cuando se hace un recocido a 140°C aparece la fase PbI₂ hexagonal [53], adicional a las fases MA₂Pb₃I₈·2DMSO y MAPbI₃. Finalmente se observa que muestras recocidas a 150°C presentan reflexiones que en su mayoría corresponden a la fase MAPbI₃; sin embargo también se hace evidente la aparición de un pico en 12,64°, que corresponde a la fase PbI₂ hexagonal [53]. Lo anterior indica una ligera degradación del MAPbI₃ ya que, cómo han reportado algunos autores, con el aumento de

la temperatura el yoduro de metilamina pasa a la fase de vapor saliendo de la estructura y dejando un remanente de PbI_2 [54].

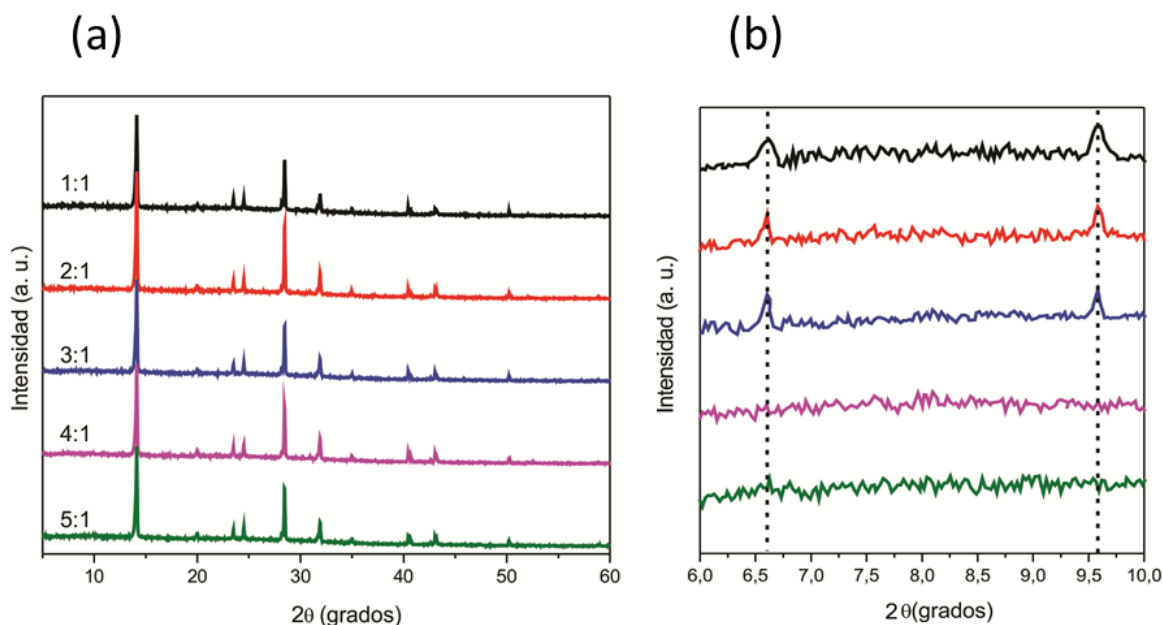
Figura 3-1: Difractogramas obtenidos para películas de MAPbI_3 usando como solvente DMSO a temperaturas de recocido de 120, 130, 140 y 150°C (a) durante 10 minutos y (b) durante 40 minutos



Con el propósito de obtener películas delgadas de MAPbI_3 libre de las fases secundarias de PbI_2 y $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$, se decidió depositarlas usando mezcla de los solventes DMF:DMSO en distintas proporciones.

Para este estudio se prepararon muestras de MAPbI_3 en 5 mezclas de DMF:DMSO en las siguientes proporciones 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1 a las cuales se les hizo un recocido a 130°C por 40min. A cada una de estas muestras se le hizo medidas de difracción de rayos x, obteniendo los resultados que se muestran en la figura 3-2. En esta figura se puede observar que al usar mezclas de solvente en proporciones 1:1, 2:1 y 3:1, además de los picos que corresponden a la estructura tetragonal de MAPbI_3 , aparecen picos de pequeñas intensidades en $6,62^\circ$ y $9,59^\circ$ que corresponden a la fase $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ (ver ampliación mostrada en Fig. 3-2 b); estos picos desaparecen sin embargo en mezclas de 4:1 y 5:1.

Figura 3-2: (a) Difractogramas obtenidos para películas de MAPbI₃ sintetizadas usando mezclas de DMF:DMSO en proporciones 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1 (b) ampliación de los difractogramas en la región de 2θ de 6 a 10°.



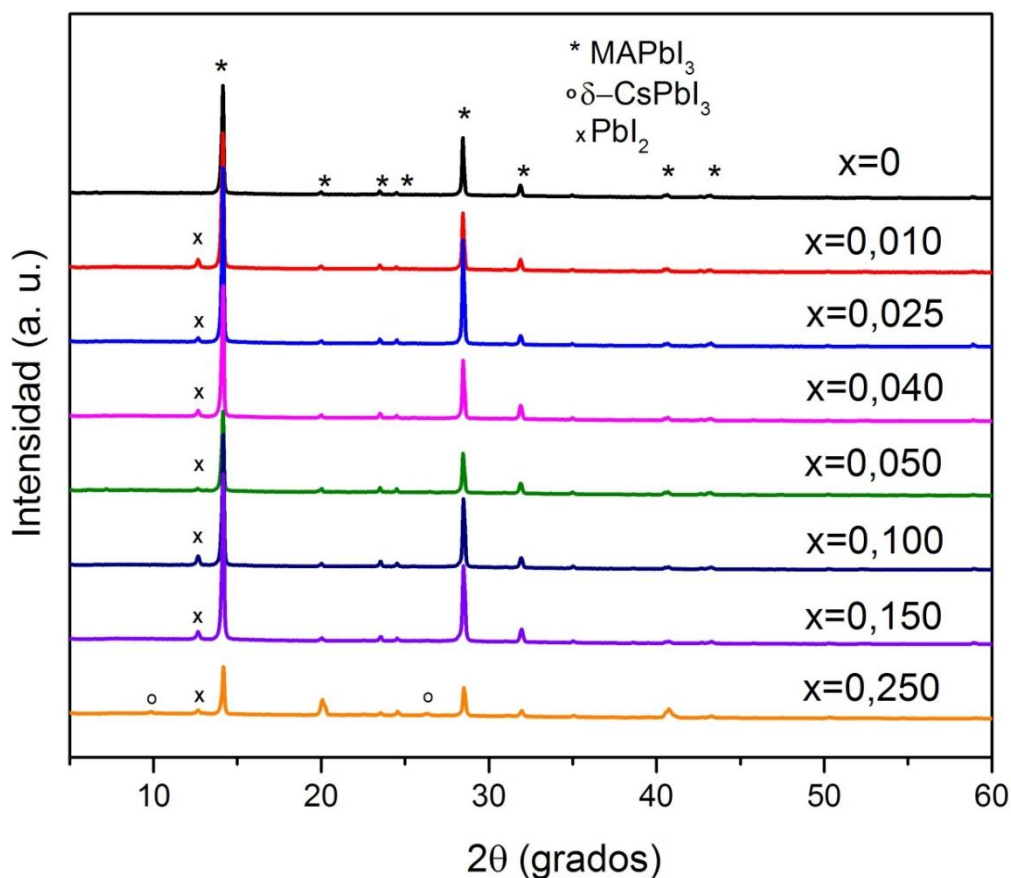
3.2. Análisis estructural en películas delgadas de Cs_xMA_(1-x)PbI₃

A las películas delgadas de CH₃NH₃PbI₃ se le incorporó el ion cesio en su estructura usando el procedimiento descrito en la sección 2.1. La síntesis de películas delgadas de Cs_xMA_(1-x)PbI₃ se realizó usando como solvente una mezcla DMF:DMSO en proporción 4:1 (teniendo en cuenta que el CsI es poco soluble en DMF) y la cantidad de cesio incorporada se varió desde valores de x entre 0 y 0,25.

La fase y estructura cristalina de las películas de Cs_xMA_(1-x)PbI₃ sintetizadas fueron evaluadas mediante difracción de rayos x. En la figura 3-3 se pueden observar los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras. Todas las muestras sintetizadas presentan mayoritariamente picos que corresponden a la fase tetragonal del CH₃NH₃PbI₃ (MAPI₃) con grupo espacial *I4/mcm*. Los picos de mayor intensidad se encuentran a ángulos 2θ de 14,14° y 28,42°, que corresponden a los planos (110) y (220) respectivamente [14]. Adicionalmente, con excepción de la muestra a la que no se

le adicionó cesio ($x=0$), todas las muestras presentan un pico en $12,65^\circ$ que corresponde a la fase hexagonal del PbI_2 [53], indicando que al incorporar cesio en la estructura, esta se hace más inestable, con lo cual el recocido a alta temperatura podría favorecer la formación de la fase PbI_2 al parecer asociado a exceso evaporación de metilamina. La muestra de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0,25$ además de presentar los picos que corresponden a las fases MAPbI_3 y PbI_2 presenta picos en $2\theta=9,96^\circ$ y $26,37^\circ$ que corresponden a la fase ortorrómbica del compuesto CsPbI_3 (con grupo espacial $Pnma$) conocida como de δ - CsPbI_3 [55].

Figura 3-3: Difractogramas obtenidos para películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ depositadas variando la proporción cesio/metilamina entre $x=0$ y $x=0,250$.

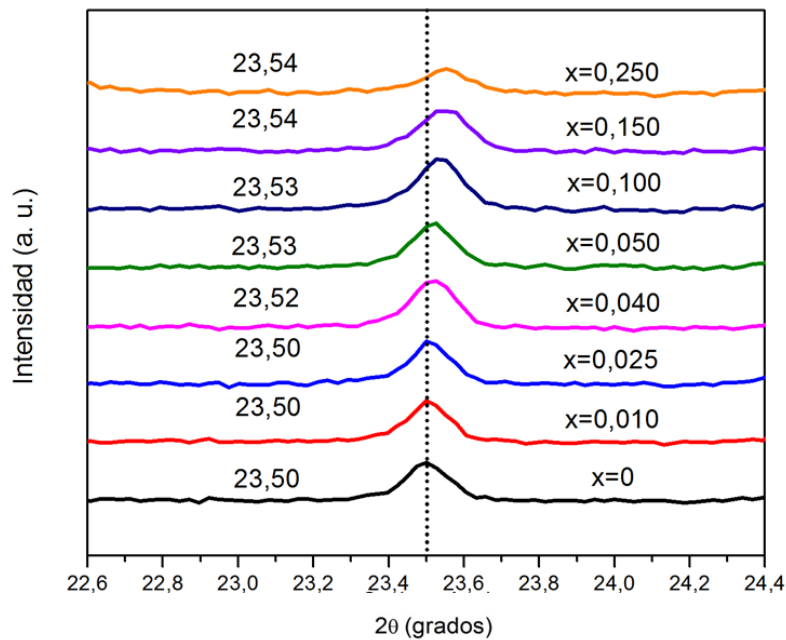


Teniendo en cuenta que las muestras con $x=0,01$ hasta $x=0,15$ no presentan picos que correspondan a otras fases que contengan cesio, con el objetivo de verificar si el cesio se

incorporó o no en la estructura de MAPbI_3 en sustitución del ion metilamonio, o si simplemente se encuentra como $\delta\text{-CsPbI}_3$ en una cantidad tan pequeña que no es posible detectarlo, se hizo un ajuste del pico correspondiente a la reflexión en el plano (211) del MAPbI_3 que aparece alrededor de $2\theta = 23,5^\circ$, usando funciones Pseudo-Voigt [56], [57] para encontrar la posición exacta de dicho pico.

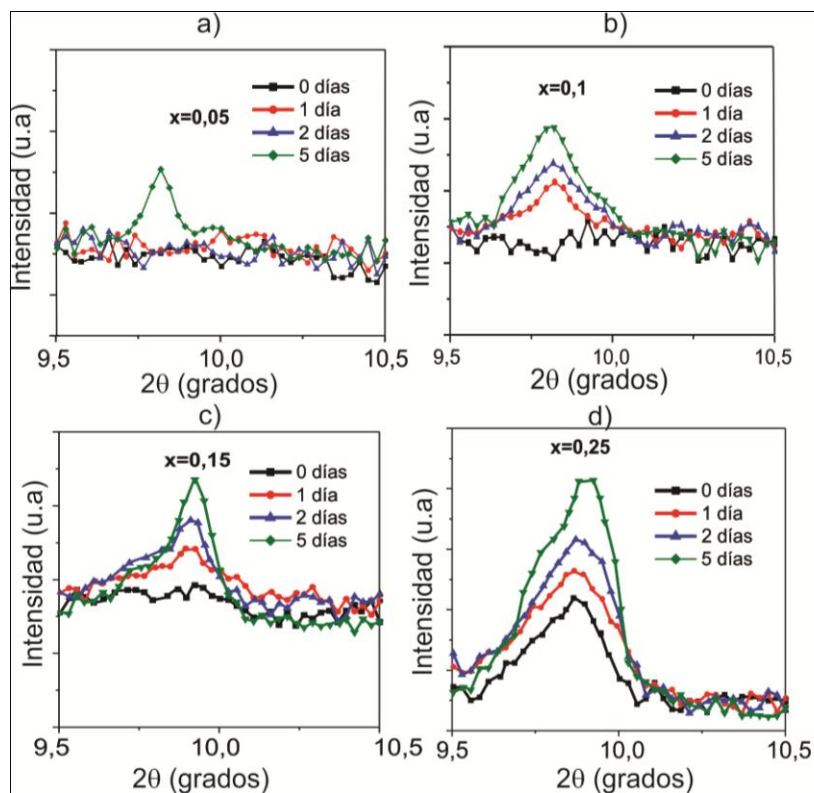
Realizando este procedimiento, se encontró que para las muestras con $x=0$, $x=0,01$ y $x=0,025$ el centro del pico está en $2\theta = 23,50^\circ$ y cuando se aumenta la cantidad de cesio en la estructura este pico se desplaza hacia mayores valores de 2θ ($23,52^\circ$ en muestras con $x=0,04$ y $23,54^\circ$ en muestras con $x=0,25$), ver figura 3-4. Estos resultados soportan la hipótesis de que el ion cesio sustituye al ion metilamonio en la estructura del MAPbI_3 , ya que para un valor de x mayor o igual a 0,04 la posición del pico se desplaza a ángulos mayores. Lo anterior constituye evidencia experimental que sugiere que conforme se va a sustituyendo el ion metilamonio por cesio (al ser este de menor tamaño que el metilamonio) se genera una contracción en la estructura cristalina, lo que se manifiesta en un desplazamiento del pico de difracción.

Figura 3-4: Magnificación del pico en $2\theta = 23,50^\circ$ correspondiente a la reflexión (211) de películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ variando la cantidad de cesio entre $x=0$ y $x=0,25$.



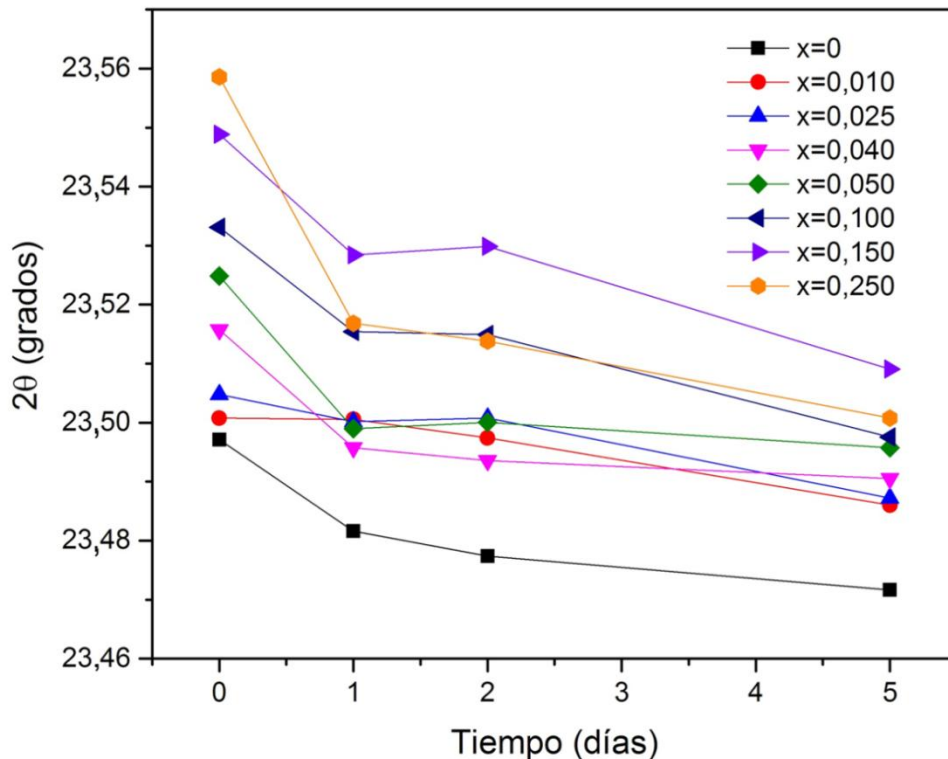
Con el propósito de estudiar la estabilidad del cesio incorporado en la estructura del compuesto MAPbI_3 se realizaron medidas de difracción de rayos x a muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ recién sintetizadas así como también, después de 1, 2 y 5 días de estar expuestas al ambiente. La figura 3-5 muestra los difractogramas obtenidos para un barrido de 2θ entre $9,5$ y $10,5^\circ$. En muestras con $x=0$, $x=0,01$, $x=0,025$ y $x=0,04$ no se evidencia la aparición del pico característico del $\delta\text{-CsPbI}_3$ en $2\theta=9,96^\circ$, mientras que en muestras con $x=0,05$ el pico en $9,96^\circ$ aparece luego de 5 días y en muestras con $x=0,10$ y $x=0,15$ el pico aparece luego de 1 día. Este resultado muestra que efectivamente el cesio sí se incorpora en la estructura del MAPbI_3 , sin embargo, después de un par de días éste pasa a formar el compuesto $\delta\text{-CsPbI}_3$, indicando que la incorporación del cesio en la estructura del MAPbI_3 es inestable. Es probable que debido a que el cesio es un catión de tamaño muy pequeño su incorporación en la estructura no sea estable y por ello sea más favorable la formación de $\delta\text{-CsPbI}_3$.

Figura 3-5: Magnificación de los difractogramas obtenidos a los 0, 1, 2 y 5 días de las muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con (a) $x=0,050$, (b) $x=0,100$, (c) $x=0,150$ y (d) $x=0,250$.



De igual forma se hizo un estudio para observar el cambio en la posición del pico alrededor de $2\theta = 23,5^\circ$ de películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ (variando la cantidad de cesio desde $x=0$ hasta $x=0,25$) cuando estas se exponen al ambiente por varios días; se observó que el pico de estas muestras se desplaza a ángulos menores, tal como se muestra en la figura 3-6. Este comportamiento podría atribuirse a una salida de cesio de la estructura del MAPbI_3 a medida que transcurre el tiempo, lo cual da lugar a una estructura con constante de red mayor.

Figura 3-6: Cambio en la posición del pico en $2\theta = 26,37^\circ$ de muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ variando la cantidad de cesio entre $x=0$ y $x=0,250$, en dependencia del tiempo en días que transcurre posterior a su deposición.



3.3. Estudio de Propiedades Ópticas de las películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

Las películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas por spin coating crecen con una morfología muy particular que da lugar a una dispersión pronunciada de la luz que interactúa con este tipo de compuestos.

Kubelka y Munk propuso una teoría que permite determinar el coeficiente de absorción y el gap de energía E_g de materiales que dispersan la luz, a partir de medidas de la reflectancia difusa.

La teoría de Kubelka-Munk dice que para materiales que dispersan la luz considerablemente se cumple la siguiente relación:

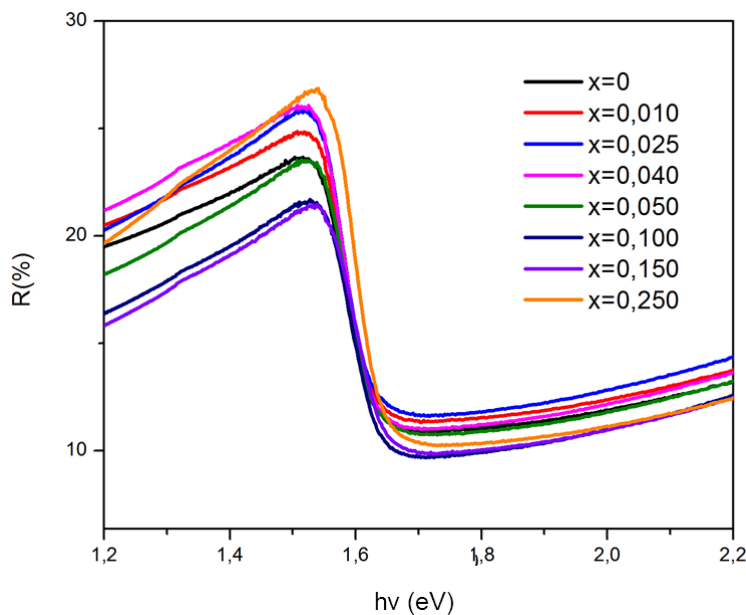
$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad \text{Ecuación (3.1)}$$

Donde R corresponde a la reflectancia difusa en cada longitud de onda, α es el coeficiente de absorción y s es el coeficiente de dispersión [58]–[61]. Teniendo en cuenta que $F(R)$ es proporcional al coeficiente de absorción α y que para materiales de gap directo se cumple que:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación (3.2)}$$

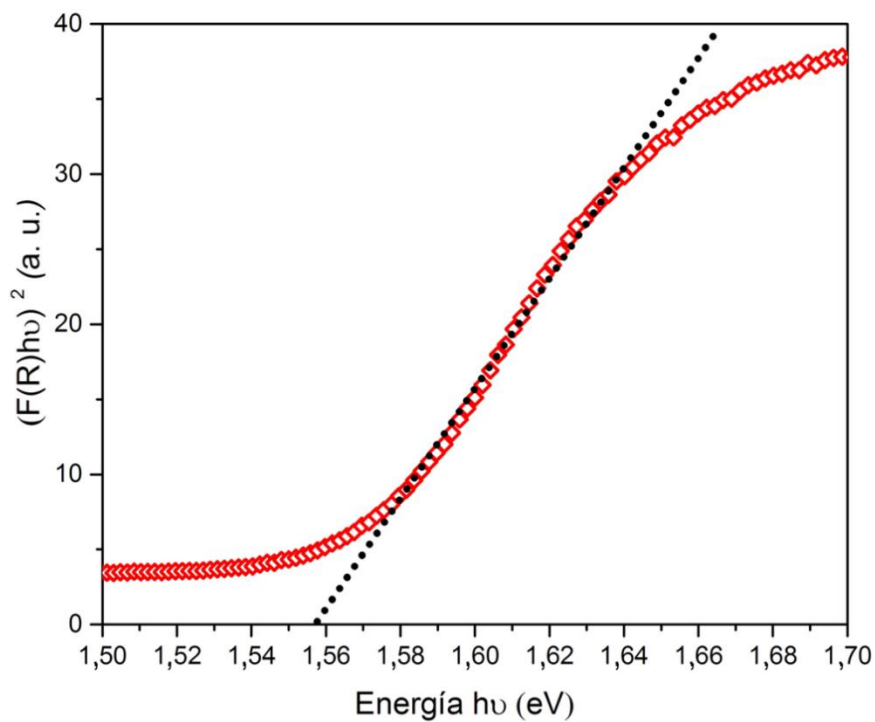
Mediante la construcción de una gráfica de $(F(R)h\nu)^2$ en función de $h\nu$ por extrapolación de la línea de corte al eje x se puede encontrar el valor de E_g [61].

Figura 3-7: Espectro de reflectancia difusa de películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0$, $x=0,01$, $x=0,025$, $x=0,040$, $x=0,050$, $x=0,100$, $x=0,150$ y $x=0,250$



La figura 3-7 muestra espectros de reflectancia difusa obtenidos para películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ variando la cantidad de cesio entre $x=0$ y $x=0,25$ y en la figura 3-8 se muestra una curva típica de $(F(R)hu)^2$ vs $h\nu$ correspondiente a una muestra de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0$, usada para determinar el valor de E_g que para esta muestra resultó ser de 1,557 eV. Este mismo procedimiento fue usado para determinar el gap de energía de las muestras a las cuales se les vario la cantidad de cesio incorporada con x entre 0 y 0,25. Los valores de E_g encontrados varían entre 1,56 y 1,59 eV (tal como se muestra en la figura 3-9); valores similares han sido reportados para perovskitas de composición $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con estructura tetragonal [48].

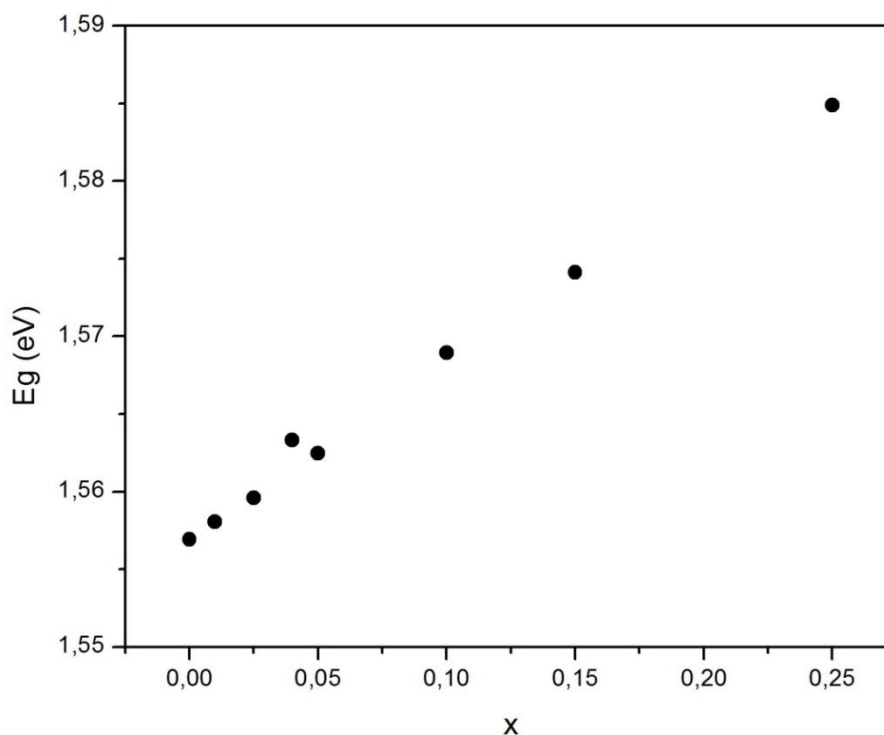
Figura 3-8. Curva de Tauc obtenida a partir de espectro de reflectancia difusa de la muestra de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0$.



Como se observa en la figura 3-9, a medida que se incrementa la proporción Cs:MA el valor de E_g aumenta gradualmente, desde un valor de 1,557 eV para la muestra de composición MAPbI_3 hasta un valor de 1,585 eV para la muestra de composición $\text{Cs}_{0,25}\text{MA}_{0,75}\text{PbI}_3$, lo que indica que la incorporación de cesio en la estructura del MAPbI_3 da lugar a un cambio en la estructura de bandas. Teniendo en cuenta que el tamaño del

catión Cs^+ es considerablemente menor al del ion metilamonio (MA^+) (1,81Å y 2,70 Å respectivamente [62]) es posible que, a medida que se sustituye un ion por otro en la estructura cristalina haya una contracción de la misma, cambiando el entorno electrónico de los átomos que la constituyen, lo que se ve reflejado en un cambio en el valor de E_g [53], el cambio sutil en E_g se debe al efecto indirecto que tiene el catión de la estructura cristalina sobre la estructura de bandas [63]. Estos resultados se encuentran acorde con lo reportado por Choi y colaboradores [43], quienes, a pesar de que no reportan ninguna sustitución en el rango de proporciones trabajadas, observan un aumento en el E_g a medida que aumentan la proporción Cs:MA.

Figura 3-9: Valores de Energía de brecha prohibida (E_g) obtenidos para las películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ sintetizadas variando la proporción Cs:MA entre $x=0$ y $x=0,25$.



Para fotones con energía $h\nu < E_g$ que son absorbidos en estados de colas de bandas localizados cerca del borde de la banda de conducción, se cumple la relación empírica conocida como la regla de Urbach. Esta regla establece que para fotones absorbidos en este tipo de estados existe una dependencia exponencial entre el coeficiente de absorción α y la energía del fotón [64], tal y como se expresa en la ecuación (3.3).

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu - E_0}{E_u}\right)} \text{ Ecuación (3.3)}$$

Donde E_0 y α_0 son constantes y E_u es la energía de Urbach. Esta última está relacionada con la densidad de estados de colas de bandas, que son generados por desorden estructural [65], [66]. El valor de energía Urbach se puede obtener de la pendiente de la gráfica de $\ln(\alpha)$ en función de $h\nu$.

Teniendo en cuenta que $F(R)$ es proporcional al coeficiente de absorción α , entonces la Energía de Urbach puede ser determinada de la pendiente de la curva de $\ln(F(R))$ vs $h\nu$. En la tabla 3-1 se presentan valores de E_u obtenidos para muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas con diferentes cantidades de cesio. Los resultados de la tabla 1 revelan que el valor de energía de Urbach aumenta al aumentar la relación para Cs:MA indicando que cuando se aumenta la incorporación de Cs en la estructura del compuesto $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ se induce un mayor desorden estructural. Sin embargo, para el caso de la composición $x=0,25$, se ve una disminución drástica de la energía de Urbach, que podría atribuirse al hecho de que en dicha composición el cesio no se incorpora completamente en la estructura del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tetragonal, sino que empieza a formar un compuesto diferente (CsPbI_3).

Tabla 3-1: Valores de energía de Urbach (E_u) obtenidos para las películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ sintetizada con diferentes relaciones de Cs:MA.

x	$E_u(\text{meV})$
0	89
0,010	89
0,025	91
0,040	97
0,050	109
0,100	124
0,150	126
0,250	82

3.4. Estudio de Propiedades microestructurales de películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

Se ha encontrado que el ancho a la altura media de los picos de difracción está relacionado con el tamaño de cristalito y las tensiones de la red inducidas por defectos estructurales [67]. El tamaño de cristalito puede ser calculado considerando únicamente que el ensanchamiento del pico se debe a la distribución en los tamaños de cristalito y se calcula a partir de la ecuación de Scherrer [68], [69]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \quad \text{ecuación (3.4)}$$

Donde D representa el tamaño de cristalito, K es una constante que depende de la forma del cristal cuyo valor es 0,9, β_{hkl} es el ancho a la altura media del pico y θ_{hkl} es la posición del pico. Se debe considerar, además, que el ancho del pico también se ve afectado por factores instrumentales y por ello es necesario realizar una corrección de este ancho, usando la siguiente relación:

$$\beta_{hkl} = (\beta_{hklM}^2 - \beta_{hklI}^2)^{1/2} \quad \text{Ecuación (3.5)}$$

Donde β_{hklM} corresponde al ancho medido y β_{hklI} corresponde al ancho instrumental.

Teniendo en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción no se debe exclusivamente al tamaño del cristalito, sino que también es afectado por las micro-tensiones en la red, el cálculo tanto del tamaño de cristalito como del valor de la microtensión ε en la red se puede realizar usando el método de Williamson Hall (en adelante denotado como W-H), el cual estima que el ancho del pico está dado por [67]:

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \quad \text{Ecuación (3.6)}$$

Donde β_{hkl} representa el ancho corregido (es decir sin las contribuciones instrumentales), β_s corresponde al ancho debido a las tensiones de la red y β_D corresponde al ancho debido a la variación en el tamaño de cristalito. A su vez, el ancho del pico debido a las microtensiones puede ser determinado usando la siguiente relación:

$$\beta_s = 4 \varepsilon \tan \theta_{hkl} \quad \text{Ecuación (3.7)}$$

Asumiendo que las microtensiones de la red son uniformes a lo largo de todas las direcciones cristalográficas y reordenando las ecuaciones (3.4), (3.6) y (3.7) se obtiene que [70], [71]:

$$\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl} = \frac{K \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin\theta_{hkl} \quad \text{Ecuación (3.8)}$$

Teniendo en cuenta lo anterior, a partir de una gráfica de $\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}$ en función de $4 \sin\theta_{hkl}$ se puede calcular el valor de las microtensiones en la red ε y del tamaño de cristalito D a partir de la pendiente y el intercepto en el eje x respectivamente.

Para cada una de las muestras trabajadas se calculó el tamaño de cristalito por ambos métodos (usando la ecuación de Scherrer y por el método de Williamson Hall) y el valor de las micro-tensiones en la red. Para ello fue necesario hacer la corrección del ancho del pico usando el ancho instrumental $\beta_{hkl I}$ el cual se obtuvo a partir del refinamiento de un difractograma de un monocristal. En la tabla 3-2 se presentan los valores de D y ε calculados para muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas variando la cantidad de cesio entre $x=0$ y $x=0,25$.

Tabla 3-2: Valores de tamaño de cristalito D estimados por los métodos de Scherrer y Williamson Hall y de micro-tensión ε , calculados para muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas con diferentes cantidades de cesio.

x	Tamaño de Cristalito		Tensión
	Scherrer (nm)	W-H (nm)	$\varepsilon \times 10^{-3}$
0	447	328	0,647
0,010	377	298	0,652
0,025	371	287	0,676
0,040	369	286	0,683
0,050	355	280	0,703
0,100	327	272	0,737
0,150	320	230	0,756
0,250	303	119	0,502

Los resultados presentados en la tabla 3-2 muestran que un aumento en la cantidad de cesio sustituido en la estructura, da lugar de un lado a una disminución en el tamaño de

cristalito de la películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ y de otro lado a un aumento del valor de la microtensión ϵ , indicando que la sustitución de metilamonio por cesio en la estructura del compuesto $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ induce formación de defectos estructurales. Para el caso de la muestra con composición $x=0,25$, se presenta una disminución del tamaño de cristalito y del valor de ϵ , que podría atribuirse al hecho de que en dicha composición el cesio no se incorpora completamente en la estructura del $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$, debido a que se favorece la formación del CsPbI_3 .

3.5. Estudio de las propiedades morfológicas de películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

El efecto de la sustitución de metilamonio por cesio en la estructura del compuesto $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ sobre su morfología, se estudió a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3-10 a se muestra una micrografía SEM típica de una película delgada de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ donde se observa que estas cristalizan en forma de agujas, que a su vez están conformadas por granos compactos de tamaño submicrométrico. Las micrografías mostradas en las figuras 3-10b y 3-10c, corresponden a imágenes SEM de una zona al interior de las agujas (como la señalada por el círculo rojo en la figura 3-10 a de las muestras con $x=0$ (Figura 3-10 b) y $x=0,15$ (Figura 3-10c). Se observa claramente que el tamaño de grano de las películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ decrece al aumentar la cantidad de cesio incorporado.

La figura 3-11 muestra cómo cambia el tamaño de grano de las películas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ medidos a partir de imágenes SEM, al aumentar la cantidad de cesio. Este resultado indica que el tamaño de grano de muestras de MAPbI_3 es del orden de 500 nm y este valor decrece al aumentar la cantidad de cesio incorporado en la estructura del $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ hasta valores cerca de 250 nm cuando se incorpora cesio en una cantidad de cesio correspondiente a $x=0,25$.

Figura 3-10: (a) Micrografía SEM típica de las muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$. Micrografía SEM en la zona al interior de las agujas de muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con (b) $x=0$ y (c) $x=0,150$.

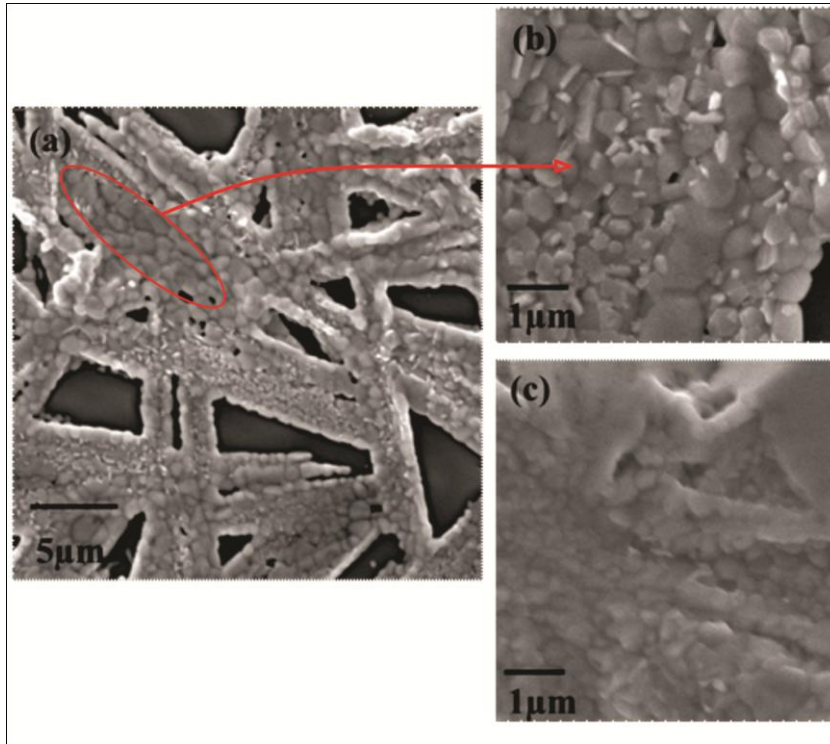
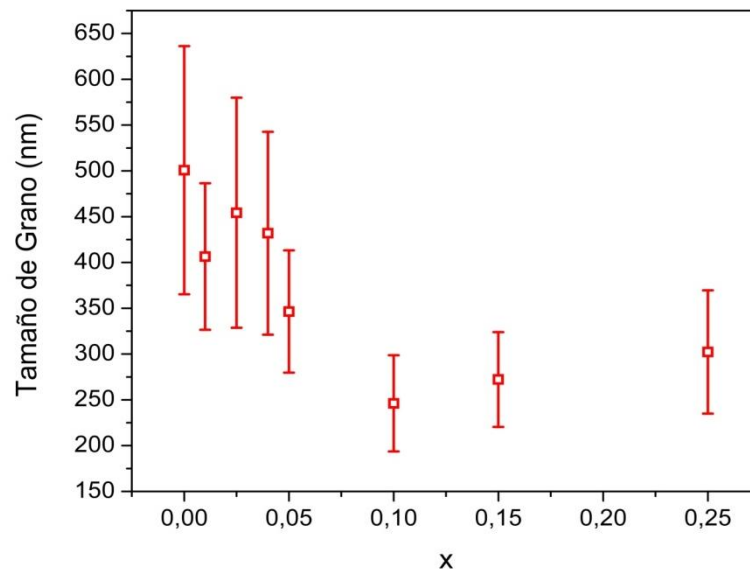


Figura 3-11: Tamaño de gran encontrado por microscopia SEM en las muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ sintetizadas.



3.6. Estudio de Propiedades Eléctricas de las películas de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$

Las propiedades eléctricas de materiales semiconductores se ven influenciadas por la presencia de estados de trampas y centros de recombinación en el gap, que se originan en general por defectos estructurales [72]. La técnica denominada TSC (corriente estimulada térmicamente), es un método muy usado para identificar los estados de trampas en sólidos. Esta técnica consiste inicialmente en llenar con portadores los estados de trampas después de enfriar la muestra a bajas temperaturas. Posteriormente, se mide la corriente generada mientras se calienta la muestra a una velocidad de calentamiento constante. La corriente medida corresponde a la generada por los portadores, que desocupan los estados de trampas con el calentamiento.

El nivel de energía dentro del gap de un determinado centro está relacionado con la temperatura a la cual este es desocupado, mientras que el número de centros que contribuyen a los picos de corriente observados dependen de la cantidad de carga almacenada que se libera.

La corriente térmicamente estimulada, debida a un determinado centro con energía de activación E_a , es descrito por la siguiente ecuación [73]:

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{v}{b} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{kT}} dT \right] \text{ Ecuación (3.9)}$$

Cuando la temperatura de calentamiento aumenta, las cargas atrapadas son liberadas y dan lugar a picos de corriente; por consiguiente un grafica de corriente vs temperatura es denominada espectro TSC. Si existe más de un centro, el espectro TSC presenta varios máximos dependiendo de la energía de activación de los centros.

La densidad de estados de trampas N_t puede ser obtenido integrando en el tiempo el espectro TSC para cada pico, de acuerdo a la siguiente relación [74]:

$$\int_{T_0}^T I_{TSC} dT = b \int_{t_0}^{t_{final}} I dt = bQ = bqN_tV \text{ Ecuación (3.10)}$$

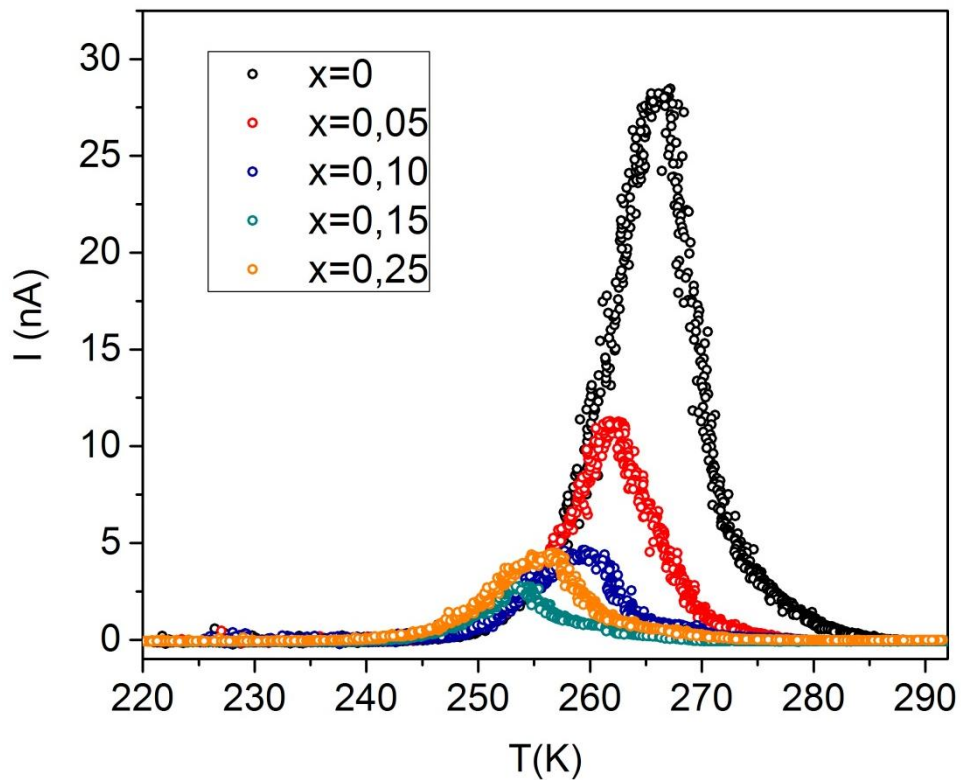
Donde Q es la cantidad de carga liberada durante el experimento de TSC, la cual puede ser calculada del área bajo el pico TSC y V es el volumen de la muestra, que es calculado multiplicando el área de la sección transversal de la muestra por la distancia entre electrodos.

Asumiendo que los estados de trampas se ocupan por completo, la densidad de estados de trampas N_t se puede calcular mediante la siguiente expresión [75]:

$$N_t = \frac{Q}{V e} \quad \text{Ecuación (3.11)}$$

En la figura 3-12 se muestran curvas TSC obtenidas para películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ depositadas variando la relación Cs:MA.

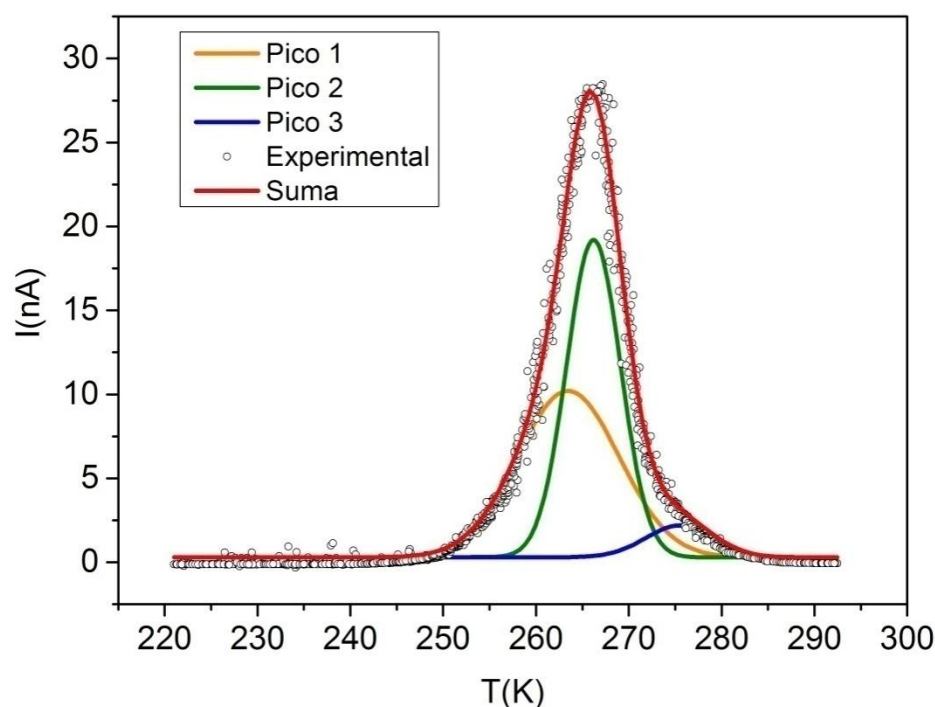
Figura 3-12: Curvas de TSC obtenidas para las muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ depositadas con cantidades de cesio correspondientes a: $x=0$, $x=0,050$, $x=0,10$, $x=0,15$ y $x=0,25$.



Teniendo en cuenta que los estados de trampas pueden tener diferentes energías de activación, el pico de TSC puede estar conformado por más de un estado de trampas y,

por eso, presentar varios picos contiguos. Incluso el pico de TSC puede estar conformado por varios picos. Este es el caso de las muestras estudiadas, en las que el pico obtenido es asimétrico, lo cual indica que está conformado por distintos picos que se superponen. Por ello, asumiendo que los picos son una combinación lineal de funciones, fue necesario hacer una descomposición matemática de los picos usando funciones gaussianas, para determinar el área y la cantidad de estados de trampas presentes. Dicho procedimiento se encuentra esquematizado en la figura 3-13.

Figura 3-13: Descomposición matemática de la curva de TSC obtenida para la muestra de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0$. La curva roja corresponde a la suma de los tres picos resultantes de la descomposición matemática de la curva experimental.



El ajuste fue hecho por medio del software de procesamiento de datos Origin Pro 8.0, el cual por medio de iteraciones, encuentra, para cada pico, el valor de ancho e intensidad que mejor se ajustan a los datos experimentales. Dicho procedimiento fue aplicado para cada una de las curvas TSC obtenidas para las demás muestras estudiadas; usando la ecuación (3.11) se calculó la densidad de estados de trampas N_t para cada una de estas muestras, resultados que se presentan en la tabla 3-3. Los valores de N_t listados

concuerdan con los reportados para este tipo de materiales mediante otras técnicas [76], [77] . De otro lado, los datos de la tabla 3-3 revelan que a medida que aumenta la cantidad de cesio como sustituyente disminuye la densidad de estos estados de trampas N_t . Este es un resultado conveniente ya que una disminución de N_t da lugar a una menor perdida de corriente por recombinación asistida por estados de trampas. Cabe destacar que la muestra en la que $x=0,25$ aumenta el valor de densidad de trampas debido a que en dicha muestra aparece una fase adicional lo que puede inducir mayores estados de trampas.

Tabla 3-3: Valores de densidad de trampas N_t encontrados en muestras de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ con $x=0$, $x=0,05$, $x=0,10$, $x=0,15$ y $x=0,25$

<i>x</i>	<i>densidad de trampas N_t (cm^{-3})</i>			<i>Total</i>
	<i>1</i>	<i>Trampa 2</i>	<i>3</i>	
0	$1,98 \times 10^{17}$	$2,00 \times 10^{17}$	$2,56 \times 10^{16}$	$4,24 \times 10^{17}$
0,05	$1,48 \times 10^{16}$	$1,21 \times 10^{17}$	$9,64 \times 10^{15}$	$1,46 \times 10^{17}$
0,10	$4,70 \times 10^{16}$	$1,61 \times 10^{16}$	$1,15 \times 10^{16}$	$7,45 \times 10^{16}$
0,15	$8,21 \times 10^{15}$	$7,16 \times 10^{15}$	$2,90 \times 10^{16}$	$4,43 \times 10^{16}$
0,25	$4,81 \times 10^{16}$	$3,91 \times 10^{16}$	$1,20 \times 10^{16}$	$9,91 \times 10^{16}$

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

En este trabajo se hicieron aportes relacionados con la síntesis y caracterización de películas delgadas del compuesto $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ crecido con estructura tipo perovskita. Hay evidencia experimental que permite sugerir que se logró sustituir el ion metilamonio por el ion cesio sin la aparición de fases secundarias, cuando se sustituyó menos del 15% de dicho ion; por encima del 15% aparece una fase adicional que corresponde a la fase no fotoactiva $\delta\text{-CsPbI}_3$. Adicional a lo anterior, se observó que la sustitución no es estable en el tiempo ya que luego de algunos días la estructura sustituida se degrada en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\delta\text{-CsPbI}_3$.

La evaluación de propiedades estructurales permite concluir que la incorporación de cesio en la estructura induce desorden estructural, ya que a medida que aumenta la cantidad de cesio incorporado disminuye el tamaño de cristalito y aumentan las microtensiones en la red.

De igual manera se observó que la sustitución de ion metilamonio por ion cesio da lugar a un aumento en la energía de brecha prohibida (E_g) del material desde un valor de 1,557eV cuando no se ha incorporado cesio en la estructura (muestras de composición $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), hasta un valor de 1,585eV para muestras de composición $\text{Cs}_{0,25}\text{MA}_{0,75}\text{PbI}_3$. Además, se observó que la energía de Urbach aumenta a medida que aumenta la cantidad de cesio incorporado en la estructura, lo que permite deducir que la incorporación de cesio induce desorden estructural.

Así mismo, se evaluó el efecto de la sustitución de ion metilamonio por el ion cesio en el yoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) sobre las propiedades eléctricas mediante experimentos de corriente estimulada térmicamente TSC. Se encontró que la introducción de cesio en la estructura disminuye la densidad de estados de trampas, lo

que daría lugar a una menor pérdida de corriente por recombinación asistida por estados de trampas.

Adicional a lo anterior, se evaluó el efecto de la sustitución del ion metilamonio por el ion cesio sobre las propiedades morfológicas de las películas sintetizadas y se encontró que en todo el rango de composición trabajado las películas cristalizan en forma de agujas. Además, se determinó el tamaño de grano y se encontró que este disminuye conforme aumenta la cantidad de cesio incorporada.

4.2 Recomendaciones

A partir de los resultados de la presente tesis de maestría se recomienda para trabajos posteriores lo siguiente:

- I. No usar dimetilsulfóxido como solvente para la fabricación de las películas delgadas, ya que este da lugar a la formación de un complejo con el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. A cambio de dimetilsulfóxido se pueden usar mezclas de γ -butirolactona y dimetilformamida, como lo han indicado recientemente algunos autores. Mediante este cambio de solvente es posible que se puedan usar menores temperaturas de recocido desfavoreciendo la degradación.
- II. Realizar estudios en los que se incorporen otros cationes además del cesio como el formamidinio con el fin de lograr la estabilización de la estructura.
- III. Realizar estudios en los que además de la incorporación de cesio se haga un cambio de halógeno en la estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, ya sea por Br o Cl o por mezclas de estos.
- IV. Fabricar dispositivos usando como capa absorbente una de las estructuras sustituidas para verificar si la incorporación de cesio puede inducir mejoras en el comportamiento fotovoltaico del dispositivo debido a la mejora en las propiedades eléctricas que induce el cesio.

5. Bibliografía

- [1] A. Goetzberger, C. Hebling, and H.-W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 40, no. 1, pp. 1–46, 2003.
- [2] First Solar, "Second Quarter 2010 Financial Results, First Solar press release." 2010.
- [3] REN21, "Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21)." 2016.
- [4] J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green, "Accelerated publication 23.5% efficient silicon solar cell," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 2, no. 3, pp. 227–230, 1994.
- [5] H. G. S. Kayes B.M., Nie H., Twist R., Spruytte S.G., Reinhardt F., Kizilyalli IC., "27.6% Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination.," in *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.*, 2011.
- [6] P. Jackson *et al.*, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 19, no. 7, pp. 894–897, Nov. 2011.
- [7] First Solar, "First Solar Builds The Highest Efficiency Thin Film Pv Cell On Record." 2014.
- [8] M. T. Winkler, W. Wang, O. Gunawan, H. J. Hovel, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, "Optical designs that improve the efficiency of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 1029–1036, 2014.
- [9] R. F. Service, "Outlook Brightens for Plastic Solar Cells," *Science (80-.)*, vol. 332, no. 6027, p. 293, 2011.
- [10] W. S. Yang *et al.*, "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," *Science (80-.)*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237, Jun. 2015.
- [11] NREL, "Best Research-Cell Efficiencies." 2016.
- [12] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009.
- [13] L. Meng, J. You, T.-F. Guo, and Y. Yang, "Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells," *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 155–165, 2016.

- [14] Y. Yamada *et al.*, "Dynamic Optical Properties of CH₃NH₃PbI₃ Single Crystals As Revealed by One- and Two-Photon Excited Photoluminescence Measurements," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 33, pp. 10456–10459, 2015.
- [15] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, and N.-G. Park, "6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, p. 4088, 2011.
- [16] H.-S. Kim *et al.*, "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%," *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 1, p. 591, 2012.
- [17] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites," *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, 2012.
- [18] J. H. Heo *et al.*, "Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors," *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 6, pp. 486–491, 2013.
- [19] J. Burschka *et al.*, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells," *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, 2013.
- [20] S. D. Stranks *et al.*, "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber," *Science (80-.)*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, 2013.
- [21] G. Xing *et al.*, "Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃," *Science (80-.)*, vol. 342, no. 6156, pp. 344–347, 2013.
- [22] C.-C. Chen, Z. Hong, G. Li, Q. Chen, H. Zhou, and Y. Yang, "One-step, low-temperature deposited perovskite solar cell utilizing small molecule additive," *J. Photonics Energy*, vol. 5, no. 1, p. 057405, 2015.
- [23] P. W. Liang *et al.*, "Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 22, pp. 3748–3754, 2014.
- [24] Q. Wu, P. Zhou, W. Zhou, X. Wei, T. Chen, and S. Yang, "Acetate Salts as Nonhalogen Additives to Improve Perovskite Film Morphology for High-Efficiency Solar Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 24, pp. 15333–15340, 2016.
- [25] M. Yin *et al.*, "Annealing-free perovskite films by instant crystallization for efficient solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 22, pp. 8548–8553, 2016.
- [26] B. El Cohen and L. Etgar, "Parameters that control and influence the organo-metal halide perovskite crystallization and morphology," *Front. Optoelectron.*, vol. 9, no. 1, pp. 44–52, 2016.
- [27] H.-B. Kim *et al.*, "Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells," *Nanoscale*, vol. 6,

- no. 12, p. 6679, 2014.
- [28] S. Sun *et al.*, "The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 399–407, 2014.
- [29] W. Y. Nie *et al.*, "High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains," *Science (80-.)*, vol. 347, no. 6221, pp. 522–525, 2015.
- [30] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, and H. J. Snaith, "Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 151–157, 2014.
- [31] J. You *et al.*, "Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility.," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1674–80, 2014.
- [32] P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, "Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates," *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–6, 2013.
- [33] B. Conings *et al.*, "Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 15, pp. 1–8, 2015.
- [34] R. K. Misra *et al.*, "Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 326–330, 2015.
- [35] Y. Han *et al.*, "Degradation observations of encapsulated planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells at high temperatures and humidity," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 15, pp. 8139–8147, 2015.
- [36] J. A. Christians, P. A. Miranda Herrera, and P. V. Kamat, "Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 4, pp. 1530–1538, 2015.
- [37] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, and T. L. Kelly, "Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1955–1963, 2015.
- [38] A. Alberti *et al.*, "Similar Structural Dynamics for the Degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Air and in Vacuum," *ChemPhysChem*, vol. 16, no. 14, pp. 3064–3071, 2015.
- [39] Y. Jiao *et al.*, "Graphene-covered perovskites: an effective strategy to enhance light absorption and resist moisture degradation," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 100, pp. 82346–82350, 2015.
- [40] N. J. Jeon *et al.*, "Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells," *Nature*, vol. 517, no. 7535, pp. 476–480, 2015.

-
- [41] M. Kulbak, D. Cahen, and G. Hodes, "How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 13, pp. 2452–2456, 2015.
- [42] C. K. Moller, "Crystal Structure and Photoconductivity of caesium plumbohalides," *Nature*, vol. 182, p. 1436, 1958.
- [43] H. Choi *et al.*, "Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells," *Nano Energy*, vol. 7, pp. 80–85, 2014.
- [44] T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, and Q. Gong, "Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 17, 2016.
- [45] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, 2014.
- [46] G. Gordillo and C. Calderón, "CIS thin film solar cells with evaporated InSe buffer layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 77, no. 2, pp. 163–173, 2003.
- [47] G. Gordillo and C. Calderon, "CuInSe₂ thin film solar cells with InSe Buffer layer," in *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2001.
- [48] S. A. Bretschneider, J. Weickert, J. A. Dorman, and L. Schmidt-Mende, "Research update: Physical and electrical characteristics of lead halide perovskites for solar cell applications," *APL Mater.*, vol. 2, no. 4, 2014.
- [49] E. Edri, S. Kirmayer, S. Mukhopadhyay, K. Gartsman, G. Hodes, and D. Cahen, "Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–8, 2014.
- [50] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, 2009.
- [51] G. Gordillo, C. A. Otálora, and M. A. Reinoso, "Trap center study in hybrid organic-inorganic perovskite using thermally stimulated current (TSC) analysis," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 7, 2017.
- [52] Y. Rong *et al.*, "Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells," *Nanoscale*, vol. 7, no. 24, pp. 10595–10599, 2015.
- [53] P. Terpstra and H. G. Westenbrink, "On the crystal structure of lead-iodide," in *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Academie van Wetenschappen*, 1926, pp. 431–442.
- [54] A. Dualeh, P. Gao, S. Il Seok, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Thermal behavior of methylammonium lead-trihalide perovskite photovoltaic light harvesters," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 21, pp. 6160–6164, 2014.
- [55] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and

- near-infrared photoluminescent properties," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, 2013.
- [56] F. Sánchez-Bajo and F. L. Cumbreira, "The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 30, no. 4, pp. 427–430, 1997.
- [57] V. K. Pecharsky and P. Y. Zvalij, "Fundamentals of diffraction," in *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, New York: Springer, 2003, p. 176.
- [58] H. G. Hecht, "The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra," *J. Res. NBS A Phys. Ch.*, vol. 80, no. 4, pp. 567–583, 1976.
- [59] P. Kubelka and F. Munk, "Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche," *Zeitschrift fur Tech. Phys.*, vol. 12, pp. 406–593, 1931.
- [60] P. Kubelka, "New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 38, pp. 448–457, 1948.
- [61] T. Baikie *et al.*, "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 18, p. 5628, 2013.
- [62] A. Amat *et al.*, "Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin–Orbit Coupling and Octahedra Tilting," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 3608–3616, Jun. 2014.
- [63] M. Kato *et al.*, "Universal rules for visible-light absorption in hybrid perovskite materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 11, 2017.
- [64] F. Urbach, "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids [8]," *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 5, p. 1324, 1953.
- [65] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, "Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 20, pp. 1480–1483, 1981.
- [66] M. V Kurik, "Urbach rule," *Phys. Status Solidi*, vol. 8, no. 1, pp. 9–45, 1971.
- [67] C. Suryanarayana and M. Grant Norton, "Determination of Crystallite Size and Lattice Strain," in *X-ray Diffraction: A Practical Approach*, New York, 1998, p. 207.
- [68] P. Scherrer, "Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen," *Math. Klasse*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [69] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, 1978.
- [70] G. . Williamson and W. . Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, 1953.

- [71] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, 2011.
- [72] M. Courel, O. Vigil-Galván, D. Jiménez-Olarte, M. Espíndola-Rodríguez, and E. Saucedo, "Trap and recombination centers study in sprayed Cu₂ZnSnS₄ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 13, 2014.
- [73] N. S. Mohan and R. Chen, "Numerical curve fitting for calculating glow parameters," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 3, no. 2, pp. 243–247, 1969.
- [74] J. Schafferhans, A. Baumann, C. Deibel, and V. Dyakonov, "Trap distribution and the impact of oxygen-induced traps on the charge transport in poly(3-hexylthiophene)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 9, pp. 1–4, 2008.
- [75] C. Manfredot, R. Murri, A. Quirini, and L. Vasanelli, "Photoelectronic Properties of n-GaSe," *Phys. Status Solidi*, vol. 38, p. 685, 1976.
- [76] S. D. Stranks, V. M. Burlakov, T. Leijtens, J. M. Ball, A. Goriely, and H. J. Snaith, "Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 2, no. 3, pp. 1–8, 2014.
- [77] G. Xing *et al.*, "Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 476–480, 2014.