



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

Películas Orgánico-Inorgánicas con Estructura Perovskita como Capa Activa en Dispositivos Fotovoltaicos



Trabajo de tesis para obtener el grado de maestro en
ciencias (óptica)

Asesor: Dr. J. Oracio C Barbosa García

Estudiante: Diana Marcela Montoya Montoya

Licenciada en física

Agosto 2016

León, Guanajuato, México

Dedicatoria:

*A mi familia que con su amor y apoyo me motivaron a realizar este sueño, especialmente a mi amada madre
quien con su esfuerzo, perseverancia y cariño me enseñó a luchar.*

A mi hermosa Vanessa que desde la distancia me apoyo y creyó en mí.

Agradecimientos

Gracias a Dios por darme la vida, a mi familia y mi amado Wilson quienes con su apoyo, esfuerzo y cariño me enseñaron a seguir adelante. Agradezco al Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) por el apoyo académico y personal, a mis asesores, Dr. Oracio Barbosa por sus enseñanzas y consejos, agradezco especialmente al Dr Enrique Pérez quien me compartió sus conocimientos, por su paciencia y orientación en el desarrollo de todo el trabajo. Al Dr Jose Luis Maldonado quien me apoyo académicamente y gestionó los recursos para llevar a cabo este trabajo a través del proyecto Ce-MieSol / 27 207450 (CONACyT- SENER, México).

Agradezco a la Dra. Rosario Galindo y el Dr. Diego Solís por sus sugerencias y comentarios que fueron de gran contribución en este trabajo. Gracias a mis maestros y compañeros de la Maestría por sus enseñanzas.

Gracias a todos mis amigos especialmente a Angeles, Jason, Ana, Yazmin, Oscar, Victor, Anabel, Lore, Olivia, y estudiantes del GPOM por su bonita amistad y porque han logrado que sea más agradable la estancia en este país.

Por último, gracias al CIO por mi formación académica, a CONACyT por la beca otorgada y a México por hacer realidad un sueño.

Resumen

En los últimos seis años las celdas solares híbridas basadas en el haluro organo-metálico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y compuestos similares, han llamado la atención en el ámbito fotovoltaico por tener elevado coeficiente de absorción (10^4 - 10^5 cm^{-1}), amplio espectro de absorción (300-800 nm), elevada movilidad intrínseca de cargas, etc. Además la eficiencia de conversión ha evolucionado exponencialmente alcanzando valores superiores al 22 %. Sin embargo, estas celdas siguen siendo objeto de investigación en laboratorios debido a que la reproducibilidad todavía no es controlada pues muchos factores afectan el rendimiento de los dispositivos. Se ha reportado que el rendimiento fotovoltaico de estos dispositivos está fuertemente relacionado con la cristalización de la película de perovskita, con obtener una película uniforme, homogénea y de grosor adecuado.

En este trabajo se reporta la fabricación de películas de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) llevando a cabo el estudio de diferentes factores durante el depósito de las mismas tales como: atmósfera durante el depósito de películas, uso de dimetilsulfóxido (DMSO) como co-disolvente, humedad relativa durante el tratamiento térmico y lavado de películas con clorobenceno (CB). Cada uno de los factores mencionados tuvo un efecto sobre la morfología, uniformidad y cristalinidad de las películas. Se diseñaron también celdas solares de área 0.06 cm^2 , donde la estructura empleada fue: ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/ PC_{71}BM /FM; el óxido de indio y estaño (ITO) se usó como ánodo, el poli (3,4-etilendioxitiofeno) poliestireno sulfonado comúnmente llamado PEDOT:PSS como capa transportadora de huecos, el éster de ácido metil-fenil-C71 butírico (PC_{71}BM) como capa extractora de electrones y como cátodo el Field's Metal (FM).

Las películas presentaron diferentes morfologías y en consecuencia los dispositivos fotovoltaicos fabricados tuvieron diferentes eficiencias de conversión ya que la densidad de corriente (J_{SC}) y el voltaje de corto circuito (V_{OC}) presentaron variaciones y en consecuencia el factor de llenado (FF) también. En este trabajo se logró una eficiencia de conversión máxima del 5.8 % con una morfología de estructura granular, compacta y con cierta uniformidad, donde los cristales de la perovskita estaban interconectados sobre

toda la superficie de la película. Esta eficiencia se logró haciendo el depósito de la película en atmósfera de N_2 , con tratamiento térmico en humedad relativa del 32-35 % y bañada con clorobenceno quien indujo una mejor cristalización.

Las películas presentaron huecos de escala micrométrica, en la literatura se reporta que los huecos tienen un impacto significativo sobre el desempeño fotovoltaico, su presencia puede introducir fuertes desarreglos energéticos lo que impide el transporte de carga, induce la recombinación y disminuye el rendimiento fotovoltaico debido a que podría causar fugas de corriente o un contacto directo entre los electrodos generando corto circuito en el dispositivo. En este trabajo de tesis se observó que la calidad de la capa activa (perovskita) no es crucial en el rendimiento global de las celdas fotovoltaicas debido a que el cátodo empleado Field's metal (FM) en su fase líquida presenta alta tensión superficial que evita la difusión del material a través de los huecos entre los granos de la perovskita y así puede mantenerse sobre la superficie de la capa activa.

Con la caracterización de difracción de Rayos X de las películas de perovskita se logró tener información del tipo de fase de cristalización. Los difractogramas tomados confirmaron la obtención de perovskita en fase tetragonal. Se calculó también el band gap óptico el cual fue de 1.6 eV y este valor se encuentra en el rango de los dispositivos fotovoltaicos perovskita reportados.

Contenido

Introducción	8
Objetivos	15
Objetivos particulares.....	15
Capítulo I	16
1. Fundamentos teóricos.....	16
1.1 Propiedades de los materiales semiconductores.....	16
1.2 Dispositivos fotovoltaicos.....	17
1.2.1 Funcionamiento de las celdas inorgánicas y orgánicas.....	19
1.2.2 Arquitecturas más usadas en la fabricación de celdas solares.....	20
1.3 Materiales fotovoltaicos basados en compuestos con estructura perovskita.....	22
1.3.1 Estructura tipo perovskita.....	22
1.3.2 Propiedades optoelectrónicas de las perovskitas.....	23
1.3.3 Evolución de las perovskitas en el ámbito fotovoltaico.....	23
1.3.4 Polimorfos de la perovskita.....	25
1.3.5 Técnicas de fabricación de películas: procesos de solución a uno y dos pasos.....	26
1.3.6 Tratamiento térmico para obtener la fase perovskita.....	28
Capítulo II.....	30
2. Desarrollo experimental	30
2.1 Tinta precursora de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	30
2.2 Fabricación de la película de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante el método de un paso.....	30
2.3 Películas de perovskita empleando DMSO y CB.....	32
2.4 Caracterización de la película por microscopio óptico y por AFM.....	32
2.5 Caracterización estructural por difracción de rayos-X.....	32
2.6 Espectros de absorción.....	33
2.7 Arquitectura de celda propuesta	33
2.9 Caracterización de una celda.....	34
Capítulo III.....	36
3. Resultados y discusión.....	36
3.1 Efecto de la atmósfera durante el depósito de películas de perovskita.....	36
3.2 Películas de perovskita empleando DMSO como co-disolvente.....	38

3.3 Humedad relativa durante el tratamiento térmico en películas híbridas de perovskita.....	40
3.4 Lavado de películas de perovskita con clorobenceno.	45
3.5 Relación entre el comportamiento fotovoltaico y la morfología de la perovskita.	48
Capítulo IV.....	54
4.1 Conclusiones.....	54
4.2 Trabajo futuro.....	55
Referencias.....	57

Introducción

En los últimos años se evidencia la creciente demanda del consumo de energía y el incremento del calentamiento global debido a la masiva emisión del CO₂ y otros contaminantes provenientes de la quema de combustibles fósiles para la obtención de energía. Actualmente más del 80% de la producción energética se deriva del carbón, el petróleo y el gas que han representado la oferta total de energía primaria [1]. La necesidad de contar con fuentes de energía renovables ha llevado a una extensiva investigación y desarrollo a nivel mundial para generar energía limpia y sustentable, por ejemplo el aprovechamiento de la energía solar para ser convertida en electricidad, según Smalley 1.65×10^{17} Watts inciden sobre la tierra cada día, evento que ha venido ocurriendo desde hace aproximadamente 4 millones de años y es probable que continúe durante al menos un par de miles de millones de años, “*estamos bañados en energía.*”[2]

Con base a ello, una excelente alternativa es la tecnología de las celdas solares elaboradas de semiconductores inorgánicos, orgánicos y/o híbridos que funcionan mediante el efecto fotovoltaico. Dicho fenómeno permite que la energía luminosa que transportan los fotones se convierta en energía eléctrica capaz de impulsar los electrones desprendidos del material semiconductor a través de un circuito exterior generando una corriente.

Las primeras celdas solares fueron desarrolladas en los años 50 en los laboratorios Bell; los dispositivos fotovoltaicos eran de silicio cristalino, basados en una unión p-n y convertían tan sólo el 5 % de la energía solar obteniendo 5 mW de potencia [3]. En el mercado actual las celdas solares inorgánicas de silicio son las más populares ya que el 80 % de los paneles instalados están realizados con este material y en condiciones ideales éstas alcanzan eficiencias cercanas al 20 % [4]. Sin embargo estos dispositivos fotovoltaicos carecen de transparencia, flexibilidad mecánica y requieren de equipo e instalaciones especiales para su fabricación, además el silicio de alta pureza resulta ser demasiado costoso y lento de producir.

Debido a estos factores se inició el estudio de materiales semiconductores orgánicos a partir de los cuales se han fabricado celdas solares orgánicas con buenas propiedades opto electrónicas, bajo costo de fabricación y flexibilidad mecánica, además el depósito de los

materiales se realiza a temperatura ambiente sobre variedad de sustratos que resultan ser fundamentales para dispositivos opto electrónicos flexibles.

En México, el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) ha trabajado de forma interdisciplinaria con diversos materiales orgánicos así como diferentes técnicas en el diseño y fabricación de celdas solares a base de polímeros. Dentro de los trabajos reportados por el GPOM se han diseñado y fabricado celdas solares a base de polímeros mezclados con fulerenos generando celdas con estructuras de heterounión de volumen (BHJ) donde la capa activa se coloca entre dos electrodos; para mejorar la eficiencia se han utilizado capas transportadoras de carga entre el material activo y los electrodos [5]. Algunos de los polímeros utilizados en la fabricación de estas celdas son por ejemplo: el P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) y PTB7 Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]], mientras que los fulerenos empleados son: el PC₆₁BM (éster de ácido metil-fenil-C61-butírico) y PC₇₁BM (éster de ácido metil-fenil-C71-butírico) [6,7].

En la Figura 1 se muestra el historial de eficiencias logradas por el GPOM, la eficiencia más alta es del 7 % con estructura: ITO/PTB7:PC₇₁BM/PFN/Ca/FM [3]. Donde el ITO y Ca/FM se usaron como electrodos, el PFN como capa transportadora de electrones y el PTB7:PC₇₁BM como capa activa.

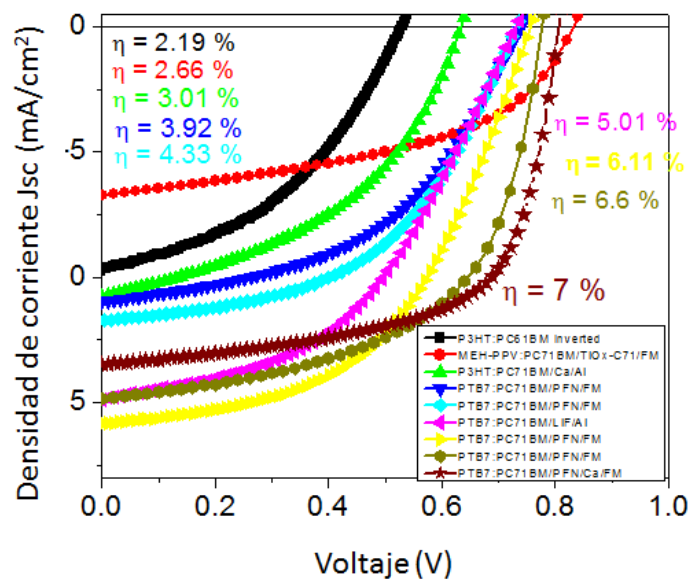


FIGURA 1: Historial de eficiencias de conversión de OPVs del grupo GPOM del CIO hasta el 2015.

Por otro lado, recientemente ciertos grupos de investigación han reportado mayores eficiencias que las celdas solares orgánicas empleando materiales híbridos (orgánico-inorgánico) de tipo “Perovskita”. Las celdas híbridas de perovskita con elementos halógenos en su estructura han llamado la atención por tener elevado coeficiente de absorción, amplio espectro de absorción, elevada movilidad intrínseca de cargas y alta polaridad [8]. El material clave para las celdas solares con estructura perovskita es el haluro organometálico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ (M= Pb o Sn, X=Cl,Br, o I) cuya estructura y propiedades físicas fueron reportadas por Weber en 1978 [9]. Las primeras celdas de perovskita fueron fabricadas en el 2009 en la Universidad de Toin, reportándose una eficiencia de conversión energética (PCE por sus siglas en inglés) de 3.8 %, estas celdas presentaban una estructura de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) [10]. Dos años después el grupo de Park de la SKKU de Corea del Sur logran eficiencias de 6.5 %.[11] En el 2012 y en el 2015 hubo un significativo progreso, los grupos de investigación a nivel mundial han reportado eficiencias entre el 9.7 % y 20.1 % (ver Figura 2) [12,13], para el 2016 se reportan eficiencias superiores al 21 % [14].

Los trabajos reportados internacionalmente muestran que los dispositivos fotovoltaicos con capa activa perovskita han evolucionado muy rápidamente en eficiencia (en inglés power conversion efficiency, PCE) acercándose a las fabricadas con materiales inorgánicos, es por ello que diversos grupos han comenzado a utilizar este material como material fotoactivo en celdas híbridas. El rendimiento fotovoltaico de estos dispositivos está fuertemente relacionado con la buena cristalización de la película de perovskita, obtener una película uniforme, homogénea y de grosor adecuado mejora el funcionamiento y la eficiencia de la celda [1, 12, 13].

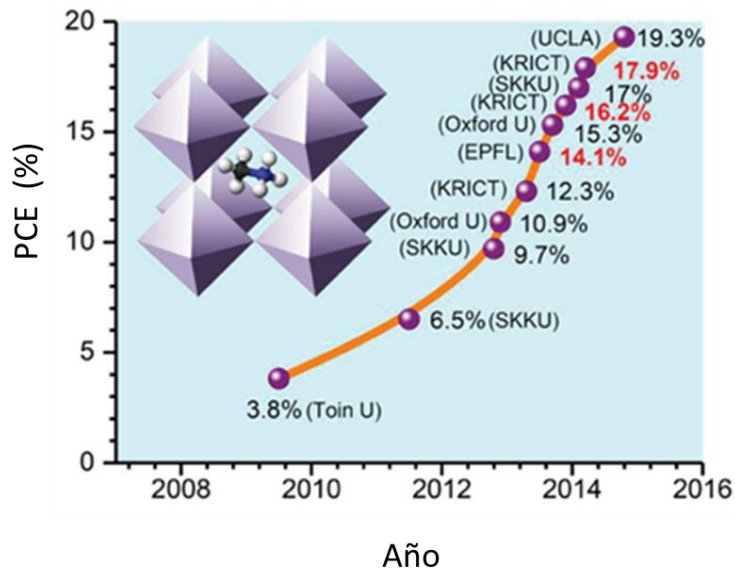


FIGURA 2: Cronología de PCE logradas en celdas solares de perovskita [15].

Hasta la fecha se han empleado diferentes técnicas de fabricación de películas de perovskita principalmente métodos de depósito secuencial de uno o dos pasos por spin coating. El primero consiste en preparar una disolución con todos los precursores y con la mezcla hacer la película de perovskita, mientras que el método de dos pasos consiste en depositar cada uno de los precursores (orgánico-inorgánico) de manera subsecuente.

Probablemente uno de los mayores inconvenientes de trabajar con perovskitas es su inestabilidad a la humedad: la solubilidad del componente orgánico al agua las hace muy sensibles a la humedad por lo que deben ser sintetizadas y encapsuladas en ambientes totalmente secos. Por otra parte el yoduro de plomo II (PbI_2), elemento tóxico, es un componente habitual en estas estructuras por lo que tiene que manipularse de manera adecuada.

Algunos parámetros importantes que se reportan en la literatura que ayudan a mejorar la calidad de las películas consisten en controlar: la temperatura, humedad, viscosidad de la disolución, velocidad y tiempo de rotación, disolvente (s), etc. El empleo de aditivos como cloruro de metil-amonio (MACl), cloruro de amoníaco (NH_4Cl) y ácido yodhídrico (HI) también mejoran el crecimiento del grano y el proceso de cristalización obteniendo así películas con una mejor morfología [8,15]

Comparando el desarrollo fotovoltaico para las películas fabricadas con el método de depósito de uno y dos pasos se ha encontrado que es mejor el de dos pasos debido a que

las películas presentan mejor morfología. Como puede observarse en las imágenes SEM de la Figura 3, las morfologías de las películas son notablemente diferentes cuando se deposita por uno o dos pasos. El recubrimiento de un solo paso produce una película poco homogénea (Figura 3a), mientras que por el método de dos etapas se forman cristales de forma de cubo distribuidos en toda la superficie (Figura 3b) [16].

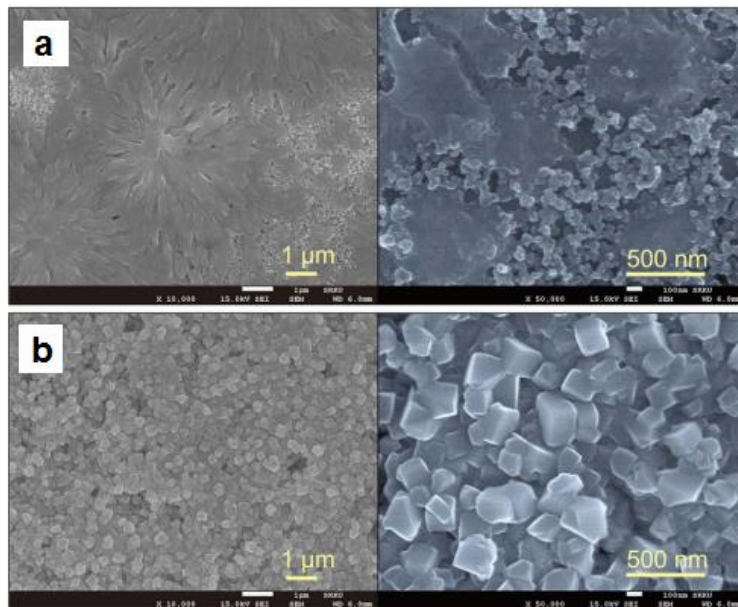


FIGURA 3: Imágenes SEM, películas de perovskita depositadas; a) método de un paso; b) método de dos pasos, sobre una capa mesoporosa de TiO_2 [16].

Sin embargo, de acuerdo a M. Xiao et al. también es posible conseguir buenas películas con el método de un solo paso [17]. El procedimiento consiste en bañar la película de perovskita con diferentes solventes como: benceno, xileno, tolueno, metanol, etanol, etilenglicol, cloroformo, clorobenceno, etc. En la Figura 4a y 4b se muestra la morfología de la película bañada con clorobenceno quien induce una rápida cristalización en la capa de la perovskita obteniéndose una película plana y uniforme. El papel del clorobenceno es reducir rápidamente la solubilidad de los precursores de la perovskita en el disolvente dimetilformamida (DMF) promoviendo así una rápida nucleación y crecimiento de los cristales en la película. En la Figura 4c se ilustra esquemáticamente la película de perovskita depositada sin y con la adición de clorobenceno.

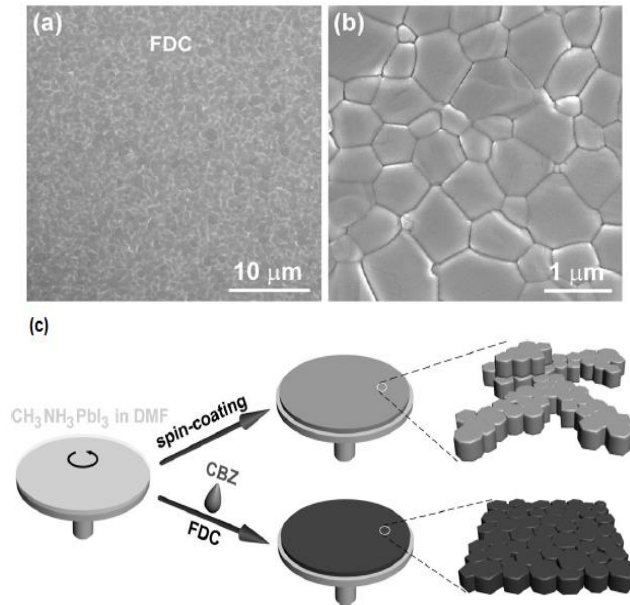


FIGURA 4: a,b) Imágenes SEM de las películas con adición de clorobenceno; c) (Gris claro), se forma película compuesta de grandes cristales no uniformes como resultado de lenta cristalización, (Gris oscuro) resultado agregando el clorobenceno, induce una rápida cristalización, los granos son uniformes [16].

Otro factor importante en el desempeño fotovoltaico tiene relación con la concentración del yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) en la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). El tamaño de los cristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se altera significativamente por la concentración del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI); cuando la concentración del yoduro de metilamonio disminuye de 0.063 M a 0.038 M en promedio el tamaño del cristal aumenta aproximadamente de 90 a 700 nm, como se muestra en la Figura 5 [18]. Lo anterior tiene un efecto directo sobre los dispositivos fotovoltaicos fabricados con estas películas de perovskita, en la Figura 5d se observan los parámetros eléctricos con respecto a la concentración del MAI, para los casos de 0.038 M y 0.05 M la medida de la PCE esta alrededor de 16.3 % mientras que a altas concentraciones de 0.063 M la PCE es mas baja (13.4 %) debido a una menor densidad de fotocorriente y el factor de llenado.

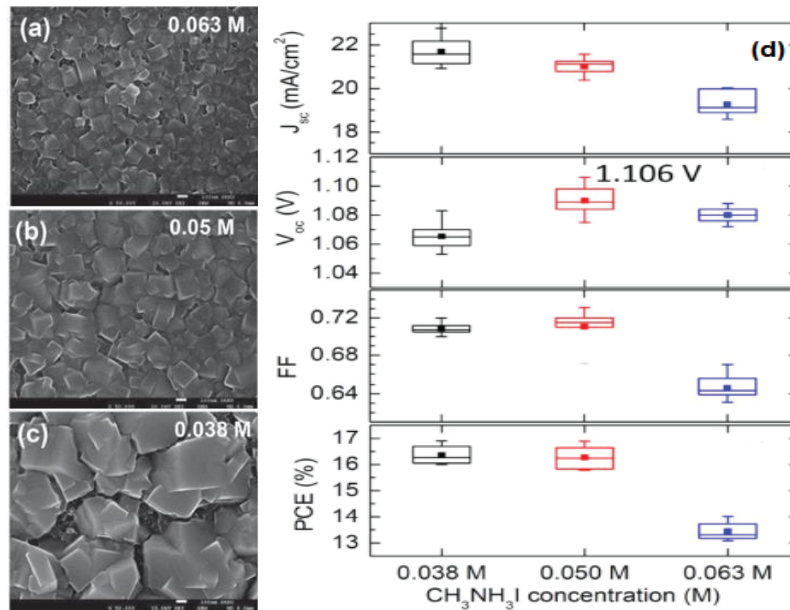


FIGURA 5:a,b,c) Imágenes SEM de la perovskita fabricada en dos pasos. d) Densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), voltaje en circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y eficiencia (PCE) dependiendo de la concentración MAI [18].

En la literatura se reporta la existencia de otras técnicas (similares a las mencionadas anteriormente) de síntesis de películas de perovskita, sin embargo no son fáciles de reproducir, es decir, aún no hay una metodología única y confiable para fabricar películas con condiciones adecuadas de uniformidad, homogeneidad y grosor para ser usadas en dispositivos fotovoltaicos.

El desarrollo de este documento se hace mediante cuatro capítulos, en el primero se presenta los fundamentos teóricos de las propiedades de los materiales semiconductores, funcionamiento, arquitectura y tipos de celdas. También el estado del arte de los materiales fotovoltaicos basados en compuestos con estructura perovskita resaltando su evolución en el ámbito fotovoltaico.

En el segundo capítulo se recoge un esquema de las diferentes etapas del proceso y técnicas de fabricación, así como las caracterizaciones que se llevaron a cabo en el desarrollo experimental. En el tercer capítulo se muestran los resultados experimentales los cuales son discutidos en base a la teoría y finalmente en el último capítulo se presentan las conclusiones.

Objetivos

Por todo lo antes descrito, en este trabajo se plantea como objetivo general: fabricar y caracterizar películas de estructura cristalina perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) mediante el depósito a un paso, para su uso como capa activa en dispositivos fotovoltaicos.

Objetivos particulares

1. Analizar el efecto de diferentes parámetros que afectan la morfología, uniformidad y cristalinidad de películas de perovskita tales como:
 - Atmósfera durante el depósito de películas.
 - Uso de co-disolvente.
 - Humedad relativa durante el tratamiento térmico.
 - Lavado de películas.
2. Establecer una metodología para la fabricación de películas de perovskita con buena calidad para su uso en dispositivos fotovoltaicos; estudiando el comportamiento de los precursores (orgánico- inorgánico) para la formación de la fase cristalina.
3. Fabricar celdas solares analizando sus parámetros fotovoltaicos mediante la curva densidad de corriente-voltaje (J-V), en función de la calidad estructural y morfológica de las películas de perovskita. Los dispositivos fotovoltaicos a fabricar tendrán la arquitectura: ITO/ PEDOT:PSS/Perovskita/ PC_{71}BM /FM y el depósito de las capas se realizará por spin-coating.

Capítulo I

1. Fundamentos teóricos.

1.1 Propiedades de los materiales semiconductores.

La capacidad de un material para conducir electricidad depende de la disponibilidad del número de portadores de cargas libres dentro del material el cual está determinado por el número de electrones de valencia y el tipo de enlace entre los átomos. Es posible explicar la conductividad eléctrica y térmica de los materiales a través de la teoría de las bandas, en donde es necesario conocer la posición del nivel de Fermi, es decir el máximo de los niveles de energía de electrones disponibles a bajas temperaturas.

Existen dos bandas de energía: la de valencia y la de conducción, en la banda de conducción los electrones libres se hayan desligados de sus átomos y pueden moverse fácilmente mientras que la de valencia está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, esto es, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. La diferencia energética entre esas dos bandas se conoce como band-gap de energía (E_g) y define que un sólido sea conductor, aislante o semiconductor [19]. El band-gap de energía en un sólido varía con la temperatura (T) de acuerdo a la ecuación 1, donde α y β son constantes:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T+\beta)} \quad (1)$$

La existencia de electrones en la banda de conducción es crucial para el proceso de transporte de carga. En los aislantes, los electrones de la banda de valencia están separados de la banda de conducción por un band gap > 3 eV lo que resulta muy difícil promover un electrón de una banda a otra. En los conductores (metales) la banda de valencia se superpone con la banda de conducción así que los electrones fácilmente pasan hacia la banda de conducción. En los semiconductores el band gap se encuentra en el intervalo de 0.1 a 3 eV y a bajas temperaturas se comportan como aislantes mientras que a altas temperaturas o al ser sometidos a un campo eléctrico externo su comportamiento tiende a ser como un metal [20]. Los semiconductores tienen resistividad eléctrica entre 10^{-2} y 10^9 ohm-cm, en el cero absoluto un cristal de material semiconductor perfecto y puro será un aislante donde su resistividad será superior a 10^{14} ohm-cm [21, 22].

Las ecuaciones que describen el comportamiento de las propiedades eléctricas de los semiconductores se muestran en la Tabla 1. Donde $D(E)$ es la densidad de estados posibles en la banda (valencia o de conducción), es decir, la concentración de estados o niveles por unidad de intervalo de energía que existe para un valor E de la energía que son susceptibles de ser ocupados por los electrones o huecos; y $f(E)$ representa la probabilidad de ocupación de esos estados, es decir la fracción de estados o niveles que se encuentran ocupados. La densidad de estados se expresa en virtud de las masas efectivas de los portadores de carga y de la posición de la banda, siendo E_c el mínimo de la banda de conducción y E_v el máximo de la de valencia [23].

TABLA 1: Expresiones analíticas que describen el comportamiento de los semiconductores.

	Electrones	Huecos
Partículas móviles por unidad de volumen	$n_o = \int_{e_0}^{\infty} D_e(E) f_e(E) dE$	$p_o = \int_{-\infty}^{E_v} D_h(E) f_h(E) dE$
Densidad de estados	$D_e(E) = \frac{\sqrt{2(m^*)^{\frac{3}{2}}}}{\pi^2 h^3} (E - E_c)^{\frac{1}{2}}$	$D_h(E) = \frac{\sqrt{2(m^*)^{\frac{3}{2}}}}{\pi^2 h^3} (E_v - E)^{\frac{1}{2}}$
Función de distribución	$f_e(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{(E - E_f)}{kT}}$	$f_h(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{(E_f - E)}{kT}}$

En los semiconductores al igual que en los metales, la probabilidad de ocupación de niveles por electrones está regida por la estadística de Fermi-Dirac que cumple con el principio de exclusión de Pauli en el que los electrones se sitúan ocupando los orbitales de menor a mayor energía [24].

1.2 Dispositivos fotovoltaicos.

Las celdas solares son dispositivos que funcionan a través del efecto fotovoltaico el cual convierte la energía luminosa que transportan los fotones en energía eléctrica; cuando los fotones inciden sobre los dispositivos estos pueden ser reflejados, absorbidos o pasar a través de él, los absorbidos son los que transfieren su energía a los electrones desde la banda de valencia excitándolos a la banda de conducción generando el par electrón-hueco que se conoce como excitón. Para la generación de corriente eléctrica es necesario extraer los electrones liberados del material activo antes que estos vuelvan a recombinarse con

los huecos; una forma de lograrlo es dopando el material con impurezas (tipo p o n) que altera significativamente las propiedades intrínsecas del semiconductor.

El material semiconductor más utilizado en la fabricación de celdas solares es el silicio (Si): cristalino (mono y policristalino) y amorfo. Las celdas con Si cristalino son las más desarrolladas y producidas de todas las tecnologías, la principal ventaja que presentan es su estabilidad temporal (> a 30 años). Estas celdas se han empleado para el suministro de energía en satélites artificiales, lámparas, alimentadores de teléfonos, etc [25]. Por otra parte, las celdas de Si amorfo resultan ser menos costosas que las de cristalino dado que su proceso de fabricación requiere de temperaturas más bajas, además su coeficiente de absorción es más elevado permitiendo la utilización de capas mucho más delgadas sin embargo estas son menos eficientes que las primeras.

Las celdas de arseniuro de galio (GaAs) reportan las mejores eficiencias en materiales inorgánicos (ver Tabla 2). El material tiene band gap de 1.43 eV presentando un gap directo el cual le da la ventaja sobre otros materiales de tener un elevado coeficiente de absorción por lo que basta con la utilización de delgados espesores del material para absorber mayor cantidad de fotones [26].

TABLA 2: PCE de algunas celdas solares inorgánicas [26].

Materiales fotovoltaicos	PCE comercial/ PCE laboratorio
Si monocristalino	18%/22-25%
Si policristalino	16%-20%
Si amorfo	10%/12-16%
GaAs	28.8%

Otros materiales semiconductores que tradicionalmente han sido utilizados y que continúan en investigación para usos fotovoltaicos son: fosfato de indio con galio (GaInP), telururo de cadmio (CdTe), sulfuro de cadmio (CdS), materiales compuestos: diseleniuro de cobre e indio (CuInSe₂) y seleniuro de cobre e indio CuInGaSe (CIGS) etc.

En las últimas décadas se ha desarrollado ampliamente la investigación de celdas solares basadas en semiconductores orgánicos que logren brindar eficiencias comparables con las celdas inorgánicas. Los materiales semiconductores orgánicos tienen una estructura

química basada en carbono y presentan propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas que en algunos casos son superiores o al menos comparables con los semiconductores inorgánicos. Una ventaja principal es que mediante el diseño e ingeniería en la síntesis química, las propiedades ópticas y electrónicas de los compuestos orgánicos se pueden modificar fácilmente.

1.2.1 Funcionamiento de las celdas inorgánicas y orgánicas.

Las celdas solares inorgánicas están constituidas por materiales tipo n-p, los primeros conduciendo muy bien electrones y los otros huecos. El funcionamiento de una celda solar inorgánica puede ser dividida en 3 pasos: (i) absorción de fotones por la celda solar; (ii) generación de electrones y huecos libres, en este paso se da la termalización de ellos en las banda de conducción y de valencia respectivamente; (iii) los electrones y huecos libres son llevados a la unión p-n para ser colectados por los electrodos que se encuentran en los materiales n y p. (ver Figura 6a) [27].

El funcionamiento de una celda solar orgánica es entendida mediante los siguientes 5 pasos: (i) exposición a la luz; (ii) absorción de la luz, excitación del electrón desde el orbital molecular de más alta energía ocupado (HOMO) hacia el orbital molecular de más baja energía no ocupado (LUMO) generándose el excitón; (iii) difusión del excitón, ideal por la heterounión; (iv) disociación del excitón; (v) separación de carga y extracción a sus respectivos electrodos (ver Figura 6b) [20].

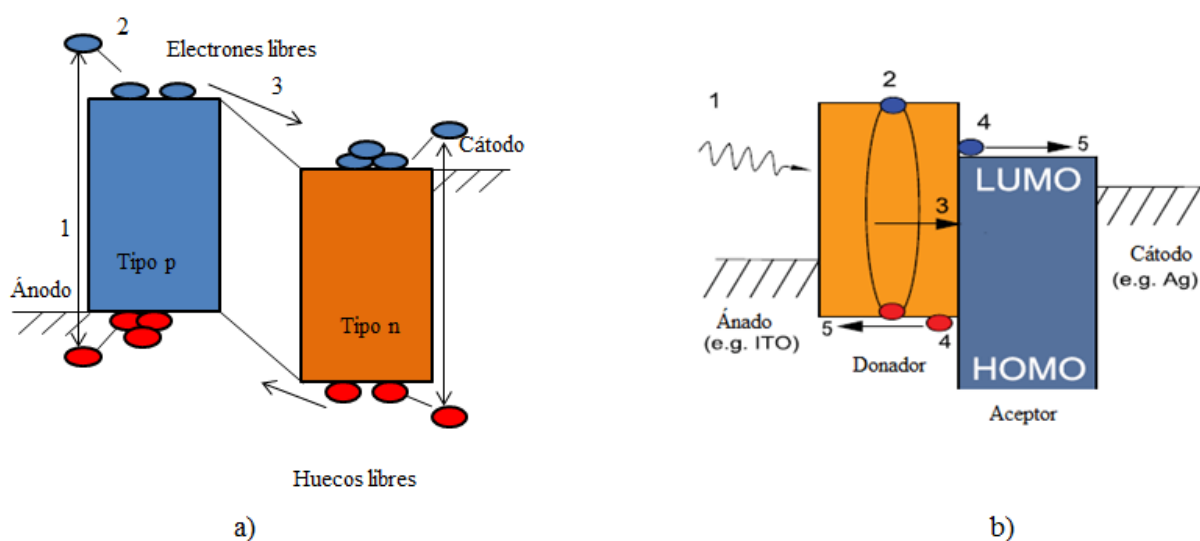


FIGURA 6: Funcionamiento de una celda solar; a) inorgánica; b) orgánica.

La energía de enlace del excitón en cada tipo de celda es diferente, la posibilidad de generar portadores de carga libres es mayor en un semiconductor inorgánico ya que el excitón se disocia fácilmente mediante la absorción de energía; mientras que en los orgánicos se necesita una energía mayor para que se produzca la disociación del excitón. Por tanto, en celdas solares inorgánicas las cargas libres son creadas casi inmediatamente bajo la absorción de la luz. No ocurre lo mismo en las orgánicas, éstas necesitan un mecanismo adicional para conseguir la disociación del excitón [28, 29].

1.2.2 Arquitecturas más usadas en la fabricación de celdas solares.

Las celdas solares de bicapa, heterounión de bulto (BHJ), tándem, sensibilizadas por colorante (DSSC), híbridas y de perovskita, son las arquitecturas más usadas en la fabricación de celdas solares de última generación. En todas el material activo está ubicado entre dos electrodos uno transparente por donde entra la luz y otro opaco (ver Figura 7).

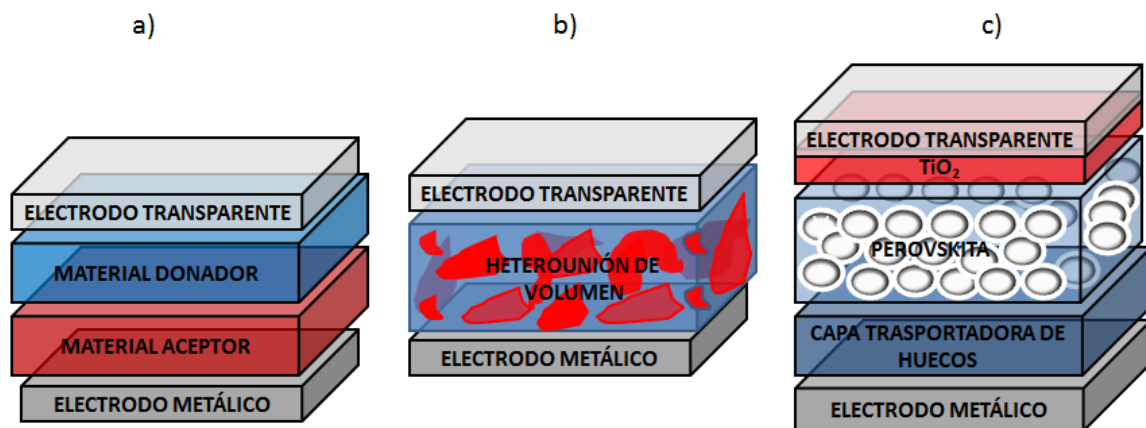


FIGURA 7: Ilustración esquemática: a) celda de bicapa, b) heterounión de bulto (BHJ), c) perovskita [30].

Las celdas solares de bicapa fueron documentadas por Tang en 1986 [20]. La estructura de este tipo de celdas se observa en la Figura 7a, las capas colectoras de huecos y electrones son usadas para modificar la función de trabajo de los electrodos quienes forman el contacto óhmico. Entre el aceptor y el donador existe una interfaz bien definida que permite la eficiente separación del excitón, sin embargo un inconveniente en estas celdas es la baja longitud de difusión del excitón (10 nm), la mayoría de estos en el volumen absorbente no logran llegar a la heterounión para contribuir a una fotocorriente,

a pesar de que el coeficiente de absorción exceda 10^5 cm^{-1} solo una pequeña fracción de la luz incidente puede convertirse en portadores de carga libre [28].

Las celdas solares de heterounión de bulto (BHJ) fueron desarrolladas desde 1990, su estructura es una mezcla de volumen donador-aceptor depositada entre dos electrodos que favorece el contacto entre estos dos materiales favoreciendo la formación de excitones y fotogeneración de carga (ver Figura 7b), la fase de separación dentro de la capa activa es comúnmente de 10-20 nm [26, 28]. Las celdas solares híbridas se caracterizan por tener la combinación de materiales orgánicos e inorgánicos, como material orgánico tienen polímeros conjugados que absorben la luz y nano-partículas inorgánicas que son utilizadas para el transporte de electrones dentro de la estructura, su operación es similar a las celdas orgánicas a diferencia que el material orgánico aceptor se reemplaza por la nano partícula inorgánica [8].

Como se mencionó en la introducción, las celdas solares de perovskita híbridas recientemente llaman la atención debido a su alta PCE, la arquitectura más empleada se muestra en la Figura 7c. El material clave para las celdas solares es el haluro organometálico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ (M= Pb o Sn, X=Cl,Br, o I) el cual es caracterizado por tener:

- Elevados coeficientes de extinción molar ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$), que favorece la absorción de la luz.
- Amplio espectro de absorción: en la mayor parte del espectro visible.
- Altas movilidades de portadores de cargas.
- Elevada polaridad: permitiendo la separación de las cargas eléctricas.
- Elevadas estabilidades termodinámicas comparadas con los colorantes orgánicos o complejos de coordinación [18, 30, 31].

En general, la familia de materiales perovskita exhiben un amplio rango de comportamiento electrónico como: piezoeléctrico, termoeléctrico, semiconductor y superconductor dependiendo de la composición y la estructura específica del material.

En la siguiente sección se describe con más detalle la estructura cristalina, las propiedades optoelectrónicas, su evolución en el ámbito fotovoltaico, polimorfos, técnicas de fabricación de las películas perovskita y el efecto de la temperatura y tiempo del tratamiento térmico.

1.3 Materiales fotovoltaicos basados en compuestos con estructura perovskita.

1.3.1 Estructura tipo perovskita.

El haluro organometálico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ corresponde a una familia de cristales que adoptan la estructura tipo perovskita, su nombre se debe al mineral encontrado en los Montes Urales de Rusia en 1839 por el mineralogista Gustav Rose. El mineral de composición química trióxido de calcio y titanio CaTiO_3 se llamó de esta manera en honor a su compañero Lev Perovski [31]. La estructura cristalina sigue la fórmula general ABX_3 y adopta la misma estructura cristalina del mineral, donde A y B son cationes de tamaños diferentes coordinados con 12 y 6 aniones (X) formando geometrías cuboctaédrico y octaédrico respectivamente con el catión A ocupando la posición central y B en los vértices del cubo, cada uno rodeado por X (ver Figura 8).

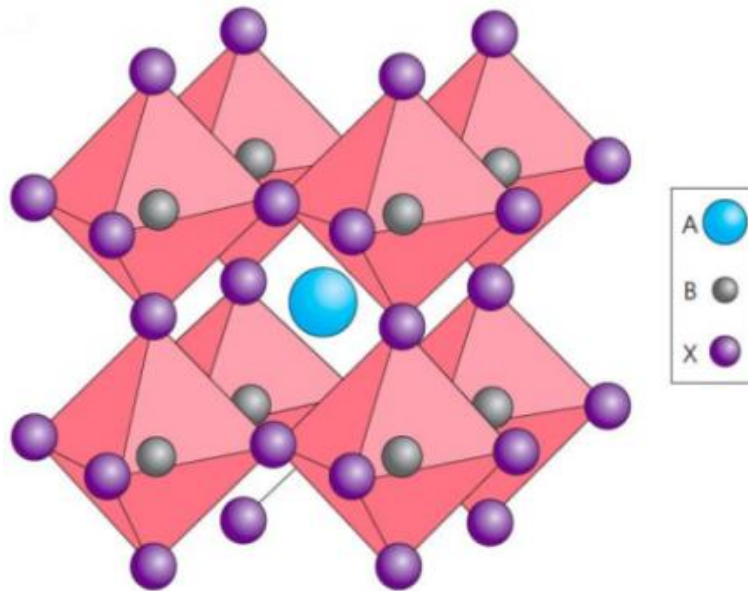


FIGURA 8: Estructura de la perovskita: A: catión orgánico, B: catión inorgánico X: haluro [31].

En 1990, Mitzi y colaboradores comenzaron a investigar las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas híbridas de haluro organometálico formadas por parte orgánica e inorgánica, donde 'A' está ocupado por un catión orgánico, 'B' por cationes del grupo IV (Sn, Pb) y X por aniones del grupo VII (Cl, Br, I) [31]. Generalmente los cationes A están formados por: metil-amonio $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, etil-amonio $\text{ME} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ o formamidinio $\text{FA} = \text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2$. En este trabajo se usa perovskita de haluro de metil amonio de plomo: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3).

1.3.2 Propiedades optoelectrónicas de las perovskitas.

Las perovskitas tienen propiedades de transporte de carga ambipolar, es decir conducen tanto electrones como huecos, son de band gap directo variando en un rango de 1.2-2.3 eV, dependiendo de su composición [32]. El band gap es posible modificarlo para ampliar la absorción a longitudes de onda más largas, por ejemplo, si se cambia el catión orgánico de MA por FA éste se reducirá alrededor de 0.07 eV o bien si el de Pb es sustituido por Sn el band gap se reduce a 1.17 eV (ver Figura 9) [33].

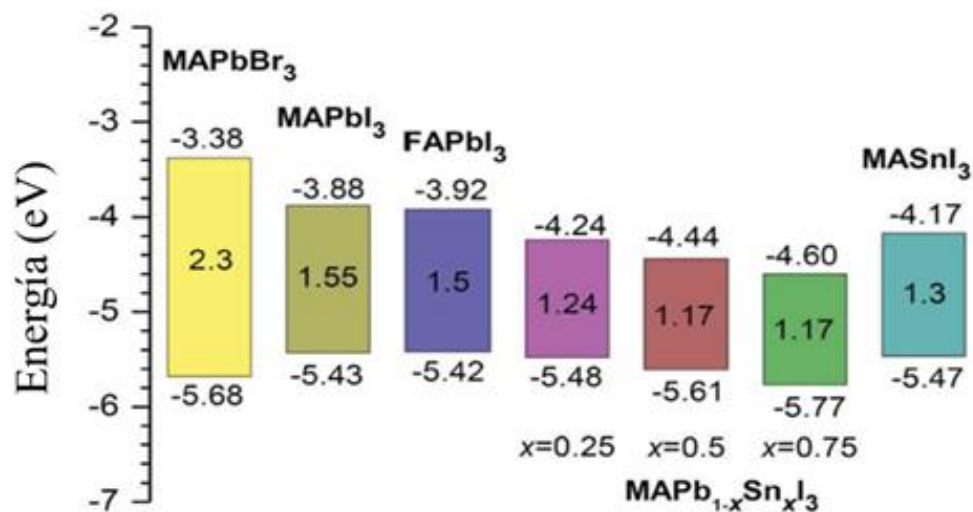


FIGURA 9: Diagrama esquemático de niveles de energía para diferentes perovskitas [15].

Las perovskitas se caracterizan también por tener grandes longitudes de difusión de portadores de carga; en el caso del compuesto metil-amonio de yoduro de plomo (MAPbI₃) la longitud de difusión de los electrones y los huecos es de 130 y 110 nm respectivamente mientras que para el compuesto MAPb_{1-x}Cl_xI₃ la longitud de difusión se incrementa desde 130 a más de 1000 nm [15,33].

1.3.3 Evolución de las perovskitas en el ámbito fotovoltaico.

La primera celda basada en perovskita fue MAPbI₃ con una PCE de 3.8 %, sin embargo presentó problemas de estabilidad debido a que contenía un electrolito líquido; en el año 2011 la eficiencia mejoró obteniéndose un 6.5 %, para este caso se emplearon

nanocristales de MAPbI₃, se usó una capa mesoporosa de óxido de titanio TiO₂ y se sustituyó el disolvente N,N dimetilformamida (DMF) por y-butirolactona [34, 35].

El siguiente paso tuvo lugar en el año 2012 con Snaith et al. y casi simultáneamente por Grätzel et al. quienes alcanzaron eficiencias de 7.6 y 9.7 % respectivamente, como capa activa igualmente se usó la perovskita MAPbI₃ además con el conductor de huecos sólido spiro-MeOTAD en el TiO₂ mesoporoso [35].

Desde entonces las celdas de perovskita han ganado un enorme interés en la comunidad científica y su desarrollo ha sido muy rápido; las eficiencias han mejorado rápidamente con la implementación de nuevas estructuras y métodos de fabricación. En la Tabla 3 se muestran algunas estructuras de celdas que se fabricaron con diferentes materiales, se reporta su eficiencia con sus respectivos parámetros que describen el rendimiento del dispositivo, el voltaje en circuito abierto (V_{OC}), la densidad de corriente en cortocircuito (J_{SC}) y el factor de llenado (FF); hasta la fecha la más alta eficiencia reportada es de 22.1 % [36].

TABLA 3: Desarrollo fotovoltaico de celdas solares de perovskita con diferentes materiales y configuraciones [15].

Materiales	Configuración de la celda	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF	PCE
	mp-TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro-MeOTAD	17.6	0.888	0.62	9.7
	MAPbI ₃ /PCBM	10.32	0.6	0.63	3.9
MAPbI ₃	ZnO nanorod/MAPbI ₃ /spiro-MeOTAD	16.98	1.02	0.51	8.9
	mp-TiO ₂ /MAPbI ₃ /PTAA	16.5	0.997	0.727	12
	mp-TiO ₂ /MAPbI ₃ (2-step)/spiro-MeOTAD	20	0.933	0.73	15
	mp-TiO ₂ /MAPbI ₃ cuboid/spiro-MeOTAD	21.64	1.056	0.741	17.01
	mp-Al ₂ O ₃ /MAPbI ₃ -xClx/spiro-MeOTAD	17.8	0.98	0.63	10.9
MAPbI ₃ -xClx	MAPbI ₃ -xClx/P3HT	20.8	0.921	0.542	10.4
	MAPbI ₃ (evap)/spiro-MeOTAD bi-Y-TiO ₂ /MAPbI ₃ -xClx(solution)/spiro-MeOTAD	21.5	1.07	0.67	15.4
	mp-TiO ₂ /MAPbBr ₃ /PCBTDDPP	22.75	1.13	0.75	19.3
MAPbBr ₃	mp-TiO ₂ /MAPbBr ₃ /PCBTDDPP	4.47	1.16	0.59	3.04
	mp-Al ₂ O ₃ /MAPbBr ₃ /PDI	1.08	1.3	0.4	0.56
	mp-TiO ₂ /MAPbBr ₃ /PIF8-TAA	6.1	1.4	0.79	6.7
	mp-TiO ₂ /FAPb ₃ /spiro-MeOTAD	6.45	0.97	0.687	4.3
FAPbI ₃	FAPb ₃ /spiro-MeOTAD	23.3	0.94	0.65	14.2
	mp-TiO ₂ /FAPb ₃ MAPbI ₃ (ETL)/spiro-MeOTAD	20.97	1.032	0.74	16.01

Las celdas de perovskita se pueden dividir en tres grupos de acuerdo con la arquitectura del dispositivo: celdas solares de capa mesoporosa sensibilizada, super estructura mesoporosa y de heterounión plana, la última configuración podría estar como estructura directa o invertida (ver Figura 10).

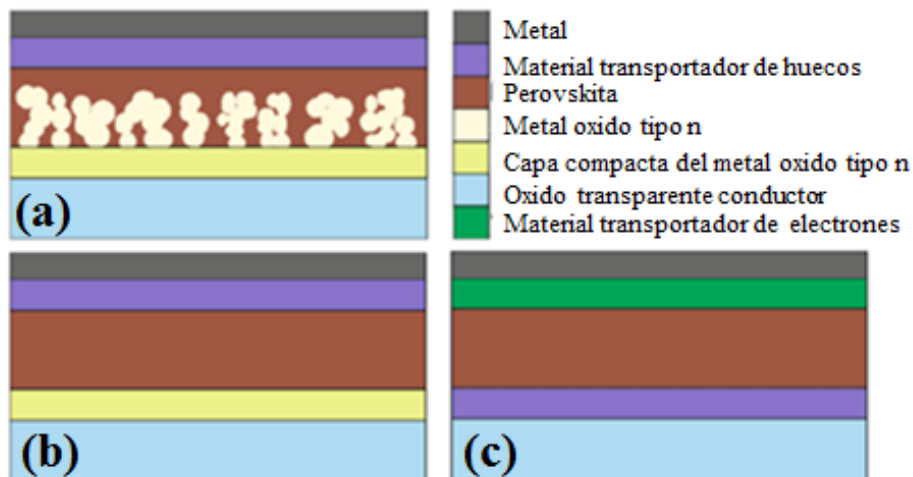


FIGURA 10: Estructuras de la celda de perovskita: (a) capa mesoporosa sensibilizada. (b) Heterounión plana inversa y (c) directa.

1.3.4 Polimorfos de la perovskita.

Las perovskitas basadas en estructura ABX_3 presentan múltiples fases como función de la temperatura y la composición. Estas fases hacen que las perovskitas presenten diferentes propiedades ópticas, eléctricas, así como estabilidad. Cuando una película de material perovskita se somete a un tratamiento térmico a temperaturas mayores a 327 K la estructura cristalina será una estructura cúbica; en tal caso la red de octaedros PbI_6 esta perfectamente alineada presentando 24 estados desordenados del MA. A medida que baja la temperatura (menor estado de entropía molecular) pueden ocurrir dos transiciones de fase debido al ordenamiento progresivo de los cationes del MA así como la progresiva inclinación de la red de los octaedros PbI_6 . Para temperaturas $327\text{ K} > T > 165\text{ K}$ la estructura presenta una fase tetragonal en la cual decrece el número de estados desordenados del MA a 8. La última fase de transición tiene lugar en temperaturas muy bajas ($T < 165\text{ K}$) correspondiente a la fase ortorrómbica en donde los cationes MA están

perfectamente ordenados [37,38]. En la Figura 11 se muestran los tres polimorfos que presenta la perovskita en función de la temperatura.

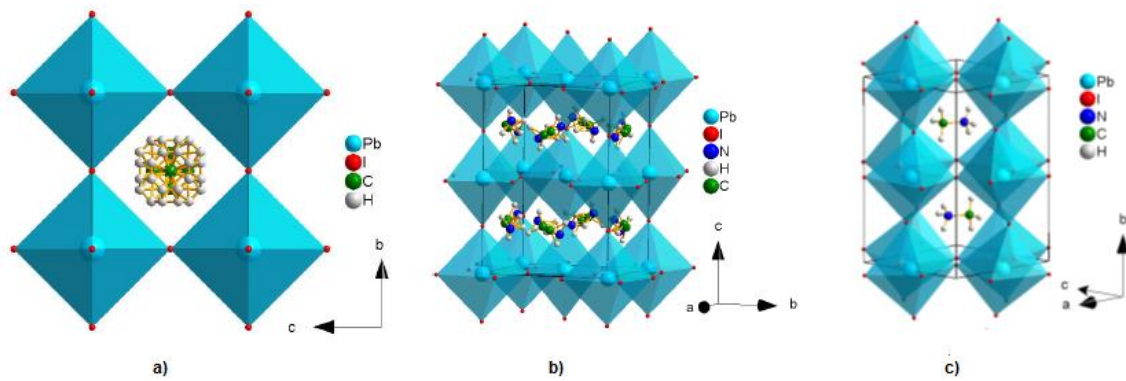


FIGURA 11: Fases cristalinas de la perovskita MAPbI₃: a) cubica, b) tetragonal, c) ortorrómbica [8].

En general, la fase más usada en celdas solares de perovskita es la tetragonal debido a su naturaleza termodinámicamente estable a temperatura ambiente, al incremento de su coeficiente de absorción y la conductividad en comparación con las de fase cúbica.

Según T. Baikiel et al. el band-gap del MAPbI₃ varía dependiente de la fase; en la fase cúbica posee un band-gap de 1.3 eV el cual va aumentando conforme disminuye la simetría y aumenta la inclinación de la red octaédrica; en fase tetragonal generalmente es de 1.43 eV y en fase ortorrómbica de 1.61 eV, los valores corresponden a datos teóricos. Por otro lado, también se considera que el tamaño del catión orgánico influye fuertemente en la banda prohibida del semiconductor [39].

1.3.5 Técnicas de fabricación de películas: procesos de solución a uno y dos pasos.

Para poder sinterizar películas de perovskita y que éstas cumplan con todas las condiciones de uniformidad, homogeneidad y grosor deseado para el uso en dispositivos fotovoltaicos, se han empleado hasta la fecha diferentes técnicas, principalmente métodos de depósito secuencial de un paso o dos pasos por spin coating, en la Figura 12 se muestra esquemáticamente el procedimiento para ambos métodos.

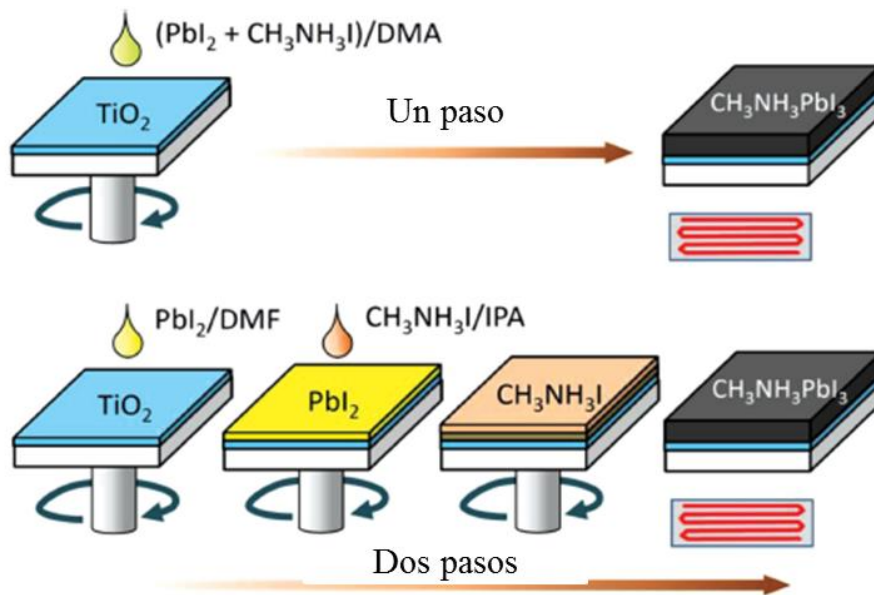


FIGURA 12: Métodos de depósito de uno y dos pasos para obtener una película de perovskita.

El precursor del componente orgánico es el encargado de darle solubilidad a la mezcla orgánica-inorgánica lo que permite de manera efectiva el depósito de la solución; por su parte el componente inorgánico produce una red extendida por enlaces covalentes e interacciones iónicas, tales interacciones permiten crear una estructura cristalina en las películas depositadas [40]. Sin embargo resulta difícil obtener películas híbridas de alta calidad debido a las diferentes características físicas y químicas de los componentes, un ejemplo es su inestabilidad a la humedad.

A continuación se describen los dos métodos de depósito de película y formación de dispositivos fotovoltaicos:

- **Método de un paso:** Esta metodología utiliza una disolución precursora con los componentes orgánico e inorgánico (MAI y PbI₂) disueltos en un disolvente polar aprótico tal como N,N dimetilformamida (DMF), gamma butirrolactona (GBL), o dimetilsulfóxido (DMSO). La solución se deposita por spin coating sobre el sustrato que posee una capa transportadora de carga (huecos o electrones). Después de formarse la capa de perovskita (MAPbI₃), se deposita encima una capa complementaria que dependiendo si es una arquitectura directa o invertida será un material transportador de electrones (ETM) o transportador de huecos (HTM).

- **Método de dos pasos:** En este procedimiento se deposita por spin coating el PbI_2 sobre la capa transportadora de carga (huecos o electrones) posteriormente se deposita una disolución de MAI. El MAI reaccionará con el PbI_2 para formar la estructura perovskita. Después, para complementar el dispositivo, se deposita encima una capa complementaria el ETM o el HTM.

En ambos métodos, la morfología y el ordenamiento estructural de la película para producir la fase final de la perovskita (obtener una estructura cristalina), la película debe llevar un tratamiento térmico adecuado, si las condiciones no son adecuadas este proceso puede ser desfavorable generando degradación química de los compuestos o fases que no correspondan a la estructura cristalina la perovskita [41].

Comparando el desempeño fotovoltaico para las películas depositadas por el método de uno y dos pasos, se ha encontrado que a dos pasos es mejor el rendimiento debido a que estas presentan mejor morfología [42]. Sin embargo como se mencionó en la introducción en el reporte de M. Xiao et al. informan que con el método de un paso se logró una película plana y uniforme gracias a un inmediato baño de ésta con clorobenceno, quien induce una adecuada cristalización. El papel del clorobenceno es la de reducir rápidamente la solubilidad de los precursores de la perovskita en el disolvente DMF, promoviendo así una rápida nucleación y crecimiento de los cristales de la película.

Es importante mencionar que la concentración del material también es un parámetro crucial en la formación de una buena película; menor o mayor cantidad del material durante el proceso de depósito es crucial para mejorar o empeorar el tamaño del grano, la cobertura y homogeneidad [43].

1.3.6 Tratamiento térmico para obtener la fase perovskita.

El tratamiento térmico es un paso esencial para iniciar o acelerar la reacción entre las moléculas de los precursores de la perovskita así como la formación de la película, sin embargo, los materiales de la perovskita requieren un delicado control del tratamiento (tiempo y temperatura) debido a la rápida velocidad de reacción entre el componente orgánico-inorgánico [44]. En la Figura 13 se muestran las 4 posibles vías de transformación de la solución precursora donde las reacciones más importantes se muestran en las ecuaciones (2) (3) y (4). La relación molar de partida corresponde a la concentración $3\text{MAI}:\text{PbCl}_2$:

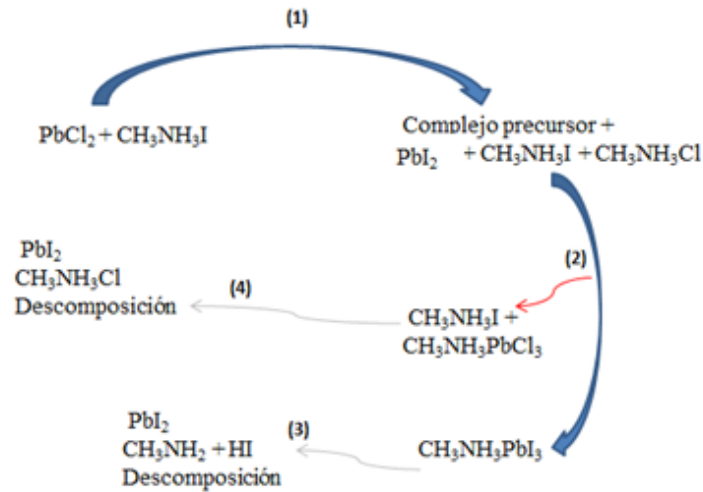
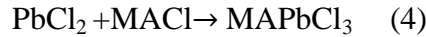
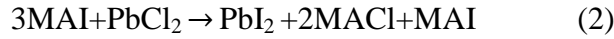


FIGURA 13: Posibles vías de transformación de la solución precursora [44].

En el camino (1) de la Figura 13, el PbCl_2 y el MAI en DMF reaccionan para formar el PbI_2 y MACl mientras que coexiste con MAI y un posible complejo precursor. Durante el tratamiento térmico en la ruta (2), el PbI_2 reacciona con el MAI y el PbCl_2 reacciona con el MACl para formar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$. La fase $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ formado a partir de la ruta (2) puede descomponerse bajo tratamiento térmico a $100\text{ }^\circ\text{C}$ para generar la fase PbI_2 , CH_3NH_2 y HI en la ruta (3). El exceso de MAI puede continuar reaccionando con el PbCl_2 para generar el PbI_2 , facilitando la descomposición de la fase $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (4). Cuando el exceso de MAI se agota, el mecanismo de la descomposición de las fases $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ domina, y la cantidad relativa de la fase PbI_2 aumenta gradualmente [44].

Además del tiempo del tratamiento térmico el uso de temperaturas excesivamente altas o bajas en el TT de las películas también causará cualidades no deseadas en la película, como resultado de reacciones relativamente lentas o reacciones secundarias [45]. Por ejemplo, cuando se emplea bajas temperaturas en el TT ($<80\text{ }^\circ\text{C}$) no se logra la formación de la fase de la perovskita y la película exhibe pobre absorción, baja cobertura en la superficie, imperfecciones de cristalinidad afectando el tamaño del grano y fases de impureza [37].

Capítulo II

2. Desarrollo experimental

En este trabajo se llevó a cabo la fabricación de películas de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante el procedimiento spin coating en atmósfera normal y controlada (N_2) con el método de un paso. Dentro del proceso de caracterización de las mismas se llevaron a cabo estudios de difracción de Rayos X, estudios de morfología mediante el microscopio óptico; se midió el espectro de absorción y con este se encontró en band gap óptico.

Con algunas de las películas de perovskitas se fabricaron celdas solares de área de 0.06 cm^2 siguiendo la arquitectura: ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/ PC_{71}BM /FM, la caracterización se obtiene mediante la curva J-V, en los cuales se analizan los parámetros de I_{SC} , V_{OC} , FF y PCE.

2.1 Tinta precursora de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Para el depósito de películas de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se adquirió una tinta comercial de *Ossila Ltda.* La tinta está basada en una mezcla de yoduro de metil aminio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=\text{MAI}$) y cloruro de plomo II (PbCl_2) en relación molar de ($\text{PbCl}_2:\text{MAI}$) de 1:3.

Los precursores de la tinta empleada utilizan N, N - dimetilformamida (DMF) como disolvente, las especificaciones de purezas para cada componente de la mezcla de acuerdo al fabricante son:

- MAI: >99%
- PbCl_2 : 99.999%
- PbI_2 : 99.999%
- DMF: 99.8%

2.2 Fabricación de la película de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante el método de un paso.

Para la fabricación de películas de perovskita se utilizó como sustrato un porta objetos de microscopio de dimensiones de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ el cual previamente es lavado en un baño de etanol en el equipo de ultrasonido (10 min). Después del lavado se procedió al secado dejándose en el horno a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Previo al depósito de la película el sustrato se sometió a un

tratamiento de plasma UV empleando un equipo marca Pfeiffer (10 min), este tratamiento elimina impurezas y activa la superficie del material. Antes de depositar la tinta de perovskita se colocó una capa de poli (3,4-etilendioxitiofeno) poliestireno sulfonado comúnmente llamado PEDOT:PSS (marca CleviousTM), esta capa se depositó a 5000 rpm por 30 s en el spin-coating. Las películas de PEDOT:PSS se sometieron a un tratamiento térmico a 120 °C por 20 min para eliminar residuos de disolvente en la película y mejorar la cristalinidad de la misma.

Para obtener la película de perovskita, una pequeña cantidad (30 μ L) de la solución de la tinta precursora se dejó caer sobre el sustrato que se fijó de nuevo en el spin-coating, el sustrato se hizo girar a una velocidad con el fin de difundir la solución por la fuerza centrífuga. Antes de depositar la tinta esta fue calentada por 2 h a 70 °C. Las películas se fabricaron en atmósfera normal y controlada (N_2) a diferentes velocidades (ver Figura 14).

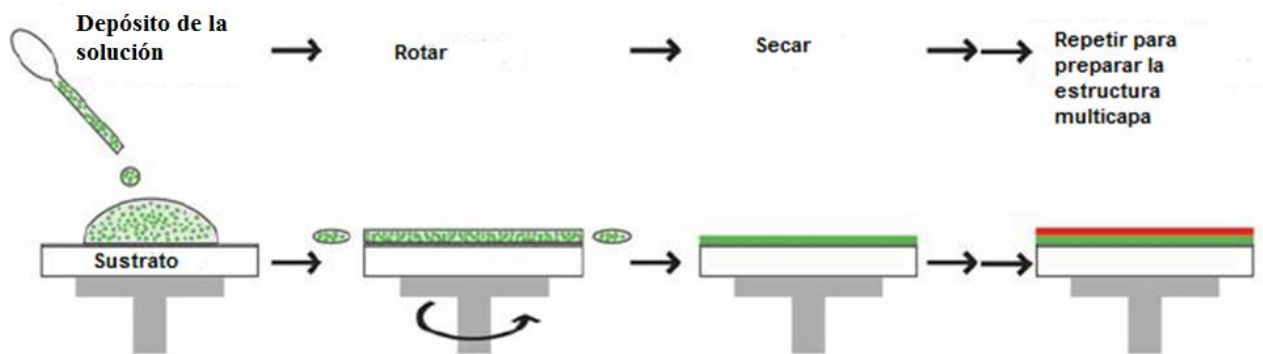


FIGURA 14: Esquema el proceso spin-coating.

Una vez depositada la solución precursora el sustrato fue llevado a tratamiento térmico durante 2 h a 80 °C sobre una parrilla de calentamiento. Este proceso se realizaba en atmósfera normal o controlada, en el primer caso para ciertos experimentos se tuvo control de humedad relativa entre 32-35 % a través de un deshumidificador marca Degree.

2.3 Películas de perovskita empleando DMSO y CB.

Para estudiar el efecto de un disolvente polar en la cristalización de la película se empleó dimetilsulfóxido (DMSO), éste se usó como co-disolvente junto con la DMF y se adicionó a la tinta precursora las siguientes cantidades:

- 30 μL de la tinta precursora + 6 μL DMSO
- 30 μL de la tinta precursora + 12 μL DMSO

Estas proporciones se eligieron en base al trabajo reportado por Wenzhe Li et al. [56], con cada disolución se fabricaron películas bajo la metodología arriba descrita (incluyendo el tratamiento térmico).

Por otro lado, se usó el clorobenceno (CB) para inducir una rápida cristalización en la película dada la no solubilidad en éste de los precursores de perovskita. Después del depósito de la película de la perovskita esta fue bañada con CB (30 μL) por spin-coating y se finalizó con el tratamiento térmico.

2.4 Caracterización de la película por microscopio óptico y por AFM.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Nanosurf easyScan 2 se usó para medir los espesores y estudiar la morfología de las películas. El AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los Femtonewtons.

La morfología de las muestras también fue analizada con el microscopio óptico digital VHX marca Keyence VH-Z500R RZ, el cual posee gran profundidad de campo con un rango de aumento de x500-x5000.

2.5 Caracterización estructural por difracción de rayos-X

El equipo empleado para realizar la difracción de rayos X de polvo cristalino así como de las películas es un difractómetro D2 Phaser marca Bruker que contiene una radiación de Cu ($K\alpha$)= 1.54184 Å, con voltaje de 10 KV e intensidad de corriente 5 mA y filtro de Níquel de geometría de Bragg-Brentano. El método de caracterización es útil para la identificación de la estructura cristalina y la pureza de los productos obtenidos. Las muestras de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se analizan con un barrido de ángulo de 2θ de 10° a 60° y una velocidad de barrido de 5° por minuto. La técnica se empleó con el objetivo verificar la fase cristalina de las películas.

2.6 Espectros de absorción.

Con el objetivo de conocer los espectros de absorción de las películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se utilizó el espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 900, es un equipo que cuenta con un sistema óptico de doble haz y doble monocromador con fuentes de wolframio-halógeno (VIS/NIR) y deuterio (UV). Se empleó para el registro de los espectros el software UV Winlab. Los espectros se tomaron en un rango de 300 a 1000 nm que corresponde al intervalo de longitudes de onda en el que absorbe la perovskita.

2.7 Arquitectura de celda propuesta

La estructura empleada para las celdas solares se muestra en la Figura 15. Se utilizó un vidrio con una capa de óxido de indio-estaño (ITO) de dimensiones de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ que corresponde a uno de los electrodos (ánodo). Como capa transportadora de huecos se usa el PEDOT:PSS, para la capa extractora de electrones el fulereno PC_{71}BM de la compañía 1-material, la capa activa $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y como cátodo se utiliza el Field's metal marca Roto Metals. El depósito de las capas se hizo por spin-coating una tras otra, siguiendo el procedimiento indicado en la sección de fabricación de la película de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante el método de un paso. En la Tabla 4 se resumen los parámetros de spin-coating para las capas depositadas.

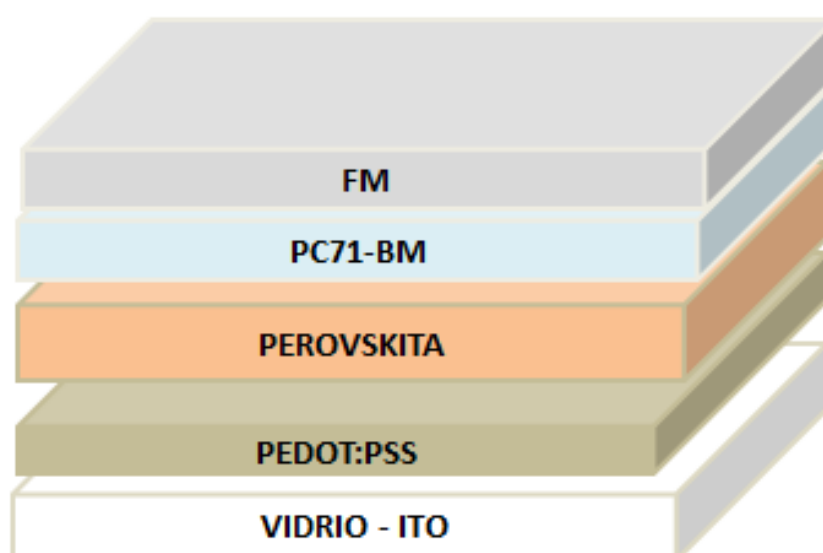
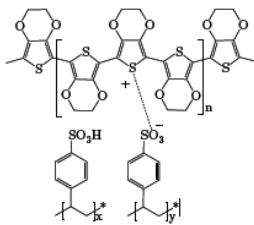
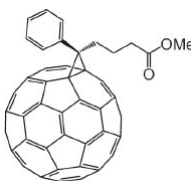
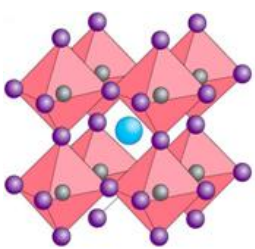


FIGURA 15: Esquema de las capas que conforman la celda solar con capa activa perovskita.

Para el depósito del cátodo inicialmente se debe delimitar el área activa colocando sobre la película del PC₇₁BM una máscara con cinta adhesiva obteniendo las celdas de área designada, luego se coloca el Field's Metal en una parrilla de calentamiento a 80° C.

TABLA 4: Parámetros de spin coating para las capas que conforman la celda solar con capa activa perovskita.

Película	Velocidad de rotación (rpm)/ duración (s)	Depósito/ solución de volumen (μL)	Espesor aproximado (nm)
PEDOT: PSS 	5000 / 60	Aire / 35	30
PC ₇₁ BM 	1000 / 30	Aire / 20	90
CH ₃ NH ₃ PbI ₃ 	4000 / 30	Caja de guantes / 30	340

2.9 Caracterización de una celda.

La caracterización optoelectrónica de una celda solar se realiza al medir la eficiencia de conversión (PCE) bajo la condición de iluminación AM 1.5 (estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la Tierra cuando el ángulo cenit del Sol es de 48° y corresponde entre 800 W/m² y 1000 W/m²) [3]. Los parámetros que describen el rendimiento del dispositivo son: el voltaje en circuito abierto (V_{OC}), la corriente de cortocircuito (I_{SC}) y el factor de llenado (FF). Estas cantidades se obtienen a través de la curva densidad de corriente contra voltaje (J-V) Figura 16. Para la adquisición de éstas

curvas se empleó como fuente de irradiación un simulador solar marca Scientech y los datos se registran empleando un medidor marca Keithley 2400-LV controlada por un Software LabVIEW Development Systems versión 8.5. La distancia entre la celda y la lámpara de halógeno es tal que la irradiación sobre el área activa es de 1 kW/m^2 , calibrada mediante una celda de referencia.

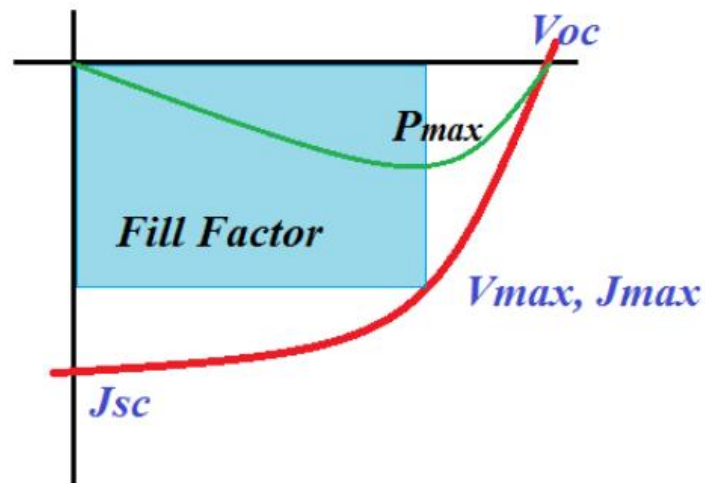


FIGURA 16: Curva densidad de corriente contra voltaje J-V.

El FF y η están definidas por las ecuaciones (5) y (6):

$$FF = \frac{J_{\max}V_{\max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (5)$$

$$PCE = FF \frac{V_{oc}J_{sc}}{P_{in}} \quad (6)$$

Capítulo III

3. Resultados y discusión.

En esta sección se muestran los resultados de la formación de las películas de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Con el fin de obtener películas, homogéneas, densas y cristalinas, se variaron diferentes parámetros tales como: atmósfera durante el depósito de películas (atmósfera normal y de N_2), uso de co-disolvente (DMSO), humedad relativa durante el tratamiento térmico (sin controlar de $\pm 46\%$ y controlada entre 32-35 %) y lavado de películas con clorobenceno para inducir cristalización.

Se presentan también los parámetros fotovoltaicos para las celdas solares que fueron fabricadas con las películas de perovskita como capa activa. La caracterización se obtiene mediante la curva J-V y cálculos de eficiencia.

3.1 Efecto de la atmósfera durante el depósito de películas de perovskita.

Con el uso de la técnica de spin coating y siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior fue posible la fabricación de las películas de perovskita híbrida. El depósito de las películas se realizó sobre un sustrato previamente preparado con una delgada capa de PEDOT:PSS (± 30 nm) en atmósfera normal y de N_2 , seguidas por un tratamiento térmico en la misma atmósfera. Se realizaron depósitos a diferentes velocidades para optimizar el espesor de la película; se logró un espesor promedio de 340 nm cuando se empleó una velocidad de 4000 rpm. Dicho espesor está en el rango ideal para el funcionamiento de las celdas solares basadas en perovskita; de acuerdo a algunos reportes estas celdas requieren que su capa activa tenga un espesor entre 300-350 nm para absorber la mayor cantidad de luz [46, 48]. El espesor de la película es importante ya que una capa muy gruesa de perovskita podría desfavorecer el transporte de carga y afectaría el desempeño fotovoltaico de la celda [49], mientras que un espesor menor genera una menor absorción óptica.

En la Figura 17 se observan las imágenes de microscopio óptico de películas depositadas en atmósfera normal y de N_2 , con magnificación de 500X y 2000X (recuadro amarillo). La Figura 17a) corresponde a la película que fue fabricada en atmósfera normal y la Figura 17b) corresponde a aquella depositada en atmósfera de N_2 . En ambos casos no se

logró la obtención de películas densas y homogéneas, la morfología para la película formada en atmósfera normal presenta cristales con crecimiento en forma de aguja mientras que en la segunda pareciera que el crecimiento del cristal es granular.

La falta de homogeneidad y de una película densa puede deberse a la falta de miscibilidad de las especies orgánicas e inorgánicas que impidieron promover el movimiento de ambas afectando el crecimiento del grano sobre toda la superficie [15]. La miscibilidad de los componentes orgánico e inorgánico, se relaciona con el disolvente empleado, la concentración de los precursores y la relación entre ellos. De aquí la necesidad de buscar y controlar estos parámetros.

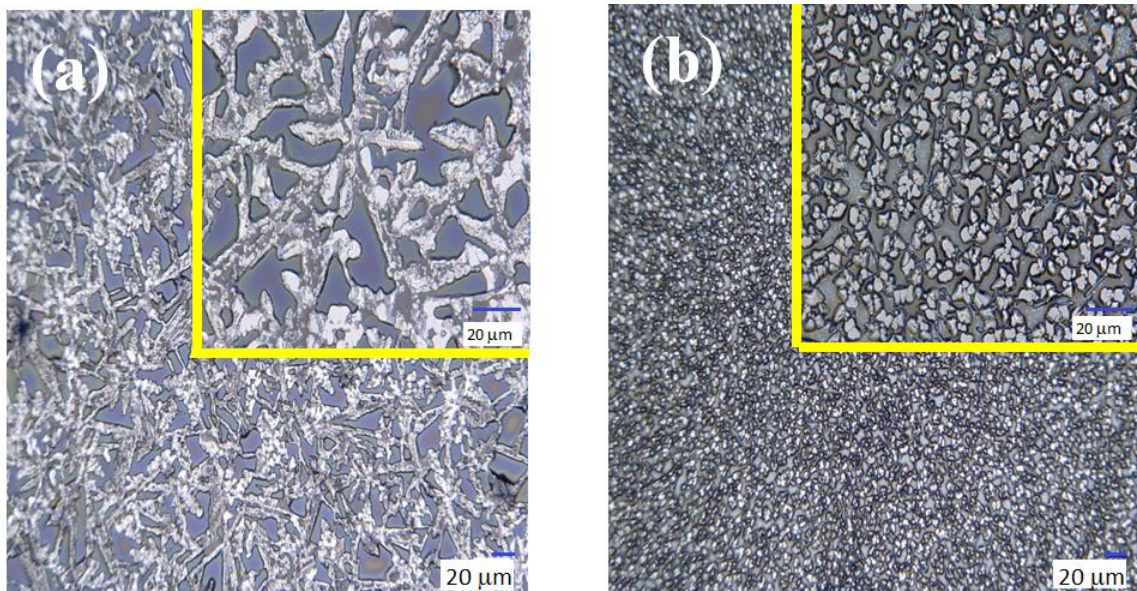


FIGURA 17: Películas de perovskita fabricadas por el método de depósito de un paso en el spin coating en atmósfera: a) normal, b) N_2 .

Un análisis más detallado permite apreciar que los huecos en las películas son de mayor dimensión en las depositadas en atmósfera normal comparadas con las de depósito en atmósfera de N_2 . Los tamaños promedio para los huecos son de 6-15 μm y de 5-9 μm respectivamente. Vale la pena mencionar que en los dispositivos fotovoltaicos los huecos de las películas tienen un impacto significativo sobre el desempeño fotovoltaico [50, 51]. La presencia de huecos introduce un fuerte desarreglo energético, lo que impide el transporte de carga, induce la recombinación y disminuye el desempeño fotovoltaico debido a que podría causar fugas de corriente o un contacto directo entre los electrodos generando corto circuito en el dispositivo [52, 53].

En la literatura se reporta que durante el tratamiento térmico (TT) la presencia de alta humedad afecta la cristalización de la película generando huecos de gran dimensión [40]. También se discute que si el TT se da con un control de humedad (~30 %) se podría promover mejor el movimiento de especies orgánicas dentro del material inorgánico y acelerar el crecimiento de grano, lo que resulta en menos huecos en las películas y podría obtenerse una morfología de mejor calidad similar a la mostrada en la figura 4 b) [40, 54]. En este caso la falta de homogeneidad pudiera deberse a que el TT se llevó a cabo en una atmósfera con humedad muy baja (atmósfera de N₂ dentro de una caja de guantes) y con humedad muy alta de 46 % (atmósfera normal). Lo anterior podría sugerir que se requiere tener cierta presencia de humedad, aunque de manera controlada, de igual forma es importante mencionar que pueden existir otros factores que también contribuyen a la buena cristalización.

Como se mencionó previamente en este apartado, la obtención de películas homogéneas se relaciona con la miscibilidad de los componentes orgánico e inorgánico y a su vez con el disolvente, al igual que la relación y concentración de los precursores. Vale la pena mencionar que la solución precursora empleada en este trabajo es comercial donde la relación y concentración son fijas. Por tanto y en base a lo que se reporta en esta sección, se planteó modificar la miscibilidad de los precursores orgánicos e inorgánicos empleando DMSO como co-disolvente en la disolución madre; además se buscó controlar la humedad relativa durante el depósito y TT.

3.2 Películas de perovskita empleando DMSO como co-disolvente.

En busca de modificar la miscibilidad entre parte orgánica e inorgánica se adicionó DMSO a la solución precursora de perovskita, las relaciones volumétricas (tinta precursora: DMSO) empleadas fueron dos, una a 5:1 y otra a 2.5:1 y se seleccionaron de acuerdo al trabajo reportado por Wenzhe Li et al.[56]. Con estas nuevas disoluciones se depositaron películas únicamente en atmósfera de N₂ y el tratamiento térmico se da bajo la misma atmósfera, el espesor de las películas se ajustó alrededor de 300 nm.

La Figura 18 muestra las micrografías de las películas tomadas en el microscopio óptico para ambas concentraciones de DMSO; la figura 18 a) para la película con menor volumen de DMSO, muestra ser más compacta y puede observarse claramente que el tamaño y homogeneidad de los cristales ha crecido mientras que los huecos han disminuido en comparación con las películas anteriores; el valor promedio para los

huecos es de 3-6 μm . Por su parte en la Figura 18 b) (con mayor concentración de DMSO) muestra una película conformada por agregados irregulares, es decir, los cristales de perovskita presentan diferente forma y se encuentran distribuidos de forma heterogénea.

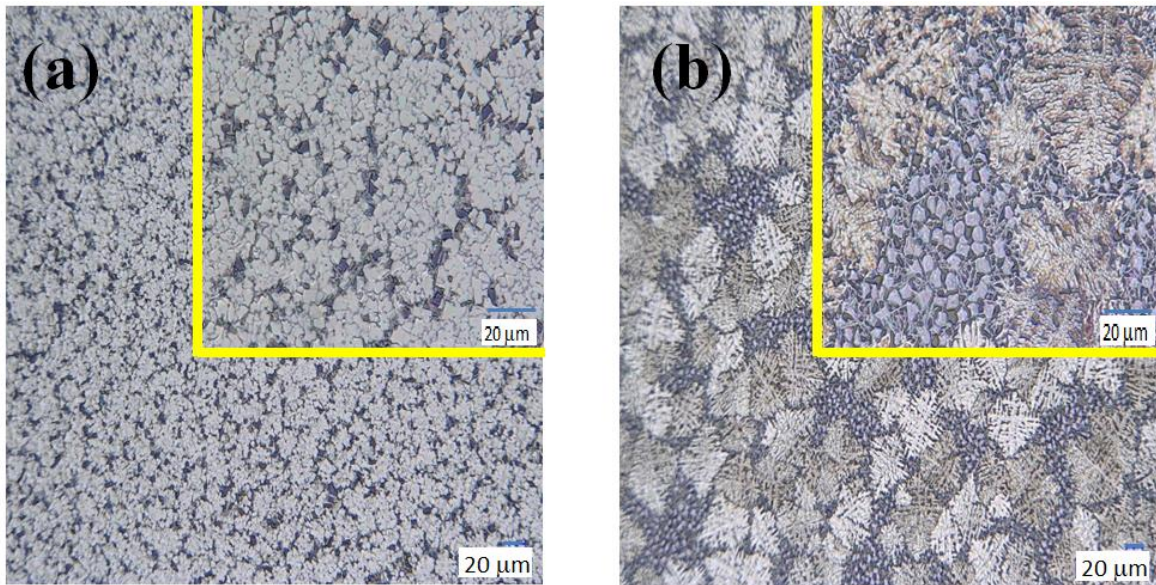


FIGURA 18: Películas de perovskita fabricadas por el método de depósito de un paso en el spin coating dentro de caja de guantes. Las relaciones volumétricas (tinta: DMSO) empleadas fueron: a) 5:1, b) 2.5:1.

Examinando las Figuras 17 b) y 18 a) correspondientes a las películas fabricadas bajo las mismas condiciones de atmósfera, se observa que la adición del DMSO (Figura 18a) conduce a una morfología donde su estructura granular es más compacta (aunque no en su totalidad), esto es debido a que el DMSO tiene un efecto significativo en el proceso de cristalización de la perovskita, especialmente del yoduro de plomo II (PbI_2), lo cual ha sido previamente reportado [55].

El DMSO retarda la cristalización del PbI_2 debido a su fuerte capacidad de coordinación con los cristales de este material. Tanto el DMSO como el PbI_2 poseen átomos de naturaleza positiva o negativa que forman un complejo (asociación que involucra dos componentes unidos por un enlace) $\text{PbI}_2\text{-(DMSO)}_x$, el enlace mejora el ordenamiento molecular y permite un crecimiento más lento del cristal en comparación con las películas que solo tienen DMF; si el crecimiento del cristal es lento probablemente se obtendrá como resultado una película más compacta con grano uniforme [56, 57].

Es importante tener en cuenta que la composición de la tinta empleada en estos experimentos es de: $\text{PbCl}_2:3\text{MAI}$. A partir de estos precursores la fase PbI_2 se forma por un intercambio iónico entre las dos sales de naturaleza orgánica e inorgánica correspondientes al yoduro de metil amonio (MAI) y cloruro de plomo II (PbCl_2) que se encuentran inmersos en la tinta precursora. Según la literatura el intercambio iónico (I con el Cl) de las sales para formar la fase PbI_2 se logra en los primeros minutos del tratamiento térmico (alrededor de 20-40 min) y es un paso esencial para acelerar la reacción entre las moléculas de los componentes orgánicos e inorgánicos así como la formación de la película de perovskita [49, 58, 59].

Por otro lado y de acuerdo con la literatura, una mayor concentración del co-disolvente aumenta el tamaño del grano en la película [56]. En nuestro caso se obtuvo una morfología irregular con crecimiento de cristal no granular y presencia de huecos distribuidos sobre toda la superficie en diferentes tamaños (Figura 18 b). Probablemente la cantidad del DMSO no logro evaporarse por completo generando una mala cristalización de la película. [49, 56].

En relación a lo observado en las películas fabricadas en esta sección, se verifica que la adición del DMSO en la solución de los precursores de la perovskita conduce a un mejor control de la cristalización aumentando el tamaño de grano sobre la superficie [56]. También se fabricaron películas en humedad relativa de 32-34 % (con adición del DMSO) sin embargo los resultados no fueron satisfactorios; las películas presentaron mala calidad. En la siguiente sección se da una explicación de la influencia de humedad en la cristalización de las películas sin la adición del DMSO.

3.3 Humedad relativa durante el tratamiento térmico en películas híbridas de perovskita.

De acuerdo a lo observado en el apartado 3.1, se controla ahora la humedad relativa (HR) durante el TT de películas depositadas en atmósfera de N_2 para ver el efecto sobre la cristalización; es decir, las películas se depositaran en atmósfera de N_2 y se dará TT en atmósfera normal con HR controlada. El espesor de las películas se ajustó alrededor de 340 nm, posterior al depósito de la tinta todas llevaron el TT a 80 °C por 2 h en atmósfera normal y en diferente humedad; la película mostrada en la Figura 19 a) llevó su TT en HR de 46 % mientras que la correspondiente a la Figura 19b) entre 32-35 %.

Las micrografías tienen diferentes morfologías: las películas fabricadas con HR de 46 % presentan cristales en forma granular (tamaño promedio de grano de 29 μm) mientras que las fabricadas con humedad de 32-35 % tienen forma laminar y el tamaño promedio de grano es del orden de 79 μm . Si éstas se comparan con la micrografía mostrada en la Figura 17b) (película fabricada en la misma atmósfera) se observa que todas presentan cristales de diferentes tamaños y su cobertura sobre el sustrato varía. Por ejemplo para el caso de la Figura 17b) donde su TT se da en HR mínima (dentro de caja de guantes), se observa una película con tamaños de grano del orden de 25 μm y presencia de huecos de gran dimensión (60 μm).

La diferencia en el tamaño del grano puede deberse a que la sal orgánica (MAI) de la tinta precursora posee naturaleza higroscópica (capacidad de absorber humedad del medio circundante); cuando la MAI se expone a la humedad durante la formación de la película, ésta puede acumular humedad dentro de los límites de grano y posteriormente los granos adyacentes se fusionaran permitiendo el aumento del tamaño de grano y reduciendo la formación de los huecos (como se observa en la figura 19a) [49]. Por otro lado cuando la HR es alta, un exceso de humedad va en detrimento del tamaño de grano, de aquí la necesidad de un control de HR. Lo anterior se comprueba en las micrografías de la Figura 19 donde la película que alcanzó mayor tamaño fue aquella que llevó su TT en humedad de 32-35 %, el experimento se realizó varias veces observándose siempre el aumento del tamaño del cristal, sin embargo la forma del cristal no siempre fue en forma laminar.

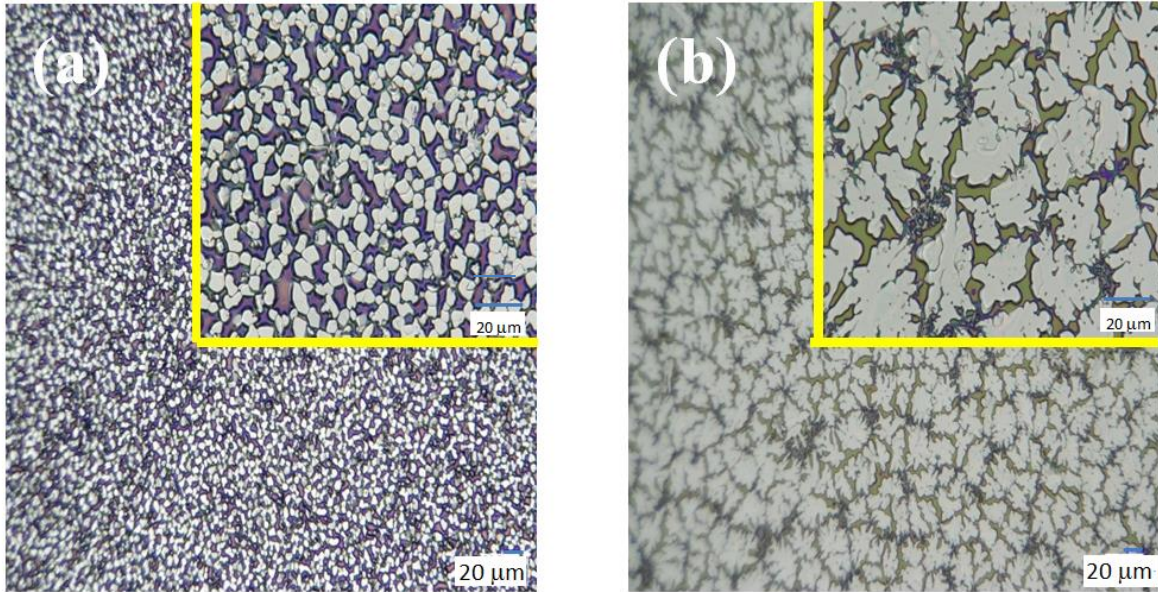


FIGURA 19: Películas de perovskita fabricadas en atmósfera de N_2 , a) TT con HR de 46 %, b) TT con HR de 32-34 %.

Los resultados por tanto muestran que el control de la humedad es de gran ayuda para el crecimiento del cristal en la película de perovskita ya que promueve un mejor movimiento de la especie orgánica dentro del material inorgánico mejorando la cristalización para obtener una película con mayor homogeneidad y superficie densa [60].

Por otro lado, para seguir el proceso de cristalización de las películas se analizó la morfología en diferentes tiempos del tratamiento térmico: 0, 1 y 2 horas, las micrografías se muestran en la Figura 20 y representan la película indicada en la Figura 19b (TT con HR de 32-34 %).

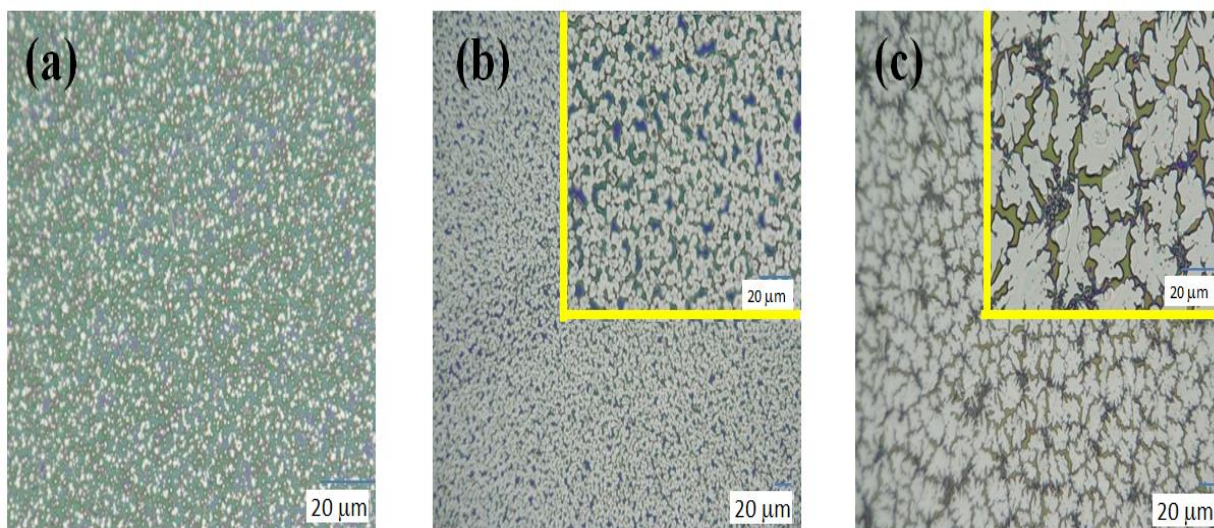


FIGURA 20: Películas de perovskita con TT de 80 °C bajo HR entre 32-34 %. Micrografías tomadas en diferentes intervalos de tiempo: a) 0 h, b) 1 h, c) 2 h.

En las micrografías se observa que todas presentan diferente morfología; el tamaño y la forma del crecimiento del cristal varían en los diferentes tiempos del TT tal como se discutió en la sección 1.3.6. Antes de iniciar con el TT se observa la formación de pequeños cristales (Figura 20a), dicha formación hace parte de la etapa de nucleación [21], en la que hay acomodo iónico del material orgánico e inorgánico dando como resultado la formación de una nueva fase [45].

Las Figuras 20 b) y c) permiten ver cómo crecen los cristales cuando las películas reciben TT y a medida que aumenta el tiempo del TT el tamaño del cristal también incrementa sus dimensiones hasta alcanzar un determinado tamaño que depende del número de núcleos formado en la fase inicial y la disminución en la concentración de los precursores en el medio de reacción (principalmente del PbI_2 con MAI y la DMF), para nuestras películas de perovskita el máximo tamaño (promedio $79 \mu\text{m}$) del grano se logró en 2 h después de este tiempo no se notó modificación alguna [17, 21, 45].

Con el tiempo del TT que se le dio a la película (2 h) y la temperatura empleada (80 °C) la cristalización de la película debió seguir la siguiente ruta: en la primera etapa la sal orgánica MAI y la inorgánica PbCl_2 reaccionan para formar el PbI_2 y el MACl , luego el PbI_2 reaccionó con el MAI y el PbCl_2 reaccionó con el MACl para formar la perovskita MAPbI_3 (Ver sección 1.3.6). Esta información es confirmada con el estudio de difracción de Rayos X (DRX), el difractograma obtenido se muestra en la Figura 21.

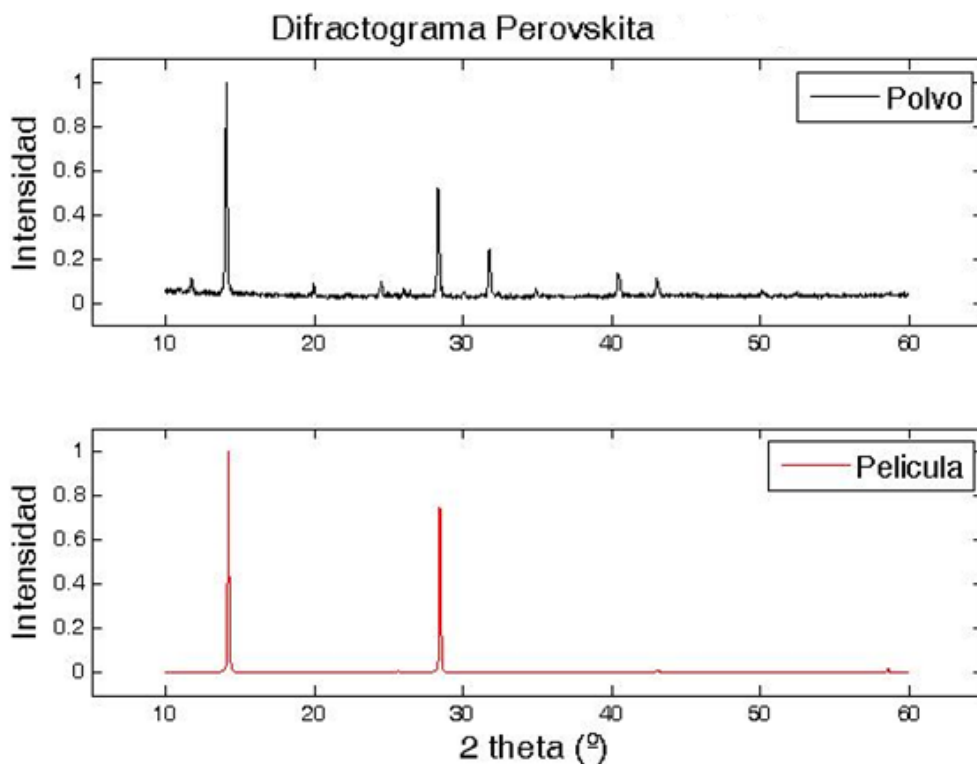


FIGURA 21: Difractogramas de las perovskita, en polvo y en película, correspondiente a la micrografía de la figura 20 c).

El patrón de DRX muestra los diferentes picos de Bragg: 14.2° , 24.5° , 28.4° , 31.8° , 40.42° y 43.1° , los picos corresponden a los índices de Miller: (110), (211), (220), (310), (224) y (330) respectivamente [49, 52, 57]. Los resultados de la DRX en polvo (Figura 21 superior) permiten concluir que se logró la fase de perovskita correspondiente a una estructura con alta cristalinidad en fase tetragonal; fase esperada que coincide con los máximos de difracción con los difractogramas de referencia cuyos parámetros de red estructural son: $a=b=8.872 \text{ \AA}$ y $c=12.637 \text{ \AA}$ [45, 61, 62]. Para el procesado en película el difractograma (Figura 21 inferior) también presenta los mismos picos aunque su intensidad es mucho más baja.

Si se observa con detalle los difractogramas se ve un pequeño pico en 12.65° (especialmente en el difractograma de polvo) correspondiente a PbI_2 cuyo plano corresponde a (001) [49, 52, 57, 59], éste pico representa una impureza en la cristalización lo cual indica que el MAI no puede reaccionar por completo con todos los PbI_2 , sin embargo los que alcanzaron a reaccionar fueron suficientes para formar la estructura perovskita, generalmente los picos de impureza han sido observados incluso en los dispositivos de alta eficiencia [62]. El pico en 12.65° también puede señalar una

descomposición parcial, es decir que si al inicio se tenía MAPbI_3 luego esta se va descomponiendo con la humedad.

Hasta el momento con los diferentes parámetros estudiados se ha mejorado el control de la miscibilidad entre parte orgánica e inorgánica, obteniéndose morfologías con mayor tamaño de grano y películas más compactas, además el estudio de DRX comprueba la formación de la estructura perovskita. Sin embargo las películas fabricadas siguen presentando huecos que provocaría fugas de corriente significativas y afectaría el funcionamiento de una celda, por tanto es necesario minimizar este impacto logrando que los cristales estén más compactos para que las fronteras del grano no sean dominantes en la resistencia de los dispositivos.

3.4 Lavado de películas de perovskita con clorobenceno.

De acuerdo a lo reportado en los anteriores apartados y en busca de favorecer la cristalización y obtener películas con cristales más compactos se lleva a cabo un lavado con clorobenceno (CB) una vez depositada la película de perovskita. Las películas se depositan únicamente en caja de guantes y su TT se da en atmósfera normal con HR entre 32-35 %, se ajustó el espesor alrededor de 340 nm. Durante el proceso de fabricación de la película se observaron varios cambios de color los cuales son característicos de las diferentes fases generadas en cada reacción [63].

Cuando se adicionó el CB sobre la película recién depositada, ésta sufre un cambio de color de transparente a amarillo y marrón oscuro, luego con el TT también se observaron cambios; la película empezó a aclarar al iniciar su TT y a medida que aumentaba el tiempo del TT progresivamente cambiaba de color de amarillo a negro opaco y finalmente llegaron a marrón, el color obtenido es un buen indicador de las reacciones arriba descritas para obtener la fase de perovskita [49, 63].

La Figura 22 muestra la micrografía de la película bañada con CB, se vislumbra una morfología con estructura granular mucho más compacta (los granos están interconectados) y uniforme en comparación con las películas presentadas en los anteriores apartados.

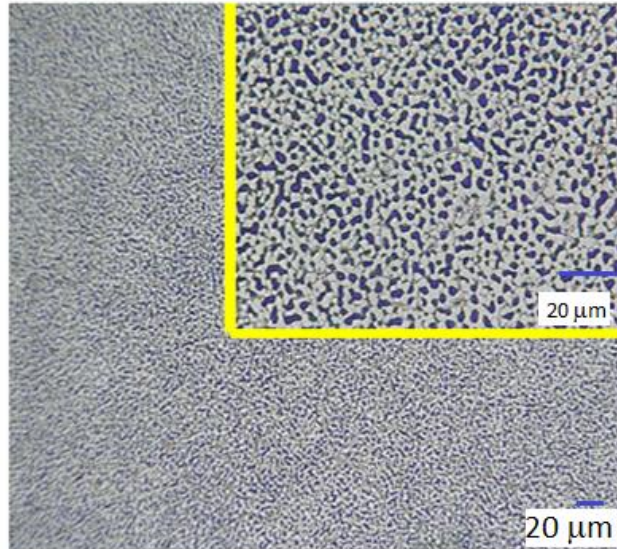


FIGURA 22: Micrografía de película de perovskita fabricada en atmósfera de N_2 , con TT en HR de 32-35 % y bañada con CB.

La nueva película sigue presentando huecos aunque estos son de menor tamaño en el orden de $3 \mu m$ y tamaño de grano de $7.5 \mu m$. En este caso el efecto del disolvente CB condujo un mejor proceso de cristalización reduciendo rápidamente la solubilidad de los precursores en el DFM y de este modo se promovió a una rápida nucleación para un posterior crecimiento del cristal en la película. Lo anterior permitió un mejor ordenamiento estructural reduciendo de forma significativa el tamaño de los huecos, mejorando la unión y el tamaño del grano comparado con la morfología de la Figura 20 c) [17].

Posteriormente, para conocer la fase de cristalización y verificar que el baño del CB no afectaría la cristalización de las películas de perovskita se procedió de nuevo al análisis de DRX, el patrón se muestra en la Figura 23, los diferentes picos de Bragg se localizan en: 14.2° , 28° , 31.8° y 40.42° correspondientes a los índices de Miller: (110), (220), (310) y (224). Como se esperaba los picos en el difractograma muestran la formación de la fase perovskita en estructura tetragonal que concuerda con los resultados indicados en el difractograma mostrado en la Figura 21 y con lo reportado en la literatura [45, 48, 50].

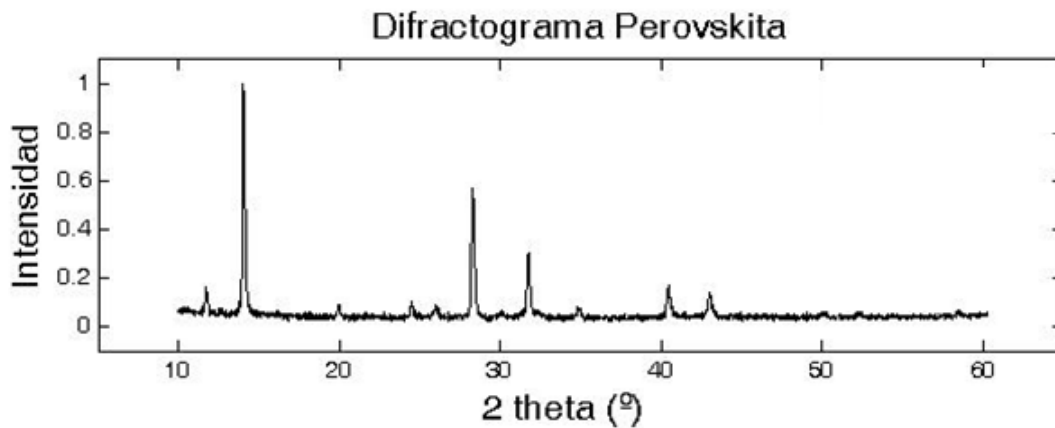


FIGURA 23: Diffractograma de las perovskita con adición del CB, correspondiente a la micrografía de la figura 22.

Adicionalmente con el espectrofotómetro Perkin Elmer se obtuvieron los espectros de absorción de las películas de perovskita, las mediciones se hicieron en un rango de 300 a 1000 nm, el espectro se muestra en la Figura 24. La película absorbe en un amplio rango de longitudes de onda entre 300 a 775 nm que comprende parte de la radiación ultravioleta así como toda la del espectro visible (380-760 nm); por tanto se trata de un material adecuado para su empleo como sensibilizador en dispositivos fotovoltaicos. La absorción de la perovskita inicia alrededor de 775 nm y muestra una mayor intensidad por debajo de los 500 nm, valores que concuerdan con lo reportado [63].

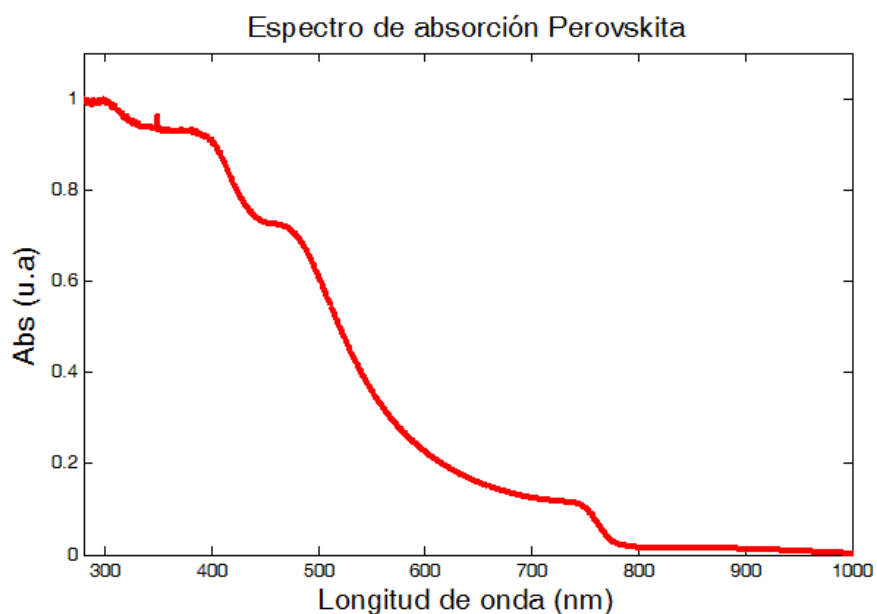


FIGURA 24: Espectro de absorción de la perovskita, de la película indicada en la figura 22.

Con el espectro de absorción y empleando la fórmula de Planck se encontró que el band gap óptico del material es de 1.6 eV, valor que se encuentra en el rango de los materiales de perovskita fotovoltaicos (1.2-2.3 eV) y es óptimo en la absorción de un amplio rango de longitudes de onda del espectro solar.

Una vez realizado el estudio de la absorción y el cálculo del band gap, se procede a fabricar celdas solares usando la arquitectura mostrada en la Figura 15, la capa activa empleada corresponde a las películas de perovskita presentadas en los diferentes apartados. En la Figura 25 se muestra el diagrama energético de la celda solar con los niveles HOMO y LUMO de la perovskita (datos reportados por el fabricante).

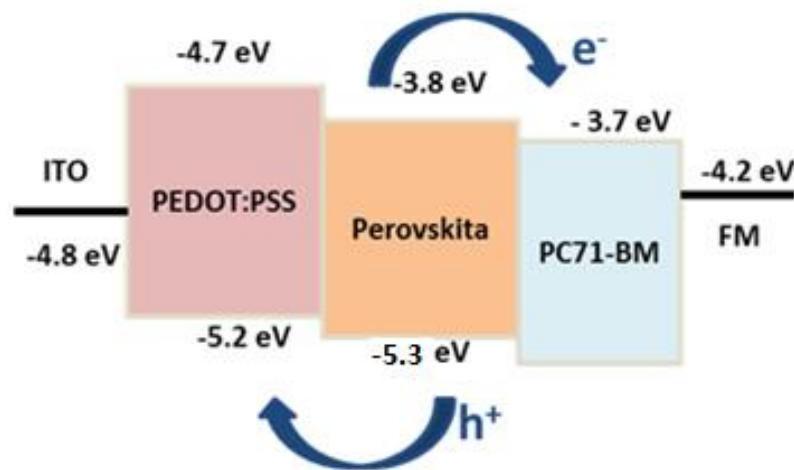


FIGURA 25: Diagrama de energía de la celda solar con estructura ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PC₇₁-BM/FM.

En la siguiente sección se analiza la relación entre el comportamiento fotovoltaico de las celdas y la morfología de la capa activa.

3.5 Relación entre el comportamiento fotovoltaico y la morfología de la perovskita.

A continuación se prestan los parámetros fotovoltaicos de las celdas de perovskita fabricadas con la estructura ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PC₇₁BM/FM. Las primeras celdas se diseñaron con la película de perovskita depositada en atmósfera de N₂ con adición del co-disolvente DMSO (Figura 22). La Figura 26 muestra las curvas J-V correspondiente a la micrografía mostrada en la Figura 26 a), donde la curva negra corresponde a la celda con mejor eficiencia. Los dispositivos mostraron bajo desempeño

(PCE=0.90 %, V_{OC} =329 mV, J_{SC} =9 mA/cm² y FF=0.30) comparado con lo reportado en la literatura la eficiencia de estas celdas (con el co-solvente DMSO con una película de perovskita homogénea y compacta) debe estar alrededor del 16 % con un V_{OC} de 1.06 V, J_{SC} de 21.39 mA/cm² y FF de 0.76 [56]; sin embargo la configuración no es la misma. Se considera que el bajo rendimiento de las primeras celdas se debe a los defectos en la morfología de la capa activa; la presencia de huecos probablemente provocó efectos de acumulación de carga en las fronteras de grano de la película y por ende una disminución de los parámetros eléctricos.

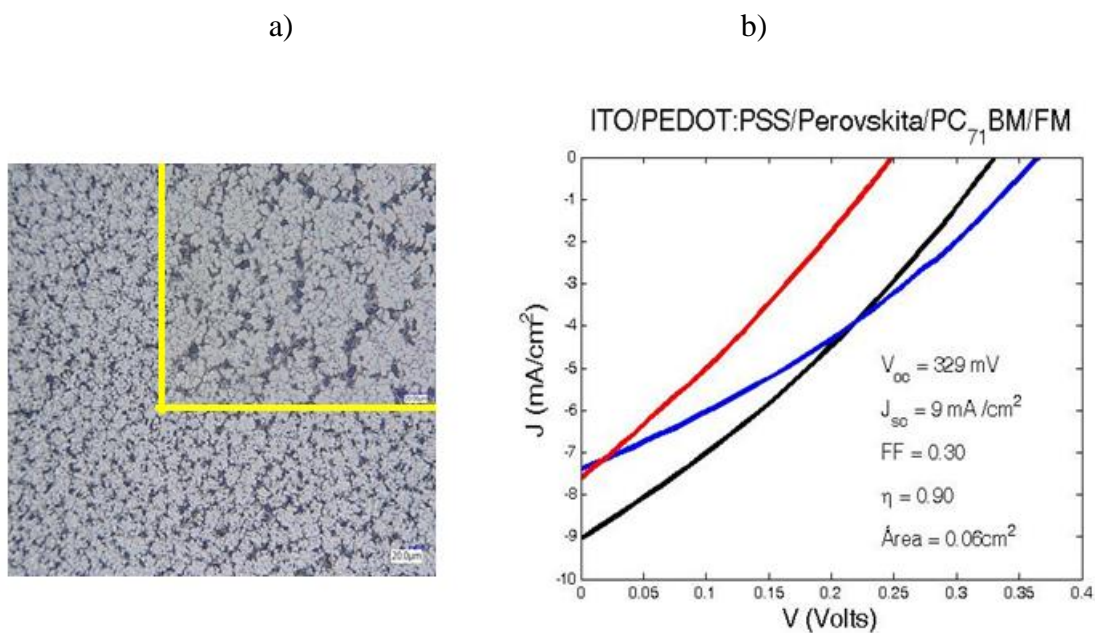


FIGURA 26:a) capa activa fabricada con adición del DMSO, b) Curvas J-V de las celdas de perovskita,

Comparando el comportamiento de las 3 celdas (fabricadas todas en un mismo sustrato) se observa una variación en el V_{OC} y la J_{SC} , esto es debido a la falta de homogeneidad de la película conformada por diferentes zonas poco compactas las cuales generaron recombinación de carga y arrojaron diferente comportamiento fotovoltaico.

Las Figuras 27 y 28 muestran las curvas J-V de los mejores dispositivos de las celdas diseñadas con las películas de perovskita depositadas en atmósfera de N₂ con TT en HR de 32-35% y del 46%. La Tabla 5 resume los valores de los parámetros fotovoltaicos, el rendimiento de las celdas con el control de la HR mejoró en comparación con las

anteriores, sin embargo el efecto es mejor para las celdas cuya capa activa llevó su TT en HR de 32-35%.

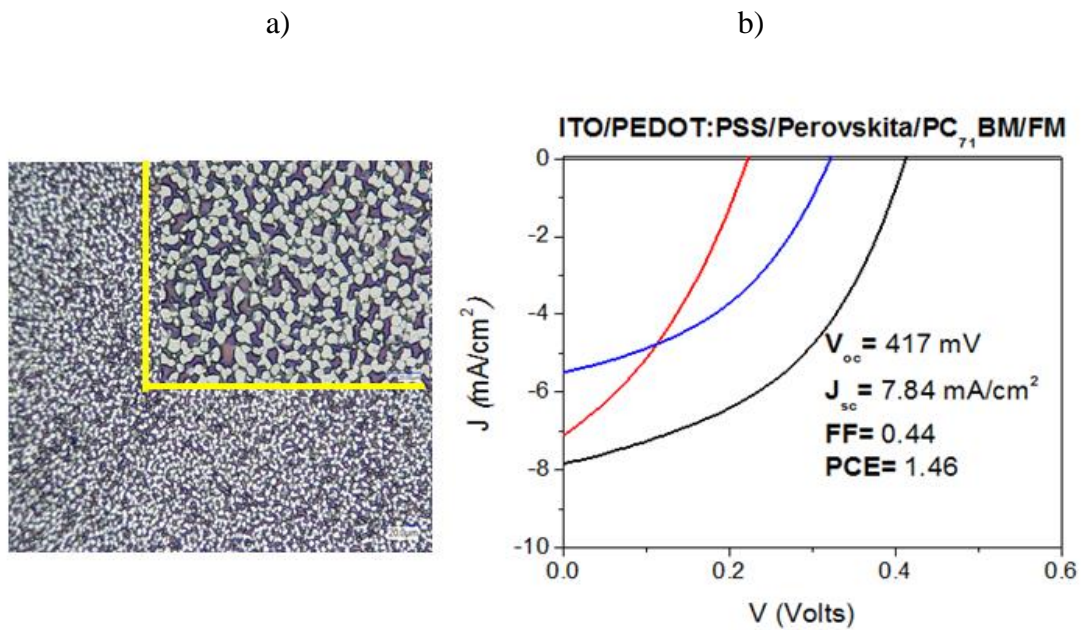


FIGURA 27: Curvas J-V de las celdas de perovskita, capa activa fabricada en atmósfera de N₂ con TT en HR del 46 %.

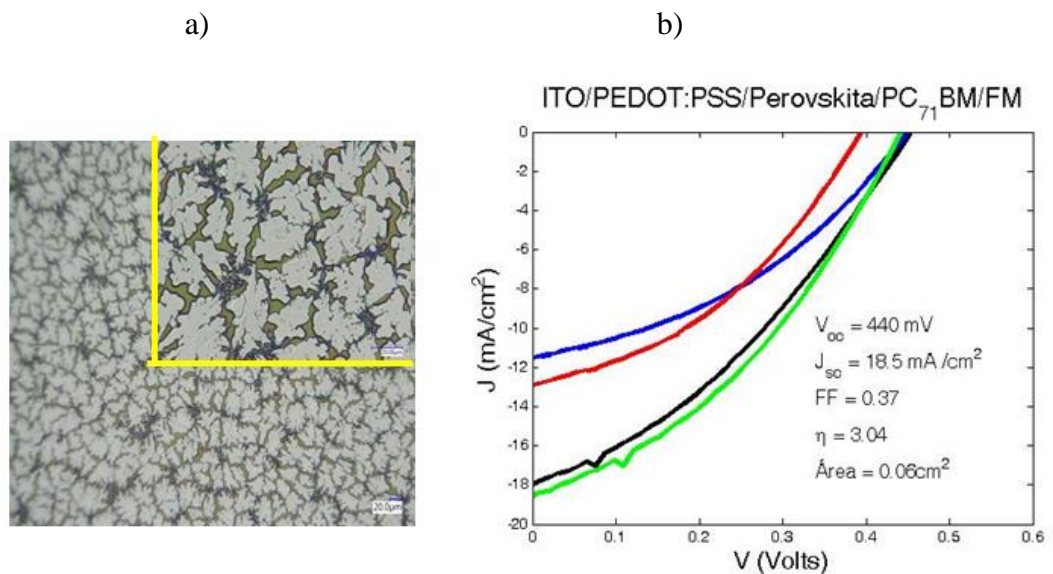


FIGURA 28: Curvas J-V de las celdas de perovskita, capa activa fabricada en atmósfera de N₂ con TT en HR del 32-35 %.

Si se observa con detalle las curvas J-V de las Figuras 26, 27 y 28, ésta última presenta Voc muy similar para las 4 celdas fabricadas en un mismo sustrato. Esto lo asignamos a que la capa activa mostró una morfología con mejor homogeneidad a diferencia de las otras morfologías quienes presentan zonas inhomogéneas con tamaño de cristal y huecos en diferente dimensión.

TABLA 5: Desarrollo fotovoltaico de celdas solares de perovskita cuya capa activa se depositó en atmósfera de N₂ y el TT se dio en diferente HR.

Celda	HR[%]	Voc [mV]	Jsc [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
1	32-35	450	18	0.35	2.8
2		450	11.5	0.38	2
3		395	13	0.39	1.98
4		439	18.5	0.37	3.04
5	46	417	7.84	0.44	1.46
6		328	5.8	0.42	0.79
7		223	7.2	0.36	0.56

Como se muestra en la Tabla 5, con el control de la HR entre 32-35 % durante el TT en la fabricación de la capa activa aumenta ligeramente el Voc y considerablemente la J_{SC} de 7.84 a 18.5 mA/cm² (para las mejores celdas). Es decir, la morfología que presentó un mayor tamaño de cristal condujo una mejor movilidad de los portadores de carga hacia los respectivos electrodos evitando la recombinación de los mismos y permitiendo un mejor desarrollo fotovoltaico alcanzando una eficiencia del 3.4 %.

Las mejores celdas fabricadas se presentan en la Figura 29, es importante recalcar que la película de perovskita fue depositada en atmosfera de N₂, con TT en HR del 32-35 % además esta fue bañada con CB, mostrando el mejor desempeño donde su eficiencia fue de 5.8 % con V_{OC} =846 mV, J_{SC} =14.8 mA/cm² y FF=0.46. El V_{OC} de la celda aumento considerablemente su valor en comparación con el primer dispositivo y este se asemeja a lo reportado en la literatura. El rendimiento del dispositivo mejoró gracias a que la película de la capa activa presento la siguiente morfología:

- ✓ Estructura granular
- ✓ Cristales interconectados en toda la superficie.
- ✓ Reducción en el tamaño de huecos.

Beneficiando el transporte de carga, el contacto entre las capas del PEDOT:PSS, Perovskita y PC₇₁BM minimizando pérdidas eléctricas en las interfaces.

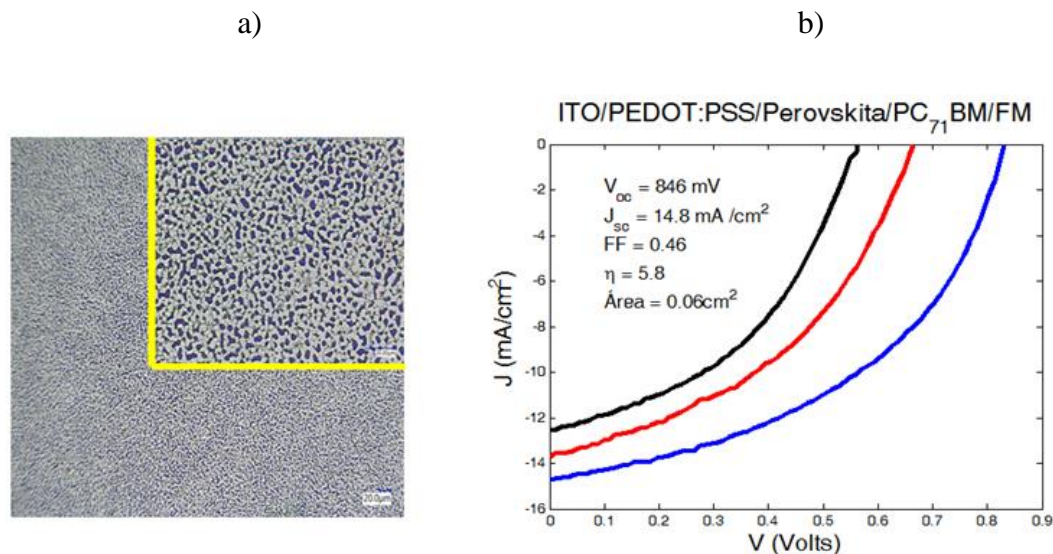


FIGURA 29: Curvas J-V de las celdas de perovskita, capa activa fabricada con baño de CB.

Se esperaba que los dispositivos posiblemente entrarían en corto circuito debido a que la presencia de los huecos en la capa activa provocaría contacto entre los electrodos (FM y ITO) o recombinación de carga. El haber obtenido una respuesta de los dispositivos fotovoltaicos a pesar de los inconvenientes mencionados, puede deberse al cátodo empleado.

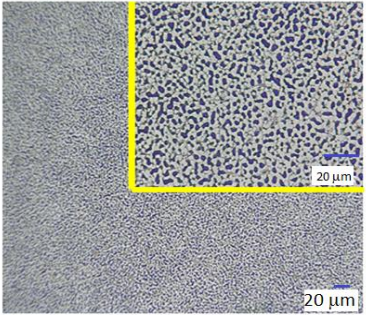
Como se mencionó previamente el FM es una aleación de tres metales Bi, In, Sn (32.1, 51 y 16.5 %), el punto de fusión de este material es de 65 °C y ha sido ampliamente reportado por el GPOM en celdas fotovoltaicas [3, 6, 7]. Se puede mencionar que la función de trabajo de este material es de 4.2 eV similar a la plata y aluminio lo cual lo hace un buen cátodo. Para celdas de polímero se ha estudiado el contacto que forma este metal con las capas orgánicas y se ha podido comprobar mediante microscopía óptica y de fuerza atómica una interfaz homogénea.

El FM en su fase líquida presenta alta tensión superficial que para los dispositivos de perovskita aquí reportados evita una difusión del material a través de los huecos entre los granos del material. Esto último permitió obtener dispositivos con una eficiencia de

conversión aceptable que no hubiesen podido realizarse con un cátodo evaporado; de haberse llevado el depósito del cátodo por evaporación probablemente se hubiese obtenido un contacto directo entre el cátodo y la película de PEDOT: PSS.

Finalmente, en la siguiente tabla se resume de las condiciones de síntesis de la capa activa para las celdas que lograron mejores resultados de los parámetros fotovoltaicos.

TABLA 6: Desarrollo fotovoltaico de celdas solares de perovskita cuya capa activa se depositó en atmósfera.

ESTRUCTURA: ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PC71BM/FM					
Proceso de fabricación de la capa activa		Micrografía de la película	Características morfológicas		
Depósito:	Atm. de N ₂ por spin coating			Estructura granular	
Bañada con:	CB en la misma atm.	Cristales interconectados en toda la superficie.			
TT:	2 h	Tamaño del cristal		7.5 μm	
	80 °C	Tamaño de huecos		3 μm	
	32-35 % HR				
Espesor :	340 nm				
Parámetros fotovoltaicos					
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	
	846	14.8	0.46	5.8	

Capítulo IV

4.1 Conclusiones.

Se fabricaron películas de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) y se estudió el efecto de diferentes parámetros sobre la morfología, uniformidad y cristalinidad de las películas. Además se analizó la relación entre el comportamiento fotovoltaico de las celdas y la morfología de la capa activa (perovskita). En vista de los resultados obtenidos, en este apartado se resumen las conclusiones más destacadas del trabajo:

- Las películas fabricadas bajo la atmósfera de N_2 conducen a una estructura más granular en comparación con las fabricadas en atmósfera normal quienes presentaron cristales en forma de aguja. En ambas atmósferas se evidencia la presencia de huecos del orden de 5-15 μm los cuales afectan el desempeño de una celda solar. El tamaño del hueco se logró reducir (3-6 μm) con el uso del co-disolvente polar DMSO quien indujo a una morfología más compacta, sin embargo las celdas solares que se fabricaron empleando estas películas como capa activa mostraron bajo desempeño (PCE=0.90 %), el tamaño de los huecos probablemente provocó efectos parásitos en las fronteras de grano de las película.
- El control de la humedad relativa entre el 32-35 % y 46 % durante el tratamiento térmico de las películas permitió el crecimiento del cristal, creemos que se promovió un mejor movimiento de la especie orgánica dentro del material inorgánico mejorando la cristalización con la obtención de películas con morfología más homogénea. La forma del cristal también varió dependiendo de la humedad, para el primer caso se obtuvo cristales de forma laminar con mayor dimensión, mientras que en el segundo fueron más pequeños y de forma granular. Con las dos morfologías se logró mejorar el desarrollo fotovoltaico de las celdas solares lográndose eficiencias del 1.46 y 3.04 %, con la última celda se logró aumento considerable de la J_{SC} (de 7.84 a 18.5 mA/cm^2), permitiendo concluir que la morfología que presentó un mayor tamaño de cristal condujo una mejor movilidad de los portadores de carga hacia los respectivos electrodos evitando la recombinación de los mismos y permitiendo un mejor desarrollo fotovoltaico.

- Con una película de perovskita depositada en atmosfera de N₂, con TT en HR del 32-35 % y bañada con CB se obtiene una morfología con estructura granular, más compacta y uniforme, donde los cristales están interconectados sobre toda la superficie. Lo anterior debido a que durante el proceso de cristalización se promovió a una rápida nucleación y crecimiento del cristal que permitió un mejor ordenamiento estructural. Los dispositivos fabricados con estas celdas mostraron mejor rendimiento alcanzando una eficiencia del **5.8 %** con V_{OC} =846 mV, J_{SC} =14.8 mA/cm² y FF=0.46.
- Es importante mencionar que hasta con los dispositivos con la más alta eficiencia las películas de perovskita presentaron huecos; sin embargo estas no generaron riesgos de corto circuito como era de esperarse, aunque algunos dispositivos fueron de bajo desempeño fotovoltaico. El uso del FM como cátodo permitió que la calidad de la capa activa no sea crucial en el rendimiento global de las celdas fotovoltaicas; esto se debe a que el FM en estado líquido presenta una alta tensión superficial que evita la difusión del material a través de los huecos entre los granos de la perovskita.
- A partir de la caracterizaron de las películas por difracción de Rayos X se logró tener información del tipo de fase de cristalización de la perovskita. Los difractogramas tomados confirmaron la obtención de película con estructura perovskita en fase tetragonal. Se calculó también el band gap, su valor (1.86 eV) está el rango de los dispositivos fotovoltaicos perovskita.

4.2 Trabajo futuro.

Teniendo en cuenta el estudio realizado y las características (ópticas y eléctricas) deseadas de la perovskita para su empleo como sensibilizador en dispositivos fotovoltaicos se propone como trabajo futuro: Aumentar la eficiencia de las celdas solares teniendo en cuenta otros parámetros que afecten el rendimiento fotovoltaico como por ejemplo: arquitectura, estabilidad y estequiometría de los materiales, técnicas de fabricación, función de trabajo de los electrodos, niveles energéticos, etc. Además se pretende estudiar tiempos de vida del dispositivo a través de la encapsulación para mejorar la estabilidad que resulta ser un criterio importante en la comercialización de las celdas. Posterior a ello y teniendo en cuenta el trabajo que viene haciendo el GPOM

también se espera que con este aporte se logre diseñar prototipos de fuentes de alimentación eléctrica como paneles solares.

Referencias

1. J. Yan and B. Saunders, Third-Generation Solar Cells: A Review and Comparison of Polymer:Fullerene, Hybrid Polymer and Perovskite Solar Cells, *RSC Adv*, (2014), **4**, 43286-43314.
2. R. E. Smalley, Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge, *Material Matters*, (2005), 30, 412–417.
3. E. Pérez y J. L. Maldonado, Fuente Alternativa de Energía Renovable: Celdas Solares Orgánicas, *Entreciencias*, (2013), 1, 29-48.
4. C. Honsberg and S. Bowden, Solar Cell Efficiency Records, from <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/solar-cell-efficiency-results2>.
5. C. Salto, J.F. Salinas, J. L. Maldonado, G. Ramos, M. Rodríguez, M.A. Meneses, O. Barbosa, J. A. Del Oso, M. Ortiz, Performance of OPVs Cells with the Eutectic Alloy Wood's Metal Used as Cathode and P3HT:PC₆₁BM Blend as Active Layer. *Synthetic Met*, (2011), 161, 2412-2416.
6. D. Romero, J. L. Maldonado, O. Barbosa, M. Rodríguez, E. Pérez, R. Fuentes, G. de la Rosa, Polymer Solar Cells Based on P3HT:PC₇₁BM Doped at Different Concentrations of Isocyanate-Treated Graphene. *Synthetic Met*, (2015), 200, 91- 98.
7. A. Álvarez, J. L. Maldonado, E. Pérez, M. Rodríguez, G. Ramos, O. Barbosa, M. A. Meneses, M. Zolotukhin, Performance and Stability of PTB7:PC₇₁BM Based Polymers Solar Cells, with ECZ and/or PVK Dopants, Under the Application of an External Electric Field". *Sci.Mater*, (2016),10854-016-4559-5.
8. D. Portela, Síntesis y Caracterización de Materiales Fotovoltaicos Para Paneles Solares de Bajo Coste y Alta Eficiencia. Memoria del trabajo de fin de grado en química, Universidade da Coruña, (2014-2015).
9. D. Weber, Z. CH₃NH₃PbX₃, a Pb (II)-System with Cubic Perovskite, Structure Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart Z Naturforsch, (1978),33 b, 1443-1445.
10. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Klöö, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells. *Rev. Inor Chem*, (2010), 110, 6595.
11. J. Im, C. Lee, J. Lee, S. Park and N. Park, 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Park. *Nanoscale*, (2011), 3, 4088.

12. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.* (2012), 2, 591.
13. Y. Noh, J. Jeon, N. Kim, Y. Ryu, S. Seo, J. Seok, High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated Through Intramolecular Exchange. *Science*, (2015), 348(6240):1234-7.
14. N. Park, M. Gratzel, T. Miyasaka, Organic – Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics, Chapter 1, Springer, 2016.
15. H. Suk and N. Gyu, Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices, *small* (2015), 11, No. 1, 10–25.
16. J.-H. Im, H.-S. Kim, N.-G. Park, Morphology-Photovoltaic Property Correlation in Perovskite Solar Cells: One-Step Versus Two-Step Deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Appl. Mater.* (2014) , 2 , 081510.
17. M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.-B. Cheng, L. Spiccia, A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells, *Angew Chem*, (2014), 8;53(37):9898-903.
18. J. Im, I. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, N. Park, Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Cuboids with Controlled Size for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Nat. Nanotechnol* (2014), 9(11):927-32.
19. J. Ronald. Ingeniería Electrónica, Nueva editorial interamericana S.A. de C.V. México (1986).
20. B. Lu ssem, M. Riede, and K. Leo. Doping of Organic Semiconductors. Review Article, *Phys. Status Solid*, (2013), A210, No. (1), 9–43.
21. C. Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, Editorial Reverté S.A; Edición 3 (1975).
22. R. Quintero, Electrónica Física, Principios Físicos, Materiales y Dispositivos. Universidad Autónoma Metropolitana; Primera edición (1996).
23. J. Avella y J. Martínez, Fundamentos de Electrónica Física y Microelectrónica. Addison Wesley, Universidad Autónoma de Madrid (1996).
24. E. Bahaa and M. C. Malvin Fundamentals of Photonics. Copyright © John Wiley & Sons, (1991).

25. J. Montes, A. Fernández, C. Jiménez, F. Mellado, J. Plaza, V. Ramos y G. Sala, *Energía Solar Fotovoltaica*. Edita Colegio Oficial de Ingenieros de Telecomunicaciones (2002)
26. M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. Dunlop, Solar Cell Efficiency Tables, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2015), 23, 1–9.
27. E. Nava, Caracterización Puntual de Celdas Solares Orgánicas por LBIC. Tesis de maestría, Centro de Investigaciones en Óptica (2014) México.
28. J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, characterization and applications*. John Wiley & Sons, (2006)
29. D. Fung and W. Choy, *Organic Solar Cells, Chapter 1: Introduction to Organic Solar Cells*, Springer, (2013).
30. K. Elfriede, *Triphenylamine Based Semiconducting Polymers for Organic/Hybrid Photovoltaics and Sensors*, Tesis Doctoral, the Bayreuth Graduate School of Mathematical and Natural Sciences, (2014).
31. M. Green, A. Baillie and H. Snaith, The Emergence of Perovskite Solar Cells, *Nature Photonics*, (2014) , 8, 506–514.
32. M. Pagliaro, G. Palmisano and R. Ciriminna, *Flexible solar Cells*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2009).
33. S. Liu, F. Zheng, N. Koocher, H. Takenaka, F. Wang, and A. Rappe. Ferroelectric Domain Wall Induced Band Gap Reduction and Charge Separation in Organometal Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.*, (2015), 6, 693–699.
34. C. C. Stoumpos , C. D. Malliakas , M. G. Kanatzidis , Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near -Infrared Photoluminescent Properties, *Inorg. Chem.* (2013), 52 , 9019.
35. Y. Hsiao, T. Wu, M. Li, Q. Liu, W. Qina, B. Hu, Fundamental Physics Behind High-Efficiency Organometal Halide Perovskite Solar Cells, *J. Mater. Chem. A*, (2015), 3, 15372-1538.
36. M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop, Solar Cell Efficiency Tables (version 46), *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, (2015), 23(7), 805.
37. T. Bin Song, Q. Chen, H. Zhou, C. Jiang, H. Hua, Y. Yang, Y. Liu and Y. Yang, “Perovskite Solar Cells: Film Formation and Properties”, *J. Mater. Chem. A*, (2015), 3, 9032-9050.
38. T. Baikie, Y. Fang, M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, G. Mhaisalkar, M. Grätzel and J. White, Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for

- Solid-State Sensitized Solar Cell Applications” *J.Mater. Chem. A*, (2013). 1, 5628-5641.
39. Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, and J. Huang, Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement, *Adv. Mater.* 26, 6503 (2014).
40. Q. Lin, A. Armin, P. Burn, and P. Meredith, Organohalide Perovskites for Solar Energy Conversion, *Acc. Chem. Res.* (2016), 49, 545–553.
41. Z. Xiao, C. Bi, Y. Shao, Q. Dong, Q. Wang, Y. Yuan, C. Wang, Y. Gao and J. Huang, Efficient, High Yield Perovskite Photovoltaic Devices Grown by Interdiffusion of Solution-Processed Precursor Stacking Layers, *Energy Environ. Sci.*, (2014). 7, 2619-2623.
42. S. Singh and P. Nagarjuna, Organometal Halide Perovskites as Useful Materials in Sensitized Solar Cells, *Dalton Trans*, (2014), 43, 5247-5251.
43. S. Kandjani, S. Mirershadi and A.Nikniaz, “Inorganic–Organic Perovskite Solar Cells” INTECH, <http://dx.doi.org/10.5772/58970>, (2015).
44. T. Song, Q.Chen, H. Zhou, S. Luo, Y (M). Yang, J. You, Y. Yang, Unraveling Film Transformations and Device Performance of Planar Perovskite Solar Cells, *Nano Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.025>, (2015).
45. F. Hao, C. Stoumpos, Z. Liu, R. Chang and M. Kanatzidis, Controllable Perovskite Crystallization at a Gas–Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency Over 10%, *J. Am. Chem. Soc.*, (2014), 136(46),16411-9.
46. W. Yin, T. Shi and Y. Yan, Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance, *Adv. Mater.*,(2014), 26, 4653–4658.
47. J. You, Z. Hong, Y. Yang, Q. Chen, M. Cai, T. Song, C. Chen,S. Lu, Y. Liu, H. Zhou, and Y. Yang, Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility, (2014), *ACS NANO*, Vol. 8 No. 2 1674-1680.
48. S. Chen, L. Lei, S. Yang,Y. Liu, and Z. Wang, Characterization of Perovskite Obtained from Two-Step Deposition on Mesoporous Titania, *ACS Applied Materials & Interfaces*, (2015), 7 (46), 25770–25776.
49. J. You, Y. Yang, Z. Hong, T. Song, L. Meng, Y. Liu, C. Jiang, H. Zhou, W. Chang, G. Li and Y. Yang, Moisture Assisted Perovskite Film Growth for High Performance Solar Cells, *Appl. Phys. Lett.*, (2014), 105, 183902.

50. 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.*, (2014), 24, 151.
51. G. Eperon, V. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely and H. Snaith, Neutral Color Semitransparent Microstructured Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, (2013), 24, 151–157.
52. S. D. Chavhan, O. Miguel, H. J. Grande, V. Gonzalez-Pedro, R. S. Sanchez, E. M. Barea, I. Mora-Sero and R. Tena-Zaera, J, Organo-Metal Halide Perovskite-Based Solar Cells with CuSCN as the Inorganic Hole Selective Contact, *Mater. Chem. A*, (2014), 2, 12754–12760.
53. Y. P. Fu , F. Meng , M. B. Rowley , B. J. Thompson , M. J. Shearer , D. W. Ma , R. J. Hamers , J. C. Wright , S. Jin , Solution Growth of Single Crystal Methylammonium Lead Halide Perovskite Nanostructures for Optoelectronic and Photovoltaic Applications, *Chem. Soc.*(2015), 137, 5810.
54. Mahesh K. Gangishetty , Robert W. J. Scott and Timothy L. Kelly, Effect of Relative Humidity on Crystal Growth, Device Performance and Hysteresis in Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Nanoscale*, 2016, 8, 6300-6307.
55. N. Jeon , J. Noh , Y. Kim , W. Yang , S. Ryu , S. Seok , Solvent Engineering for High-Performance Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nat.Mater.* (2014), 13, 897.
56. W. Li, J. Fan, J. Li, Y. Mai, and L. Wang, Controllable Grain Morphology of Perovskite Absorber Film by Molecular Self-Assembly toward Efficient Solar Cell Exceeding 17%, *J. Am. Chem. Soc.*, (2015), 137, 10399–10405.
57. Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng, L. Han, Retarding the Crystallization of PbI₂ for Highly Reproducible Planar-Structured Perovskite Solar Cells Via Sequential Deposition, *Energy Environ.*(2014), 7, 2934–2938.
58. J. Heo, S. Im, J. Noh, T. Mandal, C. Lim, J. Chang, Y. Lee, H. Kim, A. Sarkar, K. NazeeruddinMd, M. Gratzel and S. Seok, Efficient Inorganic-Organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors, *Nat. Photonics*, (2013), 7, 486–491.
59. N. Jeon, J. Noh¹, Y. Kim, W. Yang., S. Ryu¹ and S. Seok, Solvent Engineering for High-Performance Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells, *Nature Materials* Vol 13 (2014).|

60. W. Yin, T. Shi and Y. Yan, Unusual Defect Physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cell Absorber, *Appl. Phys. Lett.*, (2014), 104,063903.
61. C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf, Organic Photovoltaics, Materials, Device, Physics and Manufacturing Technologies, WILEY-VCH, (2008).
62. J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, and Y. Tateyama, Surface Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Perovskite Solar Cells, *Acc. Chem. Res.* (2016), 49, 554–561.
63. M. Pagliaro, G. Palmisano and R. Ciriminna, Flexible Solar Cells. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2009).