



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Y METALURGIA

“Fabricación y Caracterización de Celdas Solares Orgánicas basadas en Perovskita”

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

MARÍA ALEJANDRA JIMÉNEZ ROSS

Director de Tesis

Dr. Rafael García Gutiérrez

Hermosillo, Son.

Agosto de 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

VOTOS APROBATORIOS.

DEDICATORIA

A mi familia por siempre impulsarme y motivarme a ser una mejor persona y por su cariño siempre incondicional.

A mi madre por ser el mayor ejemplo a seguir en mi vida, quien me ha enseñado a ser fuerte, quien me ha apoyado en cada momento de mi vida y por sus sabios consejos, su amor incondicional, perseverancia y esfuerzo que me ha motivado a seguir adelante y convertirme en la persona que soy hoy.

A mi padre, quien está siempre presente conmigo en mi corazón y estaría orgulloso de la persona que me he convertido y que sé que está siempre cuidándome y guiándome.

A mi hermano Carlos, quien me ha acompañado en los momentos más importantes de mi vida siempre apoyándome y cuidándome.

A mi hermano José Raúl, quien a pesar de la distancia siempre está conmigo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia y a todas las personas que me apoyaron y guiaron a lo largo de la realización de este trabajo.

A mis asesores, Dr. Rafael García por su apoyo académico, paciencia y orientación que me guio a lo largo del desarrollo de todo el trabajo y al Dr. Enrique Pérez quien fue un apoyo fundamental para llevar a cabo esta investigación.

Al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) por permitirme realizar la parte esencial para el desarrollo de este trabajo y al Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) que gestionó los recursos para llevarlo a cabo. Al Dr. Oracio Barbosa y a Diana Montoya que me brindaron asesoría, apoyo, consejos y enseñanzas durante mi estancia en el CIO.

A la Universidad de Sonora por mi formación académica y a CONACyT por el apoyo económico para la realización exitosa de esta investigación.

A mis compañeros y amigos, especialmente a Yesenia, Elisa, Daniela, Darlene y Jazmín, quienes me apoyaron en todos los momentos de este proceso.

Contenido

Lista de Figuras.....	6
Resumen.....	8
1. Introducción.....	10
2. Objetivos.....	13
2.1 Objetivos Específicos.....	13
3. Marco Teórico.....	14
3.1 Materiales semiconductores.....	14
3.2 Efecto Fotovoltaico.....	15
3.3 Operación básica de celdas solares.....	18
3.3.1 Celdas solares inorgánicas.....	20
3.3.2 Celdas solares orgánicas.....	21
3.4 Compuestos Orgánicos.....	24
3.4.1 Compuestos orgánicos depositados en películas delgadas.....	26
3.5 Arquitectura de una celda solar orgánica y materiales usados.....	26
3.6 Celdas solares basadas en perovskitas.....	28
3.6.1 Material fotovoltaico basado en perovskita.....	30
3.6.2 Evolución de perovskitas en dispositivos fotovoltaicos.....	32
3.6.3 Métodos de Fabricación de Películas de Perovskita.....	34
4. Procedimiento Experimental.....	37
4.1 Tinta Precursora de Perovskita.....	37
4.2 Preparación de los sustratos de vidrio y de vidrio con recubrimiento de ITO37	
4.3 Fabricación de la película de perovskita por el método de un paso.....	38
4.4 Arquitectura propuesta para una celda solar de Perovskita.....	39
4.5 Fabricaciones las celdas solares de perovskita.....	40
4.6 Preparación de las celdas orgánicas.....	41
4.7 Caracterización de las películas de Perovskita.....	41
4.7.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	41

4.7.2 Caracterización por Electroscopía de Dispersión (EDS).....	42
4.7.3 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	43
4.7.4 Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD).....	44
4.8 Caracterización eléctrica-óptica de celdas OPVs.....	44
5. Resultados y Discusión.....	46
5.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	48
5.2 Electroscopía de Dispersión de Rayos X.....	50
5.3 Microscopía de Fuerza Atómica.....	52
5.4 Difracción de Rayos X.....	53
5.5. Caracterización eléctrica-óptica de celdas solares de perovskita	55
6. Conclusiones y Recomendaciones.....	57
6.1 Conclusiones.....	57
6.2 Recomendaciones	58
7. Bibliografía.....	60

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de bandas	15
Figura 2. Terminales de un diodo de unión p-n en la oscuridad y cuando está iluminado.....	18
Figura 3. Diagrama del funcionamiento de operación de una celda solar.....	20
Figura 4. Esquema del funcionamiento de una celda solar inorgánica.....	21
Figura 5. Ilustración de la disociación del excitón y proceso de recombinación (izquierda) y de una transferencia de energía en un par donador-aceptor (derecha).....	23
Figura 6. Esquema de los pasos de un principio de operación de una celda solar orgánica.....	24
Figura 7. Estructuras químicas de semiconductores moleculares utilizado en OPVs. (a) PTCBI, (b) PTCDA, (c) Me-PTCDI, (d) Pe-PTCDI, (e) H2PC, (f) MPc, (g) TPyP, (h) TPD, (i) CBP, (j) C60, (k) 5,6-PCBM.....	25
Figura 8. a) celda de bicapa, b) heterounión de bulto (BHJ), c) perovskita.....	27
Figura 9. Diagrama de bandas de una celda solar orgánica empleando capas interfaciales.....	28
Figura 10. Estructura perovskita. A representa el catión orgánico, B el catión inorgánico y X el haluro.....	31
Figura 11. Eficiencias registradas de todo tipo de celdas solares por The National Renewable Energy Laboratory (NREL) en el 2016.....	34
Figura 12. Métodos de depósito de uno y dos pasos para obtener película de perovskita.....	35
Figura 13. Diagrama de banda y de proceso de una celda solar con base de perovskita: 1. Absorción de fotón y generación de cargas libres; 2. Transporte de cargas; 3. Extracción de cargas.....	36
Figura 14. Esquema del proceso de spin-coating.....	39
Figura 15. Esquema de las capas que conforman la celda solar con capa activa perovskita.....	40

Figura 16. Curva densidad de corriente contra voltaje.	45
Figura 17. Fotografía de los sustratos antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico de la capa activa ya depositada con y sin tapa abierta del spin-coating.....	47
Figura 18. Fotografía de las celdas solares basadas en perovskita con FM como cátodo.	48
Figura 19. SEM x5000 de película de perovskita depositada con tapa abierta (izquierda) y con tapa cerrada (derecha).	49
Figura 20. SEM x10000 de película de perovskita depositada con tapa abierta (izquierda) y con tapa cerrada (derecha).	49
Figura 21. SEM x50000 de película de perovskita depositada con tapa abierta (izquierda) y con tapa cerrada (derecha).	50
Figura 22. EDS de la película de perovskita.....	51
Figura 23. Morfología de Perovskita depositada con tapa abierta del spin-coating.	52
Figura 24. Morfología de Perovskita depositada con tapa cerrada del spin-coating.....	53
Figura 25. Difractograma de la película de perovskita 1.	54
Figura 26. Difractograma de la película de perovskita 2.	54
Figura 27. Se muestran los parámetros obtenidos de manera gráfica en una curva J-V.	56

Resumen

En las últimas décadas, las celdas solares orgánicas se han convertido en una opción muy prometedora para la tecnología fotovoltaica. La investigación de estas celdas solares dio paso a la fabricación de celdas solares basadas en Perovskita cuya eficiencia de conversión de potencia (PCE, por sus siglas en inglés) ha aumentado exponencialmente en los últimos años alcanzando valores superiores al 20% en el 2016. Además, estas perovskitas cuentan con un amplio espectro de absorción, elevado coeficiente de absorción, elevada movilidad intrínseca de cargas, entre otras características que hacen de este material un excelente candidato para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Actualmente las celdas solares basadas en perovskita siguen siendo objeto de investigación con el fin no solo de mejorar sus eficiencias, pero también de hacer viable su reproducibilidad, controlar su estabilidad, longevidad y otros factores que afectan directamente el rendimiento de estas películas tales como la cristalización de la película, obtener una película uniforme y un grosor adecuado.

En este trabajo de investigación se fabricaron celdas solares orgánicas con capa activa de perovskita mediante el método de spin-coating de un paso en atmósfera controlada de nitrógeno. Estas celdas orgánicas tienen un área aproximada de 4 cm² y una arquitectura tandem con la siguiente configuración: ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PC71BM/FM la cual se desglosa de la siguiente manera: el óxido de indio-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 (PC71BM) como capa extractora de electrones y como cátodo el Field's Metal (FM). La caracterización de estas celdas solares orgánicas se hizo en un simulador solar con el fin de obtener la curva J-V (densidad de corriente contra voltaje) y a partir de ésta encontrar sus parámetros electrónicos: Voc (voltaje de circuito abierto), Isc (corriente de corto circuito), FF (factor de llenado) y PCE (eficiencia de conversión).

Con la finalidad de estudiar la capa activa (Perovskita) de las celdas orgánicas fabricadas en este trabajo, se llevó a cabo por separado el depósito de películas de perovskita sobre vidrio y se analizó su morfología, composición, espesor, y estructura cristalina utilizando las técnicas del estado del arte como son: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), y Difracción de Rayos X (XRD) respectivamente.

En este trabajo de investigación se encontró un método novedoso, rápido y económico para fabricar celdas solares orgánicas. Estas celdas solares alcanzaron una eficiencia del 2%, generaron voltaje máximo de 0.51 V y una densidad de corriente de 15.66 mA/cm².

1. Introducción

Debido a la creciente demanda de energía en los últimos años y el incremento del calentamiento global a causa de las emisiones de CO₂ proveniente de las fuentes de combustible fósiles se ha evidenciado la necesidad de buscar otras alternativas para la obtención de energía eléctrica. Se ha llevado a cabo una extensiva investigación en el área de energías renovables para la obtención de energía sustentable y limpia. Una excelente alternativa es el aprovechamiento de la energía solar. La energía solar puede ser utilizada de diversas formas, una de éstas es en celdas solares, las cuales funcionan a través de un efecto fotovoltaico donde la luz solar se transforma en electricidad.

Las primeras celdas solares inorgánicas de silicio se desarrollaron en 1953 por científicos de los laboratorios Bell las cuales convertían 5% de la luz solar en energía eléctrica produciendo solo 5mW de potencia. Hoy en día, las celdas solares de silicio cristalino son las celdas solares más populares siendo que éstas alcanzan eficiencias del 20%. Sin embargo, la tecnología fotovoltaica (PV por sus siglas en inglés) basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros, requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un alto costo por lo que resulta poco rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo, además de generar algunos residuos contaminantes durante su fabricación tal como el CO₂. [1]

Debido a estas desventajas, se ha iniciado una investigación en materiales semiconductores orgánicos que sustituyan al silicio en la fabricación de celdas solares ya que algunos materiales orgánicos tienen buenas propiedades optoelectrónicas, y el proceso de fabricación es menos costoso y se puede realizar a temperaturas relativamente bajas (temperatura ambiente). El diseño de materiales, los procesos de fabricación, las arquitecturas empleadas y el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPVs por sus siglas en inglés) son temas que siguen en investigación. El estudio de los procesos fotofísicos que originan la disociación del excitón, las morfologías que favorecen el transporte

y colección de carga, los electrodos adecuados para estos dispositivos, así como su eficiencia de conversión energética y estabilidad químico-estructural, completan las líneas de investigación relacionadas al tema. En particular, compuestos orgánicos tales como polímeros y moléculas de bajo peso molecular han mostrado ser candidatos para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos (OPVs) que resultan ser más ligeros, transportables y menos frágiles que los basados en silicio, además cabe resaltar la posibilidad de que dichos dispositivos sean flexibles y transparentes. Durante los últimos 20 años, el estudio de estos dispositivos ha llevado al incremento en los valores de eficiencia de conversión los cuales iniciaron con menos de 1% y ahora se reportan de alrededor de 12%. El diseño de nuevos materiales donadores o aceptores de electrones con mejores propiedades, aditivos, tratamientos térmicos, morfología de la capa activa, uso de capas colectoras de electrones y huecos, electrodos de mayor facilidad de procesamiento, son algunos de los parámetros que están bajo investigación. [1,2]

En los últimos años ha llamado la atención el material perovskita, un material híbrido orgánico-inorgánico. 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. Las celdas solares de perovskita son una nueva clase de dispositivos fotovoltaicos, los cuales han experimentado gran incremento en su eficiencia dentro de la tecnología fotovoltaica. La eficiencia de celdas solares que utilizan este compuesto híbrido de perovskita dio un salto de 3.8%, reportado en el 2009 a un 20.1% en tan solo 6 años. Estas celdas tienen la ventaja de que pueden ser procesadas en una gran versatilidad de metodologías.

Es debido a que los dispositivos elaborados con capa activa de perovskita han evolucionado rápidamente en eficiencia que se ha comenzado a utilizar este material como material fotoactivo en celdas híbridas, ya que las eficiencias se han acercado a las fabricadas con materiales inorgánicos.

Existen diferentes métodos de fabricación para las celdas solares de perovskita, los métodos principales es el depósito secuencial de uno o dos pasos por spin-coating.

El primer método consiste en el depósito de una disolución que contenga todos los precursores mezclados y así con esta mezcla formar la película de perovskita, y el método de dos pasos consiste en depositar cada uno de los precursores de forma subsecuente. [3,4]

En este trabajo se planea presentar una visión actual y general del desarrollo de las celdas solares basadas en materiales orgánicos. Este tipo de celdas generan energía eléctrica y, conjuntamente con otras fuentes de energía renovables, serán las fuentes de energía del futuro. Para sustituir las fuentes de energía no renovables, se tendrá que recurrir a diversas tecnologías que satisfagan nuestras necesidades actuales de consumo energético. Las celdas OPVs (por sus siglas en inglés) pertenecen a una de esas tecnologías y actualmente buscan complementar y/o sustituir en lo posible el uso de la tecnología basada en materiales inorgánicos. Entre las ventajas de las celdas OPVs, se tiene el costo menor en la producción de energía, ya que no se requiere de laboratorios sofisticados, de alto costo y de mantenimiento elevado; asimismo, se cuenta con la ventaja de generar menor cantidad de contaminantes durante su producción.

2. Objetivos

Objetivo General

Fabricar y evaluar el funcionamiento de celdas solares orgánicas (OPVs) basadas en Perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

2.1 Objetivos Específicos

- 2.1.1. Depositar por spin-coating los compuestos orgánicos que servirán como capas conductoras de electrones (ETL), capa activa y capa transportadora de huecos (HTL), éster de ácido metil-fenil-C71 butírico (PC71BM), perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), y poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) respectivamente.
- 2.1.2. Analizar la morfología, espesor, composición y estructura cristalina de la capa de perovskita mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD).
- 2.1.3. Diseñar y fabricar celdas solares de perovskita. Desde la preparación de los sustratos, el depósito de la capa HTL, la capa de perovskita, el depósito de la capa ETL y finalmente el depósito del cátodo (Field's Metal).
- 2.1.4. Analizar los parámetros eléctricos (Voltaje, Corriente, Factor de Llenado y Eficiencia) de las celdas fabricadas realizando la medición de la curva I-V utilizando un simulador solar.

3. Marco Teórico

3.1 Materiales semiconductores

Los electrones de valencia son los que determinan las propiedades eléctricas de un material. Estos materiales se clasifican en conductores, semiconductores y aislantes dependiendo del llenado electrónico y el ancho de las bandas como se muestra en la Figura 1.

Los materiales semiconductores se comportan como aislantes a bajas temperaturas, pero a altas temperaturas, éstos se comportan como materiales conductores. Esto sucede porque sus electrones de valencia están ligeramente ligados a sus núcleos atómicos, pero no lo suficiente. De esta manera, al añadir energía, los electrones son capaces de abandonar el átomo y así circular libremente por la red atómica del material. Cuando un electrón abandona un átomo, éste deja un hueco que puede ser ocupado por algún otro electrón libre. La conductividad de un material se puede explicar mediante la teoría de bandas, en donde existen dos tipos de bandas: la banda de conducción y la banda de valencia (ver Figura 1). En la banda de conducción es donde se encuentran los electrones "libres", es decir, que se encuentran desligados de sus átomos; y en la banda de valencia se encuentran los electrones que están ligados al átomo. Las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía conocida como gap de energía o banda prohibida, que también se puede describir como la diferencia energética entre la banda de valencia y la de conducción.

En este tipo de materiales, cuando se transfiere un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, este electrón queda libre para conducir y además se crea un "hueco" que actúa como un "transportador" de carga positiva, fenómeno que eventualmente puede crear una corriente eléctrica. [5,6]

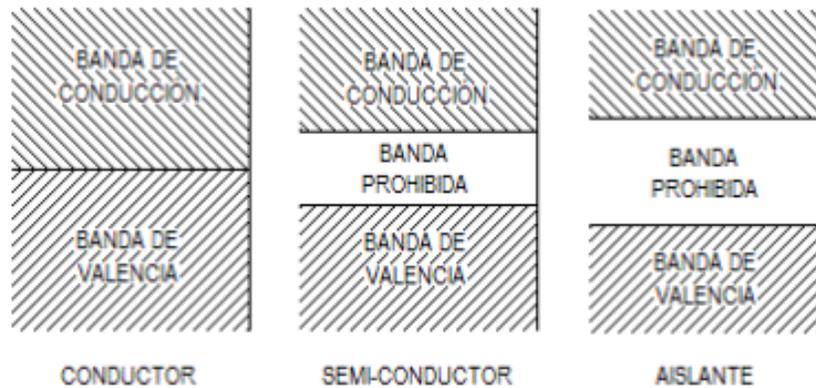


Figura 1. Diagrama de bandas

3.2 Efecto Fotovoltaico

La palabra “fotovoltaico” está compuesta de dos partes de origen griego; foto, que significa luz y voltaico que significa eléctrico. Por lo tanto, este término significa electricidad producida por medio de la luz. [7]

La luz solar está compuesta de fotones que transportan energía. Por lo tanto, el efecto fotovoltaico consiste en la transformación de energía solar a energía eléctrica. Este fenómeno funciona cuando los fotones inciden sobre dispositivos fotovoltaicos compuestos de materiales semiconductores, en donde, el fotón puede ser absorbido, reflejado o pasar a través del dispositivo. Cuando el fotón es absorbido, éste es capaz de transferir energía a los electrones y de esta manera excitarlos dejándolos libres. Cuando un electrón es liberado se generará el par electrón-hueco, denominado excitón. Sólo que este efecto no es suficiente para generar corriente eléctrica ya que la absorción del fotón genera la excitación del electrón hacia la banda de conducción, pero pronto pierde dicha energía y vuelve a su posición original. Para la generación de corriente eléctrica es necesario extraer los electrones liberados antes que estos se vuelvan a recombinar con los huecos; una forma de lograrlo es creando una barrera de potencial a través de una unión p-n y colocando electrodos metálicos en ambos lados para así extraer los electrones

y huecos. La unión p-n se obtiene dopando el material semiconductor con impurezas tipo *p* o *n*. [3]

Cuando se dopa un semiconductor con un material que contiene un electrón de valencia de más, se obtiene un semiconductor tipo n. El átomo dopante se une mediante enlaces covalentes a sus vecinos, dejando el electrón sobrante libre en la banda de conducción. Por lo tanto, hay una gran cantidad de electrones como portadores de carga.

Cuando se dopa un semiconductor con un material que contiene un electrón de valencia de menos, se obtiene un semiconductor tipo p. El átomo dopante, de igual manera, se une mediante enlaces covalentes a sus vecinos, y así, dejando un hueco libre en la banda de valencia. Por lo tanto, en este caso, lo que hay es una gran cantidad de huecos como portadores de carga.

Mediante la “unión p-n” se pone en contacto una superficie de semiconductor tipo “p” con la de un semiconductor tipo “n”. Los electrones libres del material tipo “n” tienden a ocupar los huecos del material tipo “p” y viceversa, creándose así un campo eléctrico a medida que los electrones y los huecos van difundiendo hacia lados opuestos. Finalmente se obtiene una configuración de un diodo donde un lado tiene exceso de electrones “libres” y el otro lado un exceso de huecos y cuando se conectan a través de un medio, estos portadores de carga “fluyen” a través del medio en una corriente eléctrica y son capaces de generar un trabajo. [9]

Las celdas solares comunes, son básicamente diodos de unión p-n de gran área, donde tal diodo se forma creando una unión entre regiones tipo p y tipo n. El siguiente modelo matemático (ecuación de Shockley) relaciona la intensidad de corriente y la diferencia de potencial y permite aproximar el comportamiento del diodo. La curva I-V de una celda solar es la superposición de la curva IV del diodo de la celda solar en la oscuridad con la corriente generada cuando está iluminado (ver Figura 2). La luz tiene el efecto de desplazar la curva IV hacia abajo en el cuarto cuadrante donde se puede extraer potencia del diodo. La iluminación de una celda

se suma a las corrientes "oscuras" normales en el diodo de modo que la ley de diodos se convierte en:

$$I = I_0 \left(e^{qV/kT} - 1 \right) - I_L \quad [1]$$

Donde I_L es igual a la corriente generada cuando está iluminado.

La ecuación para la curva IV es:

$$I = I_L - I_0 \left(e^{qV/kT} - 1 \right) \quad [2]$$

Donde I es la corriente del diodo, I_0 es la corriente de saturación inversa, q es la carga eléctrica del electrón, V es el voltaje, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. [10, 11]

Algunos parámetros importantes son utilizados para la caracterización de celdas solares como el I_{sc} , y V_{oc} , a partir de estos parámetros podemos determinar el Fill Factor (FF) y la eficiencia de conversión (PCE). Estos son parámetros que se pueden determinar a partir de la curva IV mediante las siguientes ecuaciones:

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad [3]$$

$$PCE = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad [4]$$

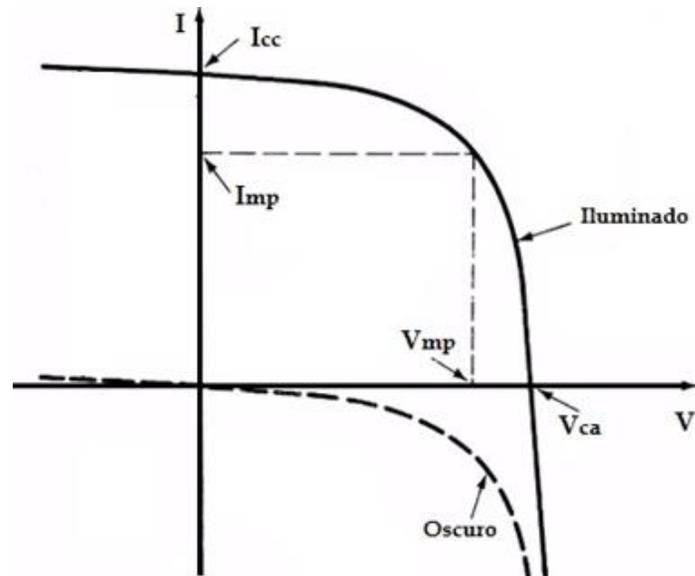


Figura 2. Terminales de un diodo de unión p-n en la oscuridad y cuando está iluminado.

3.3 Operación básica de celdas solares

Como se ha mencionado anteriormente, el fenómeno responsable de convertir la energía solar en energía eléctrica es el efecto fotovoltaico, el cual fue primeramente observado por el físico francés Edmund Becquerel, quien notó que aparecía un voltaje cuando se iluminaba uno de los electrodos en una solución conductora. Este efecto se estudió en sólidos alrededor de 1870. Para 1880 se fabricaron las primeras celdas fotovoltaicas a base de selenio por Charles Fritts que convertía luz en electricidad con una eficiencia de aproximadamente 1%.

Durante los años de 1940 y 1950 se desarrolló un método para producir cristales de silicio puro. Esto resultó en la fabricación de una celda solar a base de silicio con un 4% de eficiencia que rápidamente se incrementó a 6% y después a 11% dando paso a una nueva era de producción de celdas solares. [9]

La base de la conversión de la luz en energía eléctrica puede ser descrita de la siguiente manera: Luz, la cual es puramente energía entra a la celda fotovoltaica y distribuye suficiente energía a algunos electrones para poder liberarlos. Después

una barrera de potencial actúa sobre estos electrones para producir un voltaje el cual es utilizado para conducir una corriente por un circuito. La barrera de potencial consiste en colocar cargas eléctricas opuestas unas frente a otra de cada lado divididas por una línea divisora. Esta barrera de potencial separa los electrones y huecos generados enviando más electrones a un lado de la celda y más huecos para el otro. Esta separación de cargas genera una diferencia de voltaje en cada extremo de la celda para crear una corriente. Para formar esta barrera el material semiconductor es dopado con impurezas tipo n, las cuales generan un exceso de electrones de un lado y es dopado con impurezas tipo p, de otro lado, las cuales generan un exceso de huecos. El lugar donde colindan el material tipo n y el material tipo p, electrones libres pasan del lado n al lado p de la unión que después se forma una barrera para prevenir que otros electrones se muevan entre los dos lados. Este punto de contacto se le llama unión p-n. Al ocurrir esto, existe ahora una carga negativa en el lado positivo de la unión y cargas positivas en la parte negativa de la unión debido al movimiento de electrones y huecos, este desbalance de cargas eléctricas en la unión p-n produce un campo eléctrico entre el tipo n y tipo p. De esta manera cuando un fotón incide sobre una celda solar, éste excita a los electrones dejándolos libres para moverse al lado positivo de la unión. Además del material semiconductor, una celda solar consta de dos electrodos cuya función es la de recolectar los electrones del semiconductor y transferirlos para completar el circuito eléctrico. En la Figura 3 se muestra un esquema del proceso de funcionamiento de una celda solar de silicio. [7, 9, 12]

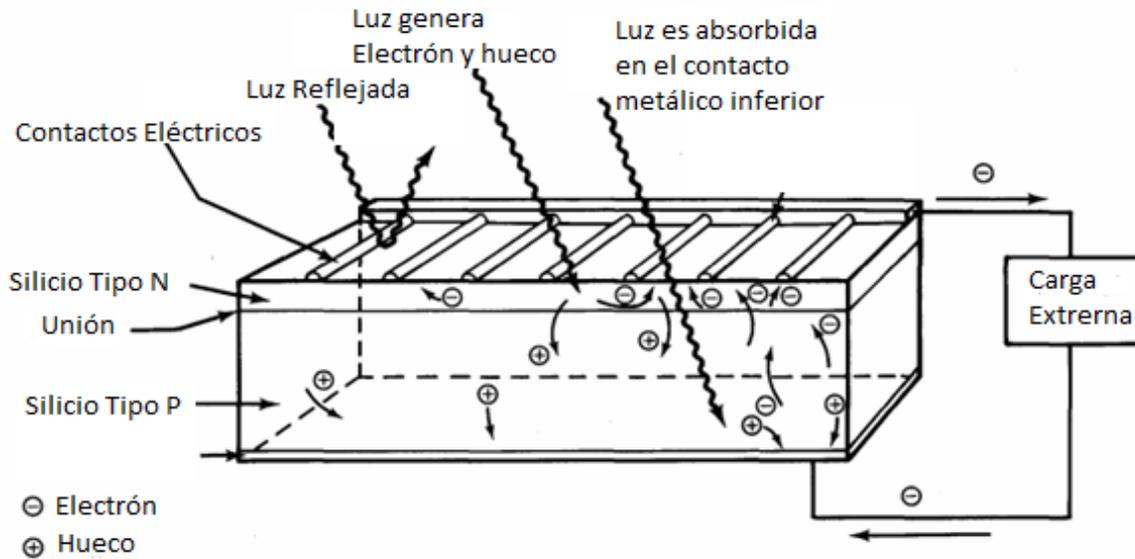


Figura 3. Diagrama del funcionamiento de operación de una celda solar.

3.3.1 Celdas solares inorgánicas

Las celdas solares inorgánicas están compuestas de materiales semiconductores tipo p y tipo n donde el material dopado tipo n conduce los electrones y el tipo p conduce los huecos. El material semiconductor más utilizado para la fabricación de celdas solares inorgánicas es el Silicio (Si) cristalino y amorfo. El silicio mono cristalino es uno de los materiales mejor comprendidos y usado para la fabricación de celdas solares. Sin embargo, existe una incesante investigación por nuevos materiales, incluso, tipo de celdas solares que puedan sustituir al silicio. Con respecto a mayores eficiencias se ha utilizado celdas de arsenuro de galio (GaAs) que han representado mayores eficiencias en materiales inorgánicos. Entre otros semiconductores inorgánicos que continúan bajo investigación para su uso como fotovoltaicos se encuentran el fosfuro de indio-galio (GaInP), telururo de cadmio (CdTe), sulfuro de cadmio (CdS), diseleniuro de cobre e indio (CuInSe₂), etc. [3,13]

El funcionamiento de una celda solar inorgánica no es distinto al funcionamiento básico mencionado en la sección anterior. Este principio de operación se puede resumir en lo siguiente: Cuando la luz incide sobre una celda solar, puede suceder que los fotones sean reflejados, absorbidos o que pasen a través de la celda. En el caso de que los fotones sean absorbidos, la energía de éstos logra que se lleve a cabo la generación de huecos y electrones libres, aquí es donde se da la termalización de ellos en las bandas de valencia y de conducción. Por último, los electrones y huecos libres son llevados a la unión p-n para ser recolectados por sus respectivos electrodos. [3] Este proceso puede ser observado en la Figura 4.

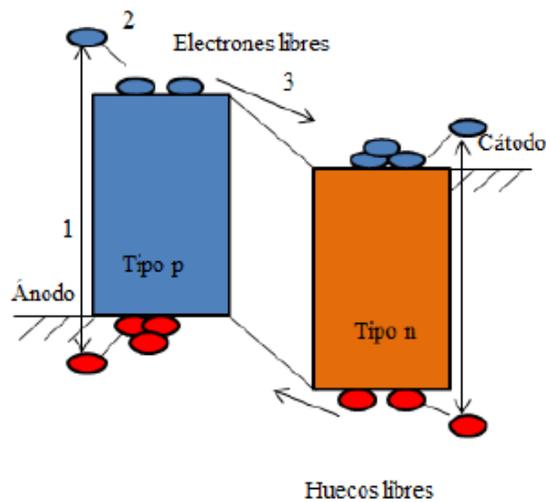


Figura 4. Esquema del funcionamiento de una celda solar inorgánica.

3.3.2 Celdas solares orgánicas

Desde el descubrimiento de la alta conductividad en el complejo de perileno de yodo en 1954, los semiconductores orgánicos han generado gran interés lo que ha llevado a una intensa investigación. Se generaron potenciales aplicaciones para los semiconductores orgánicos cuando se fabricó el primer diodo orgánico emisor de luz (OLED, por sus siglas en ingles) en 1970. Debido a sus propiedades únicas

como su flexibilidad y su método de fabricación sencillo y económico pronto estos dispositivos encontraron aplicaciones en celdas solares orgánicas. En contraste a los OLEDs, las celdas solares orgánicas hacen uso de estos semiconductores orgánicos para absorber luz y generar electricidad. [14]

Los semiconductores orgánicos son materiales a base de carbono que poseen características semiconductoras. Los átomos en un semiconductor orgánico están unidos por enlaces conjugados tipo pi mientras que las moléculas están unidas entre sí por una débil fuerza de van der Waals. Desde un punto de vista macroscópico la estructura de bandas de un semiconductor orgánico puede ser comparada con aquella de los semiconductores inorgánicos, La banda de valencia está llena con electrones y la banda de conducción está libre de electrones. En estos materiales semiconductores orgánicos, el más alto orbital molecular ocupado (HOMO) y el más bajo orbital molecular desocupado (LUMO) son análogos a la banda de valencia y la banda de conducción de materiales inorgánicos respectivamente. EL HOMO y LUMO se refiere a las bandas de energía que corresponden a diferentes estados de hibridación en los enlaces pi que resultarán en diferentes niveles de energía del semiconductor. Cuando un electrón es excitado del HOMO hacia el LUMO, la molécula está siendo excitada a un nivel de energía más alto. [14]

Una celda solar orgánica es fabricada colocando un material orgánico entre dos electrodos de diferente naturaleza. Como ya se ha mencionado, estos dispositivos convierten la luz emitida por el sol en cargas eléctricas que después serán recolectadas por un circuito externo. Para lograrlo, el fotón debe de penetrar en la capa orgánica y ser absorbido por el material orgánico. El aspecto clave es que a partir de la disociación del excitón se generan portadores de carga (huecos y electrones). La eficiencia en el proceso de la generación de carga es extremadamente baja si solo un material es incorporado a la capa orgánica, por lo que los dispositivos fabricados hoy en día se fabrican en estructuras multicapas o combinaciones compuestas de componentes donadores y aceptores de electrones. En estas combinaciones, los fotones son absorbidos, pares electrón-hueco son generados en la mitad donadora seguido por promoción de un electrón pi desde el

HOMO hacia el LUMO. Para llevar a cabo la disociación, los excitones deben migrar hacia la interfase aceptor-donador. Una vez Alcanzada esta interfase, el electrón promovido en el nivel LUMO del donador pueda ser transferido hacia el nivel LUMO más bajo del aceptor (ver Figura 5). Finalmente, las cargas deben escapar de su mutua atracción coloumbiana antes de su migración hacia los electrodos. [13]

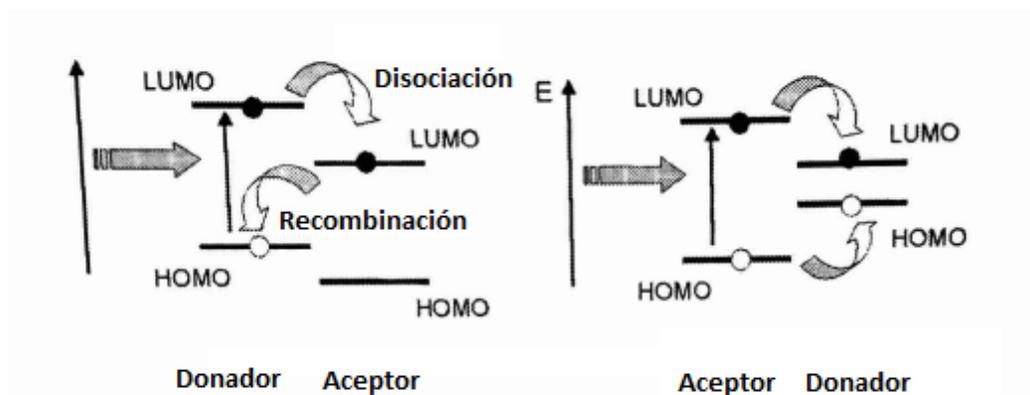


Figura 5. Ilustración de la disociación del excitón y proceso de recombinación (izquierda) y de una transferencia de energía en un par donador-aceptor (derecha).

Por lo tanto, el principio de operación de una celda solar orgánica puede ser resumido en los siguientes 4 pasos (ver Figura 6) [14]

1. Absorción del fotón donde el electrón es excitado desde el orbital molecular ocupado de más energía (HOMO) hacia el orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO) que lleva a la generación del excitón.
2. Difusión del excitón a un donador o aceptor en una heterounión.
3. Disociación del excitón.
4. Separación de carga y extracción a sus respectivos electrodos.

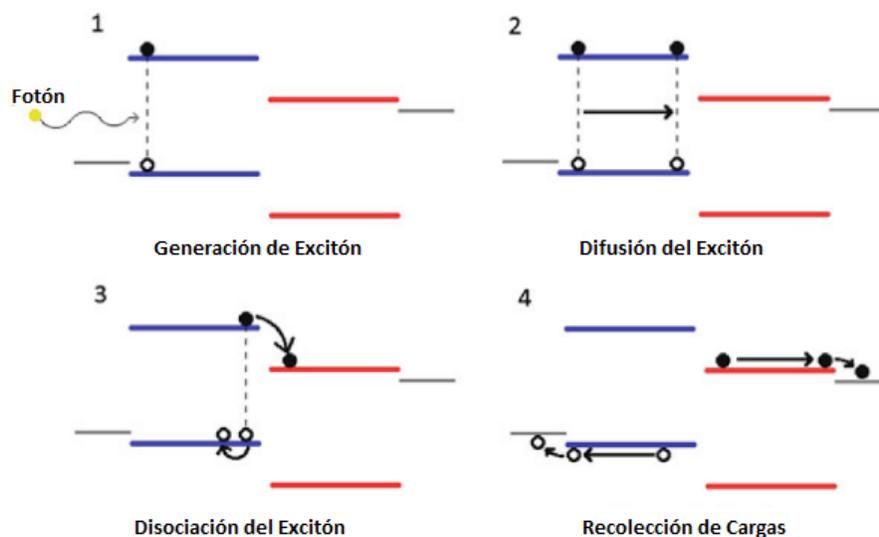


Figura 6. Esquema de los pasos de un principio de operación de una celda solar orgánica.

3.4 Compuestos Orgánicos

Un compuesto orgánico es aquél que está formado principalmente por átomos de carbono (C) e hidrógeno (H). Estos compuestos pueden también contener átomos de nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S), entre otros; los átomos de carbono se unen por enlaces covalentes que pueden ser de dos diferentes tipos, sigma (σ) y pi (π). Los primeros son enlaces sencillos, es decir, solo intervienen un par de electrones, mientras que en los enlaces pi pueden existir un enlace doble o uno triple; ambos enlaces (σ y π) presentan diferentes propiedades tanto estructurales como electrónicas. Los compuestos que poseen únicamente enlaces sigma son por lo general incoloros, mientras los que tienen enlaces pi son usualmente coloridos. Cuando además los dobles enlaces se encuentran conjugados, es decir, existe una sucesión entre un enlace sencillo y uno doble, los compuestos son muy coloridos y pueden absorber luz visible para generar excitones los cuales puede llevar una corriente eléctrica [1].

En la Figura 7 se muestran algunas estructuras químicas de algunas pequeñas moléculas comúnmente utilizadas en dispositivos solares fotovoltaicos. Estos incluyen, primeramente, materiales utilizados como dopantes en fotovoltaicos orgánicos de polímeros, así como capas transportadoras de cargas en dispositivos híbridos orgánico-inorgánico. [13]

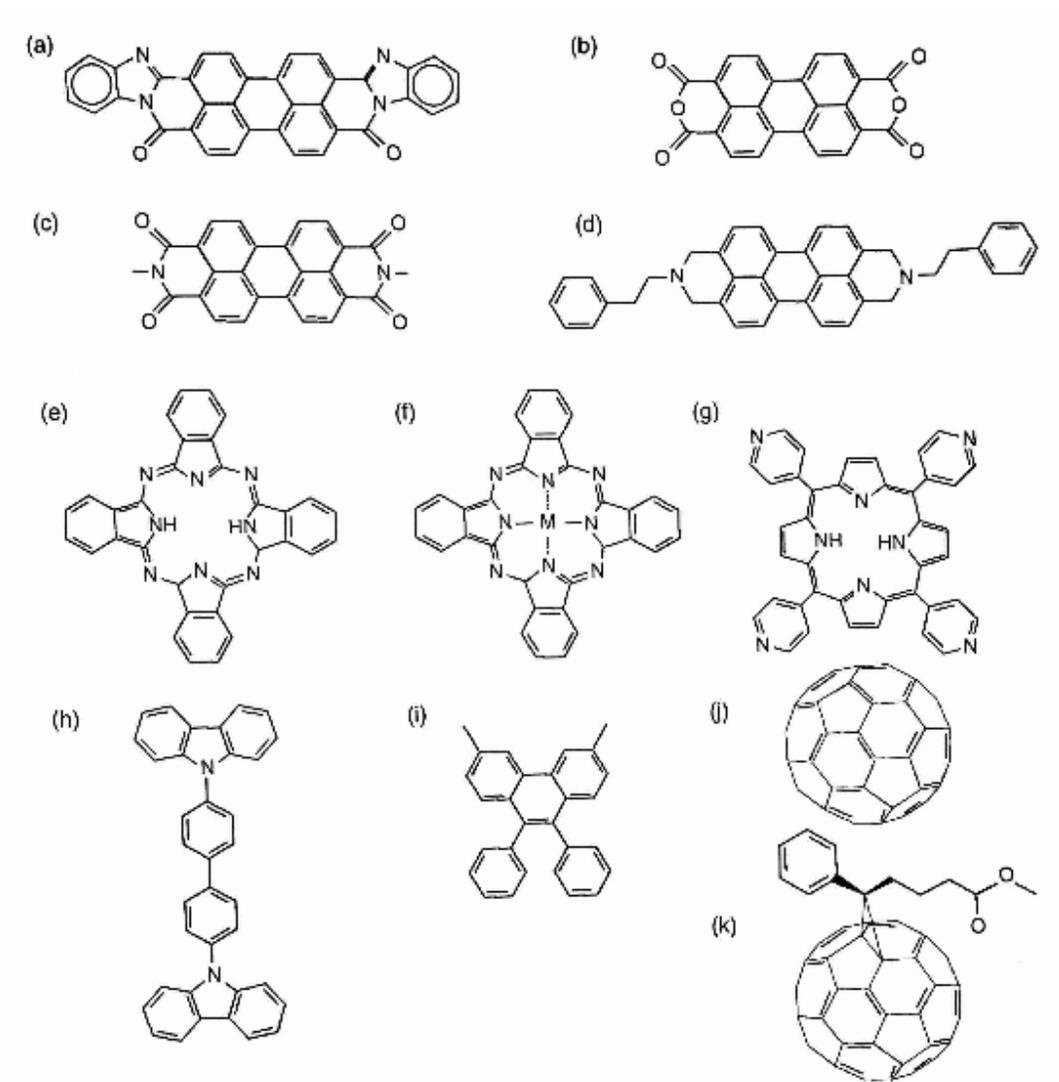


Figura 7. Estructuras químicas de semiconductores moleculares utilizado en OPVs. (a) PTCBI, (b) PTCD A, (c) Me-PTCDI, (d) Pe-PTCDI, (e) H2PC, (f) MPc, (g) TPyP, (h) TPD, (i) CBP, (j) C60, (k) 5,6-PCBM.

3.4.1 Compuestos orgánicos depositados en películas delgadas

Una de las ventajas que tienen los compuestos orgánicos es la versatilidad con la que se pueden realizar modificaciones estructurales que permiten modular las propiedades deseadas. Lo anterior posibilita, por ejemplo, de una manera relativamente fácil y rápida la fabricación de películas de estado sólido con grosores comparables al de un cabello humano (películas gruesas), o bien, cerca de mil veces más delgadas (películas delgadas). Las películas se pueden depositar a temperatura ambiente sobre una gran variedad de sustratos, lo cual es fundamental para la fabricación de los dispositivos fotónicos y optoelectrónicos plásticos como los OLEDs y las celdas OPVs. Una de las técnicas más simples, fáciles y económicas de fabricar películas conteniendo distintas moléculas y polímeros es la de spin-coating. Esta consiste en depositar pequeñas cantidades de la solución líquida sobre un sustrato como vidrio o cuarzo. Esta solución se hace girar a altas velocidades, por ejemplo 2 000 rpm, evaporándose rápidamente el disolvente y obteniéndose una película homogénea de gran transparencia y calidad óptica. [1,2]

3.5 Arquitectura de una celda solar orgánica y materiales usados

Las celdas OPVs son dispositivos basados en la combinación de compuestos orgánicos tales como polímeros semiconductores, moléculas de bajo peso molecular y/o algunos derivados de fullerenos (C_{60}). Estos compuestos deben conjuntar dos funciones básicas: a) la fotogeneración de carga eléctrica y b) el transporte de las mismas a través de una unión p-n muy similar a las mostradas por las de origen inorgánico. La combinación de polímeros orgánicos y fullerenos completan la combinación del tipo p-n, donde el polímero rico en electrones y con un gap (diferencia de energías entre los niveles HOMO y LUMO) relativamente pequeño es excitado por la absorción de fotones y transfiere los electrones hacia el otro componente. Los polímeros funcionan como materiales del tipo p (conductores de huecos) y, de forma general, el fullereno tiene el carácter del tipo n -aceptor y conductor de electrones. Las combinaciones de estos materiales dan origen

principalmente a dos tipos de arquitecturas las cuales son conocidas como “heterounión de bicapas” y “heterounión de volumen” (BHJ, por sus siglas en ingles). En la primera, los materiales son depositados en forma de capas secuenciales, una encima de la otra entre los dos electrodos. En la segunda, una mezcla (de volumen) de donador y aceptor es depositada entre los dos electrodos favoreciendo en gran medida el contacto entre estos dos materiales, y con ello la formación de los excitones y fotogeneración de carga. La arquitectura BHJ ha demostrado ser muy conveniente y eficiente. [3,13,14]

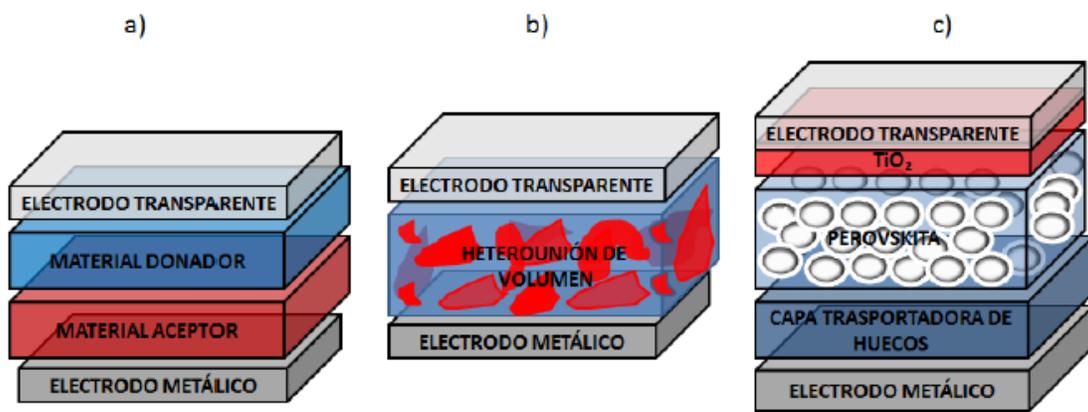


Figura 8. a) celda de bicapa, b) heterounión de bulo (BHJ), c) perovskita.

En las celdas solares orgánicas, la formación de contacto no óhmico impide la eficiencia de recolección de carga de los electrodos y disminuye el rendimiento fotovoltaico. Para evitar la formación de una barrera en la interfaz metal-semiconductor, se necesitan capas de amortiguación entre el semiconductor y el metal. Estas capas se seleccionan para proporcionar una alineación energética adecuada y facilitar la extracción de carga. Además, influyen en el campo incorporado en el dispositivo, la morfología de las interfaces, protegen el material fotoactivo de la reacción con el electrodo metálico, así como funcionan como capas que impiden la difusión del material de electrodo metálico en el material orgánico. Para un contacto tipo p, la banda de valencia del material interfacial debe emparejarse con el HOMO mientras que el material interfacial tipo n, el transporte

de electrones del LUMO a la banda de conducción del semiconductor interfacial debe ser energéticamente favorable como se muestra en la Figura 9. [15]

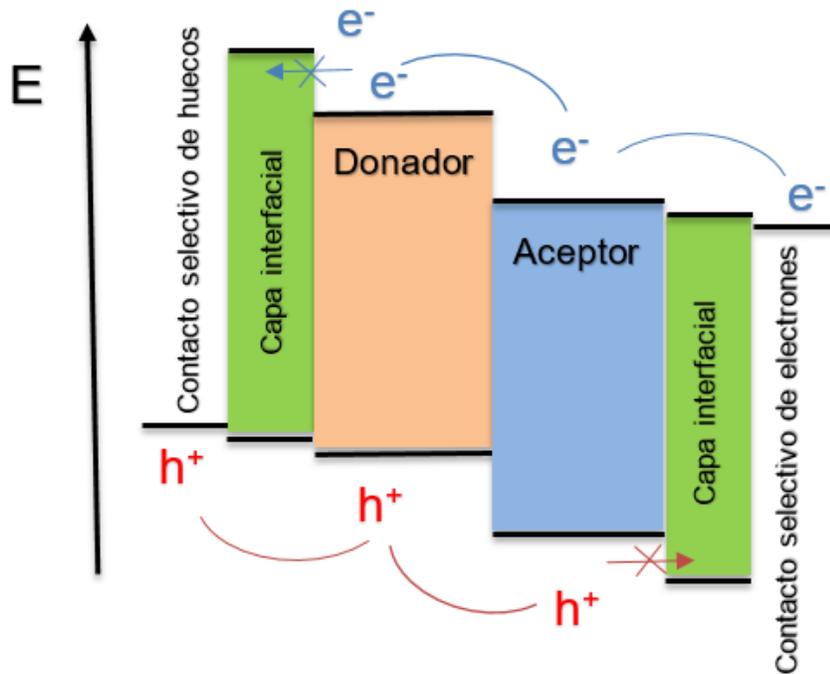


Figura 9. Diagrama de bandas de una celda solar orgánica empleando capas interfaciales.

3.6 Celdas solares basadas en perovskitas

Recientemente, el avance en celdas solares organometálicas de perovskita (PSC) ha llevado a este sistema híbrido orgánico-inorgánico a la delantera de la siguiente generación de dispositivos fotovoltaicos. El organometal perovskita tiene una estructura cristalina basada en la fórmula ABX_3 , donde A es un catión orgánico, B es un catión metal y X es un anión haluro, respectivamente. Las propiedades optoelectricas de perovskita pueden ser ajustadas manipulando su composición.

Hasta ahora los cationes orgánicos que se han usado para formar perovskitas están basados principalmente de metilamonio (MA) y de formamidinio (FA).

Para el catión metal, el plomo es el metal más utilizado, pero debido a su toxicidad es críticamente importante encontrar otro metal menos dañino al ambiente para remplazar al Pb en perovskitas. (hasta ahora se ha usado Sn con eficiencias de 5 al 10%).

Con respecto a la variación de aniones, éstos pueden ser I, Br y Cl. La sustitución del haluro se ha investigado y se ha considerado como una manera efectiva de agrandar el bandgap (E_g) de perovskitas. Es importante mencionar que la morfología de la película delgada de perovskita incrementa significativamente sus propiedades optoelectronicas, tales como la longevidad de los portadores de carga y la longitud de difusión.

Dentro de todas las perovskitas, el haluro de metilamonio de plomo es el más estudiado debido a sus propiedades semiconductoras casi ideales. Tiene como ventajas las propiedades superiores de los materiales inorgánicos y la facilidad de proceso de los materiales orgánicos. Posee una intensa absorción de la luz (coeficiente de absorción mayor a 10^4 cm^{-1}), tiene baja energía de enlace del excitón (20-50 MeV a temperatura ambiente) y larga longitud de difusión de portador de carga. (mayor a 1000 nm y mayor a 100 ns). [16]

En general, el E_g de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ está alrededor de 1.5-1.6 eV con un nivel energía de banda de conducción de -3.9 eV y nivel de energía de banda de valencia de -5.4 eV. Las celdas solares basadas en Perovskita fueron inicialmente investigadas en las celdas solares sensibilizadas por colorante que evolucionaron gradualmente a celdas solares de películas delgadas con arquitecturas similares a las de celdas solares poliméricas donde la película de perovskita se coloca entre dos capas transportadoras de carga. [16]

3.6.1 Material fotovoltaico basado en perovskita

La búsqueda de materiales semiconductores con características optoelectrónicas ideales ha llevado a la investigación de una familia de perovskitas híbridas (orgánico-inorgánica) que contiene elementos halógenos en su estructura.

- **Estructura de perovskita**

El nombre perovskita es asociado a una familia general de cristales cuya estructura es tipo perovskita, y este nombre se debe al mineralogista ruso Lev Aleksevich von Perovski quien fue el que descubrió por primera vez el mineral CaTiO_3 en 1839. La estructura cristalina sigue la fórmula general ABX_3 que es la misma estructura de dicho mineral.

Los compuestos con esta estructura han sido muy estudiados debido a sus múltiples propiedades dieléctricas, eléctricas, magnéticas y ópticas entre otras por lo que pueden tener un gran número de aplicaciones tecnológicas. La estructura perovskita sigue la fórmula ABX_3 donde A y B son cationes de diferentes tamaños (A siendo el catión orgánico y B el catión inorgánico) coordinados con 12 y 6 aniones (X). En 1990, el investigador David B. Mitzi exploró la relación estructura-propiedad en los materiales híbridos de perovskita, reemplazando los cationes A con moléculas orgánicas, B con metales de transición y X con haluros, obteniendo haluro de metilamonio de estaño ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$) y yoduro de metilamonio de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Estos haluros organometálicos fueron manipulados para obtener celdas solares de películas delgadas. [3, 17]

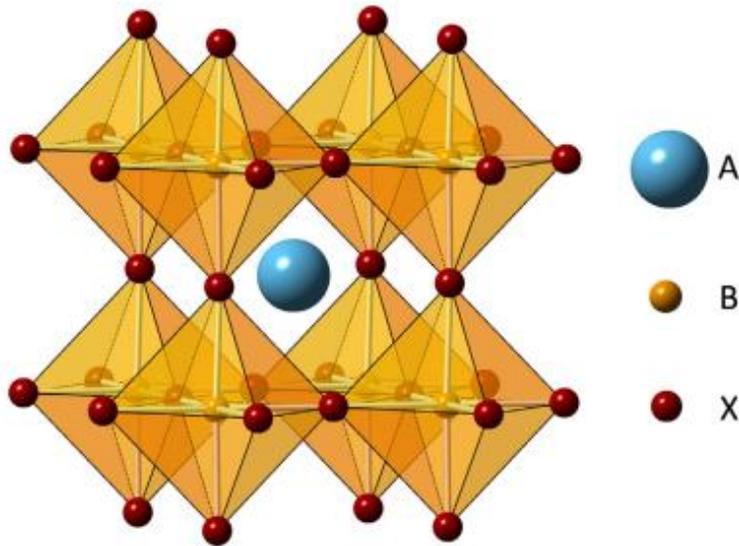


Figura 10. Estructura perovskita. A representa el catión orgánico, B el catión inorgánico y X el haluro.

- **Propiedades**

Entre las perovskitas que se han estudiado, la perovskita de ioduro de metilamonio de plomo es la más investigada debido a sus propiedades semiconductoras casi ideales. Cuenta con las propiedades foto-físicas de los materiales inorgánicos y con la facilidad de procesamiento de los materiales orgánicos. Las celdas solares que utilizan este material semiconductor como capa absorbente de luz tiene características atractivas como:

1. Elevados coeficientes de extinción: un compuesto con un alto valor de coeficiente de extinción molar es muy eficiente en la absorción de luz de la longitud de onda adecuada.
2. Amplio espectro de absorbancia ya que absorben en la mayor parte del espectro visible y cerca del infrarrojo de la luz solar.
3. Elevada movilidad intrínseca de cargas: la carga eléctrica podrá ser transportada por los electrones de la banda de conducción o por los huecos

dejados en la banda de valencia (corriente eléctrica de electrones o huecos) al hacer incidir la luz sobre ellos.

4. Elevada polaridad: que representa la separación de las cargas eléctricas en la misma molécula.
5. Elevada estabilidad termodinámica en comparación con los colorantes orgánicos o complejos de coordinación. [4]

3.6.2 Evolución de perovskitas en dispositivos fotovoltaicos

La mayor parte de los dispositivos optoelectrónicos modernos tales como diodos laser, celdas solares, LEDES, etc, están fabricados en base a semiconductores inorgánicos tradicionales. En las últimas décadas, ha existido gran progreso en la producción de dispositivos basados en materiales electrónicos orgánicos, pero los prospectos desarrollados actuales de los materiales orgánicos están limitados debido a su relativa baja eficiencia. La baja movilidad de las cargas en materiales moleculares se puede mencionar como un ejemplo de este problema. Fuertes interacciones químicas entre las moléculas orgánicas y electrodos metálicos pueden intervenir en la transferencia de cargadores de carga hacia las moléculas orgánicas.

Una diferente manera de utilizar compuestos orgánicos eléctricos puede ser mediante la explotación de las interacciones en estructuras híbridas orgánico-inorgánicas. Dentro de la misma estructura híbrida se puede combinar la alta conductividad del componente semiconductor inorgánico con la fuerte interacción de luz-materia del componente orgánico. Estas propiedades las han clasificado como materiales orgánico-inorgánicos híbridos con gran energía de unión de excitones debido a su gran confinamiento dieléctrico. Estas perovskitas orgánico-inorgánicas pueden considerarse como sistemas semiconductores / aisladores de pozos cuánticos múltiples que consisten en capas semiconductoras de haluro de plomo intercaladas entre capas orgánicas de aislante de amonio. El haluro de plomo es bien conocido como un típico cristal iónico con una gran energía de unión a

exitones. La capa orgánica tiene un mayor gap energético y una constante dieléctrica más baja que aquellas capas inorgánicas. Por lo tanto, la energía de unión del excitón es considerablemente amplificada debido los efectos de confinamiento cuántico y dielectro. Como resultado, se observan excitones estables su a temperatura ambiente (25°C). Además, las propiedades apropiadas de ambos materiales orgánicos e inorgánicos pueden ser explotados para sobrellevar sus limitaciones de cuando son usados por separado. El haluro de plomo basado en perovskitas orgánico-inorgánicas tienen aplicaciones potenciales en dispositivos optoelectrónicos. Recientemente, las perovskitas de haluros organometálicos han surgido como un material realmente prometedor para dispositivos nanoestructurados de alta eficiencia. En los últimos años se ha observado un gran progreso en el área de desarrollo de dispositivos fotovoltaicos. Durante los últimos años se ha observado un inesperado incremento y rapidez en el progreso en el área de dispositivos fotovoltaicos en desarrollo con la realización de celdas solares altamente eficientes basadas en el trihaluro organometálico de perovskita. Como se muestra en la Figura 11, los materiales basados en perovskita han incrementado en sus eficiencias increíblemente rápido. Algunas de las razones para considerarlas como uno de los mejores candidatos para su uso en dispositivos fotovoltaicos son las siguientes: [18, 19]

1. Propiedades adecuadas para la fabricación de fotovoltaicos de alta eficiencia.
2. Alto coeficiente de absorción óptica.
3. Excelente transporte del portador de la carga
4. Prometedores parámetros del dispositivo
5. Estabilidad para mantener más del 80% de su eficiencia inicial después de 500 horas.
6. Costos de fabricación más bajos debido al depósito directo de la solución.

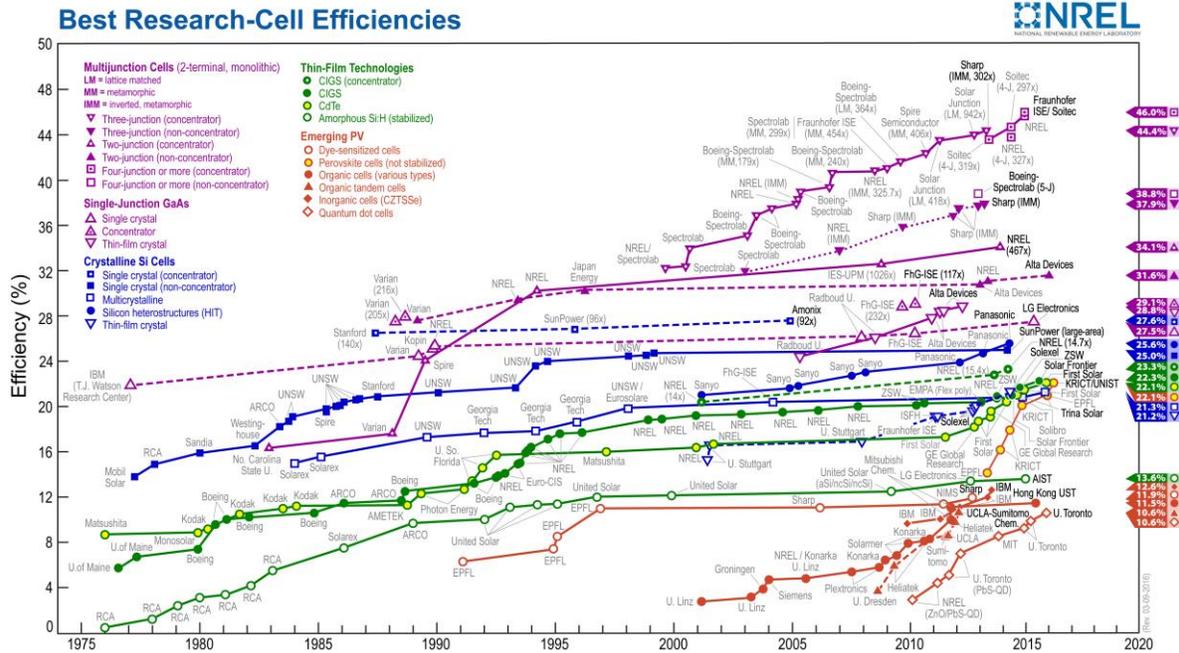


Figura 11. Eficiencias registradas de todo tipo de celdas solares por The National Renewable Energy Laboratory (NREL) en el 2016.

3.6.3 Métodos de Fabricación de Películas de Perovskita

Para el depósito de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en sustratos se han desarrollado dos métodos, el método de depósito por un paso y el de dos pasos (ver Figura 12). Películas delgadas de perovskita pueden ser formadas por spin-coating depositando una solución mezclada con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2 o depositando PbI_2 seguido del depósito de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (método de dos pasos). La solución precursora para el método de un paso representa el método de depósito de películas delgadas más popular para celdas solares a base de perovskita debido a su simplicidad. Generalmente la solución es preparada mezclando polvos de MAX y PbX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) en un disolvente como N, N-dimetilformamida (DMF), gamma-butirolactona (GBL) o dimetilsulfoxido (DMSO). Sin embargo, formar una película de perovskita totalmente homogénea sigue siendo un reto para el proceso de depósito por el método de un paso. Una pobre cobertura de la capa de perovskita resulta en una

mala absorción de la luz e interviene con la recombinación de cargas lo cual podría reducir la eficiencia del dispositivo.

En el procedimiento de depósito secuencial, PbI_2 se deposita por medio de spin-coating seguido por la solución de MAI ($\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$) en isopropanol. Al incorporar la solución de MAI, el sustrato amarillento comienza a transformarse en perovskita. La perovskita preparada utilizando el método de dos pasos muestra cristales cuboides cuando en el método de un paso de la solución de DMF con MAI y PbI produce una morfología amorfa. El método de dos pasos permite tener mejor control de la morfología comparada a la obtenida con el método de un paso. [17,20]

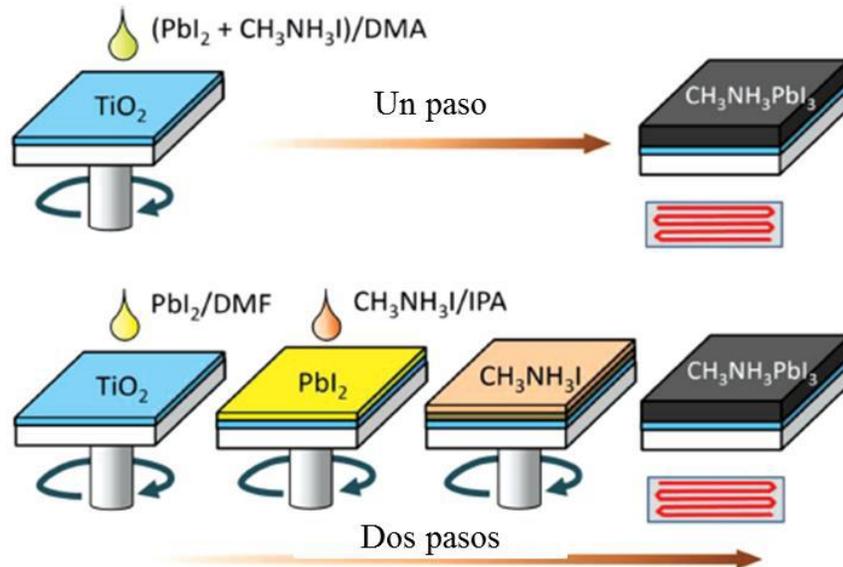


Figura 12. Métodos de depósito de uno y dos pasos para obtener película de perovskita.

En la figura 13 se muestra un diagrama de bandas y los principales procesos de una celda solar de perovskita. La absorción de fotones en el material perovskita en una celda solar no lleva a la formación de excitones de larga duración. El material más utilizado como capa activa en celdas solares orgánicas de perovskita es el yoduro de metilamonio, el cual es colocado entre una capa transportadora de

electrones y una capa transportadora de huecos (ver Figura 13). En la configuración estándar del dispositivo, el electrodo delantero es vidrio recubierto por una capa de ITO y el electrodo trasero puede ser Field's Metal. Wood Metal, una capa de oro evaporado, entre otros. [15]

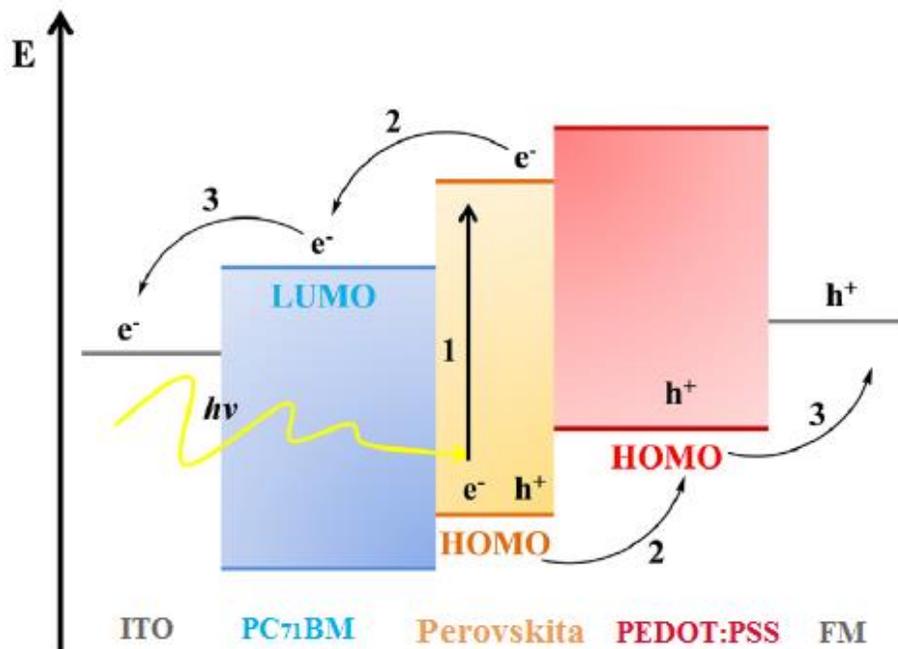


Figura 13. Diagrama de banda y de proceso de una celda solar con base de perovskita: 1. Absorción de fotón y generación de cargas libres; 2. Transporte de cargas; 3. Extracción de cargas.

4. Procedimiento Experimental

En este trabajo se llevó a cabo el depósito de películas de Perovskita en spin-coating por el método de un paso, que consiste en depositar cada uno de los precursores en una mezcla en vez de depositar cada uno por separado (método de dos pasos). El depósito se llevó a cabo en atmosfera controlada (N_2). Se depositaron dos películas de perovskita en dos sustratos de vidrio. La caracterización de estos consiste en análisis de difracción de rayos X (XRD), Microscopia electrónica de barrido (SEM), Electroscopía de dispersión de energía (EDS) y microscopía de fuerza atómica (AFM) para los análisis de morfología, espesor, composición y estructura de la capa activa perovskita.

Se depositaron también películas con el fin de fabricar celdas solares con capa activa Perovskita con un área de 4 cm^2 . La arquitectura de estas celdas es la siguiente: ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PC71BM/FM (ver Figura 15) y la caracterización de estas fue mediante un simulador solar obteniendo la curva J-V.

4.1 Tinta Precursora de Perovskita

Para el depósito de películas de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ se utilizó una tinta precursora basada en una mezcla de yoduro de metil amonio ($MAI=CH_3NH_3I$), cloruro de plomo ($PbCl_2$) y yoduro de plomo (PbI_2) con una relación molar ($PbCl_2:PbI_2:MAI$) de 1:1:4 para atmosfera controlada (N_2).

4.2 Preparación de los sustratos de vidrio y de vidrio con recubrimiento de ITO

Para la fabricación de películas de perovskita, se utilizaron como sustratos portaobjetos de vidrio para microscopio de área 6 cm^2 y sustratos de vidrio con recubrimiento de ITO con un área de 4 cm^2 . Los sustratos se limpiaron en un baño

de etanol en un equipo de ultrasonido con una duración de 15 minutos, después fueron tallados con un cotonete y luego se secaron con aire a presión, después se dio un tratamiento térmico (TT) en un horno de secado a 80°C para eliminar solventes por un tiempo de 12 horas. Después del tratamiento térmico se aseguró que la capa de ITO estuviese en la parte superior del sustrato (para los sustratos solo de vidrio, este paso no fue necesario). Posteriormente los sustratos se introdujeron a la cámara de plasma durante 10 minutos en un equipo marca diener electronic, este tratamiento elimina impurezas y activa la superficie del material.

4.3 Fabricación de la película de perovskita por el método de un paso

Después del tratamiento de los sustratos de solo vidrio y antes de depositar la capa de perovskita, se depositó una película de poliestireno sulfonado, comúnmente llamado PEDOT:PSS mediante la técnica de spin-coating a 5000 rpm por 1 min. Después, esta capa se coloca en tratamiento térmico en una parrilla de calentamiento a 80°C durante 15 min para eliminar los residuos de disolvente y mejorar la cristalinidad de la misma.

Para llevar a cabo el depósito de la película de perovskita, después del tratamiento térmico, se introdujeron los sustratos a caja de guantes donde se tiene una atmosfera controlada. Dentro de la caja de guantes se depositó la tinta precursora de perovskita a 4000 rpm y después se hizo un lavado con clorobenceno a la misma velocidad. El depósito de la perovskita se hizo en un sustrato con la tapa del spin-coating abierta y el otro deposito se hizo con la tapa cerrada. Posteriormente, se dio un tratamiento térmico durante 2 horas a 80 °C dentro de caja de guantes y después los sustratos fueron llevados a una cámara de alto vacío dentro de caja de guantes durante 24 horas.

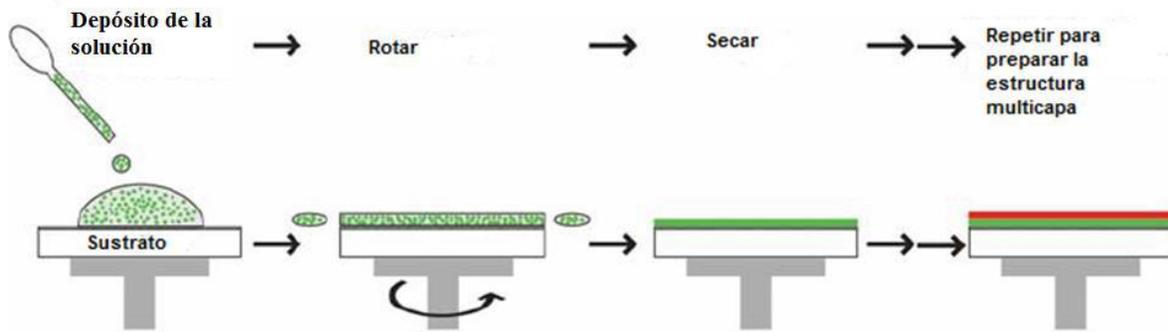


Figura 14. Esquema del proceso de spin-coating.

4.4 Arquitectura propuesta para una celda solar de Perovskita

La arquitectura propuesta para la fabricación de celdas solares es de ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PC₇₁BM/FM y se muestra en la Figura 15. Se utilizó como sustrato un vidrio de dimensiones de 4 cm² con una capa de óxido de indio-estaño (ITO) que funciona como uno de los electrodos siendo éste el ánodo. Para la capa que funciona como transportadora de huecos se utilizó el PEDOT:PSS y para la capa extractora de electrones el fullereno PC₇₁BM. Entre las capas transportadoras, se utilizó la capa activa CH₃NH₃PbI₃ y finalmente, el cátodo fue Field's Metal (FM).

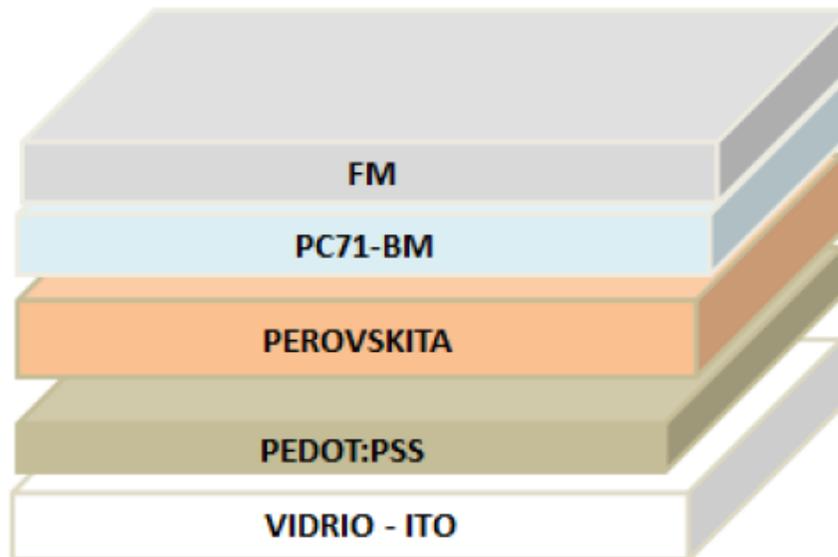


Figura 15. Esquema de las capas que conforman la celda solar con capa activa perovskita.

4.5 Fabricaciones las celdas solares de perovskita

Sobre los sustratos preparados que contienen el recubrimiento de ITO se depositan las capas una tras otra. Primero, se deposita la capa de PEDOT-PSS mediante la técnica de spin-coating a 5000 rpm por 1 min, esta capa se coloca en tratamiento térmico en la parrilla de calentamiento a 80°C durante 15 min. El tiempo del tratamiento térmico es indispensable para evaporar los restos de disolvente (agua en este caso) y evitar la degradación del dispositivo.

Dentro de caja de guantes se depositó la tinta precursora de perovskita a 4000 rpm por 1 minuto y se hizo un lavado con clorobenceno (CB) a la misma velocidad. El clorobenceno se usó para inducir una rápida cristalización en la película dada la no solubilidad de éste en los precursores. El depósito de la tinta de perovskita se hizo con la tapa del spin-coating cerrada para un sustrato y con la tapa del spin-coating abierta para otro. Se dio tratamiento térmico de dos horas a 80°C en una parrilla de

calentamiento dentro de caja de guantes. Después, los sustratos fueron llevados a una cámara de alto vacío dentro de caja de guantes por 24 horas.

Después se depositó PC₇₁BM en spin-coating a 1000 rpm durante un minuto fuera de caja de guantes y se dio TT a 80°C durante 5 minutos. Finalmente, se depositó el Field's Metal como cátodo por medio de la técnica de goteo.

4.6 Preparación de las celdas orgánicas

Las películas orgánicas son preparadas por los métodos tradicionales (como la centrifugación) usando distintos disolventes y empleando diferentes concentraciones de moléculas y polímeros a mezclar. Se depositan sobre sustratos de vidrio o plástico conteniendo ITO, que usualmente es el ánodo. Estos electrodos de ITO deben de estar completamente limpios. Para ello, son lavados usando ultrasonido y baños de etanol, agua y soluciones para limpieza de sustratos, ya que cualquier partícula de polvo o humedad puede afectar considerablemente la calidad de las películas y, con ello, la funcionalidad de las celdas solares. Para el cátodo se puede usar el metal de Wood o Field's Metal que se vierte en un matraz de vidrio Pyrex sobre una parrilla por encima de los 90 °C y, subsecuentemente, se vierte sobre las películas orgánicas previamente depositadas.

4.7 Caracterización de las películas de Perovskita

4.7.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El equipo utilizado es un Microscopio Electrónico de Barrido SEM FE-SEM JEOL modelo JSM-7800F. Este equipo se encuentra a cargo del Departamento de Posgrado en Nanotecnología de la Universidad de Sonora. Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones

secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV. El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”. La emisión de electrones retrodispersados depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Al interaccionar el haz de electrones con la muestra, además de generar electrones secundarios empleados en la formación de la imagen, también se generan Rayos-X. Estos Rayos-X son característicos de cada elemento químico por lo que se recogen con un detector y se emplean para identificar la composición química del material.

4.7.2 Caracterización por Electroscopía de Dispersión (EDS)

El equipo utilizado es un Microscopio Electrónico de Barrido SEM FE-SEM JEOL modelo JSM-7800F. EDS es una técnica fotónica de alta energía (rayos X) y de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia de dispersión se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin

necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva a ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

4.7.3 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) marca Nanosurf easyScan 2 se usó para medir los espesores y estudiar la morfología de las películas de Perovskita. Este microscopio sirve para caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas relativamente planas. Obtiene información morfológica en 3D, a partir de imágenes topográficas de las mismas, así como parámetros superficiales tales como valores en Z, rugosidad, tamaño y límites de grano, distribución (homogeneidad) de partículas en pinturas o películas delgadas, entre otras.

Al analizar una muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas.

La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra. Se registra la pequeña flexión del listón mediante un haz láser reflejado en su parte posterior. El microscopio puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza. En la modalidad de imagen, la superficie es barrida en el plano de la superficie por la punta. Durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra provoca una flexión del listón. Esta flexión es registrada por un sensor adecuado (normalmente balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación. La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. En medidas de fuerza la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón.

4.7.4 Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD)

El equipo empleado para la realización de la difracción de rayos X de las láminas depositadas en los portaobjetos de vidrio es un difractómetro D2 Phaser marca Bruker.

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para la identificación de la estructura cristalina, y de la pureza de los productos obtenidos. La aplicación de los rayos X es la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en un cristal, así como la determinación estructural en cada fase cristalina. Otras aplicaciones son: el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, también cálculos sobre la simetría del propio cristal, en especial la asignación de planos atómicos, la obtención de parámetros de red, e incluso la determinación de posiciones atómicos.

La difracción tiene lugar cuando las ondas de una radiación se encuentran con una serie de obstáculos separados entre sí por una distancia regular entre ellos, y de la misma magnitud que la longitud de onda que el haz de radiación emitida. Estos obstáculos de los que se habla pueden ser las distancias interatómicas en los sólidos cristalinos que son del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X, entre 0,6 y 1,9 Å. De esta forma la radiación X interactúa con los electrones del material siendo dispersada en todas las direcciones por los distintos planos atómicos y generando interacciones constructivas y destructivas.

4.8 Caracterización eléctrica-óptica de celdas OPVs

Para la caracterización optoelectrónica de una celda solar se realiza al medir la eficiencia de conversión (PCE). A partir de la curva J-V (densidad de corriente contra voltaje) se obtienen los parámetros que describen el rendimiento del dispositivo que son: el voltaje en circuito abierto (VOC), la corriente de cortocircuito (ISC) y el factor de llenado (FF). Para la adquisición de estas curvas se empleó como fuente de irradiación un simulador solar marca Scientech y los datos se registran empleando

un medidor marca Keithley 2400-LV.

El FF y PCE están definidas por las siguientes ecuaciones (3 y 4) mencionadas anteriormente:

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}}$$

$$PCE = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}}$$

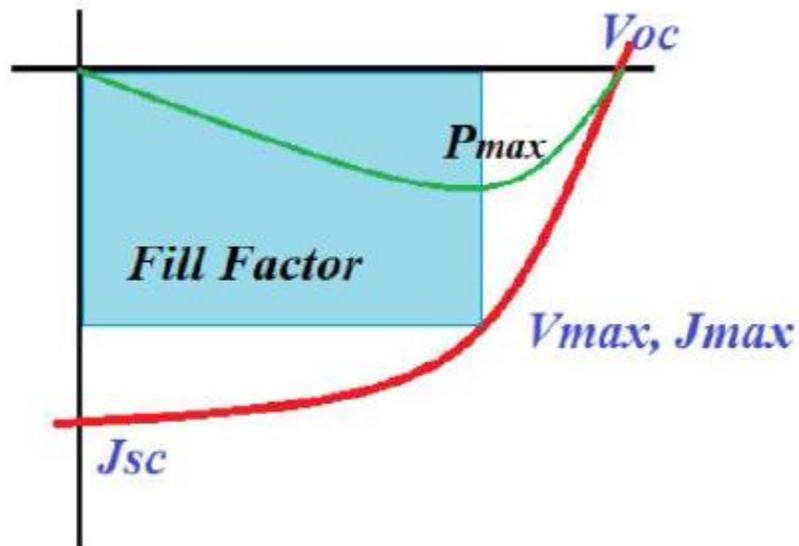


Figura 16. Curva densidad de corriente contra voltaje.

5. Resultados y Discusión

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la formación de películas de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con el fin de analizar la cristalización de la película. Se varió el método de depósito de la tinta precursora de perovskita depositándola con la tapa del spin-coating abierta y con la tapa cerrada, lo que quiere decir que cuando se depositaba con tapa cerrada, se depositaba la tinta en el sustrato antes de comenzar la rotación mientras que, con la tapa abierta, se depositaba mientras el sustrato estaba en rotación y así analizar y comparar la cristalización de la película. Se observó durante el proceso de fabricación un cambio de color en las películas lo cual corresponde a la reacción entre los precursores para formar el compuesto de perovskita. Al depositar la tinta, esta película queda de un color amarillo transparente y al agregar el clorobenceno, ésta cambiaba a un color marrón. Este cambio de color comienza desde el centro de la película hacia las orillas. Después del tratamiento térmico, estas quedaron de color marrón oscuro. Las diferencias observables entre películas depositadas con tapa abierta es que cambiaban de color un poco más rápido que las otras, además de que el resultado final de la película era brillante mientras que las películas depositadas con tapa cerrada quedaban muy opacas. En la Figura 17 se muestra el resultado de ambos casos del depósito de la capa de perovskita donde se puede observar el cambio de la película antes y después del tratamiento térmico. Además de que se observa claramente en los sustratos superiores que tienen un color más opaco que los sustratos inferiores, los cuales tienen una superficie más brillante.

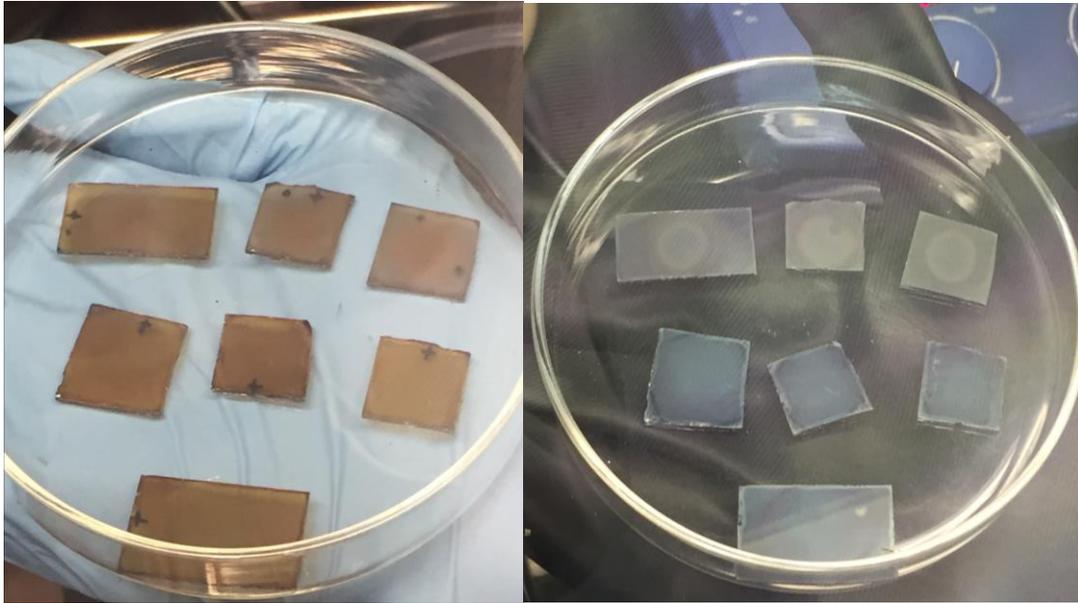


Figura 17. Fotografía de los sustratos antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico de la capa activa ya depositada con y sin tapa abierta del spin-coating.

También se presentan los parámetros optoelectrónicos de las celdas solares fabricadas con capa activa de perovskita utilizando como cátodo Field's Metal. Esta caracterización se llevó a cabo mediante la curva J-V y calculando la eficiencia. Para estas celdas solares se llevó a cabo de igual manera el depósito de la capa activa con y sin tapa abierta del spin-coating con el fin de analizar que, si esto afectaba en la morfología y cristalización de la película, también afectaría en el desempeño del dispositivo fotovoltaico lo cual se discutirá más a delante de esta sección.

En la Figura 18 se muestra el resultado de la fabricación de las celdas solares basadas en perovskita. Cada celda se seccionó en 4 partes, como se observa en la Figura, siendo así que por cada sustrato se obtuvieron 4 resultados diferentes correspondientes a cada sección. Esto quiere decir que cada sección corresponde a una celda solar independiente.



Figura 18. *Fotografía de las celdas solares basadas en perovskita con FM como cátodo.*

5.1 Microscopía Electrónica de Barrido

En las siguientes figuras se muestran las fotografías tomadas por medio de microscopía electrónica de barrido con magnificación de 5000x (Figura 19), 10000x (Figura 20) y 50000x (Figura 21) en donde se muestra la parte superior de la película de perovskita que fue depositada por spin-coating mediante el método de un paso en caja de guantes con atmósfera controlada (N_2) sobre un sustrato previamente preparado con una capa de PEDOT:PSS seguido por un tratamiento térmico en la misma atmósfera.

En ambos casos se observa un cristal con crecimiento granular. En la película 1 (depositada con tapa abierta) se puede distinguir una película aceptablemente homogénea con granos de tamaños desde 100 nm hasta 1 μ m. En el caso de la película de perovskita 2 (depositada con tapa cerrada) se observa una cristalización un poco diferente y una cantidad mayor de poros en la película, lo cual afecta directamente a la eficiencia cuando es empleada en dispositivos fotovoltaicos.

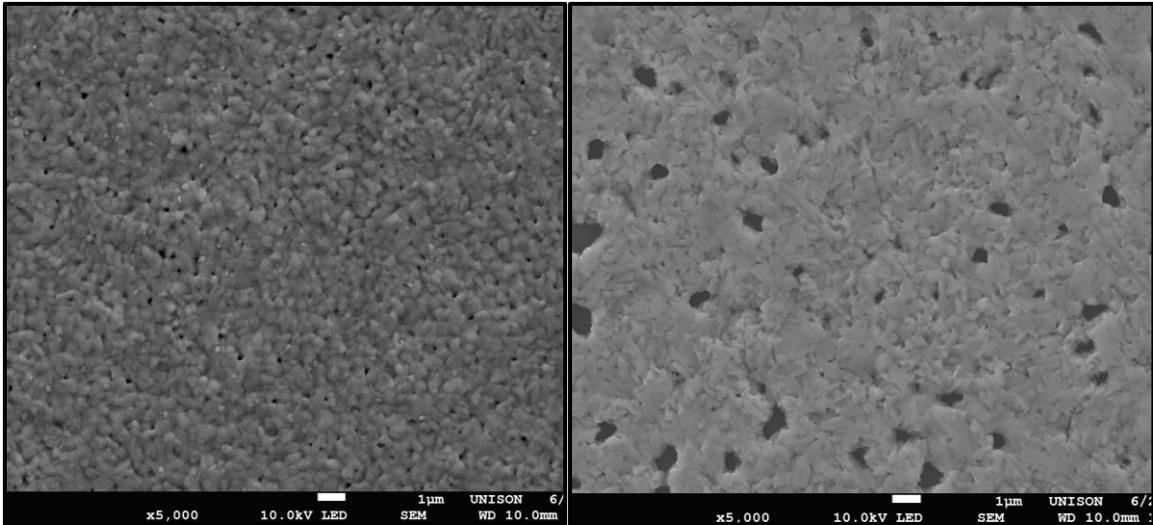


Figura 19. SEM x5000 de película de perovskita depositada con tapa abierta (izquierda) y con tapa cerrada (derecha).

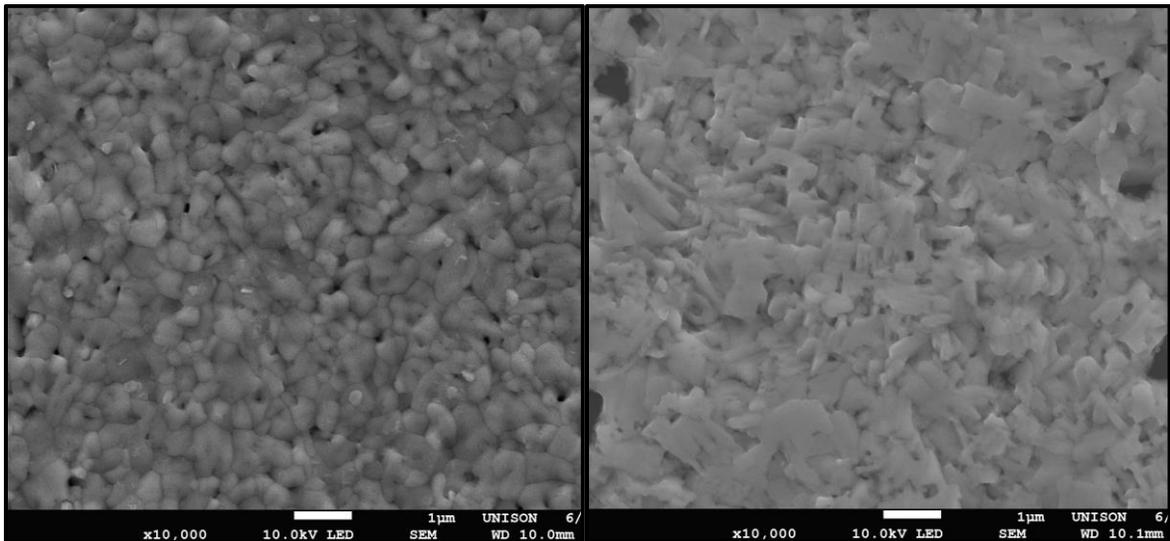


Figura 20. SEM x10000 de película de perovskita depositada con tapa abierta (izquierda) y con tapa cerrada (derecha).

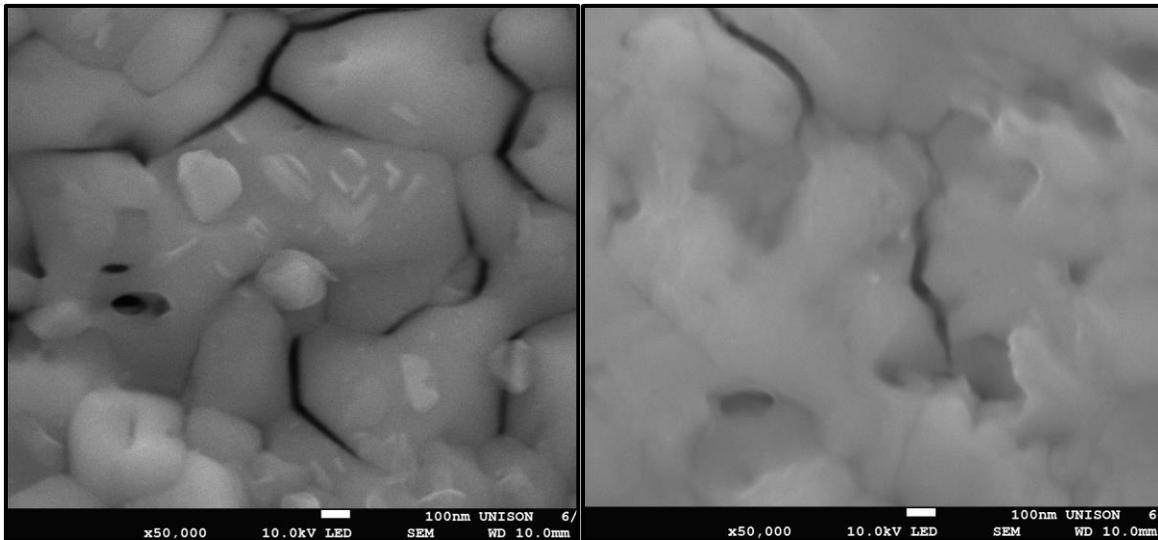


Figura 21. SEM x50000 de película de perovskita depositada con tapa abierta (izquierda) y con tapa cerrada (derecha).

5.2 Electroscopía de Dispersión de Rayos X

Por medio de la electroscopía de dispersión realizada a la capa activa de perovskita, ésta nos brinda información química y estructural de casi cualquier material. En la Tabla 1 y en la Figura 22 se pueden observar los elementos encontrados. Se encontró, efectivamente, los elementos que componen a la capa de perovskita como lo es el nitrógeno, yodo y plomo. Se encuentran también otros elementos los cuales podrían ser parte de la capa depositada antes de la película de perovskita, la cual era de PEDOT:PSS y también se identificaron componentes del sustrato de vidrio, como por ejemplo, el silicio que se encuentra en gran cantidad. Aquí bastó con solo mostrar una tabla y una gráfica de la información química ya que en ambas películas (perovskita 1 y perovskita 2) se encontraba la misma composición y no variaban los resultados. Esto se debe también a que la variante era el método de depósito de la película el cual solo afecta a la cristalización de la capa y no a la composición de ella.

Elemento	At.No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm [%]	Atom [%]	Abs. Error [%]	Rel. error [%]
Oxígeno	8	21676	13.19	14.54	32.47	1.70	12.91
Plomo	82	6788	16.95	18.68	3.22	0.59	3.46
Nitrógeno	7	2217	2.79	3.08	7.86	0.54	19.39
Yodo	53	73528	21.83	24.06	6.77	0.65	2.96

Tabla 1. Tabla de información química de la película de perovskita.

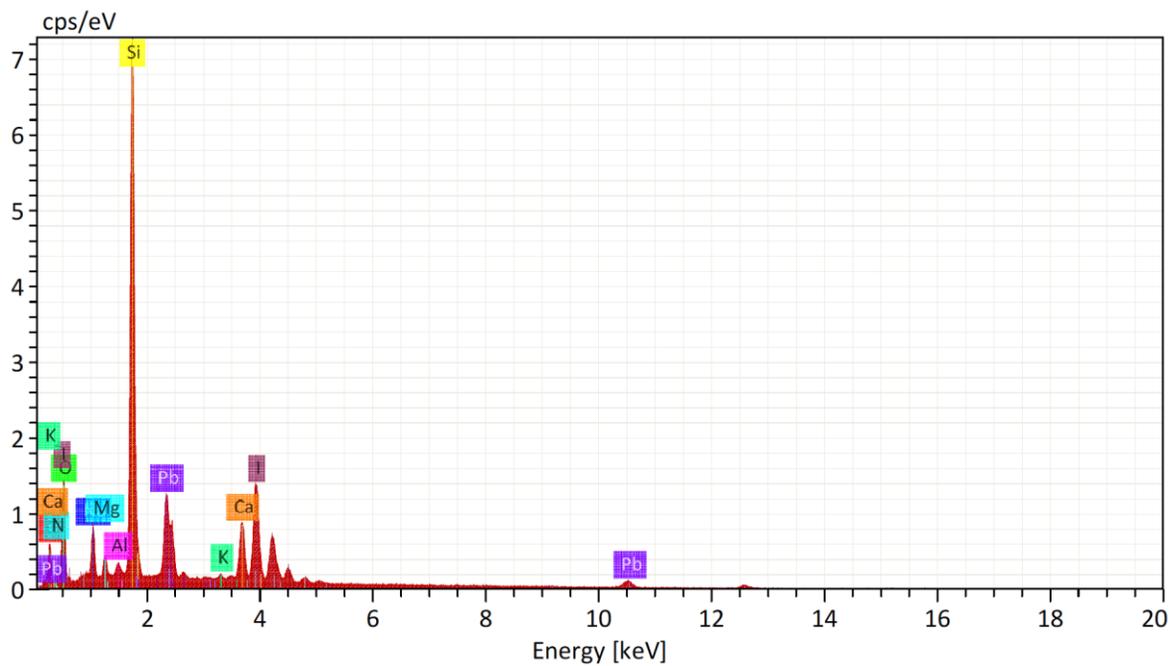


Figura 22. EDS de la película de perovskita.

5.3 Microscopía de Fuerza Atómica

Para los resultados de los vidrios sin ITO, donde sólo se depositó perovskita, se realizó AFM para analizar su espesor y morfología. Los resultados se muestran a continuación en las Figuras 23 y 24. En ambos casos se obtuvo un espesor de película de un poco menos de 300 nm lo cual está considerablemente aceptable para el buen funcionamiento como capa activa. De acuerdo a algunos reportes anteriores, estas celdas requieren de un espesor de aproximadamente 300-350 nm para absorber mayor cantidad de luz. [4] Un grosor de película muy grande es desfavorable ya que afecta el transporte de carga y desempeño de la celda y un espesor muy pequeño genera una menor absorción óptica.

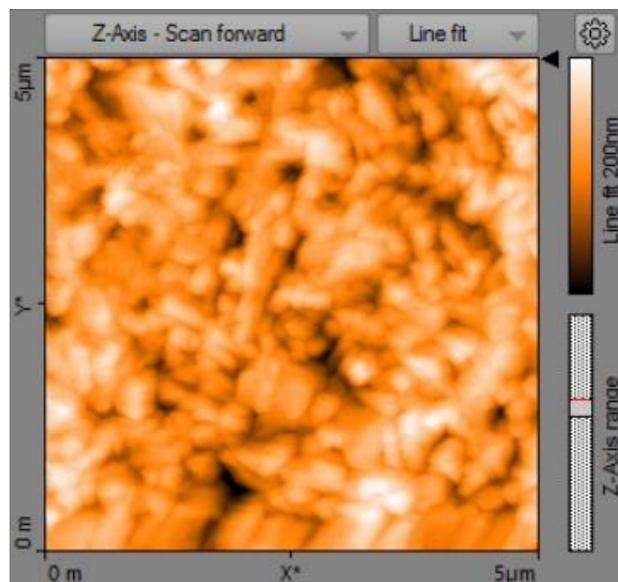


Figura 23. Morfología de Perovskita depositada con tapa abierta del spin-coating.

Espesor de la película: 276 nm.

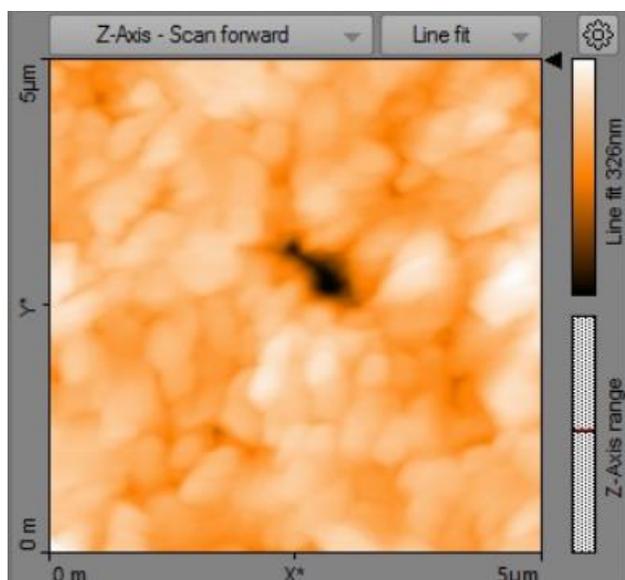


Figura 24. Morfología de Perovskita depositada con tapa cerrada del spin-coating.

Espesor de la película: 262.5 nm.

5.4 Difracción de Rayos X

El patrón experimental de difracción de rayos x 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. En ambos difractogramas se obtuvieron los picos correspondientes a la estructura cristalina de perovskita aunque en la Figura 25 correspondiente a la perovskita 2 se observa un tamaño de pico menor en los picos 24.5° , 40.42° y 43.1° , esto podría deberse a la forma de los cristales que se obtuvieron en capa al momento de formarse. Algunos otros picos fuera de los mencionados anteriormente podrían tratarse de impurezas o material que no reaccionó para formar la capa perovskita. Aun así, confirmó la formación de la capa de perovskita y, además, se han encontrado impurezas hasta en dispositivos de alta eficiencia.

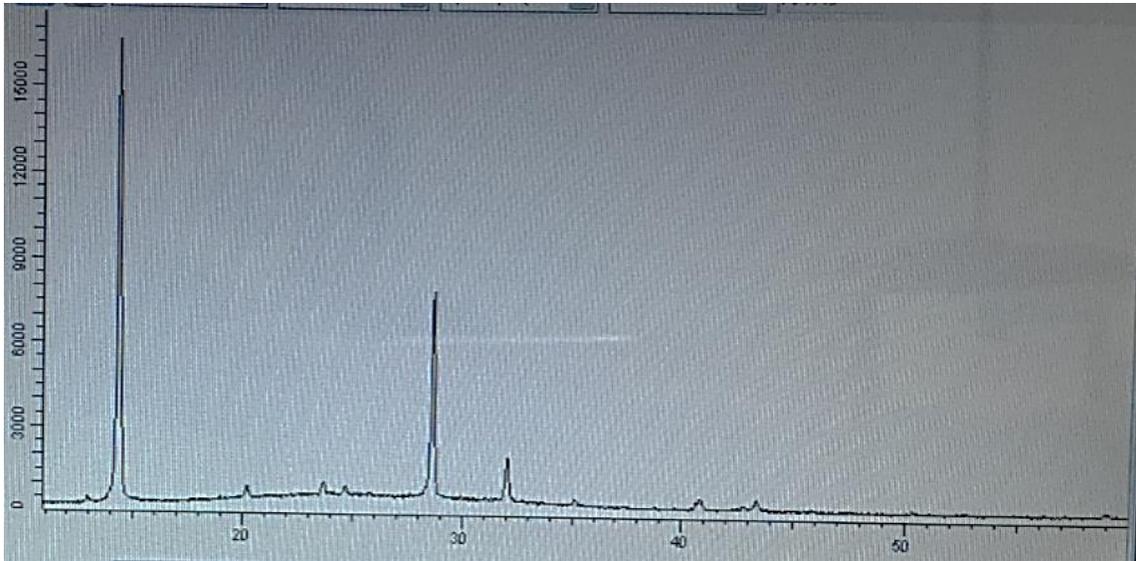


Figura 25. Difractograma de la película de perovskita 1.

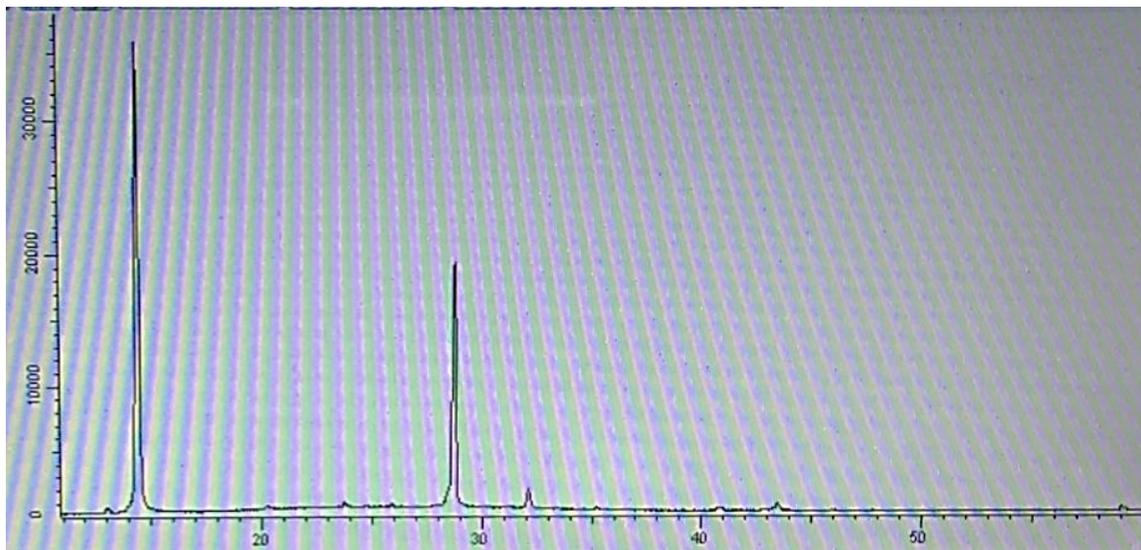


Figura 26. Difractograma de la película de perovskita 2.

5.5. Caracterización eléctrica-óptica de celdas solares de perovskita

En la Tabla 2 se presentan los datos obtenidos de la medición de los parámetros fotovoltaicos de las celdas fabricadas. Donde V_{oc} es el voltaje a circuito abierto, J_{sc} es la densidad de corriente a corto circuito, FF es el factor de llenado y PCE (Power conversion efficiency) es la eficiencia de conversión. En la Figura 27 se presenta la curva J-V de cada una de las celdas fabricadas.

Cada sustrato se dividió en 4 celdas, A, B, C y D, donde cada una fue medida independientemente. Se nombraron con la terminación “cp” o “sp” para identificar las que habían sido depositadas con tapa abierta o con tapa cerrada.

En este caso, para las celdas depositadas con tapa cerrada se utilizó “cp” y para las depositadas con tapa abierta se utilizó “sp”.

La eficiencia más alta reportada fue de 1.94 % que fue de las películas de perovskita depositadas con tapa abierta. Como se mencionó anteriormente, la cristalización de película tiene un efecto directo con la eficiencia del dispositivo. Debido a que se presentó una mejor morfología, menor cantidad de huecos, una mejor cristalización y mejor homogeneidad con las películas depositadas a tapa abierta, era de esperarse que las mayores eficiencias fueran de las celdas depositadas de esta manera.

ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM ₇₁ /FM				
Celda	VOC	JSC	FF	PCE
Acp	0.14	-2.8	0.33	0.13
Bcp	0.21	-3.2	0.34	0.23
Asp	0.59	-6.31	0.23	0.86
Bsp	0.53	-6.13	0.23	0.77
Csp	0.49	-15.01	0.25	1.8
Dsp	0.51	-15.66	0.24	1.94

Tabla 2. Datos obtenidos a partir de la caracterización optoelectrónica en el simulador solar.

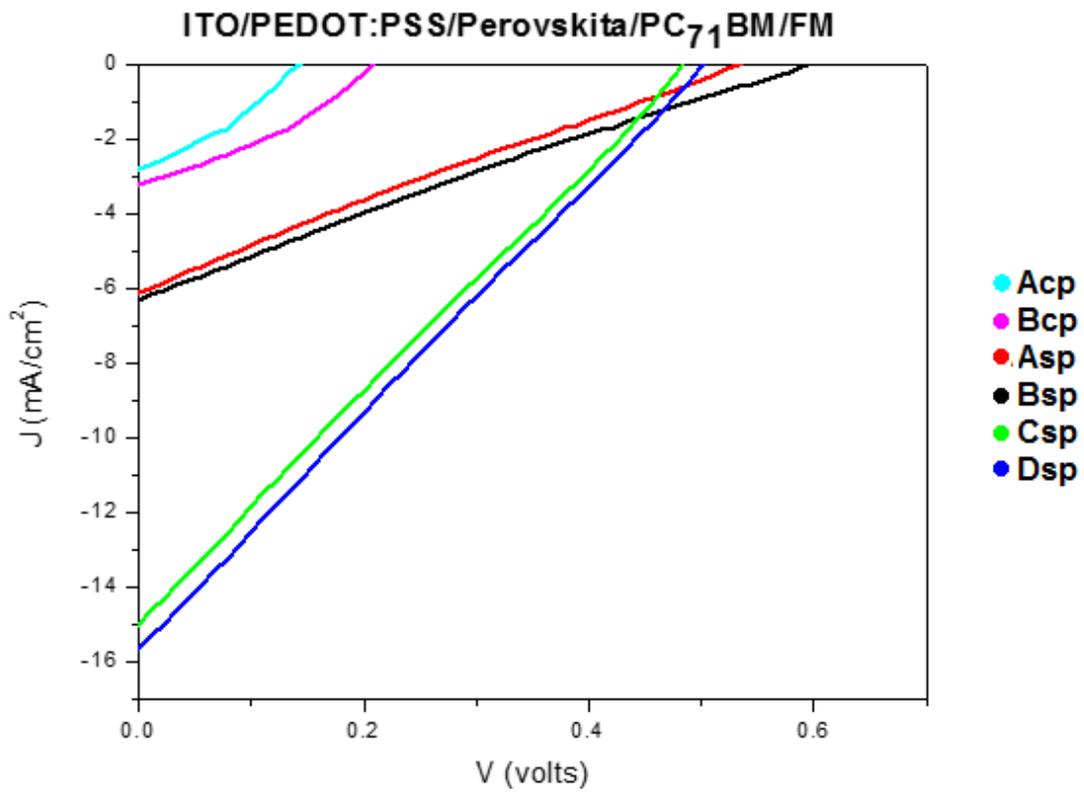


Figura 27. Se muestran los parámetros obtenidos de manera gráfica en una curva J - V .

6. Conclusiones y Recomendaciones

6.1 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). Con respecto a los resultados obtenidos en la caracterización de las películas de la capa activa perovskita, perovskita-1 (depositada con tapa abierta de spin-coating) y perovskita-2 (depositada con spin-coating cerrado), depositada en atmosfera controlada (N_2) seguida de un baño de clorobenceno, se pudo observar que se formó una cristalización de tipo granular en ambos casos y también durante el proceso de fabricación un cambio de color en las películas. En la película de perovskita-1 se observa un tipo de grano más definido y uniforme a través de la película por lo que se puede concluir que en la película, cuando se depositó con la tapa abierta del spin-coating, el efecto que tuvo el hecho de que se depositara mientras rotaba fue que resultó en una mejor cristalización y homogeneidad de la película comparado al de la perovskita-2.

En ambos casos se obtuvo también un grosor de película aceptable lo cual es crucial para el desempeño de la capa activa en dispositivos fotovoltaicos debido a que un grosor adecuado permite una buena absorción de luz.

Por medio de la difracción de rayos x se logró tener información del tipo de fase de cristalización de la perovskita. Los difractogramas tomaros confirmaron la obtención de película con estructura perovskita.

Se puede concluir que se fabricaron celdas solares funcionales con capa activa de perovskita. De la caracterización de éstas, se obtuvo que la eficiencia más alta de las celdas fabricadas fue de 1.94% con un voltaje de circuito abierto de 0.51V y un factor de llenado de 0.24.

La celda más eficiente fue, efectivamente, la que durante su fabricación, la capa de perovskita fue depositada con la tapa del spin-coating abierto, es decir, que se depositó mientras el sustrato rotaba. Además de que en los análisis realizados anteriormente de la capa de perovskita, se observó que este método llevaba a una mejor cristalización y uniformidad de la película. Ya que en las Figuras 19, 20 y 21 se observa que es menos porosa y esto está directamente relacionado con el buen funcionamiento del dispositivo. Cabe mencionar que ambas capas de perovskita presentaron huecos. Sin embargo, estos huecos no presentaron ser un riesgo para la generación de corto circuito al momento de la caracterización de las celdas, aunque algunas celdas si presentaron bajo rendimiento.

6.2 Recomendaciones

En este trabajo se realizó la fabricación de celdas solares orgánicas funcionales con capa activa perovskita y se analizó la capa activa para comprender cómo afecta la manera de depósito de ésta. Para trabajo futuro es necesario estar actualizado en las recientes investigaciones sobre este material, ya que en los últimos años ha llamado mucho la atención y está siendo objeto de interés dentro de la comunidad de investigadores. Es recomendable la práctica de las técnicas de fabricación por ser un proceso que además de ser sencillo y económico, también es delicado puesto que muchos factores ambientales y de fabricación pueden afectar al funcionamiento adecuando de los dispositivos.

Es importante estudiar otros parámetros que afecten el rendimiento fotovoltaico como pueden ser la arquitectura, estabilidad y estequiometría de los materiales, técnicas de fabricación, función de trabajo de los electrodos, niveles energéticos, etc. para aumentar la eficiencia de estas celdas solares.

La técnica usada en esta investigación es tan solo una de las muchas que existen y que se han investigado, una buena opción sería intentar con diferentes técnicas y materiales para la obtención de eficiencias deseadas para los dispositivos.

También una recomendación para trabajos futuros es implementar un método para la fabricación de estas celdas con el fin de que puedan ser utilizadas es paneles solares y así aumentar su tiempo de vida y estabilidad para la comercialización de las celdas.

7. Bibliografía

1. O. Barbosa-García, et al., Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable, *Acta Universitaria (Rev. U. de Gto.)*, aceptado junio (2012).
2. E. Pérez y J. L. Maldonado, Fuente Alternativa de Energía Renovable: Celdas Solares Orgánicas, *Entreciencias*, (2013), 1, 29-48
3. Montoya, D. (2016). *Películas Orgánico-Inorgánicas con Estructura Perovskita como Capa Activa en Dispositivos Fotovoltaicos*. Maestría. Centro de Investigaciones en Óptica.
4. 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).
5. Neamen, D. (2003). *Semiconductor physics and devices: Basic Principles*. 3rd ed. New York, NY: Mcgraw hill higher education.
6. *Basic electronics by Bureau of Naval Personnel, Chapter 4: Characteristics of Matter and Energy*. (1973). New York.
7. *Exploring Photovoltaics: Student Guide*. (2015). The NEED Project.
8. 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)
9. *Basic photovoltaic principles and methods*. (1982). Golden, Colo.: Technical Information Office, Solar Energy Research Institute.
10. Green, M. (1998). *Solar cells*. Kensington, NSW: Univ. of New South Wales, Australia.
11. F. A. Lindholm, Fossum, J. G., and Burgess, E. L., "Application of the superposition principle to solar-cell analysis", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 26, pp. 165–171, 1979.
12. Nelson, J. (2009). *The physics of solar cells*. London: Imperial College Press.

13. Sun, S.-S. and Sariciftci, N. S. (eds.) (2005). *Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials, and Devices*. CRC Press Taylor and Francis Group. USA
14. D. Fung and W. Choy, *Organic Solar Cells, Chapter 1: Introduction to Organic Solar Cells*, Springer, (2013).
15. Marinova, N., Valero, S. and Delgado, J. (2017). Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 488, pp.373-389.
16. Chueh, C., Li, C. and Jen, A. (2015). Recent progress and perspective in solution-processed Interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 8(4), pp.1160-1189
17. Cui, J., Yuan, H., Li, J., Xu, X., Shen, Y., Lin, H. and Wang, M. (2015). Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(3), p.036004.
18. Chilvery, A., Batra, A., Yang, B., Xiao, K., Guggilla, P., Aggarwal, M., Surabhi, R., Lal, R., Currie, J. and Penn, B. (2015). Perovskites: transforming photovoltaics, a mini-review. *Journal of Photonics for Energy*, 5(1), p.057402
19. Nazeeruddin, M. and Snaith, H. (2015). Methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: A new paradigm in photovoltaics. *MRS Bulletin*, 40(08), pp.641-645.
20. Im, J., Kim, H. and Park, N. (2014). Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *APL Materials*, 2(8), p.081510.