

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas
Facultad de Ingeniería Química
Instituto de Física del Litoral



Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Física

ESTUDIO DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS EMPLEADAS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA FOTOVOLTAICA

Jorge Caram

Director de Tesis:

Dr. Roberto D. Arce

Co-director de Tesis:

Dr. Nicolás Budini

Lugar de Realización: Instituto de Física del Litoral

-2020-

A la memoria mi viejo.

Resumen

En esta tesis se abrió una nueva línea de trabajo en el Laboratorio de Física de Semiconductores del IFIS Litoral, enfocada al estudio de un conjunto de materiales híbridos que dieron lugar a una nueva generación de celdas solares, potencialmente de bajo costo y altas eficiencias. Dichos materiales son los que se conocen como *perovskitas órgano-inorgánicas de haluros de plomo* (POIHP), que fueron extensivamente estudiadas en los años 90'. En el 2009 que se propuso su empleo como capa absorbente en celdas solares sensibilizadas por colorante, dando resultados sorprendentes en pocos años. Así se auguró una nueva etapa para estos materiales que demandó un estudio más profundo a la luz de su rol en dispositivos fotovoltaicos.

Se comenzó explorando la síntesis de las películas de POIHP sobre sustratos que permitan su posterior caracterización óptica y eléctrica. Se exploraron sustratos aislantes y transparentes, como también los tratamientos que se pueden realizar sobre el mismo para conseguir películas con alto cubrimiento. Si bien una película que no posea el 100 % de cobertura de un sustrato puede todavía emplearse para el estudio del material y sus propiedades, impide su empleo en celdas solares con una arquitectura nip debido al cortocircuitado que puede producir un agujero en esta capa y su consiguiente fuga de corriente. Otro aspecto importante que se reporta de las POIHP es el estudio de la estabilidad y su susceptibilidad a condiciones de humedad ambiente. Se demuestra la importancia del uso de un antisolvente durante la síntesis por centrifugado, método más utilizado para la síntesis de estos materiales.

La caracterización óptica es una poderosa herramienta para medir las propiedades de las películas y estudiar su comportamiento en diferentes condiciones

(luz, humedad, etc). A partir de medidas de espectroscopía óptica pueden determinarse las constantes ópticas del material. Para ello es necesario modelar el material (cristalino, policristalino, amorfo) y su morfología (película delgada, aglomerados, etc) y de suponer su validez se obtiene por ajuste de datos el índice de refracción y el coeficiente de extinción. Esta tarea fue realizada sobre las POIHP principalmente con la técnica de elipsometría en monocristales y películas delgadas depositadas por métodos de co-evaporación. Se propone el empleo de un sistema óptico con espectrómetros de fibra óptica que pueden ser empleados como método de testeo dentro de los espacios de síntesis. Para ello se estableció una metodología que permita extraer los parámetros ópticos a partir de a partir de medidas de Reflectancia y Transmitancia, basado en el modelo de Forohui-Bloomer. Se realiza un análisis para conectar las propiedades obtenidas con la estructura del material, pero también con aspectos morfológicos como la rugosidad. Se desarrolló también un modelo para describir el comportamiento de la transmitancia de una película que es sometida a una degradación fotoinducida. Dicho modelo permite no solo comprender el fenómeno, sino que a su vez se puede volver una herramienta muy útil para extraer información, como el espesor de la muestra y el tiempo característico de degradación.

El Grupo de Física de Semiconductores – Instituto de Física del Litoral (UNL - CONICET) resguarda un acervo científico significativo en la caracterización eléctrica de semiconductores. No obstante, si bien los POIHP se comportan en términos generales como semiconductores, se diferencian por demostrar conducción iónica. Esto da lugar a una serie de comportamientos que impiden hacer una transferencia directa de las técnicas de caracterización de los semiconductores a estos materiales. Por ese motivo, es que en este trabajo se desarrollan y adaptan herramientas para el estudio de los mecanismos de recombinación de estos materiales. De medidas ópticas se infiere la presencia de estados localizados poco profundos dentro del gap [1]. Sin embargo, se observan tiempos de respuesta transitoria a estímulos de luz o tensión notablemente largos respecto a semiconductores convencionales. Esto parece evidenciar la presencia de estados profundos en medio del gap que favorecen la recombinación medida por trampas. Basados en el modelo de recombinación de Shockly-Read-Hall, a partir de una propuesta de distribución de trampas, se plantearon y resolvieron

las ecuaciones necesarias para obtener las respuestas observadas en medidas de conductividad y fotoconductividad de las POIHP.

Las celdas solares basadas en perovskitas presentaron varios obstáculos, uno de ellos fue el fenómeno de histéresis en la medición de la curva I-V. Esta histéresis demuestra dependencia con el historial de iluminación y de tensión, con la rapidez de muestre y con la temperatura, lo que provoca un obstáculo a la hora de caracterizar las celdas con un valor unívoco de eficiencia. Este fenómeno no tardó en conectarse con el carácter iónico de las perovskitas. Sin embargo, al día de hoy siguen discutiéndose los efectos que se observan. Uno de ellos es el gran incremento que se produce en la constante dieléctrica a bajas frecuencias, en medidas de espectroscopía de impedancia. El origen de dicho efecto se encuentra en debate entre quienes respaldan la hipótesis de un aumento aparente de la capacitancia debido a un defasaje entre la tensión y la corriente y otros asumen que la capacitancia es real y su alto valor proviene de una acumulación de carga real. En esta tesis se ofrece evidencia a partir de un experimento diseñado especialmente para dirimir entre las hipótesis posibles. Se realizaron medidas de carga en función del tiempo en películas de POIHP contactadas con contactos interdigitados.

Finalmente, se abordó la fabricación de dispositivos fotovoltaicos basados en POIHP y el estudio de su estabilidad. Se propusieron dos arquitecturas propuestas: mesoscópica (con capa mesoporosa) y planar (sin capa mesoporosa). En el primer caso se hizo un estudio del conjunto completo en función del tiempo para analizar su estabilidad, a partir de la caracterización de los parámetros típicos para celdas solares. En el segundo caso se hizo un seguimiento temporal del desempeño espectral de una muestra (y una testigo), para evaluar su estabilidad, conectándola con las diferentes partes del dispositivo. La fabricación se desarrolló durante una estancia en el Institute of Advanced Material (INAM) de la Universidad de Jaume I, Castellón, España. Los dispositivos fueron testeados en su funcionamiento, constitución y comportamiento espectral a través de simulador solar, microscopía electrónica y medidas de eficiencia cuántica externa.

A lo largo de doctorado se publicaron 3 artículos asociados, que se presentan en la sección A.

Abstract

In this thesis, a new research line was opened in the Semiconductor Physics Laboratory of IFIS Litoral, focused on the study of a set of hybrid materials that gave rise to a new generation of solar cells, potentially low-cost and high-efficiency. Such materials are what are known as textit organo-inorganic lead halide perovskites (OILHP), which were extensively studied in the 1990s. In 2009 its use as an absorbent layer in dye-sensitized solar cells was proposed, giving surprising results in a few years. Thus a new stage was predicted for these materials that demanded a more in-depth study in light of their role in photovoltaic devices.

We began exploring the synthesis of OILHP films on substrates that allow their subsequent optical and electrical characterization. Insulating and transparent substrates were explored, as well as the treatments that can be carried out on them to achieve films with high coverage. Although a film that does not have 100% coverage of a substrate can still be used for the study of the material and its properties, it prevents its use in solar cells with a nip architecture due to the short circuit that a hole can produce in this layer and its consequent current leakage. Another important aspect that is reported about OILHPs is the study of stability and their susceptibility to ambient humidity conditions. The importance of using an antisolvent during the synthesis by centrifugation, the most used method for the synthesis of these materials, is demonstrated.

Optical characterization is a powerful tool to measure the properties of films and study their behavior in different conditions (light, humidity, etc.). From optical spectroscopy measurements the optical constants of the material can be determined. For this, it is necessary to model the material (crystalline, polycrystalline, amorphous) and its morphology (thin film, agglomerates, etc.) and if its validity

is assumed, the refractive index and the extinction coefficient are obtained by data adjustment. This task was carried out on OILHPs mainly with the ellipsometry technique in single crystals and thin films deposited by co-evaporation methods. The use of an optical system with fiber optic spectrometers is proposed that can be used as a test method within the synthesis spaces. For this, a methodology was established that allows the extraction of the optical parameters from Reflectance and Transmittance measurements, based on the Forohui-Bloomer model. An analysis is carried out to connect the properties obtained with the structure of the material, but also with morphological aspects such as roughness. A model was also developed to describe the transmittance behavior of a film that is subjected to photoinduced degradation. Said model allows not only to understand the phenomenon, but it can also become a very useful tool to extract information, such as the thickness of the sample and the characteristic degradation time.

The Semiconductor Physics Group - Instituto de Física del Litoral (UNL - CONICET) protects a significant scientific heritage in the electrical characterization of semiconductors. However, although OILHPs behave in general terms like semiconductors, they differ by demonstrating ionic conduction. This gives rise to a series of behaviors that prevent direct transfer of characterization techniques from semiconductors to these materials. For this reason, it is that in this work tools are developed and adapted for the study of the recombination mechanisms of these materials. Optical measurements infer the presence of shallow localized states within the gap [1]. However, remarkably long transient response times to light or voltage stimuli are observed compared to conventional semiconductors. This seems to show the presence of deep states in the middle of the gap that favor recombination measured by traps. Based on the Shockly-Read-Hall recombination model, from a trap distribution proposal, the equations necessary to obtain the responses observed in measurements of conductivity and photoconductivity of OILHPs were proposed and solved.

Perovskite-based solar cells presented several obstacles, one of them was the hysteresis phenomenon in the measurement of the I-V curve. This hysteresis shows dependence on the lighting and voltage history, on the speed of sampling

and on the temperature, which causes an obstacle when characterizing the cells with a unique efficiency value. This phenomenon was not long in connecting with the ionic character of perovskites. However, to this day the observed effects continue to be discussed. One of them is the large increase that occurs in the dielectric constant at low frequencies, in impedance spectroscopy measurements. The origin of this effect is under debate among those who support the hypothesis of an apparent increase in capacitance due to a phase shift between voltage and current and others assume that the capacitance is real and its high value comes from an accumulation of real charge. . This thesis offers evidence from an experiment specially designed to settle between the possible hypotheses. Charge measurements were made as a function of time on POIHP films contacted with interdigitated contacts.

Finally, the manufacture of photovoltaic devices based on OILHP and the study of its stability were addressed. Two proposed architectures were proposed: mesoscopic (with mesoporous layer) and planar (without mesoporous layer). In the first case, a study was made of the complete set as a function of time to analyze its stability, based on the characterization of the typical parameters for solar cells. In the second case, the spectral performance of a sample (and a control one) was temporarily monitored to evaluate its stability, connecting it with the different parts of the device. The manufacturing took place during a stay at the Institute of Advanced Material (INAM) of the Universidad de Jaume I, Castellón, Spain. The devices were tested in their operation, constitution and spectral behavior through a solar simulator, electron microscopy and external quantum efficiency measurements.

Agradecimientos

A mis directores, Roberto y Nico. Durante toda toda la etapa experimental recibí el apoyo permanente de Roberto, quien me asistió en cada inconveniente que surgió. La confianza depositada me permitió adquirir una gran autonomía para orientar las tareas y forjar mi criterio. También el gran respaldo dado en la tarea docente me permitió concentrar la energía en la tesis. Gracias Nico por haberme asistido cada vez que lo pedí, en mis comienzos de programación, con mis rebuscados códigos de matlab, pero sobre todo por transmitir calma y claridad cada vez surgía alguna dificultad.

A Cuchu, una persona a quien puedo hacer un lista interminable de agradecimientos. Esto se debe a su generosidad, cercanía y apoyo permanente, así como a su calidad profesional y excelencia. Creo que uno de los aspectos más valiosos que podría mencionar, es haber podido compartir con alguien que disfruta plenamente de hacer ciencia y genera un clima tan divertido como creativo. No tuviste un título formal durante mi tesis, pero me la rebusqué para que de igual manera hayas tenido un rol preponderante. De corazón, gracias.

A mi supervisor español, Germà García Belmonte. Agradezco la confianza por permitirme hacer uso de equipamiento de alta complejidad en muy poco tiempo, por los permisos otorgados para trabajar feriados y fines de semana. Sobre todo agradezco el compromiso de comenzar y terminar con los objetivos planteados. Haber recorrido todo el trayecto juntos fue para mí una experiencias formativa muy significativa.

Al jurado evaluador de ésta tesis Dra. Ma. Dolores Perez, Dr. Luis Otero y Dr. Kurt Taretto, que aceptaron leer y revisar con detenimiento este trabajo. Agradezco su disposición para cumplir con los plazos que CONICET estableció para

dar continuidad con una posición posdoctoral. Sus devoluciones y aportes mejoraron significativamente esta tesis.

Gracias Fede Ventos, por couchearme generosamente en el capítulo de celdas solares, fue uno de los más agradables de escribir gracias a las esclarecedoras charlas que tuvimos.

A mi director de beca posdoc, Pablo Kler, quién estuvo dispuesto siempre a acercar una mano para resolver los inconvenientes que surgieron. Le agradezco junto a Roberto, Nico y Cuchu, porque se dispusieron a escribir cuanta nota hizo falta para revertir la baja de mi beca posdoctoral que por error produjo CONICET. Los momentos angustiantes fueron más llevaderos con su acompañamiento.

Gracias Javier, por las excelentes clases de semiconductores y celdas solares. Gracias también por el apoyo a mi tesis directa o indirectamente.

A mi compañera y amiga, Marisé (España). Con quien si no hubiésemos conseguido tan sinérgico equipo de trabajo no hubiese sido posible conseguir resultados exitosos en poco tiempo. Gracias por acompañarme aún cuando tu tarea terminaba.

A mis compañeros y compañeras de la cátedra de Física 2 (FIQ). Durante mi labor docente tuve que pedir licencia reiteradas veces por congresos, escuelas, cursos y estancias. Todo eso no podría haber sido posible sin el espaldarazo de Richard, Roberto, Hernán, Caro, Darío, Sindy, Tomás e Ignacio.

Al grupo fundador de *Perovskiteandola* en Argentina, conformado por Ale Koffman (Neuquén) y Fer Gonzalez (Bs As). La generosidad intelectual que hubo desde el primer momento fue realmente clave para conseguir aprender a manejar un material tan caprichoso como las perovskitas. En esta línea también agradezco a mi amiga Loen por haberme transferido todo lo que sabía de síntesis de perovskitas.

A Mario Bationi, por la cantidad de veces que me asistió para modificar los códigos del equipo de conductividad e incluso por haberme concedido generosamente parte del material que utilicé en el concurso que luego me hizo docente de la FIQ.

A Ariel, que no recuerdo ni una sola vez de las cientos de veces que le pedí ayuda (aunque más no sea para pensar en voz alta) que no lo haya hecho con gusto. Me ayudó en todas mis peripecias electrónicas, pero incluso a pensar problemas experimentales cotidianos de toda índole. Gracias Ariel por la compañía; las horas de laboratorio se hicieron momentos muy amenos.

A Nora Pellegrini, del Instituto de Física de Rosario (IFIR) que me recibió un día (uno solo) para darme una cantidad de información que yo no sabía que iba a servirme hasta dos años después. Gracias a su generosidad y a su harta experiencia en el diseño de ruta de síntesis, un físico pudo hacer síntesis químicas razonablemente bien. Gracias a Virginia también, por haber atendido todas nuestras dudas. Gracias a mi compañero/amigo Fede, por estar con su semblante alegre en esta experiencia intensiva y en tantas tardes de oficina y mate.

A Luisi y Maxi, con quienes nos dimos el gusto de encauzarnos en un proyecto de investigación conjunto. Gracias por confiar, por su valioso criterio y fuerza de trabajo. En particular Maxi, quien trabaja en perovskitas también, estuvo siempre dispuesto a hacer equipo e investigar a fondo las dudas aportando su valiosa experiencia en simulaciones teóricas.

A Peter y Ander, sin quienes no hubiese sido posible llevar adelante el estudio de las celdas solares de perovskitas. Aplaudo su perseverancia y habilidad para sortear todos los obstáculos experimentales que surgieron y conseguir sacar una publicación adelante.

A mis compañeros y compañeras del IFIS, quienes no solo me han nutrido de un sinnúmero de cualidades profesionales, sino que además formaron parte de mi familia durante todo este tiempo. Gracias Lu, por haberme integrado al grupo y a Santa Fe apenas llegué, y por haber compartido conmigo momentos tan preciados como las ferias de ciencias que organizamos juntos. Gracias Luisi, por tu amistad, por nuestras apasionadas charlas de oficina y haberme ayudado a resolver todo tipo de inconvenientes con la calma y claridad que te caracterizan. Gracias Sindy por esa combinación luminosa de alegría, salsa colombiana e ímpetu de trabajo. Gracias Jorge por tantos cálidos cafés, por el humor, el asesoramiento y tus maravillosas exposiciones. Gracias Pauli, por acercar tu energía renovadora y tu compañía. Gracias Fer, por tu generosidad para enseñar a un

físico algo de química y refinamiento de patrones de rayos x. Gracias Ema, por entusiasmarme a aprender herramientas que te parecían útiles y por mostrarme la importancia que tiene no solo dar respuestas precisas sino fundamentalmente la de hacer las preguntas correctas.

A mi familia. A mi vieja querida, que permanece en el lugar de sostén y apoyo más medular que una persona pueda tener. A Beto, por ser esa persona que me conoce como ninguna otra y consigue prevenirme del barro antes de que caiga en él con su elocuencia característica. A Adri, por brindarme ese lugar donde puedo ir a zambullirme de amor y dulzura con mis sobris. A mi cuñado Pol, que siempre demuestra aprecio y confianza en lo que me propongo hacer.

A mi amigo y hermano Peter, que estuvo en todas: en los viajes haciendo de los inconvenientes oportunidades para reírnos, en las caídas sosteniéndome siempre y en los momentos cotidianos más agradables y reconfortantes, compartiendo una charla o una comida.

A Irene, por su compañía y apoyo. Por haberme ayudado a confiar en que tenía los recursos para superar los obstáculos que iban surgiendo y también por la paciencia en los momentos más estresantes de la carrera.

A Carla, Vicky y el Pela, con quienes tuvimos el gusto de organizar la primera asamblea de becarixs santa fe que luego cobraría una fuerza e importancia que en ese momento no pudimos imaginar. Ojalá las circunstancias nos vuelvan a juntar compartiendo ese sentimiento común y fundacional.

A mis compañeros y compañeras de la Asamblea de Becarixs Santa Fe con quienes conformamos una red muy importante de autocuidados. Y en particular a mis queridxs amigxs de la agrupación santafesina *Investigar es trabajar*: Lu, Cindy, Edna, Nadia, Nacho, Maxi y Juan, con quienes no solo supimos organizar y encauzar reclamos colectivos, sino que fueron un sostén afectivo importantísimo durante la escritura de la tesis en pandemia.

A mis vecinos Lucía y Guille, quienes quizás no se imaginan lo importante que fueron para mí durante la escritura de la tesis en el contexto de aislamiento. Gracias por su compañía, los entrenamientos, los momentos de distención y las riquísimas comidas que me trajeron en los días más álgidos de trabajo.

A Guada, por su cariño, apoyo y su cálida compañía. Nuestras charlas sobre epistemología ayudaron mucho a ir ordenando y repensando los capítulos de esta tesis. Gracias también por el generoso asesoramiento al escribir mis planificaciones de clases.

A mis amigas/os Lu, Pame, Euge, Robert y Vale, porque de una manera u otra me dieron consejos y palabras de apoyo que fueron muy importantes para resolver este trayecto. A Lu, por su ejemplo de valor y empuje para sortear dificultades, siempre con una sonrisa en la cara.

A Clau, Milán, Guille, Mari, Dry, Sofía, Felipe, Clara y Esteban, grandes amistades hechas durante mi estancia en España, que luego conformaron un sostén afectivo muy importante durante mi etapa de escritura. Gracias Milán por todas las charlas. Gracias Clau por tu compañía, cariño y por no dejar de estar atenta. Gracias Mari por apoyarme hasta conseguir la publicación del artículo. Gracias Clara por tu generosidad intelectual y ayudarme cada vez que te lo pedí. Gracias Sofi, reactivos de tu grupo cuando se acabaron en el nuestro y por tu disposición por ayudarme siempre.

No deja de ser un privilegio haber aspirado al grado de doctor, subsidiado por un sistema científico que sigue apostando a hacer ciencia de calidad en el país. Agradezco a CONICET y a la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la UNL, ambos organismos públicos y estatales, claves en el desarrollo de la ciencia y la educación en el país.

Índice general

Índice de figuras **xxi**

Índice de cuadros **xxxvii**

1	Introducción	1
1.1	Introducción	1
1.2	Celdas Solares de Perovskitas	5
1.3	Estructura de la perovskita	8
1.4	Propiedades ópticas	11
1.5	Propiedades eléctricas	16
1.6	Estabilidad y Toxicidad	21
1.7	Objetivos de la Tesis	26
2	Síntesis de perovskitas organo-inorgánicas de haluros de plomo	29
2.1	Introducción	29
2.2	Método de centrifugado o spin-coating	31
2.3	Ruta de síntesis de películas de MAPbI ₃	33

ÍNDICE GENERAL

2.4	Caracterización estructural, morfológica y óptica de películas de MAPbI ₃	35
2.5	Exploración de los parámetros de síntesis	39
2.6	Conclusiones	47
3	Estudio óptico de películas de perovskitas organo-inorgánicas	49
3.1	Introducción	49
3.2	Sistema experimental	51
3.3	Modelado óptico	53
3.3.1	Parametrizaciones	53
3.3.2	Metodología	55
3.3.3	Rugosidad	58
3.3.4	Resultados y discusión	60
3.3.5	Relación de propiedades ópticas y estructurales	66
3.3.6	Conclusiones parciales	70
3.4	Estudio de degradación fotoinducida	72
3.4.1	Aspectos teóricos	72
3.4.2	Metodología experimental	77
3.4.3	Resultados	78
3.4.4	Conclusiones Parciales	81
3.5	Conclusiones	81
4	Caracterización eléctrica de películas de perovskitas organo-inorgánicas	83
4.1	Introducción	83
4.2	Aspectos teóricos	85

4.3	Detalles experimentales	88
4.3.1	Fabricación de muestras	88
4.3.2	Fabricación de contactos por evaporación térmica	89
4.3.3	Efecto Hall: Método de Van der Pauw	92
4.3.4	Medidas de Conductividad y Fotoconductividad	93
4.4	Resultados	95
4.5	Discusión	99
4.5.1	FCP: Modelos de recombinación mediado por trampa	99
4.5.2	FC: simulación	106
4.6	Conclusiones	111
5	Respuesta en capacitancia	115
5.1	Introducción	116
5.2	Detalles experimentales	118
5.2.1	Constante de celda de los interdigitados	119
5.2.2	Capacidad entre electrodos interdigitados	120
5.2.3	Medidas de impedancia, capacitancia y transitorio de carga	121
5.2.4	Condiciones y cuidados para el empleo del circuito de Sawyer-Tower	123
5.3	Resultados y Discusión	126
5.4	Conclusiones	132
6	Celdas solares de perovskitas, fabricación, caracterización y estabilidad	133
6.1	Introducción	133
6.2	Métodos experimentales	135

ÍNDICE GENERAL

6.2.1	Fabricación de dispositivos	135
6.2.2	Caracterización de dispositivos	142
6.3	Caracterización y Estabilidad de Celdas con TiO_2 (<i>tipoA</i>)	147
6.4	Caracterización y Estabilidad de Celdas con SnO_2 (<i>tipoB</i>)	150
6.5	Conclusiones	156
7	Conclusiones y perspectivas futuras	159
A	Publicaciones	165
A.1	Revistas	165
	Bibliografía	173

Índice de figuras

- 1.1 (Ampliar PDF para visualizar mejor) Cuadro realizado por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) de los Estados Unidos. En la actualidad el NREL realiza la certificación de los valores de eficiencias de las distintas tecnologías existentes en energía fotovoltaica. El 6 de Abril de 2020 la Universidad de Korea alcanzó una eficiencia record de 25.2 %. Se destaca entre todas las tecnologías emergentes la sorprendente evolución de las celdas solares de perovskita [3] en sus inicios. Cuando su evolución pareció moderarse en 2017 se fabricó la primera celda solar tandem de perovskita/Si, que dió un nuevo impulso hacia eficiencias que se acercan al límite teórico. 3
- 1.2 Esquema de bandas de energía de una celda solar de perovskitas tipo n-i-p. Se indican los valores de energías de los bordes de banda de cada material, respecto del vacío. Las capas de TiO_2 y Spiro-OMeTAD que limitan la perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$) se eligen de tal manera que sean barreras de energía para huecos y electrones, respectivamente, propiciando la separación de cargas. Además estos materiales poseen altas movilidades del portador que es favorecido energéticamente. (Imagen extraída de [10]). 6
- 1.3 Imagen SEM de sección transversal de un dispositivo fotovoltaico basado en perovskita, sintetizado por co-evaporación (arriba) y por vía húmeda o solución (abajo). Se observa claramente la diferencia en la homogeneidad de las capas obtenidas en cada caso (Imagen adaptada de [17]). 7

ÍNDICE DE FIGURAS

- 1.4 A la izquierda se muestra la celda cúbica tipo perovskita, donde el sitio A lo ocupa el catión orgánico (MA^+ o FA^+), el sitio B lo ocupa el catión metálico (Pb^{2+} o Sn^{2+}) y X es algún ión haluro (Cl^- , Br^- , I^-). A la derecha se muestra la red extendida para mostrar la configuración de octaedros formada alrededor del átomo metálico, con el haluro en sus vértices. Se muestran con bordes punteados los átomos que corresponderían a la *base* de la celda unidad (adaptación de [20]). 8
- 1.5 Factor de tolerancia geométrico para distintos cationes en el sitio A de las perovskita. Con líneas de puntos se indica el intervalo del factor en el que se conforman perovskitas en la fase negra o α , adecuada para celdas solares. (Imagen extraída de [24]) 10
- 1.6 Se muestran las dos transiciones de fase de la $MAPbI_3$ conforme disminuye al temperatura: de cúbica a tetragonal (330 K o $57^\circ C$) y de tetragonal a ortorrómbica (160 K o $-113^\circ C$). El catión de metilamina no es representado por claridad y solo se muestran los octaedros de PbI_6 (imagen extraída de [27]). 11
- 1.7 Coeficiente de absorción efectivo de una película de $MAPbI_3$ en comparación con otros materiales típicamente empleados en celdas solares. La recta representada da cuenta de la energía de Urbach, que es una medida de la cola de estados localizados dentro del band-gap. La figura inserta muestra en un intervalo de energías más chico (ampliación) el coeficiente de absorción del c-Si (imagen extraída de [1]). 13

1.8	<p>Coeficiente de extinción κ (izquierda) e índice de refracción n (derecha) de la MAPbI₃ para un monocristal (línea llena azul), para una película delgada (línea punteada verde) y desde cálculos de primeros principios por DFT con la aproximación de QS-GW (Quasi-particle Self-consistent GW, donde GW refiere a screened Green's function) (línea punteada naranja). El índice de refracción en los tres casos muestra valores altos a energías bajas (por debajo de 4eV) y una reducción a energías altas. El primero pico en el coeficiente de extinción está asociado a la transición del mínimo absoluto de la banda de valencia (VB1) y al máximo absoluto del máximo de la banda de conducción (BC1) en el punto de simetría R. El segundo pico corresponde al mínimo absoluto de la VB1 y al máximo secundario de la BC en el punto R. La estructura de la curva proveniente de la simulación (línea punteada naranja) no es lo suficientemente clara para relacionarla con los valores extraídos de la medida. (Imagen adaptada de [35]).</p>	15
1.9	<p>a) Curva J-V tomada bajo iluminación AM 1.5G con polarización directa (forward) e inversa (reverse), con un retardo entre punto de 40ms y pasos de 10mV. Se indica el punto de máxima potencia (MPP) de ambas curvas (imagen extraída de [44]). b) y c) esquema de la celda solar en la que se representa la migración iónica debido al campo aplicado en un sentido y en el otro. La película de perovskita se convierte en una homojuntura p-i-n, debida a la acumulación de iones por efecto del campo (Imagen extraída de [42]).</p>	17
1.10	<p>a) Migración del ión I^- a través de un borde del octaedro. b) Camino de migración de un I^- (A) y un Pb^{2+} (B y C) en el plano Pb-I y c) camino del ión MA^+ en el plano MA-I (D). (Imagen extraída de [40]).</p>	18
1.11	<p>Gráfica de la parte real de la constante dieléctrica (asociada a la capacidad) en función de la frecuencia para diferentes intensidades de luz incidente, para un dispositivo basado en MAPbI_{3-x}Cl_x. Se observa el fenómeno de aumento de la constante dieléctrica a bajas frecuencias, con un incremento de hasta dos órdenes de magnitud a oscuras y de seis bajo 1 sol de iluminación, respecto a la permitividad a frecuencias altas. (Imagen extraída de [53]).</p>	20

ÍNDICE DE FIGURAS

1.12	Gráfico de eficiencias para celdas de perovskitas basadas en distintos cationes. La Superioridad de las celdas basadas en Pb es significativa en relación al resto. Las celdas basadas en Sn poseen buenos resultados también, aunque una menor estabilidad [59]	23
1.13	Esquema del ciclo de vida de un panel de perovskitas en relación a su toxicidad. Para cada etapa en rojo se encuentran los riesgos y en verde los métodos de mitigación. La etapa 1 y 2 ya poseen protocolos establecidos por eso aquí no se detallan. Adaptación de [59]	25
2.1	Aspecto de una película de MAPbI ₃ depositada por spin-coating en a) un ambiente de baja humedad y con flujo de nitrógeno y, b) en caja de guantes llena de nitrógeno con niveles de H ₂ O y O ₂ por debajo de 1 ppm. El sustrato rectangular es de 25 × 15cm ² y demuestra dos regiones en las que no hubo buena adherencia de la perovskita. Mientras el otro sustrato es de 25 × 25cm ² y se encuentra completamente cubierto por la película de perovskita. En ambos casos se observan películas absorbentes de luz, con una superficie especular que da cuenta de una morfología suavizada y con alto grado de cubrimiento.	34
2.2	Patrón de DRX en una película de MAPbI ₃ depositada sobre vidrio. Se observan solo los picos asociados a la fase tetragonal de la perovskita, que es la que se espera a temperatura ambiente.	36
2.3	Imagen SEM que muestra la morfología típica de películas de MAPbI ₃ sintetizadas en las dos condiciones descriptas. Ambas presentan un aglomerado muy compacto de granos de perovskitas, aunque el tamaño medio en la muestra al ambiente bajo flujo es mayor que la muestra sintetizada en caja de guantes sin humedad ni oxígeno. Esto se observa claramente entre las imágenes (c) y (d), donde la escala es la misma. Nótese que la imagen (a) posee un menor aumento que la imagen (b).	37

2.4	Transmitancia de una película de MAPbI ₃ sobre la que se posee una medida de espesor por perfilometría. Se observa una fuerte absorción de la luz por debajo de los 780 nm, como se espera. La figura inserta muestra un gráfico tipo Tauc, realizado para un material con una transición directa permitida, desde el cual se infiere el valor del band-gap: 1.60 e V.	39
2.5	a) Se observa el resultado del depósito de MAPbI ₃ sobre un sustrato sometido solo en una región a un ataque químico con una solución basada en HF (BOE), para ver el contraste en la adherencia resultante respecto a solo una limpieza común. b) Micrografía de alta resolución tomada en transmisión de muestras donde se depositó MAPbI ₃ desde una solución precursora sin (arriba) y con (abajo) DMSO como co-solvente.	40
2.6	Dos micrografías de alta resolución tomadas con un microscopio óptico demuestran la importancia del uso de un ambiente de N ₂ aún sin sistemas de vacío. El N ₂ desplaza las moléculas de agua del ambiente que compiten en la coordinación del Pb con el co-solvente de la solución.	42
2.7	Variación del espesor en función de la rapidez de giro en las dos condiciones dos condiciones de síntesis usadas para la fabricación de muestras: a) al ambiente bajo flujo de N ₂ y, b) en caja de guantes con valores de humedad y oxígenos menores a 1 ppm. Ambas dependencia son muy bien ajustadas por las relación esperada (Ec. 2.1). La rugosidad en el primer caso es mayor, aunque los espesores de ambos ambientes son compatibles dentro de las incertezas experimentales.	43
2.8	Patrones de DRX realizados en muestras recocidas a tres temperaturas diferentes. Las muestras se realizaron sin uso de co-solvente en la solución. En una misma ventana de tiempo (2h) las muestras presentan un estado de hidratación/degradación dependiente de la temperatura. A mayor temperatura mayor estabilidad en la fase perovskita.	44
2.9	Imágenes de AFM tomadas sobre una película compacta de MAPbI ₃ a) sin humedad y b) con humedad.	46
2.10	Películas de MAPbI ₃ conservadas durante tres días en distintos ambientes.	46

ÍNDICE DE FIGURAS

- 3.1 Esquema de la configuración experimental empleada para medidas de reflectancia (R) y transmitancia (T). Como fuente de luz se emplea una lámpara de tungsteno que se hace incidir de manera normal sobre una película de MAPbI₃ soportada sobre un sustrato de vidrio. La luz reflejada es dirigida a un espectrómetro y la transmitida a otro por fibras ópticas, realizando la medida simultáneamente y sobre la misma región de la muestra. Los espectrómetros desagregan la información por longitud de onda, la digitalizan y envían a un ordenador para su procesamiento. 52
- 3.2 Diagrama esquemático del procedimiento realizado para la construcción de un modelo óptico que describa las películas de POIHP. De medidas de transmitancia, considerando válida la ley de Beer-Lambert, se extrae el coeficiente de extinción que se pone en correspondencia con los valores de κ ya reportados para conformar una función 'semilla'. A partir de esta información se ajusta una función óptica con algunos parámetros. Se emplea el Modelo de Forohui-Bloomer que parametriza κ a partir de 4 parámetros por pico y luego se calcula el índice de refracción a través de las relaciones de Kramer-Kronig. Con el índice de refracción complejo, y el espesor medido, haciendo uso del método matricial se reajustan los parámetros hasta reproducir las medidas de R y T de la película. En una iteración entre estos dos últimos procesos se extrae el conjunto de parámetros que modelan las propiedades ópticas de la película. 57
- 3.3 Modelos para la rugosidad superficial de una película delgada. a) Se incorpora una capa intermedia (CI) de espesor asociado a la rugosidad, con un índice de refracción efectivo n_{ef} , resultado de la mezcla homogénea de los dos materiales limitantes. b) Se considera un degradado continuo (DC) de la interfase, es decir, que n varía suavemente al pasar del aire a la película. Cuanto más pequeño sea el parámetro σ , más pronunciada es la variación de n (Eq. 3.4. c) Se trata la película como una sucesión de porciones con múltiples espesores (ME) distribuidos de manera normal alrededor de un valor promedio (espesor de la película). 59

3.4	Medidas de Transmitancia (a) y Reflectancia (b) realizadas sobre una película de MAPbI ₃ de 275 nm depositada sobre vidrio. En línea llena se muestra el ajuste realizado con el modelo de Forohui-Bloomer, sin contemplar la incidencia de la rugosidad en R y T. El modelo ajusta razonablemente los datos excepto a longitudes de onda largas en T y a longitudes de onda corta en R.	61
3.5	(a) Se muestran los valores de κ en función de la energía, obtenidos desde medidas de elipsometría cíclica de tres autores (líneas punteadas), en contraste con el valor de κ predicho por la ley de BL desde las medidas de transmitancia MAPbI ₃ (cuadrados rosados). Por tener mayor similitud se adopta como κ_s al reportado por Lin <i>et al.</i> (b) Se muestra el ajuste conseguido por el modelo de FB al κ_s	62
3.6	a) Imagen 3D de microscopía de fuerza atómica en un área de $40 \mu m \times 40 \mu m$, realizada sobre un escalón abrupto realizado sobre la película de MAPbI ₃ para la medida de su espesor. Las líneas rojas, representan los perfiles de altura extraídos para la promediación. b) Perfil representativo del escalón, con tabla inserta que muestra los resultados del procesamiento: espesor= $(275 \pm 36) nm$. La rugosidad calculada por este método es la que se corresponde con la rugosidad DC (3.3b). c) Imagen SEM de la morfología superficial en un área de $10 \mu m \times 10 \mu m$. Se pueden identificar regiones con tamaños de $1 \mu m$ aproximadamente, con espesores medios distintos. Esta característica de la morfología requiere el empleo de una rugosidad tipo ME (3.3c). . . .	64
3.7	Datos de T (a) y R (b) ajustados incorporando la rugosidad DC sola (líneas cortadas), ME sola (línea-punteada) y la rugosidad DC simultáneamente a la ME (línea roja llena). El mejor ajuste de T (con ME solo) produce una desviación grande de R, y el mejor ajuste de R (con DC solo) desfavorece el ajuste en T. El ajuste con rugosidades acopladas (DC + ME) demuestra una minimización simultánea de las desviaciones en R y T; se presenta como <i>el mejor ajuste</i> (líneas rojas).	65

ÍNDICE DE FIGURAS

3.8	Errores absolutos del ajuste desagregados para el total, T y R a) sin rugosidad, b) con rugosidad DC, c) con rugosidad ME y d) con ambas rugosidades. Al incorporar rugosidad al modelo, el mínimo se vuelve más definido. La rugosidad DC disminuye el error en R pero aumenta en T, y la rugosidad ME lo inverso. En el caso de uso de ambos, se obtiene el menor error simultáneamente en T y R	67
3.9	Izq.) Coeficiente de extinción extraído del modelo de Forohui-Bloomer (línea llena gris) con las tres componentes consideradas (línea-punto), y coeficiente de extinción obtenido por cálculos de primeros principios, considerando una celda pseudocúbica. Der.) Diagrama de bandas de energías obtenida del modelado teórico, representando las transiciones principales entre los mínimos de las bandas en el espacio recíproco. Se observa buena correspondencia en la posición de los dos picos experimentales y su correspondientes teóricos.	69
3.10	Esquema de la película y definición de las variables utilizadas en el modelo.	73
3.11	Evolución espacio-temporal del coeficiente de absorción para condiciones iniciales $\alpha_0 = 10m^{-1}$, $\alpha_{base} = 1m^{-1}$, $l = 1m$ y $K \cdot I_0 = 1s^{-1}$. Las diferentes curvas están tomadas a intervalos regulares de tiempo cada 1.3s.	75
3.12	Evolución espacio-temporal de la intensidad de luz para condiciones iniciales $\alpha_0 = 10m^{-1}$, $\alpha_{base} = 1m^{-1}$, $l = 1m$ y $K \cdot I_0 = 1s^{-1}$. Las diferentes curvas están tomadas a intervalos regulares de tiempo cada 1.3 s.	76
3.13	Evolución temporal de la transmitancia obtenida a partir de los datos mostrados en la figura 3.12.	77
3.14	Sistema empleado para las medidas de transmitancia durante la degradación fotoinducida por luz UV. El espectro de emisión relativo de las lámparas empleadas se muestra inserto.	78
3.15	Espectro de transmitancia de una muestra de perovskita de 300nm de espesor para diferentes tiempos de exposición. Los tiempos de exposición se codifican en el color de cada curva.	79

3.16 Evolución temporal del valor medio de la transmitancia entre 550nm y 570nm. La curva continua es el ajuste de los datos experimentales con el modelo presentado en la sección anterior.	80
3.17 Patrón de DRX de la muestra de FAPbI ₃ degradada por radiación UV (roja) y de una muestra testigo sin someter a radiación UV. La muestra testigo muestra los picos principales de la perovskita (14°, 28° y 32°) de su fase negra ó α). La muestra degradada presenta picos asociados a PbI_2 , lo cual coincide con el aspecto amarillo intenso en que resulta la muestra luego de la exposición UV. (Otros picos se observan en la muestra testigo debido a que fue medida varios días después de haber sido sintetizada y puede haber comenzado el proceso de hidratación por exposición a humedad ambiente).	80
4.1 Esquema con dimensiones relevantes para la estimación del espesor de la capa de metal evaporada, dentro de la cámara de vacío.	89
4.2 Esquema de contacto interdigitado usado en medidas de conductividad, fabricado en aluminio sobre vidrio por fotolitografía. Los cables de conexión se pegan con Epoxy de plata.	91
4.3 Esquema de una muestra con películas de POIHP, contactadas con Au evaporado en sus esquinas. Se muestra el conexionado para las medidas de efecto Hall por la técnica de Van der Pauw. Se establece una corriente entre dos esquinas y se mide voltaje (hall) producido por la presencia de un campo magnético perpendicular a la muestra (en dirección saliente al plano). El vector velocidad del portador (hueco en este caso) y la fuerza de Lorentz son esquematizadas.	93
4.4 (a) Esquema de las partes del sistema completo montado para medidas de conductividad en vacío. (b) Circuito asociado a la medida: la muestra se monta dentro de un cabezal criogénico dentro de una cámara de vacío, se conecta a una fuente de tensión y se mide su corriente con un electrómetro. (c) Espectro de la lámpara led empleada para las medidas de fotoconductividad, extraída del manual de especificaciones.	94

ÍNDICE DE FIGURAS

4.5	(a) Curva típica de corriente en función del tiempo sobre una muestra de MAPbI ₃ con contactos interdigitados para una tensión aplicada $V_{ap} = 5V$. La corriente en oscuras se extiende como línea punteada de referencia, para el tramo bajo iluminación (FC) y para el tramo seguido sin luz (FCP). Estos tramos son ampliados en la figura (b) y (c).	96
4.6	Curvas I-V realizadas barriendo la tensión de menor a mayor o directa (d) y de mayor a menor o reversa (r), a distintos tiempos de espera entre punto y punto.	98
4.7	Diagrama de energía en la que se esquematizan los siguientes procesos:(1) generación par e-h debido a la excitación, (2) recombinación mediada por defectos en medio del gap, (3) recombinación banda-banda, (4) captura electrones en trampas, (5) reemisión de electrones de las trampas a la banda de conducción	99
4.8	Medidas de fotocorriente persistente normalizada en función del tiempo en escala semi-logarítmica. Sobre los datos experimentales se muestra el ajuste obtenido por el modelo mediado por trampas y por una ley de potencias. . .	103
4.9	FCP: Diagrama de energía con el modelo de trampas que resulta del ajuste. Nótese que al tratarse de la FCP no hay excitación. Se obtiene un modelo simple con un nivel de trampa para electrones en medio del gap. El nivel de Fermi E_F se esquematiza aproximadamente al valor esperado en equilibrio a oscuras.	105
4.10	Medidas de la fotocorriente en función del tiempo. Se toma como origen del tiempo al momento de encender la luz. Allí se observa un salto que decae rápidamente y luego crecen mas lentamente, tendiendo a un estado estacionario, tal como lo reflejan las constantes de tiempo ajustadas A y B.	107
4.11	Diagrama de energía para el primero modelo estudiado por simulación. El modelo consta de un nivel de trampa para electrones y un centro de recombinación de electrones y huecos. La perovskita es tipo p, motivo por el cual el nivel de Fermi se encuentra más cerca de la BV.	109

4.12	Parámetros empleados en la simulación: $A_e = 0,1$, $R_e = R_h = (0, 10^{-1})s^{-1}$, $G/M_R = 0,01s^{-1}$, $M_T/N_T = 2$, $s = 10^{11}s^{-1}$ y $T = 300K$	110
4.13	a) Modelo de nivel de captura único para electrones y huecos. Parámetros empleados en la simulación: $A_h/R_e = 1,3$, $R_e = R_h = 3 \times 10^{-2}s^{-1}$, $G/M_R = 0,01s^{-1}$, $s = 10^{11}s^{-1}$ y $T = 300K$. b) Ampliación de la figura a para apreciar mejor la similitud con Fig. 4.10. Solo se consigue éste comportamiento en un rango estrecho de la relación entre A_h y R_e	111
5.1	(a) Máscaras empleadas para la fabricación de contactos por evaporación térmica en vacío. (b) Microscopía óptica de alta resolución con las medidas correspondientes al interdigitado empleado durante los experimentos con las películas de MAPbI ₃	118
5.2	(a)Esquema del Circuito de Sawyer-Tower empleado para las medidas de transitorio de carga, sobre una muestra interdigitada con contactos de Oro de MAPbI ₃ , depositada sobre vidrio. (b) Señal de salida típica sobre el capacitor de referencia V_0 (línea roja, escala derecha) al contraste de la señal de entrada (línea punteada negra, escala izquierda). (c) y (d) imágenes SEM de la morfología y el contacto interdigitado, respectivamente (notar la diferencia en al barra de escala).	122
5.3	Circuito equivalente al esquematizado en Fig. 5.2a, empleado para evaluar impedancia de entrada del instrumento, con el que debe medirse la tensión sobre el capacitor de referencia. Este circuito contempla la resistencia dc de la muestra.	123
5.4	Función de transferencia a muy bajas frecuencias, (arriba) contra la resistencia de entrada del instrumento, para distintos valores de la resistencia de la muestra, (abajo) contra la relación de resistencias de la muestra y el instrumento	125
5.5	(a) Señal de base (indetectable). (b) Subconjunto de capacitores de referencia mostrando su comportamiento típico: un plateau en el rango de frecuencias intermedias y bajas, como se espera para la medida.	127

ÍNDICE DE FIGURAS

- 5.6 Respuesta en frecuencia de (a) impedancia y (b) capacitancia específica (por unidad de área) para una película de MAPbI_3 de 320 nm de espesor, medida a bias cero y en oscuras. Se observa el incremento característico de la capacitancia a bajas frecuencias. En ambos gráficos las líneas rojas representan un ajuste con el circuito equivalente mostrado en el esquema inserto. 128
- 5.7 a) Señal de salida del circuito de S-T: Tensión V_0 sobre el capacitor de referencia, para un rango de valores $C_0 = 10 - 100 \mu\text{F}$. b) Transitorio de carga en la muestra (y en C_0 129
- 5.8 Se esquematiza el proceso de polarización en la interface MAPbI_3/Au . Las cargas iónicas móviles son arrastradas por el campo eléctrico aplicado (líneas punteadas) hacia los contactos, causando una polarización/acumulación real de carga en la interface de la película y el contacto. 131
- 6.1 Celda solar con una arquitectura n-i-p a) mesoscópica y, b) plana. La capa transportadora de electrones (CTE) posee una capa compacta y otra mesoporosa de TiO_2 en la celda mesoscópica, y una capa compacta de SnO_2 en la celda plana. 136
- 6.2 a) Corte transversal de un dispositivo mostrando los detalles constructivos. b) Dispositivo visto de arriba (sin proporción con el corte transversal) que muestra los 5 píxeles que lo forman, con sus áreas activas indicadas en líneas punteadas rojas. Se indica además la posición del corte mostrado en a. . . . 137
- 6.3 a) Imagen del procesos de remoción de una franja de FTO por ataque químico con HCl y Zn metálico. b) Componentes del sistema de spray pirólisis para depositar la capa compacta de TiO_2 (adaptación de [137]). Se muestra además la disposición de los sustratos del batch en vista de planta con sus respectivas máscaras. 138

6.4	Secuencia de pasos para preparar la capa mesoporosa de TiO_2 por spin-coating. La solución se prepara desde una pasta comercial diluida en etanol absoluto. Un mezclador permite la homogeneidad de la suspensión. Luego se realiza la deposición por spin-coating y finalmente se somete los sustratos a un ciclo de temperatura como el indicado.	139
6.5	a) Deposición de la capa $c - SnO_2$ por spin-coating y posterior calentamiento. b) Imagen de un sustrato colocado en el cabezal del spin-coater, con cinta de enmascarar resistente a temperatura.	140
6.6	A la izquierda se esquematiza la preparación de la solución precursora de Spiro-OmeTAD con sus aditivos en un caja libre de vapor de solventes. Se extrae el vial y se introduce en otra en donde tiene lugar la síntesis por spin-coating. Se indica el tiempo de dispensado para obtener un espesor adecuado. A la derecha se muestra una foto del dispositivo con la CTH recién depositada, con su color púrpura característico.	141
6.7	a) Soporte porta muestra en el que se coloca un grilla metálica para definir el área de los contactos. b) Parte inferior del la cámara, donde se ve la navicilla sobre la que se colocan 3 granallas de Au. Los discos se corren una vez que se alcanza el vacío adecuado ($10^{-6}mbar$) para definir el tiempo a partir del cual comienza y termina la evaporación. c) Parte superior de la cámara donde se sujeta el portamuestras, que rotará lentamente durante la evaporación para obtener uniformidad. d) Batch de 16 dispositivos completo. Puede observarse el color púrpura que refleja la capa de Spiro-OMeTAD.	142
6.8	Curva I-V típica de un dispositivo fotovoltaico, en la que se indican los parámetros relevantes para la determinación de la eficiencia (η) y el factor de llenado (FF) de una celda. En el eje derecho se representa la potencia eléctrica, y se indica el punto de máxima potencia.[140].	143

ÍNDICE DE FIGURAS

- 6.9 Configuración experimental empleada para una medida de EQE. La luz es pulsada por un *chopper* a una frecuencia de referencia para filtrar toda contribución espúrea a la fotocorriente que no posea dicha frecuencia. Este filtrado se realiza en el amplificador *lock-in* (1), conectado a la muestra para medir la corriente de cortocircuito. La luz que sale del monocromador atraviesa un divisor de haces para dirigir una parte al fotodiodo y corregir cualquier variación de intensidad que se produzca durante la medida, midiendo su corriente con otro amplificador *lock-in* (2). La frecuencia de referencia es una señal de entrada en los amplificadores y en el pulsador de luz, colocado previo al monocromador. Toda la información se registra y procesa en un ordenador. 146
- 6.10 a) Curva J-V de la mejor celda del batch, con sus respectivos parámetros. b) Distribución de eficiencias de todo el conjunto de píxeles medidos del batch. c) Distribución de eficiencias de las celdas elegidas para el estudio de estabilidad, representativas del conjunto. 148
- 6.11 Parámetros extraídos de las curvas J-V en un subconjunto de celdas tipo A a los 0, 20 y 60 días de su fabricación. Los parámetros se encuentran normalizados con su valor a los 0 días. Entre medidas, las celdas fueron conservadas a oscuras y en un ambiente con humedad menor al 20 %. . . . 149
- 6.12 a) Curva J-V de la mejor celda del batch tipo B y sus parámetros característicos. b) Distribución de eficiencias de todos los píxeles medidos. El 60 % de los dispositivos poseen una eficiencia entre el 8 y 12 %. 151
- 6.13 a) Degradación en función del tiempo de celdas solares planas de MAPbI₃. a) Curvas J-V. b) V_{oc} normalizado y FF como función del tiempo. c) Densidad de corriente normalizada obtenida a partir de curvas J-V y de medidas de EQE, como función del tiempo. d) Eficiencia normalizada como función del tiempo. 152
- 6.14 a) Medidas de EQE para una celda solar tipo B a distintos tiempos durante la iluminación. b) Energía de Urbach (E_u) en función de la iluminación . . . 153

- 6.15 EQE para una celda solar tipo B a) expuesta al ambiente y sometida a iluminación continua y b) expuesta solo al ambiente, a oscuras. El eje a la derecha representa la pérdida porcentual de EQE de la curva naranja en ambos gráficos. 154
- 6.16 Imagen de microscopía de barrido electrónico (SEM) de la sección transversal del dispositivo, sobre la cual se representan coloreadas las distintas capas (y sus espesores). Se indica además esquemáticamente la diferencia en la longitud de penetración de las distintas longitudes de onda, siendo absorbida rápidamente toda la luz UV en el FTO y el SnO_2 e iluminando casi todo el espesor la $MAPbI_3$ luz IR. Además se representan posibles canales de ingreso del O_2/H_2O al dispositivo, por donde comienza la degradación. . 155

Índice de cuadros

4.1	Resumen de parámetros principales obtenidos por efecto Hall aplicando el método de Van der Pauw.	97
4.2	Parámetros extraídos del ajuste a los datos experimentales de FCP, realizado a partir del modelo de recombinación mediada por trampa.	104

Introducción

1.1 Introducción

El efecto fotovoltaico fue observado por primera vez en 1839 por el físico francés Alexander E. Becquerel, cuando iluminó un electrolito y observó la aparición de una tensión entre los electrodos metálicos [2]. Ese mismo año en los montes urales de Rusia el mineralogista alemán Gustave Rose descubrió un mineral que denominó *perovskita* en honor al noble y mineralogista Lev Perovski. En un mismo año sucedieron dos descubrimientos en sí mismos de mucha trascendencia, pero nadie pudo siquiera imaginar que casi dos siglos después estos dos eventos confluirían para dar lugar a una nueva generación de celdas solares que escalaría en eficiencia como ninguna otra lo hizo en la historia de la energía fotovoltaica [3]. El mineral descubierto por Rose fue el $CaTiO_3$, que luego fue estudiado por Goldsmith, uno de los precursores de la cristalografía moderna, y describió la estructura en el año 1926 [4]. En el año 1945 la cristalógrafa irlandesa Helen Megaw publicó detalles de la estructura del $BaTiO_3$ a partir de patrones de difracción con rayos X [5], que abriría camino a una amplia variedad de materiales que se conforman en lo que hoy se conoce como estructura *tipo perovskita*.

1. INTRODUCCIÓN

El abanico de materiales que posee una estructura tipo perovskita es tan amplio como el conjunto de propiedades que pueden conseguirse. Esto da lugar a un interés científico y tecnológico significativo en los materiales con estructura tipo perovskita. La fórmula general de una perovskita inorgánica es ABX_3 , donde A y B pueden ser un sin número de cationes metálicos y X es el lugar que originalmente ocupó el oxígeno. Cada catión puede sustituirse parcialmente permitiendo ajustes finos en las propiedades buscadas. Esta versatilidad en la composición permite conseguir una abundante oferta de materiales de diferente naturaleza: aislantes, metálicos, semiconductores, superconductores, con propiedades magnéticas, piezoeléctricas, algunos con conducción iónica otros con propiedades catalíticas [6].

Los componentes inorgánicos, caracterizados típicamente por enlaces covalentes y iónicos, son los responsables de una alta movilidad eléctrica, amplio rango de band-gaps y resistencia mecánica. La potencialidad de las perovskitas aumenta aún más cuando se incorporan moléculas orgánicas en la posición del catión A (como una metilamina) y algún halógeno en la posición X (como Cl, Br o I), que coordinarán con metales (como Rb, Sn o Pb) en el sitio B. Las moléculas orgánicas, caracterizadas por interacciones débiles como van der Waals o puente de hidrógeno, confieren mayor plasticidad mecánica, alta polarizabilidad y fácil procesabilidad en la síntesis. Así las perovskitas organo-inorgánicas, exponencian las capacidades de las perovskitas, volviéndose atractivas en ciencias de materiales en general y en dispositivos fotovoltaicos en particular.

1.1 Introducción

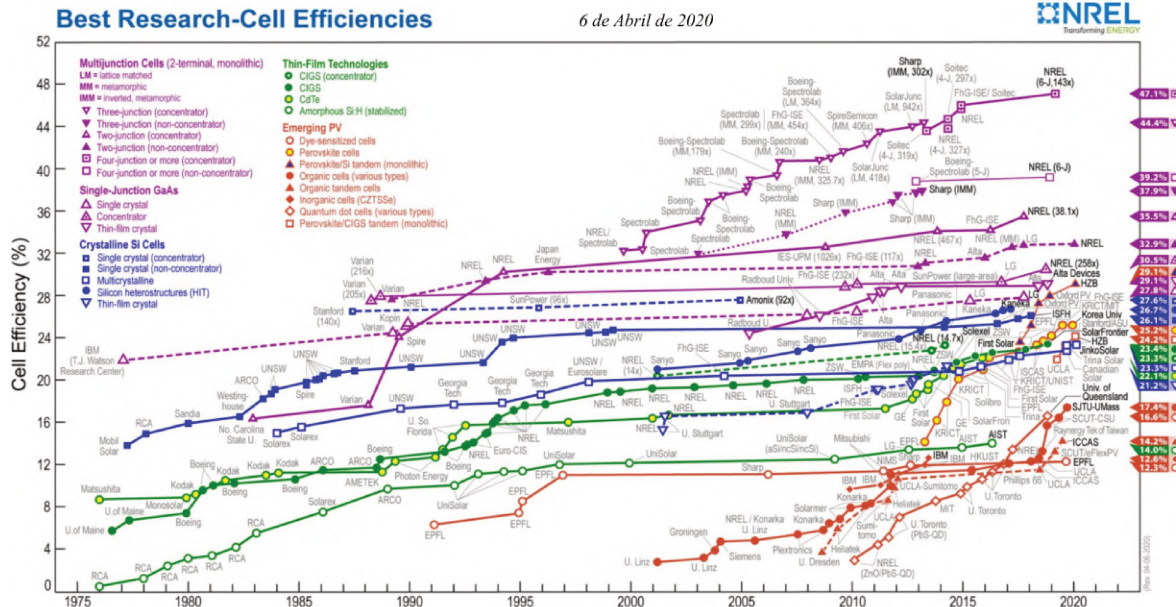


Figura 1.1: (Ampliar PDF para visualizar mejor) Cuadro realizado por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) de los Estados Unidos. En la actualidad el NREL realiza la certificación de los valores de eficiencias de las distintas tecnologías existentes en energía fotovoltaica. El 6 de Abril de 2020 la Universidad de Korea alcanzó una eficiencia record de 25.2 %. Se destaca entre todas las tecnologías emergentes la sorprendente evolución de las celdas solares de provskita [3] en sus inicios. Cuando su evolución pareció moderarse en 2017 se fabricó la primera celda solar tandem de perovskita/Si, que dió un nuevo impulso hacia eficiencias que se acercan al límite teórico.

Las provskitas organo-inorgánicas de haluros de plomo (POIHP) demostraron una habilidad sorprendente para absorber la luz y extraer portadores cuando se emplean como capa activa en una celda solar. En el año 2009, el grupo de Miyasaka (Japón) propuso su empleo en reemplazo de la capa absorbente en celdas solares sensibilizadas por colorante, consiguiendo una eficiencia del 3.8 % [7]. Su rápida escalada en eficiencia provocó gran interés en la comunidad científica que a su vez repercutió en un aumento aún mayor de la eficiencia, generando un círculo virtuoso que sorprendió con récords del 25.2 % [3]. En la actualidad aquel pionero trabajo contabiliza casi 12.000 citas, constituyendo el hito que auguró una nueva familia de dispositivos fotovoltaicos: *las celdas solares de perovskitas* (CSP). Las perovskitas organo-inorgánicas cobraron suficiente interés en los años 90' como lo refleja el libro de Mitzi en donde se resume un amplio conocimiento de la síntesis y propiedades de

1. INTRODUCCIÓN

estos materiales [8]. No obstante, su incorporación casi 20 años más tarde en celdas solares que apuntaron a altos estándares eficiencia y versatilidad, requirió una nueva etapa de estudio de estos materiales y de su interacción con las otras capas del dispositivo. Algunas de las características sobresalientes de las POIHP son su gran longitud de difusión de portadores, tiempos de vida media muy largos y alto coeficiente de absorción [9, 10]. Además, la síntesis de POIHP es de relativa baja complejidad y requiere bajas temperaturas, lo que los eleva como un candidato más barato para reemplazar las actuales celdas solares comerciales basadas en silicio [11]. Sin embargo, algunos problemas aún deben superarse para que tengan el éxito deseado. Entre ellos se encuentran su inherente inestabilidad estructural, comportamientos perjudiciales como el de histéresis en sus curvas I-V [12] y la toxicidad asociada al empleo de perovskitas basadas en plomo.

El crecimiento poblacional e industrial aceleraron la tasa de la demanda energética mundial y regional. A nivel mundial, al año 2020, el 84.3 % de la energía proviene de la quema de combustibles fósiles [13], responsable de la enorme emisión de los gases de efecto invernadero que provocan el calentamiento global. Por los graves problemas ambientales que esto produce, en 2015 se hizo el histórico *Acuerdo de París*, por el cual se manifestó un compromiso internacional para mantener por debajo de 2°C el incremento de la temperatura global media respecto a la era pre-industrial [14]. Por ello la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA, acrónimo del inglés) proyecta que al 2050 la energía fotovoltaica debe escalar (desde 1 % actual) al 11 % de la matriz energética total [15]. Este objetivo tan ambicioso requiere no solo no desperdiciar la oportunidad que emerge con nuevas generaciones de celdas solares de altas eficiencias y bajo costo como las de perovskitas híbridas, sino intensificar su investigación de manera agresiva. La carrera para superar los obstáculos que presentan las CSP representan un desafío importante con respecto a la comprensión básica de los fenómenos en los materiales híbridos. Ellos impulsan a adaptar una gran cantidad de técnicas y modelos ya desarrollados para el estudio de otros materiales para explicar y predecir los comportamientos observados, así como también la elaboración de estrategias seguras para el cuidado del medio ambiente y los seres vivos.

En esta tesis se aborda el estudio tanto de películas de POIHP como de sus dispositivos asociados, desde el punto de vista estructural, morfológico, óptico y eléctrico. En este capítulo introductorio se describirán algunas de las características sobresalientes que demostraron las POIHP, el estado actual de los respectivos aspectos y los objetivos de esta tesis.

1.2 Celdas Solares de Perovskitas

Una celda solar basada en perovskitas (CSP) organo-inorgánicas de haluros de plomo pueden configurar una arquitectura tipo n-i-p (regulares) o p-i-n (invertidas) según la luz ingrese desde el lado n o el p, respectivamente. La capa activa o absorbente de perovskita (i) se encuentra limitada por un contacto selectivo de electrones (n) y por otro de huecos (p). La Fig.1.2 muestra un esquema de energía de bandas según materiales típicos de una celda solar basada en $CH_3NH_3PbI_3$ o $MAPbI_3$, con una capa transportadora de electrones de TiO_2 y una capa transportadora de huecos de Spiro-OMeTAD. En cada capa están indicadas las energías (en eV) del borde inferior de la banda de conducción y del borde superior de banda de valencia, respecto al vacío. El principio de funcionamiento de esta configuración es simple: la luz es absorbida en la capa de perovskita que promueve los electrones a la banda de conducción y huecos en la de valencia y que luego difunden hasta las interfaces. Los contactos selectivos brindan una barrera para un tipo de portador y un camino energéticamente favorable para el otro. De esta manera se produce la separación de carga que luego es recogida por los contactos frontal y posterior. El contacto frontal debe ser transparente para permitir el paso de la luz, mientras que el contacto posterior puede ser opaco. El contacto transparente se materializa con un óxido transparente conductor (ó TCO de las siglas del inglés) que comúnmente es el SnO_2 dopado con F (FTO, acrónimo del inglés). El contacto posterior es típicamente de oro.

Las celdas solares de perovskita devienen de las celdas solares sensibilizadas por colorante, donde la extracción de huecos se produce a través de la oxidación y reducción de un electrolito entre la capa activa y el contacto. El Spiro-OMETAD es una alternativa sólida al electrolito líquido. Este material se forma a partir de precursores que son costosos y además difíciles de depositar de manera homogénea y repetible desde soluciones líquidas. Sin embargo, a pesar de haberse ensayado muchas alternativas, hasta ahora se consiguen las mejores eficiencias con el Spiro-OMeTAD dopado [16].

El TiO_2 se emplea por tener un band-gap grande, por tener estabilidad química y térmica y por ser procesable por vía húmeda o desde solución. La capa de TiO_2 puede ser mesoporosa para favorecer la extracción de portadores. En ese caso es indispensable interponer una capa compacta del mismo material, para evitar el corto-circuito de la perovskita con el contacto

1. INTRODUCCIÓN

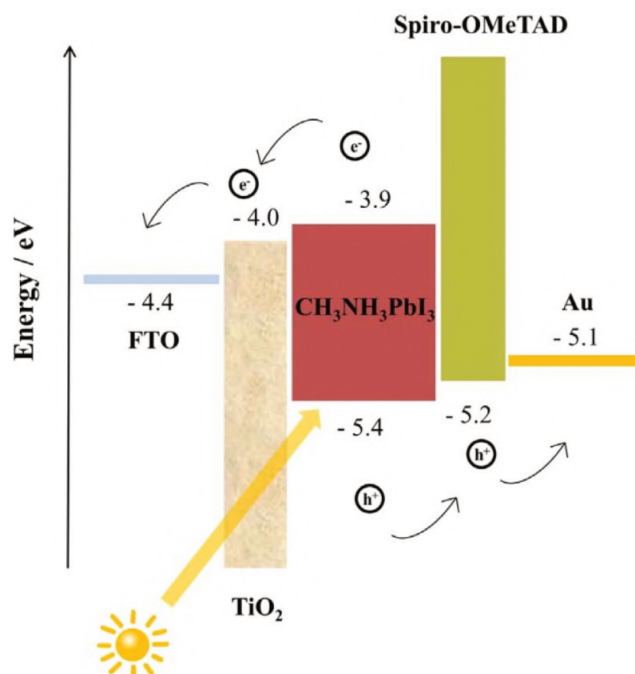


Figura 1.2: Esquema de bandas de energía de una celda solar de perovskitas tipo n-i-p. Se indican los valores de energías de los bordes de banda de cada material, respecto del vacío. Las capas de TiO_2 y Spiro-OMeTAD que limitan la perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$) se eligen de tal manera que sean barreras de energía para huecos y electrones, respectivamente, propiciando la separación de cargas. Además estos materiales poseen altas movilidades del portador que es favorecido energéticamente. (Imagen extraída de [10]).

transparente. Esta configuración, denominada mesoscópica, facilita la extracción de los portadores porque acorta la distancia de recorrido de los mismos que consiguen ser colectados antes de recombinar. Además cumple un rol importante en la fabricación pues colabora en la adherencia de la capa de perovskita cuando se sintetiza por vía húmeda.

Cada capa requiere su técnica específica y la optimización de la ruta de síntesis. Tanto la capa transportadora de huecos (CTH) como la de electrones (CTE) vienen siendo intensivamente estudiadas en las generaciones de celdas anteriores. Si bien a la capa de Spiro-OMeTAD se le asocia gran parte de la inestabilidad que presentan las CSP [18], la capa de perovskita, su estabilidad y morfología mantienen su rol central en la eficiencia del dispositivo. En las celdas solares regulares una morfología defectuosa en la capa de perovskita repercute en la capa de Spiro-OMeTAD. La capa de perovskita puede sintetizarse por una cantidad muy

1.2 Celdas Solares de Perovskitas

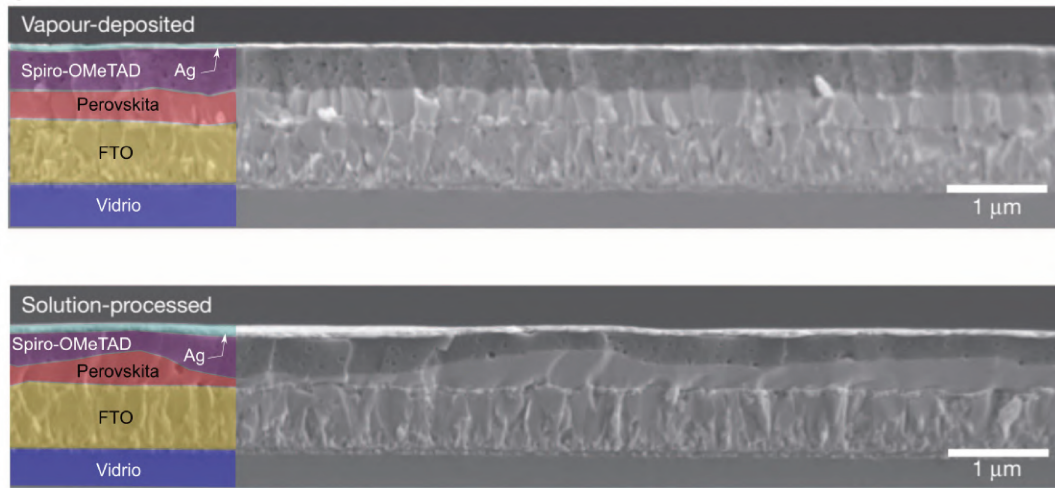


Figura 1.3: Imagen SEM de sección transversal de un dispositivo fotovoltaico basado en perovskita, sintetizado por co-evaporación (arriba) y por vía húmeda o solución (abajo). Se observa claramente la diferencia en la homogeneidad de las capas obtenidas en cada caso (Imagen adaptada de [17]).

variada de técnicas, entre ellas se destacan dos: los métodos de vía húmeda o solución y la co-evaporación. La primera de ellas es la técnica más ampliamente adoptada debido a las bajas temperaturas que requiere y su potencial escalabilidad a bajo costo. La segunda posee interés en estudios de laboratorio por el nivel de control que permite del espesor, la estequiometría y la uniformidad de las películas. La Fig. 1.3 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) en sección transversal de dispositivos realizados por ambas técnicas. Se observa la variación en el espesor de la película de perovskita en la celda depositada desde solución en relación al método de co-evaporación. Obtener conjuntos de CSP con características poco dispersas y reproducibles todavía conlleva una tarea casi artesanal en síntesis de perovskita desde solución líquida. Estos puntos se discutirán en detalle en el capítulo de síntesis de las perovskitas (Cap. 2) y en el dedicado a la fabricación y estudio de las CSP (Cap. ??).

1. INTRODUCCIÓN

1.3 Estructura de la perovskita

La estructura de una perovskita organo-inorgánica está descrita por la fórmula ABX_3 , donde usualmente el sitio A puede ser rubidio (Rb), cesio (Cs), metilamina (CH_3NH_3 ó MA) o formamidina ($HC(NH_2)_2$ ó FA); el sitio B suele ser estaño (Sn) o plomo (Pb), y X es algún haluro como cloro (Cl), bromo (Br) o yodo (I). La Fig. 1.4 muestra la celda unidad (izquierda) de una estructura tipo perovskita con los átomos que formarían la base remarcados con línea punteada. La perovskita puede entenderse como una red 3D cargada negativamente constituida por B^{2+} y X^- , que coordinan en octaedros BX_6 (derecha, Fig. 1.4), y cuya carga es balanceada por un catión A^+ que se ubica en los sitios vacíos que dejan los octaedros. Las propiedades electrónicas dependen principalmente de la parte inorgánica BX_6 , en la cual los orbitales están delocalizados conformando las bandas de energía de conducción y valencia. La especie química que se elija para el sitio A puede influenciar significativamente el band-gap del material [19].

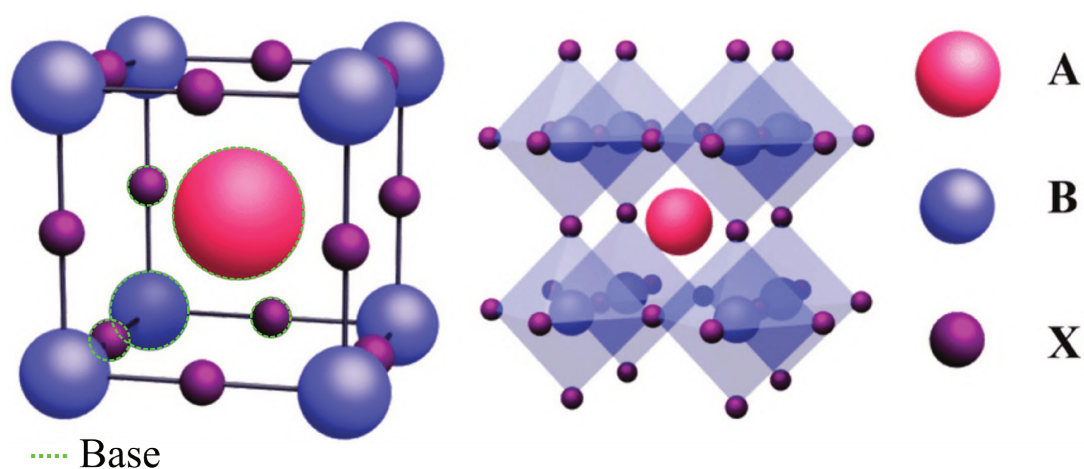


Figura 1.4: A la izquierda se muestra la celda cúbica tipo perovskita, donde el sitio A lo ocupa el catión orgánico (MA^+ o FA^+), el sitio B lo ocupa el catión metálico (Pb^{2+} o Sn^{2+}) y X es algún ión haluro (Cl^- , Br^- , I^-). A la derecha se muestra la red extendida para mostrar la configuración de octaedros formada alrededor del átomo metálico, con el haluro en sus vértices. Se muestran con bordes punteados los átomos que corresponderían a la *base* de la celda unidad (adaptación de [20]).

Una amplia combinación de elementos que permita balancear la carga podría emplearse para formar una estructura tipo perovskita. Para evaluar la conformabilidad y la estabilidad de las

1.3 Estructura de la perovskita

perovskitas se considera el *factor de tolerancia geométrico* o de Goldschmidt t , que se define a partir de:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

donde r_A , r_B y r_X son el radio iónico de A, B y X, respectivamente [21]. Empíricamente se encuentra que el tamaño de las especies químicas intervinientes deben restringirse de tal manera que t esté comprendido en el rango $0,8 < t < 1,00$. Bajo ese criterio la fase cristalina que presenta las propiedades absorbentes adecuadas para celdas solares, presenta estabilidad estructural [22]. Otro factor empleado para predecir la conformabilidad de perovskitas es el *factor octaédrico*, que se define como el cociente entre r_B y r_X . Cuando r_B/r_X es menor que 0.442 el octaedro $[BX_6]^{4-}$ se vuelve inestable y dificultará la estabilidad de la estructura tipo perovskita [23]. La POIHP más estudiada y a la fecha con los mejores resultados en eficiencia dentro de las estructuras puras (no multicatónicas) es la MAPbI₃. Para ella $r_{MA^+} = 0,18nm$, $r_{Pb^{2+}} = 0,12nm$ y $r_{I^-} = 0,22nm$, con lo cual t y r_B/r_X resulta 0.83 y 0.55 respectivamente, cumpliendo simultáneamente con los dos criterios de conformabilidad mencionados.

Con estos criterios es posible construir un catálogo amplio de constituyentes químicos que puedan formar estructuras tipo perovskita, y cuyas diferentes composiciones permiten ajustar las propiedades en un amplio espectro. El sitio B está limitado al grupo de metales IVA Pb y Sn, bivalentes, y el sitio de ión X es formado por haluros. Con estas opciones, en el sitio A solo pueden formar estructuras estables entre los octaedros los cationes orgánicos pequeños, según el factor de tolerancia geométrico. Como se muestran en la Fig. 1.5, las especies químicas que cumplen las condiciones de tamaño son el átomo inorgánico de cesio ($r_{Cs} = 0,17nm$), las moléculas orgánicas de metilamina ($r_{MA} = 0,18nm$) y la formamida ($r_{FA} = 0,20nm$), quedando afuera moléculas como el imidazol (IA), la etilamina (EA), etc. Si bien el sitio A no posee influencia en las propiedades electrónicas directamente, las distorsiones estructurales que provoque, afectan la distribución de densidad electrónica y eventualmente la fase cristalina que no necesariamente es adecuada en una celda solar. Es preciso aclarar que la estabilidad estructural es necesaria para la formación de la perovskita, pero no garantiza una estabilidad del material en condiciones de exposición ambiental u operación de la celda. De hecho, como se discutirá más adelante, la estabilidad bajo condiciones de operación es una de las dificultades principales a sortear con estos materiales.

1. INTRODUCCIÓN

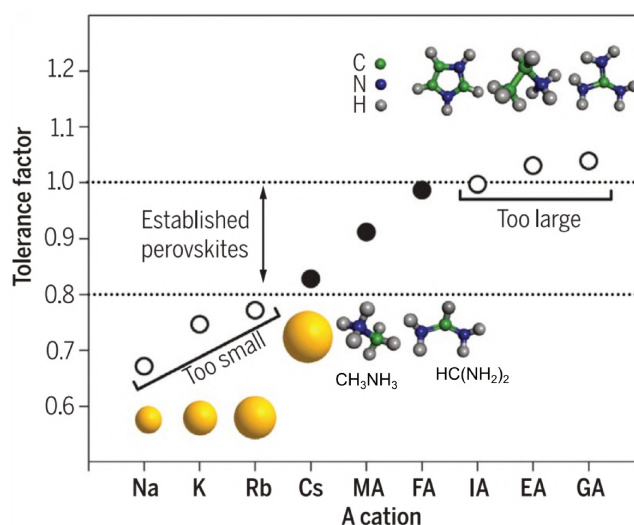


Figura 1.5: Factor de tolerancia geométrica para distintos cationes en el sitio A de las perovskita. Con líneas de puntos se indica el intervalo del factor en el que se conforman perovskitas en la fase negra o α , adecuada para celdas solares. (Imagen extraída de [24])

Aún con estas restricciones las perovskitas híbridas poseen una versatilidad y funcionalidad tan amplia que pueden formar materiales con band-gaps que van del ultravioleta al infrarrojo cercano. La diversidad estructural ofrece la posibilidad de hacer ajustes finos de las propiedades físicas con una relativa modificación química en la síntesis. Por ese motivo no solo son muy atractivas en celdas solares, sino también en la fabricación de leds, lasers y fotodetectores[23, 25, 26]. Los fenómenos que aún requieren una mayor profundización en la comprensión de los fundamentos de estos materiales se manifiestan en todo el abanico de estructuras de POIHP. Por ese motivo, este trabajo está centrado principalmente en avanzar en la comprensión de la MAPbI₃ desde la cual es posible inferir el comportamiento de sus materiales asociados.

Las POIHP poseen fases cristalinas diferentes a distintas temperaturas. Poglitch y Weber demostraron a través del análisis de medidas de rayos x la existencia de tres fases en las POIHP [28]: cúbica, tetragonal y ortorrómbica. La Fig. 1.6 muestra la disposición de los octaedros de PbI_6 en las diferentes fases obtenidas a partir de cálculos de primeros principios empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) [27]. La temperatura disminuye hacia la derecha; el catión de MA^+ no se muestra por claridad. A temperatura ambiente las POIHP se encuentran en la fase tetragonal y grupo espacial $I4/mcm$. La transición de tetragonal a

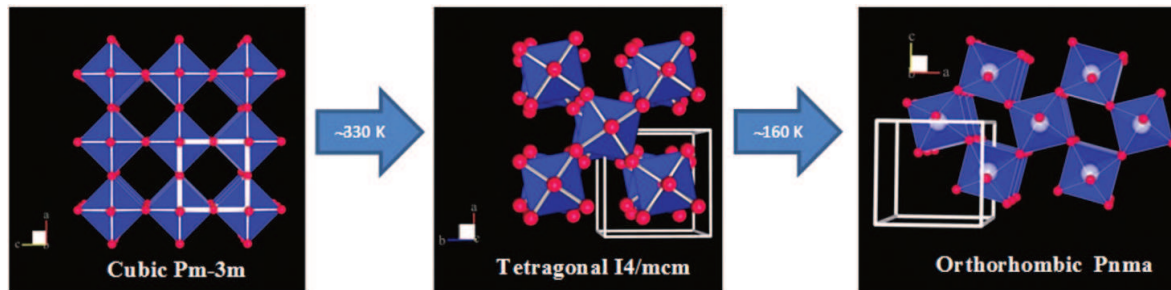


Figura 1.6: Se muestran las dos transiciones de fase de la MAPbI_3 conforme disminuye la temperatura: de cúbica a tetragonal (330 K o 57°C) y de tetragonal a ortorrómbica (160 K o -113°C). El catión de metilamina no es representado por claridad y solo se muestran los octaedros de PbI_6 (imagen extraída de [27]).

cúbica que se produce a 57°C cobra particular interés porque se encuentra dentro del rango de temperatura de trabajo de una celda en operación.

Los tres mecanismos de recombinación de portadores fotogenerados que pueden suceder son: la recombinación monomolecular (debido a la neutralización de estados ionizados en medio del band-gap o trampas), la recombinación bimolecular (debido a la recombinación banda-banda electrón-hueco) o la recombinación Auger (recombinación de un electrón que emite otro electrón). Ésta última es un fenómeno de tercer orden que solo podría ser significativo en concentradores solares donde la intensidad de la iluminación es muy alta. Se observó que el coeficiente de recombinación monomolecular aumenta notablemente con la temperatura, pero contrariamente el coeficiente de recombinación bimolecular disminuye. Si bien hay evidencias de una marcada diferencia en los coeficientes de recombinación mencionados en una u otra fase, se observa que sucedida la transición de fase la longitud de difusión de los portadores se mantiene por encima de la longitud de penetración óptica en el espectro visible [29], lo que demuestra que no existe un obstáculo fundamental en esta transición de fase en condiciones de operación.

1.4 Propiedades ópticas

Uno de los principales motivos de interés en las POIHP para su empleo como capa absorbente en celdas solares, es su pronunciado borde de absorción. Esta característica es una de las

1. INTRODUCCIÓN

causas que se le atribuye al gran valor de V_{oc} que demuestran las celdas solares basadas en POIHP (por ej. $V_{oc} = 1,1eV$ para la $MAPbI_3$). Los cálculos teóricos del V_{oc} asumen un coeficiente de absorción modelado por una función escalón, donde no hay absorción por debajo del band-gap. Como consecuencia no puede haber pérdidas de portadores por recombinación por debajo del band-gap. En una celda solar real, el coeficiente de absorción no es perfectamente abrupto ya que siempre hay una (pequeña) cola de estados dentro del band-gap debido entre otros motivos a defectos cristalinos. Sin embargo, las CSP demuestran estar privilegiadas en este aspecto. La Fig. 1.7 muestra los resultados obtenidos por Wolf *et al.* para el coeficiente de absorción, determinado a partir de medidas de espectroscopía de fotocorriente [1]. El coeficiente de absorción de la película de $MAPbI_3$ aumenta exponencialmente 5 décadas (línea recta en escala logarítmica) en un intervalo muy pequeño alrededor de 1.5 eV. El silicio cristalino (c-Si), con un band-gap más cercano al valor óptimo teórico, no presenta un borde tan pronunciado ni un valor pico tan alto como el coeficiente de absorción de la película de $MAPbI_3$. Los semiconductores CIGS ($CuInGaSe_2$), poseen un perfil de absorción poco menos marcado que la película de $MAPbI_3$, aunque la energía de Urbach (pendiente de las rectas tangentes se ven en la gráfica) es mayor. La energía de Urbach es una medida de la densidad de estados localizados dentro del band-gap, lo que da cuenta del grado de defectos de la red cristalina del material. La energía de Urbach en la $MAPbI_3$ multicristalina es próxima a los valores del silicio cristalino y al GaAs, lo cual sugiere una microestructura muy ordenada [30]. A partir de esta evidencia se puede sugerir una conexión de una de las propiedades físicas sobresalientes de las POIHP con características estructurales, aunque los mecanismos detallados aún se encuentran en discusión [31].

Las POIHP poseen un band-gap directo [1], lo que posibilita, a diferencia de las celdas de silicio, conseguir alta absorción con películas delgadas. Por otro lado, la absorción o emisión tanto de películas como de suspensiones coloidales puede ajustarse modificando la composición del sitio X ocupado por un haluro, consiguiendo desplazamientos al azul modificando la relación estequiométrica entre el Cl-Br y al rojo entre el Br-I [32]. Esta misma maleabilidad estructural permite la sintonización de bandas que pudiere requerir un dispositivo tipo tandem o la fabricación de diodos emisores de luz (leds) o detectores en distintas longitudes de onda. Comprender los mecanismos que producen las modificaciones en el band-gap y las características optoelectrónicas es imprescindible para el diseño de

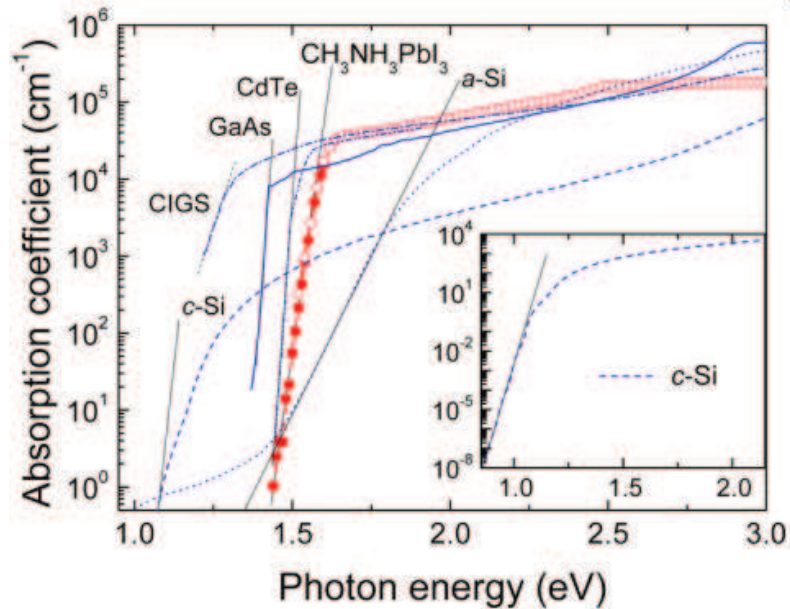


Figura 1.7: Coeficiente de absorción efectiva de una película de MAPbI₃ en comparación con otros materiales típicamente empleados en celdas solares. La recta representada da cuenta de la energía de Urbach, que es una medida de la cola de estados localizados dentro del band-gap. La figura inserta muestra en un intervalo de energías más chico (ampliación) el coeficiente de absorción del c-Si (imagen extraída de [1]).

dispositivos. Por ese motivo, es fundamental la elaboración de modelos ópticos que vinculen las propiedades estructurales con las propiedades macroscópicas.

La caracterización óptica de un material esencialmente requiere la obtención del índice de refracción n y el coeficiente de extinción κ . Estas dos propiedades conforman el índice de refracción complejo, dado por la expresión:

$$N = n + i\kappa \tag{1.2}$$

donde κ se relaciona con el coeficiente de absorción mediante la expresión $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$. A partir de estas magnitudes podría predecirse cualquier variable óptica sobre las POIHP, como la reflectancia, transmitancia o absorbancia. Desde cálculos de primeros principios varios autores consiguieron obtener estas propiedades para porciones de un cristal perfecto o con algunos defectos incorporados voluntariamente [33]. Kato *et al.* hizo un estudio sistemático de las propiedades ópticas en función de su composición, a partir de medida de elipsometría

1. INTRODUCCIÓN

y cálculos de primeros principios. Encontró que el sitio A tiene una importante influencia en el coeficiente de absorción y que cuando se reemplaza el catión MA^+ por FA^+ el coeficiente de absorción se reduce a la mitad [33]. Aún así, otros trabajos, proponen la incorporación del catión FA^+ , debido a que la $FAPbI_3$ es térmicamente más estable y posee un band-gap menor que la $MAPbI_3$ pudiendo absorber una porción mayor del espectro solar [34]. Leguy *et al.* relaciona los picos que se observan en el coeficiente de extinción con las transiciones correspondientes en la estructura de bandas obtenida por cálculo de primeros principios. La Fig. 1.8 muestra los resultados obtenidos por elipsometría tanto en una película delgada (línea punteada verde) como en un cristal (línea llena azul), junto a los resultados provenientes de cálculos teóricos (línea punteada naranja) [35]. No se observa con claridad la correspondencia entre los picos teóricos y los obtenidos experimentalmente. Observaciones complementarias pero indirectas dan argumentos para respaldar esa asignación de picos. Por ejemplo, el primero corresponde a la transición de menor energía banda-banda en el punto de simetría R de la estructura de bandas. Los otros picos son las transiciones más próximas en energía que siguen y así sucesivamente. Se volverá a este punto en detalle en el Cap. 3.

Los modelos de los cuales se extraen los valores de n y κ a partir de medidas ópticas (elipsometría o Reflectancia/Transmitancia), deben ser optimizados según el tipo de muestra que se obtenga. Los centros de dispersión del material y la rugosidad superficial dependen fuertemente del método de síntesis. La rugosidad en general se trata de eliminar fabricando películas a partir de métodos co-evaporación que garanticen superficies especulares (rugosidad por debajo de 10nm). Sin embargo, los métodos de solución, que son los más usados por su baja complejidad, no permiten obtener películas con superficies tan suaves. La reproducibilidad de las películas de POIHP requieren aún de un gran entrenamiento para conseguir resultados repetibles. Los modelos están basados en los formalismos mecano-cuántica de absorción, que contemplan las probabilidades de transiciones permitidas entre estados cuánticos en los materiales. Para obtener valores confiables a partir de medidas sobre películas delgadas, es preciso incorporar los efectos que se esperan en las variables medidas debido a la rugosidad superficial.

Cuando la luz incide sobre una superficie especular la porción de luz reflejada es alta, pues la variación del índice de refracción es abrupta. Cuando se tiene una superficie rugosa, la porción reflejada de luz es menor no porque la absorción sea mayor sino por la adaptabilidad del índice de refracción. Este fenómeno es dependiente de la relación entre la longitud de onda

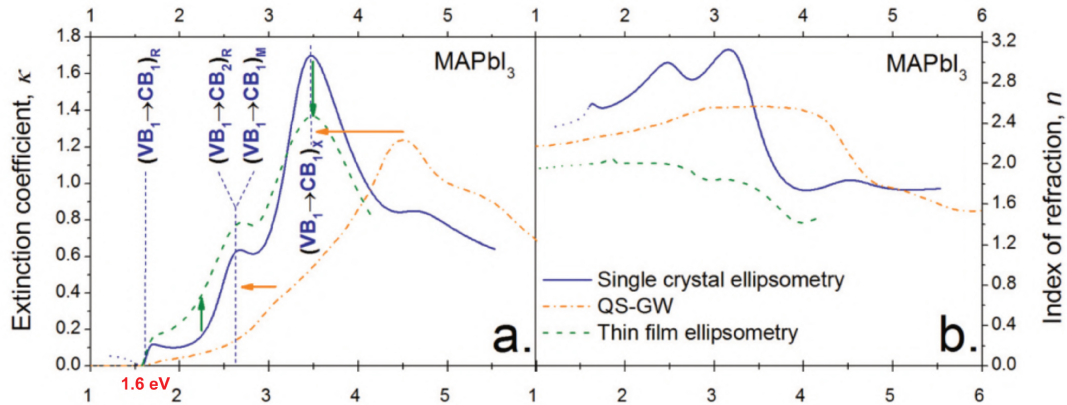


Figura 1.8: Coeficiente de extinción κ (izquierda) e índice de refracción n (derecha) de la MAPbI_3 para un monocristal (línea llena azul), para una películas delgada (línea punteada verde) y desde cálculos de primeros principios por DFT con las aproximación de QS-GW (Quasi-particle Self-consistent GW, donde GW refiere a screened Green's function) (línea punteada naranja). El índice de refracción en los tres casos muestra valores altos a energías bajas (por debajo de 4eV) y una reducción a energías altas. El primero pico en el coeficiente de extinción esta asociado a la transición del mínimo absoluto de la banda de valencia (VB1) y al máximo absoluto del máximo de la banda de conducción (BC1) en el punto de simetría R. El segundo pico corresponde al mínimo absoluto de la VB1 y al máximo secundario de la BC en el punto R. La estructura de la curva proveniente de la simulación (línea punteada naranja) no es lo suficientemente clara para relacionarla con los valores extraídos de la medida. (Imagen adaptada de [35]).

de la luz y el tipo de rugosidad. Algunos autores lo tienen en cuenta de manera aproximada modelando la superficie con una capa intermedia que posee un índice de refracción promedio entre el aire y la película [36]. Incorporar la rugosidad a los modelos no solo permite obtener mejores resultados en las determinación de las propiedades ópticas, sino que proporciona información adicional de las características del film. Las medidas ópticas permiten extraer un caudal de información muy grande de las películas, aunque se requiere aún más trabajo en el desarrollo de los modelos. Las técnicas ópticas son excelentes candidatas a implementar durante la síntesis de las POIHP para un sensado *in situ*.

El coeficiente de absorción es una característica sobresaliente en las POIHP en sus distintos rangos de trabajo. No obstante, se sabe que la rápida degradación de sus propiedades se debe a la humedad ambiente, al oxígeno, al campo eléctrico y también a la luz [37, 38, 39]. La fuerte absorción de la luz, provoca además que los fotones más energéticos (UV) sean absor-

1. INTRODUCCIÓN

bidos prácticamente en la superficie del material generando una degradación inhomogénea. En este sentido todavía es necesario dilucidar los mecanismos de degradación tanto de las películas como de las celdas solares.

1.5 Propiedades eléctricas

La alta absorción de las POIHP se combina con una longitud de difusión de portadores grande y una baja tasa de recombinación, para constituir el conjunto de características que las hizo excelentes materiales para dispositivos optoelectrónicos: gran V_{oc} , alta I_{sc} y buen factor de llenado. No obstante, tanto en las películas de POIHP como en las CSP fueron observadas aparentes anomalías respecto a semiconductores convencionales, asociadas a tiempos de respuesta muy lentos, degradación e histéresis en las curvas de tensión y corriente. Aún se encuentran en discusión los mecanismos de conducción y recombinación de portadores. Estos fenómenos a su vez están sujetos a los métodos de síntesis empleados debido a que son dependientes de las características cristalinas y morfológicas de las películas.

Uno de los fenómenos más singulares y discutidos en la literatura es la *histéresis* que demuestran las curvas de corriente y tensión (J-V) en las celdas solares basadas en POIHP [40, 41, 42]. La Fig. 1.9a muestra la curva J-V típica de una celda solar de MAPbI_3 , medida en polarización directa (voltajes crecientes) y en polarización inversa (voltajes decrecientes) con pasos de 10mV y un retardo de 40 ms bajo iluminación AM1.5G. Se observa que tanto el factor de llenado (grado de proximidad a un rectángulo) como el punto de máxima potencia es diferente en cada dirección de barrido. Esto genera una dificultad para definir la eficiencia de una celda solar de perovskita, debido a que incluso esta separación depende de la rapidez de muestreo. Este fenómeno está asociado con una peculiaridad de las perovskitas en relación a semiconductores convencionales: la conducción iónica [43]. La Fig. 1.9b y c muestran el esquema de una celda solar en donde el campo eléctrico aplicado provoca un desplazamiento de iones positivos hacia un lado (dejando vacancias en el otro) y iones negativos hacia el otro (también dejando sus vacancias). De esta manera la capa de perovskita se convierte en una homojuntura p-i-n. Al invertir el campo aplicado las especies migran en sentido opuesto pero con tiempos de respuestas muy lentos. La acumulación remanente de carga en las interfaces provoca un campo interno que contrarresta parcialmente y transitoriamente el campo externo, dando lugar a la histéresis.

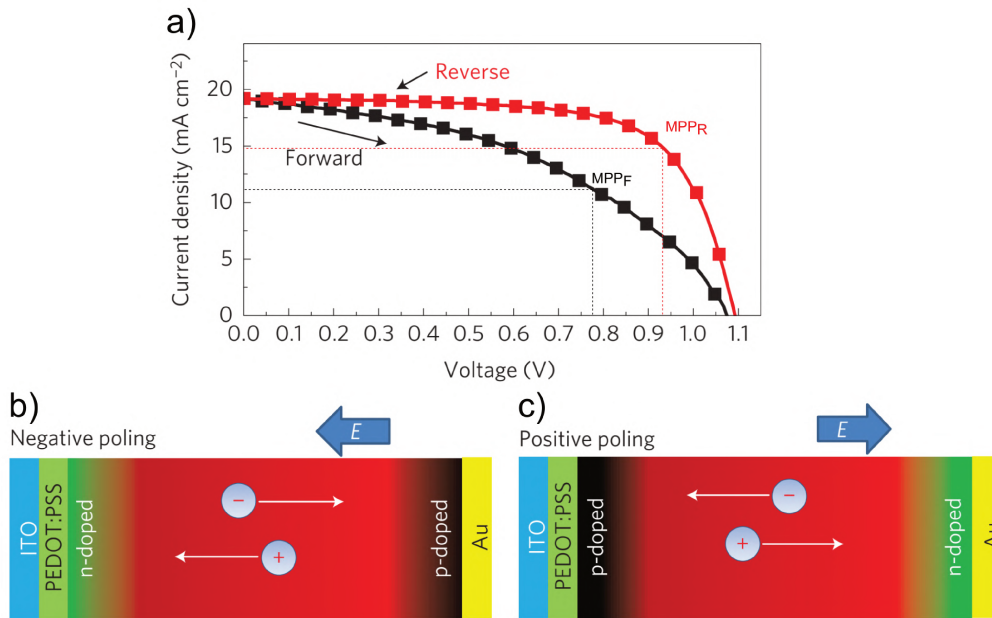


Figura 1.9: a) Curva J-V tomada bajo iluminación AM 1.5G con polarización directa (forward) e inversa (reverse), con un retardo entre punto de 40ms y pasos de 10mV. Se indica el punto de máxima potencia (MPP) de ambas curvas (imagen extraída de [44]). b) y c) esquema de la celda solar en la que se representa el la migración iónica debido al campo aplicado en un sentido y en el otro. La película de perovskita se convierte en una homojuntura p-i-n, debida a la acumulación de iones por efecto del campo (Imagen extraída de [42]).

En las POIHP la migración de iones se da debido a la baja energía de activación E_a que poseen las especies iónicas que las conforman. Es posible calcular la E_a tanto de los intersticios (I) como de las vacancias (V) de los iones de I^- , Pb^{2+} y MA^+ a partir de cálculos de primeros principios. La Fig. 1.10a muestra el camino de migración de un I^- a lo largo de un borde del octaedro de PbI_6^{4-} , calculado a partir de la teoría funcional de densidad (DFT). Asimismo se esquematizan en la Fig. 1.10b y c el camino de migración de iones I^- (A), iones Pb^{2+} (B, C) en el plano Pb-I, y iones MA^+ (D) en el plano MA-I [40]. Existe una profusión notable en la literatura de los valores absolutos teóricos obtenidos para los distintos iones, pero hay consenso de que la menor energía corresponde al I^- [45]. Si bien se predice que la especie con mayor movilidad es el ión I^- , se calculó que atravesaría un film en menos de $1\mu s$, lo cual es demasiado rápido para explicar el retardo en el seguimiento de la corriente cuando se invierte la polaridad en una curva J-V. Dicha curva se suele realizar en un rango de entre 0.1 y 100 s . El Pb^{2+} y la MA^+ , podrían ser las responsables de las

1. INTRODUCCIÓN

respuestas lentas observadas, con tiempos de migración típicos calculados de ms a minutos [46].

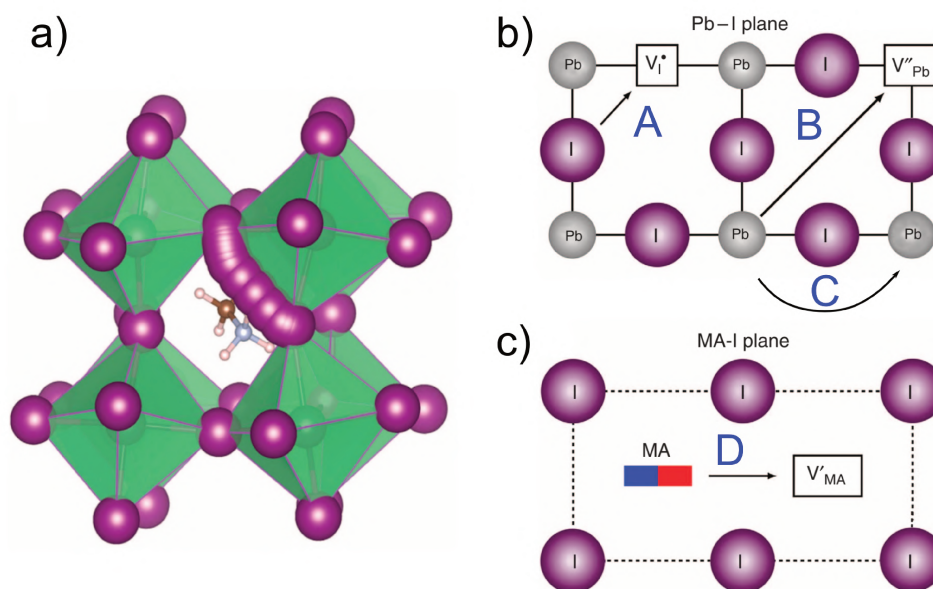


Figura 1.10: a) Migración del ion I^- a través de un borde del octaedro. b) Camino de migración de un I^- (A) y un Pb^{2+} (B y C) en el plano Pb-I y c) camino del ion MA^+ en el plano MA-I (D). (Imagen extraída de [40]).

Experimentalmente, si se tiene una conducción iónica, sería posible medir la energía de activación a través de la relación de Arrhenius para la tasa de migración iónica r_m en función de la temperatura absoluta T , $r_m \propto e^{-E_a/kT}$, pues dicha tasa guarda relación directa con la corriente. No obstante, una serie de factores confluyen e impiden realizar esta medida con exactitud para compararla con las obtenidas teóricamente [47]. Primero, debido al cambio de fase que las POIHP experimentan a bajas temperaturas, se evaluaría la relación de Arrhenius en un rango térmico pequeño que provocaría errores relativos grandes. Segundo, la respuesta del dispositivo es una convolución de varios factores que dificultan asociarla directamente con la E_a de una especie iónica. Por ejemplo, la corriente depende la temperatura de partida, de su historial térmico, de la rampa de temperatura elegida, de la contribución a la corriente por difusión pero también por deriva, de la formación de otros centros activos (impurezas), etc. Y tercero, las medidas se realizan sobre sistemas multicristalinos cuyos bordes de grano modifican los iones móviles en relación a un monocristal perfecto, como el empleado en

los cálculos teóricos. Por estos motivos, la determinación experimental de valores absolutos confiables y consistentes con los valores teóricos aún es un tema pendiente.

La migración iónica en las POIHP es una característica que tiene perjuicios y beneficios en el funcionamiento de las celdas solares. Por un lado, el aumento en la densidad de dopaje hacia las interfaces con los contactos selectivos contribuye a la ohmicidad o linealidad de los mismos, como es requerido en celdas solares de alta eficiencia. Al mismo tiempo, la acumulación de iones en un lado (que dejan sus vacancias en el otro), produce un auto-pasivado de las interfaces que disminuye la tasa de recombinación superficial al mismo tiempo que pueden repeler el tipo de portador que no debe difundir por allí, siendo así la causa del extraordinario valor de V_{oc} de las CSP [47, 48]. Los defectos debidos a los iones cargados pueden atrapar a la carga electrónica y contribuir a una recombinación más lenta mediada por trampas, en vez del rápido proceso de recombinación bimolecular o banda-banda [41]. No obstante, se vienen reportando un sin número de intentos para eliminar el efecto de histerésis. Hasta ahora se encontró que la configuración de celdas invertidas permite eliminar este efecto, sin embargo las eficiencias no son tan elevadas. En la actualidad existe un consenso claro de que la histerésis está asociada a la migración iónica. La discusión aparejada a eliminar la histerésis debe pasar inevitablemente por investigar cuáles son los canales que proveen los iones: los defectos puntuales de la red cristalina, los bordes de grano, las superficies que conforman interfaces con los contactos selectivos o de una desviación del equilibrio estequiométrico proveniente de la síntesis. La discusión aún se encuentra abierta y estrechamente vinculada a los grandes tiempos de recombinación que se observan en las perovskita a partir de medidas de diferente naturaleza [49, 50].

Las bajas energías de formación de los iones traen aparejada también que a temperatura ambiente, la mayoría de las POIHP que resultan en celdas solares de alta eficiencia demuestran un nivel leve o moderado de dopaje intrínseco tipo p [51]. Cuanto más dopado es un material, mayor densidad de defectos y por lo tanto de trampas tendrá. Sin embargo, las POIHP demuestran una densidad de trampas relativamente baja que le confieren otra característica notable. Yin *et al.* demostró a partir de cálculos de primero principios que en la película de MAPbI₃ todos los defectos puntuales que pueden constituir trampas profundas, tienen energías de formación grande y no es probable que afecten el rendimiento del dispositivo. La mayoría de los defectos puntuales que posee la película MAPbI₃ tienen energías que se

1. INTRODUCCIÓN

encuentran en la banda de conducción o de valencia o bien constituyen trampas poco profundas en el band-gap [52]. Por otro lado, un V_{oc} grande requiere un tiempo grande de vida media de portadores antes de la recombinación. Esto en principio estaría de acuerdo con una baja densidad de trampas y con los grandes tiempos transitorios observados en medidas de fotoconductividad sobre la película. En este punto la discusión que se abre en torno a cuáles son los mecanismos de recombinación y qué relación tienen con los niveles de trampas en el band-gap. Este punto se discutirá en detalle en el Cap. 4.

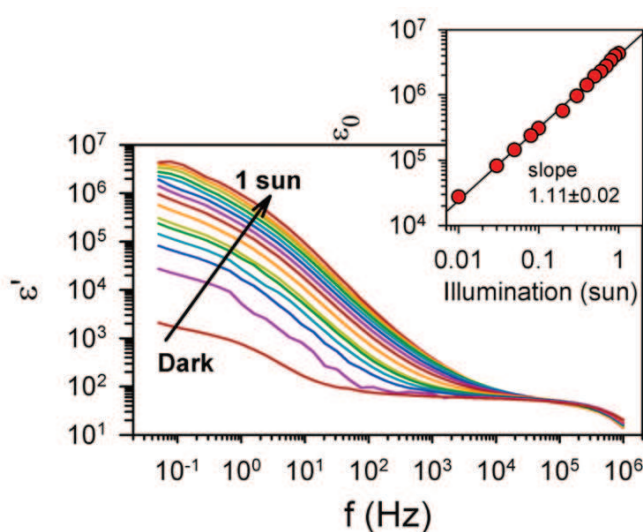


Figura 1.11: Gráfica de la parte real de la constante dieléctrica (asociada a la capacidad) en función de la frecuencia para diferentes intensidades de luz incidente, para un dispositivo basado en $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Se observa el fenómeno de aumento de la constante dieléctrica a bajas frecuencias, con un incremento de hasta dos órdenes de magnitud a oscuras y de seis bajo 1 sol de iluminación, respecto a la permitividad a frecuencias altas. (Imagen extraída de [53]).

Otra característica sobresaliente de las POIHP es el incremento de la constante dieléctrica a bajas frecuencias. En medidas de espectroscopia de impedancia una tensión sinusoidal se usa como señal de estímulo del sistema y su frecuencia se hace variar en un rango muy amplio, típicamente de 10^{-2} a 10^6 Hz. Los cambios de la señal de respuesta (capacitancia compleja) en cada región del espectro de frecuencias, están asociados con los tiempos característicos de los diferentes mecanismos que entran en juego [54]. En particular, a bajas frecuencias se observa el aumento de dos órdenes de magnitud de la parte real de la constante dieléctrica de las POIHP a oscuras, como muestra la Fig. 1.11 [53]. Si bien la gráfica corresponde a

un dispositivo de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ con contactos asimétricos (celda solar), el efecto también se registró con contactos simétricos y con películas de MAPbI_3 . Este efecto se exagera de manera dramática cuando una película de contactos asimétricos se ilumina observándose un aumento lineal del valor máximo, con un incremento de tres órdenes de magnitud para intensidades de iluminación de 1 sol. El elevado coeficiente de extinción de las POIHP propicia una inyección de portadores muy alta que dan lugar a este enorme crecimiento asociado a la capacitancia del sistema. Esto abrió una discusión intensa en la literatura pues se conectó con la conducción iónica y el fenómeno de histéresis. En el Cap. 5 se desarrollará este tema con detalle y una propuesta experimental para discernir entre los escenarios posibles planteados en la actualidad.

1.6 Estabilidad y Toxicidad

Estabilidad

Las CSP deben superar principalmente dos obstáculos para convertirse en una alternativa que compita comercialmente con las celdas solares de silicio, la estabilidad y la toxicidad [55]. La toxicidad se debe principalmente al empleo del Pb y en cierta medida este punto se encuentra vinculado al problema de la estabilidad. La estabilidad se debe fundamentalmente la degradación de las propiedades de la POIHP y de las interfaces que conforma con las otras capas debido a la exposición a humedad, oxígeno, radiación UV, campo eléctrico y temperatura. La euforia que produjo la rápida evolución de las eficiencias obtenidas, llevó en un principio a enfocar la mayoría de las publicaciones hacia este objetivo y muchas menos a estudiar y resolver el problema de estabilidad. Sin embargo, a partir del 2018 aproximadamente (ver Fig.1.1), donde la eficiencia ya había alcanzado valores casi tan buenos como las celdas solares de silicio y el crecimiento de desaceleró, comenzaron a aparecer casi tanto estudios de eficiencia como de estabilidad frente a la proximidad de incorporar las CSP en el mercado. Según Christians *et al.* (NREL) los pasos a seguir para una inserción de esta nueva tecnología requiere: 1) estudiar específicamente el material, fuentes de degradación, posibles estrategias de solución, 2) estabilidad de la celda solar, definición de condiciones estándar para su testeo y, 3) estudio de la estabilidad de los módulos en condiciones reales de exposición ambiental. Si bien hay una lógica en la cronología de estas etapas, es necesario ir alimentando y retroalimentando la siguiente con la anterior.

1. INTRODUCCIÓN

La humedad es un factor que perjudica fuertemente el desempeño de las POIHP en los dispositivos, pues la molécula de agua se incorpora y conforma otra estructura que modifica química y físicamente la película, pudiéndola volver transparente. Leguy *et al.* reporta que este proceso es reversible cuando la exposición es de corta duración (horas) y el material se somete a un recocido, pero irreversible frente a exposiciones largas de tiempo (días) [56]. En el primer caso, la molécula de agua forma un aducto con la perovskita $CH_3NH_3PbI_3 : H_2O$ que se rompe en ambientes secos o bajo un recocido, recuperando la estructura original aunque con morfología diferente. En el segundo caso, el PbI_2 se deshidrata y se separa de la metilamina (CH_3NH_3), provocando que la película se vuelve amarillenta. En dispositivos, la humedad no solo afecta la capa de perovskita sino también el Spiro-OMeTAD. En principio este material actúa de barrera para el ingreso de la humedad hacia la capa de perovskita, pero debido al aditivo de litio que usa para aumentar la conductividad (Ver Cap. 6, sec. 6.2.1), la capa se hidrofilita y la humedad encuentra un camino de ingreso al dispositivo. Habisreutinger *et al.* encontró que, como con la humedad, la iluminación puede producir degradación irreversible, incluso en ambientes secos [57]. Este fenómeno se exagera en las películas POIHP cuando se emplea radiación UV debido a la alta energía de los fotones consiguen romper los enlaces que forman la perovskita. Sin embargo, se sabe que en dispositivos la radiación UV afecta principalmente a la capa de TiO_2 (con un band-gap de 3.2 eV) mesoporoso, provocando un aumento de la densidad de trampas y degradando la movilidad de electrones a través de ella [58]. Otro factor de degradación son la presencia de oxígeno, que puede migrar desde el ambiente al interior del dispositivo a través de bordes de granos por ejemplo.

La humedad constituye uno de los factores más importantes en la degradación. El encapsulado del dispositivo podría disminuir significativamente la estabilidad de los dispositivos. No obstante, aún con el uso de encapsulantes se observa una disminución de su desempeño en condiciones de operación. Una hipótesis es que la humedad no solo ingresa desde el ambiente al dispositivo, sino que también puede quedar atrapada durante la síntesis. Por esta razón es que las CSP de alta eficiencia son sintetizadas en caja de guantes con sistema de vacío, inyección de nitrógeno ultra puro y filtros que garanticen niveles de humedad y oxígeno por debajo de 1 ppm. Los mecanismos de degradación y el rol de la humedad en la síntesis aún son tema de debate. Tanto en el Cap. 3 como en el Cap. 6, se abordará la degradación de las películas y dispositivos, respectivamente.

Toxicidad

No es objetivo de esta tesis hacer ensayos de toxicidad, ni proponer alternativas que sorteen el uso del Pb en los dispositivos. Sin embargo, por el momento actual que atraviesa el mundo debido a la pandemia por covid-19, se consideró pertinente incluir una exposición que de argumentos claros a favor de implementar la generación de celdas solares de alta eficiencia basadas en Pb como una tecnología eco-sustentable. **Lo que sigue puede omitirse sin pérdida del hilo argumental de esta tesis.**

Hasta ahora, las mejores eficiencias se consiguieron con las CSP basadas en plomo [59]. La alta toxicidad del plomo ha llevado a una parte enorme de la comunidad a explorar alternativas libres de Pb, pero de momento ninguna alternativa dió mejores resultados tanto en estabilidad como en eficiencia que las celdas basadas en Pb.

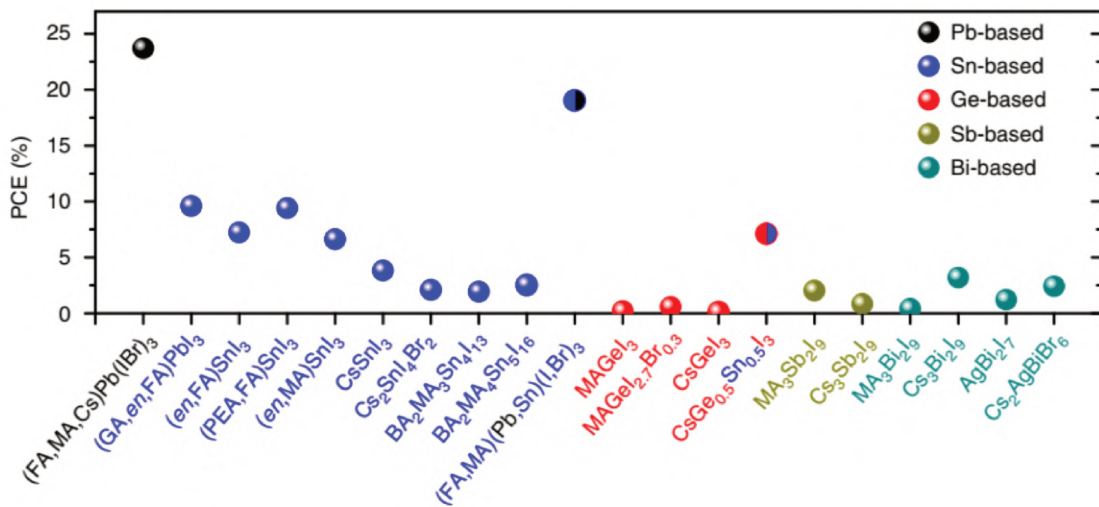


Figura 1.12: Gráfico de eficiencias para celdas de perovskitas basadas en distintos cationes. La Superioridad de las celdas basadas en Pb es significativa en relación al resto. Las celdas basadas en Sn poseen buenos resultados también, aunque una menor estabilidad [59]

La Fig. 1.12 resume la eficiencia alcanzada por las CSP basadas en iones metálicos diferentes. En particular ha cobrado gran impulso la investigación en celdas basadas en el Sn, que se encuentra segunda en la carrera por las eficiencias records. Ahora, ¿el Sn no es tóxico? Sí, también lo es, pero bajo exposición a condiciones ambientales, se degrada en Sn^{+4} y se convierte en SnO_2 que es un material no tóxico. Debido a ésto, podría ser un gran sustituto del

1. INTRODUCCIÓN

Pb, ya que poseen propiedades físicas muy similares. Sin embargo, por esa misma tendencia a la degradación en Sn^{+2} y Sn^{+4} es que las películas de perovskitas basadas en Sn poseen un alto grado de dopaje (tipo p) provocando una concentración de portadores muy alta en oscuras y una tasa de recombinación de portadores más alta que las perovskitas basadas en Pb. Otras alternativas al catión metálico de Pb se están explorando aún sin resultados muy satisfactorios.

Un análisis exhaustivo sobre la toxicidad del plomo excede los objetivos de esta tesis, pero es importante mencionar algunos aspectos que se vinculan a los efectos que pudieran producir los paneles solares de perovskitas basadas en plomo, tanto en el medio ambiente, como en los animales y los seres humanos. El plomo es un elemento que se encuentra en estado natural pero en muy bajas concentraciones. En la actualidad la mayor fuente de Pb proviene principalmente de la industria automotriz, de la fabricación y reciclado de baterías, de las refinerías de petróleo, gases de vehículos, industria metalúrgica, megaminería, industria armamentista, y la fabricación de pinturas [60, 61, 62]. Los desechos de plomo son emitidos a la atmósfera, a la tierra o al agua, provocando la exposición a animales y seres humanos a través de su inhalación (aire), ingesta (alimentos, agua) o absorción (ríos, lagos). La absorción del Pb es aún mayor cuando se encuentra en solventes orgánicos, pudiendo atravesar barreras que el Pb inorgánico no puede. En términos generales, el Pb incorporado al organismo es expulsado en su mayor proporción a través de heces, orina, secreciones gastrointestinales, pelo, sudoración o leche materna. Lo que se expulsa se hace luego de un tiempo de tránsito que puede generar depósitos en el cuerpo. Frente a exposiciones crónicas esos depósitos comienzan a provocar síntomas, que bajo tratamientos se pueden curar. El daño es particularmente importante en niños y niñas, y los síntomas incluyen retrasos en el desarrollo, dolor abdominal, irritabilidad y cambios neurológicos. Los niveles muy altos pueden ser mortales.

En un prototipo de laboratorio de CSP basada en plomo, para formar una película de perovskita (ver Cap. 2), básicamente se diluyen yoduro de matilamónio y yoduro de plomo en un solvente orgánico. Para un conjunto de 16 dispositivos de $25 \times 25mm^2$, es decir para $100cm^2$, se emplean 2.7 g de PbI_2 . Por el método de deposición de centrifugado, sólo de un 4 al 5 % del volumen de solución empleado queda en el sustrato para conformar la película, el resto es depuesto. El Pb metálico representa el 45 % de la masa molecular de la sal precursora de PbI_2 . Por lo tanto, a los 2.7 g de sal de plomo por cada $100cm^2$ de dispositivos hay que afectarlos por estos dos últimos factores para estimar la cantidad de Pb por unidad

1.6 Estabilidad y Toxicidad

de área en una celda solar. De estos cálculos resulta un contenido aproximado de unos 6 g de Pb por metro cuadrado activo de panel solar. En el año 2009, el Ministerio de Salud de la Nación hace pública la resolución 7/2009 ([63]), por la cual se establece un límite al contenido de plomo de pinturas, lacas y barnices de 0.06 g por cada 100g de masa no volátil. Si una pintura rinde $10m^2/L$ aproximadamente y se necesitan entre 2 a 3 manos, con el límite máximo de Pb establecido, se tendrá una cantidad del orden de las décimas de gramo. Las pinturas también tiene solventes orgánicos por lo que la comparación con le Pb de las celdas es adecuada. Estas estimaciones se hacen al solo efecto de tener alguna referencia normada de comparación para ponderar la cantidad de plomo de los paneles que pudieran fabricarse con pervoskitas basadas en plomo.

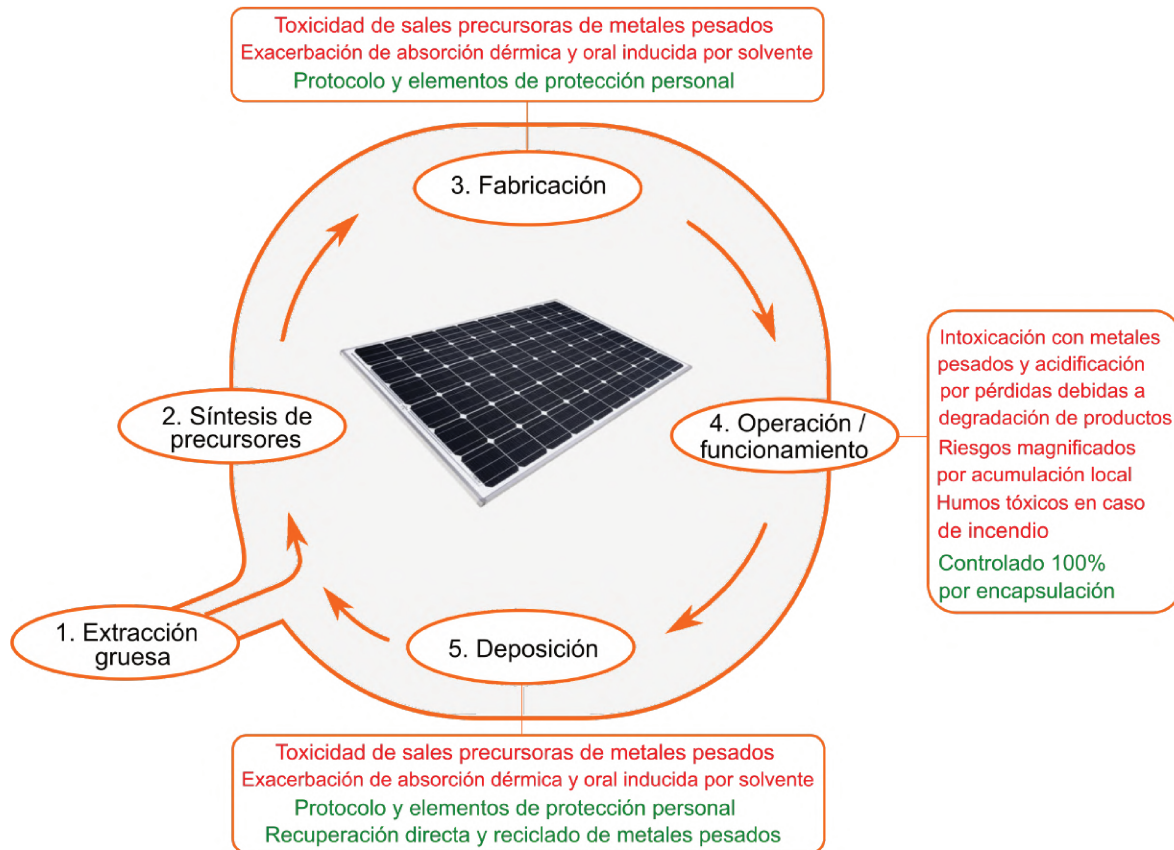


Figura 1.13: Esquema del ciclo de vida de un panel de perovskitas en relación a su toxicidad. Para cada etapa en rojo se encuentran los riesgos y en verde los métodos de mitigación. La etapa 1 y 2 ya poseen protocolos establecidos por eso aquí no se detallan. Adaptación de [59]

A diferencia de las pinturas que quedan expuestas, los paneles pueden disponer de toda la

1. INTRODUCCIÓN

protección que sea necesaria para evitar un derrame de sustancias tóxicas (Pb y solventes) al entorno. Aunque no solo hay exposición durante la operación de los paneles, sino en todo el proceso. La Fig. 1.13 (adaptación de Babayigit *et al.*) muestra el ciclo de vida de una celda de perovskita, en el que en rojo se indica el riesgo principal y en verde la estrategia de control. Tanto la extracción (1) como la síntesis de las sales precursoras de Pb (2) poseen protocolos de seguridad ya bien establecidos. Durante la fabricación (3), la toxicidad de la sal de Pb se ve exacerbada por el empleo de los solventes orgánicos que, además del riesgo intrínseco, viabilizan el Pb a través de membranas que en su forma inorgánica no consigue atravesar, tanto por vías dérmicas como orales. La protección personal y la elaboración de un protocolo de seguridad paso por paso, eliminan cualquier riesgo de intoxicación. Una fisura en el panel durante la operación (4), podría exponer los materiales tóxicos a su degradación por humedad y consiguiente derrame. Así también, los gases emitidos en un incendio liberarían suspensiones de Pb tóxicas. La encapsulación resistente a esfuerzos mecánicos, el empleo materiales ignífugos y dispositivos contra incendios, mitigarían este riesgo. Por último, en el pase a baja de funcionamiento y deposición (4), otra vez se expone a personal al contacto con Pb, que debe protegerse de la misma manera que en (3). La industria del plomo es una de las que mayor porcentaje de reciclado consigue, con procedimientos consolidados. Con solventes adecuados el PbI_2 puede extraerse y purificarse para su empleo en la fabricación de nuevos paneles.

En resumen, la toxicidad del Pb demanda un análisis cuidadoso y responsable, para poder hacer uso del beneficio de la tecnología sin riesgos al medio ambiente y a los seres vivos. Los prototipos de celdas solares basados en Pb demuestran un eficiencia sorprendente que de implementarse de manera masiva impactarían en menores costos que las celdas de silicio y altos beneficios. El contenido de Pb de un metro cuadrado de panel tendría una toxicidad superior al que hoy está permitido en pinturas por los entes reguladores, aunque durante todo su proceso, es factible implementar protocolos y medidas que eliminen los riesgos de contaminación del medio ambiente e intoxicación del personas y animales.

1.7 Objetivos de la Tesis

El estado del arte de las POIHP y sus celdas solares asociadas es muy vasto. En este capítulo se condensaron las casi todas las aspectos más relevantes relacionados con los objetivos

planteados. Esta tesis representa el punto de partida de una nueva línea de investigación que se abrió en el grupo y la elección de los objetivos se enfocó en las cuestiones en las que se puede hacer un aporte significativo en vistas de la factibilidad de estudio y colaboraciones de nuestro grupo.

Síntesis de películas organo-inorgánicas de haluros de plomo (POIHP) por vía húmeda: establecer una ruta de síntesis por el método de centrifugado o spin-coating que permita obtener películas depositadas sobre sustratos aislantes (como vidrio). Analizar y controlar los distintos parámetros de síntesis para el diseño de películas adecuadas para su estudio óptico y eléctrico.

Caracterización estructural y morfológica de las películas de POIHP: Verificar y caracterizar la estructura cristalina, su morfolología y espesor en función de los parámetros de síntesis y en función del tiempo para evaluar su estabilidad en distintos ambientes de conservación.

Caracterización óptica de las películas de POIHP: implementar y adaptar modelos que permitan extraer información de los parámetros ópticos de las perovskitas. Relacionar estos parámetros con la composición, la estructura del material y su morfolología. Proponer modelos que permitan explicar efectos de degradación fotoinducida.

Caracterización eléctrica de películas de POIHP: estudiar los mecanismos de transporte y recombinación en la conducción eléctrica de perovskitas. Diseñar sustratos y contactos adecuados para realizar medidas confiables. Proponer modelos que aporten comprensión sobre los posibles mecanismos que gobiernan las respuestas de corriente y fotocorriente en películas delgadas.

Estudio del fenómeno del incremento de la constante dieléctrica a bajas frecuencias: diseñar un experimento que permita estudiar el gran aumento en la constante dieléctrica de la perovskita cuando es estimulada por una tensión alterna de muy baja frecuencia.

Síntesis y caracterización de celdas solares basadas en POIHP: Fabricar de celdas solares, caracterizarlas y evaluar su estabilidad en el tiempo. Implementar de espectroscopías optoelectricas para el registro de su evolución en el tiempo.

Síntesis de perovskitas organo-inorgánicas de haluros de plomo

2.1 Introducción

Las perovskitas organo-inorgánicas de haluros de plomo (POIHP) fueron extensivamente estudiadas en los años 90', pero no fue hasta el 2009 que se propuso su empleo como capa absorbente en celdas solares sensibilizadas por colorante que captaron la atención de la comunidad científica. En muy poco tiempo las celdas solares basadas en POIHP superaron año a año sus propios records en eficiencia de conversión de energía (ECE), partiendo de un 3.8 % en el año 2009, hasta un 25.2 % en el presente [3, 7]. Así se auguró una nueva etapa para estos materiales que demandó un estudio más profundo a la luz de su rol en dispositivos fotovoltaicos. Dichas perovskitas híbridas, compuestas por metilaminas de haluros (Cl, Br, I) de plomo (por ej., MAPbI_3), mostraron ser muy promisorias para mejorar la ECE debido básicamente a su gran capacidad para absorber la radiación solar y a su alta eficiencia en el transporte de cargas. El panorama se vuelve aún más atractivo, dado que los métodos de

2. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS DE HALUROS DE PLOMO

síntesis por vías húmedas de las perovskitas son relativamente sencillos, escalables, y de bajas temperaturas, lo que conduce a menores costos que las celdas solares convencionales de silicio. No obstante, debido a la rapidez con la que sucede el proceso de cristalización con estos métodos, no es fácil conseguir películas delgadas homogéneas y continuas con tamaños de granos lo suficientemente grandes como para no introducir estados locales interfaciales que perjudiquen el transporte de carga. Estos inconvenientes afectan significativamente la ECE resultante en celdas solares, pero también son un obstáculo para depositar las perovskitas en sustrato aislantes para hacer medidas eléctricas.

En la actualidad existe una amplia variedad de métodos para la síntesis de POIHP. Los métodos por vía húmeda o desde solución son el grupo más grande debido a sus bondades: bajas temperaturas, sistemas de baja complejidad y alta adaptabilidad a una variedad amplia de perovskitas. Los métodos de este grupo abarcan: spin-coating o centrifugado, dip-coating o inmersión, doctor-blade e impresión por spray [64, 65]. Los dos últimos demostraron buenos resultados en sustratos de gran área (mayores a $2,5 \times 2,5 \text{cm}^2$), mientras el método de centrifugado se consolidó como el método más usado y optimizado para la síntesis de películas delgadas de perovskitas. Fuera de estos métodos, un método muy empleado para la obtención de películas de máxima calidad (especulares y homogéneos) es la co-evaporación. En un sistema de vacío se evaporan los dos precursores sólidos (en polvo). Además de un sistema de alto vacío y fuentes térmicas que puedan alcanzar temperaturas elevadas, el método demanda mucha precisión en la tasa de evaporación de los precursores para conseguir la estequiometría adecuada. En este sentido, el método de spin-coating se ha popularizado debido a la baja complejidad y la obtención de películas con propiedades muy buenas, gracias a los métodos del antisolvente y a la incorporación de un co-solvente en la solución precursora.

Los principales obstáculos a sortear con el método de spin-coating son la adherencia de la solución a los sustratos, la formación de una película compacta que cubra todo el sustrato (sin discontinuidades o *pinholes*) y la homogeneidad de la película. Al comenzar esta tesis existía un voluminoso número de publicaciones que abordaban el estudio de estas perovskitas integradas a dispositivos fotovoltaicos. Medidas eléctricas (curvas I-V), ópticas (R y T) y optoelectricas como medidas de eficiencia cuántica externa y electroluminiscencia conformaban el centro de la escena. Si bien es en la capa de perovskita donde se producen la mayoría de los fenómenos, las interfaces con las otras capas demostraron tener gran importancia en los efectos observados, como la histéresis. Por ese motivo, es necesario separar los

2.2 Método de centrifugado o spin-coating

efectos que proviene del material con los que provienen de su interacción con los demás. La deposición de películas de POIHP sobre sustratos aislantes por el método de spin-coating, implica desafíos desde el punto de vista de la síntesis en relación a los tres aspectos mencionados: adherencia, cubrimiento y homogeneidad.

En este capítulo se detallan las recetas empleadas en la síntesis de las películas de MAPbI₃ para su estudio. Luego se presenta su caracterización básica de las propiedades estructurales, morfológica y ópticas. Dichas rutas de síntesis requirieron un trabajo de optimización de varias técnicas y parámetros. Cada paso o estrategia en la ruta tiene su importancia en la obtención final de películas, que se pretende mostrar. Por eso, hacia el final del capítulo se expone parte de los resultados obtenidos variando los parámetros de síntesis.

2.2 Método de centrifugado o spin-coating

El método de centrifugado o spin-coating es una técnica simple y rápida para la fabricación de películas delgadas. Constituye un método de vía húmeda, en el que la síntesis se realiza desde una solución precursora. Dicha solución se dispensa sobre un sustrato plano que se hace girar a una velocidad angular controlada. El sustrato es fijado a un cabezal sobre una junta de goma que permite la sujeción a través de un sistema de vacío. La rapidez angular es típicamente de entre 1000 a 8000 rpm y se consiguen películas de espesores desde micrones hasta nanómetros. El proceso se compone de cuatro etapas: 1) el dispensado de la solución sobre el sustrato, que puede ser estático o dinámico, 2) la aceleración del sustrato hasta alcanzar la rapidez de giro elegida, 3) un etapa de giro constante donde la dinámica de la película es gobernada por las fuerzas viscosas (se debe garantizar horizontalidad para no tener en cuenta fuerzas gravitacionales) y, 4) otra etapa de giro constante donde la modificación del espesor es dominada por la evaporación del solvente. El proceso de cristalización es favorecido por un recocido que permite eliminar el solvente remanente, a baja temperatura.

El espesor de la película formada por spin-coating, fijada la rapidez de giro, depende principalmente de la densidad de la solución, su viscosidad, la tasa de evaporación del solvente y el régimen del flujo de aire (o el gas del ambiente creado) sobre la superficie de la película [66, 67]. Esos parámetros quedarán determinados una vez realizada la elección de solventes y la concentración de la solución, y el espesor quedará sujeto solo a la rapidez de giro. Una

2. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS DE HALUROS DE PLOMO

dependencia simple del espesor t con la rapidez de giro ha sido sugerida experimentalmente como:

$$t = A\omega^{-B} \quad (2.1)$$

donde A es una constante de proporcionalidad y el exponente B se encuentra entre 0.3 y 0.7, según el caso [66], con un valor típico de $B=0.5$. De la Ec. 2.1 es claro que a mayor rapidez de giro, se obtendrá un menor espesor de la película formada.

Si bien los fundamentos físicos del método de spin-coating para la fabricación de películas delgadas se encuentran bien consolidados desde mediados del siglo pasado [68], la fabricación de películas de POIHP requirió avances químicos para sortear los obstáculos inherentes a su proceso de cristalización y adherencia sobre el sustrato. La formación de la perovskita desde solución se produce a través de la siguiente reacción: $CH_3NH_3I(sol.) + PbI_2(sol.) \rightarrow CH_3NH_3PbI_3(s)$. Este proceso sucede muy rápidamente una vez que el solvente comienza a evaporarse durante el centrifugado y provoca la formación de cristales desconectados con un cubrimiento incompleto. Este obstáculo se superpone con la falta de adherencia de la solución al sustrato, sobre todo en aquellos sustratos planos y aislantes, como vidrio o alúmina.

Para controlar el proceso de cristalización se propuso el empleo de un anti-solvente, que se dispensa durante el proceso de centrifugado para barrer el solvente, sin disolver los productos [44]. Cuando el solvente es barrido, la solución supersatura y precipitan los productos. Este método demostró excelentes resultados de homogeneidad y cubrimiento con el uso de un co-solvente en la solución. El co-solvente es un solvente pobre de los solutos, de menor presión de vapor que el solvente principal, cuya función es la formación de un aducto que conforma una fase intermedia muy homogénea antes de la cristalización [69, 70]. El co-solvente termina de evaporarse con un recocido suave de 100°C por algunos minutos. La película pasa de aspecto incoloro levemente amarillento al salir del centrifugado, a una color marrón y luego negro, como es de esperar para una capa absorbente de la luz.

Los solventes orgánicos adecuados para disolver la sal de plomo (PbI_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$) son la dimetilformamida (DMF) o la γ -butirolactona (GBL). Con la DMF como solvente, el co-solvente que produce mejores resultados es el dimetilsulfóxido (DMSO), ya que posee una

2.3 Ruta de síntesis de películas de MAPbI₃

presión de vapor menor y es adecuado para la formación del complejo intermedio con los productos [44]. Entre los anti-solventes empleados se encuentran el dietileter, el acetonitrilo (ACN), el clorobenceno (CBZ) y el tolueno (TLN). La elección del anti-solvente adecuado está supeditado al tipo de perovskita y a las condiciones de síntesis: ya sea al ambiente, en caja de guantes evacuada y llena de un gas inerte o en ambientes intermedios sin sistema de vacío pero bajo flujo de gas inerte. Es necesario probar su adecuación según el caso.

Dentro de los objetivos centrales de esta tesis se encuentra el estudio eléctrico y óptico de películas aisladas de todo dispositivo. Para ello es necesario depositarlas sobre sustratos aislantes de capa simple. Como aislante eléctrico y soporte adecuado para medidas ópticas dos buenos candidatos son el vidrio y el cuarzo, aunque éste último además de ser costoso demostró una adherencia muy baja de la solución precursora. Otros materiales fueron explorados como sustratos: la alúmina, que demostró una sorprendente falta de adherencia; el silicio cristalino con adherencia baja y, polímeros como acrílico (PMMA), que además de baja adherencia poseen en general punto de fusión muy bajo (el PMMA funde a 160°C). Todas las películas aisladas durante esta tesis se depositaron sobre vidrio de borosilicato usualmente usados como portaobjetos, con 1 mm de espesor y dimensiones ajustadas según las necesidades.

2.3 Ruta de síntesis de películas de MAPbI₃

Luego de una exploración de parámetros y distintas rutas de síntesis, se definió una receta adecuada para la fabricación de MAPbI₃, que es la perovskita principalmente estudiada en esta tesis. El mismo procedimiento que se describe aquí, fue empleado también para la síntesis de películas de FAPbI₃. En la Sección 2.5 se muestran algunos de los resultados ya publicados en la revista *Materia* [71] (ver Apéndice A.1), junto a otros adicionales que se reportan con el fin de poner en relieve la importancia de los elementos incorporados en la ruta de síntesis.

Se fabricaron películas de MAPbI₃ en dos caja de guantes con ambientes diferentes: a) en condiciones ambientales bajo flujo de N₂ que desplaza humedad hasta alcanzar una humedad relativa menor al 20 %, de aquí en más llamada como condiciones ambientales bajo flujo y, b) en caja de guantes con sistema de vacío e inyección de N₂ con control automático, que

2. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS DE HALUROS DE PLOMO

garantiza niveles de H_2O y O_2 menores a 1 ppm, y se mencionará en adelante como bajo caja de guantes evacuada. Los productos de partida son CH_3NH_3I o MAI y el PbI_2 , adquiridos comercialmente a la empresa Ossila[®] en un caso y en la empresa GreatCell Solar[®] en el otro. Los reactivos fueron conservados en desecador a una Hr menor al 20 % y en caja de guantes, en un caso y en otro respectivamente. La solución precursora se formó empleando una relación molar 1:1:1 de $MAI:PbI_2:DMSO$ en DMF. Para el cálculo, se parte del volumen de solución que se desea obtener y se toma como el volumen del solvente principal, es decir el DMF. La concentración de cada soluto adoptada (idéntica para todos por su relación equimolar) fue de 1.48 M. Con dicha concentración se calcula el peso de cada soluto según su masa molar y el volumen de DMSO según su densidad. La concentración final resultante de cada soluto sólido (MAI y PbI_2) sobre el volumen de DMF+DMSO es de 1.35 M. Se coloca el polvo de PbI_2 pesado en un vial y la cantidad de DMF y DMSO necesarios para alcanzar la concentración indicada. El PbI_2 se disuelve luego de unas horas a temperatura ambiente o bien unos minutos a $80^\circ C$, hasta alcanzar una solución prístina. En otro vial donde se haya pesado el polvo de MAI , se vierte la solución de PbI_2 .

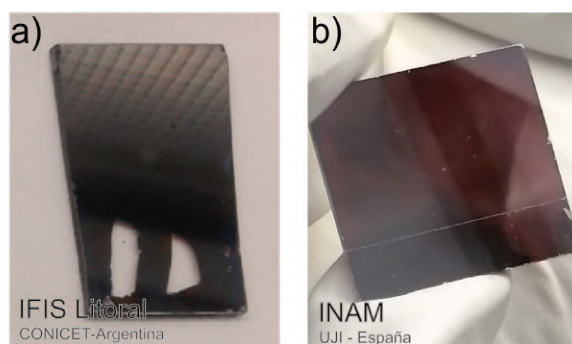


Figura 2.1: Aspecto de una película de $MAPbI_3$ depositada por spin-coating en a) un ambiente de baja humedad y con flujo de nitrógeno y, b) en caja de guantes llena de nitrógeno con niveles de H_2O y O_2 por debajo de 1 ppm. El sustrato rectangular es de $25 \times 15cm^2$ y demuestra dos regiones en las que no hubo buena adherencia de la perovskita. Mientras el otro sustrato es de $25 \times 25cm^2$ y se encuentra completamente cubierto por la película de perovskita. En ambos casos se observan películas absorbentes de luz, con un superficie especular que da cuenta de una morfología suavizada y con alto grado de cubrimiento.

Los sustratos se limpian en tres etapas de sonicado de 10 min: a) en solución de detergente al 3 %, enjuagados con acetona; b) en acetona, enjuagados con alcohol isopropílico y, c)

2.4 Caracterización estructural, morfológica y óptica de películas de MAPbI₃

en alcohol isopropílico. Se secan con N_2 ultrapuro y se colocan en una placa calefactora a 150°C para eliminar el agua remanente durante 30 min. Todo residuo orgánico que no hayan removido los solventes se ataca con limpieza de UV/O_3 , lo cual demostró también favorecer la adherencia y la morfología de la película [72]. El spin-coater se ubica en el ambiente de síntesis, ya sea en caja de guantes al ambiente bajo flujo o en caja de guantes evacuada, junto con los sustratos, la solución precursora, el anti-solvente, micropipetas, placa calefactora y papel seco. Se dispensan 50 μL de la solución de perovskita en un sustrato de 25 \times 25 cm^2 , y se centrifuga a 4000 rpm por 40 s. Aproximadamente a los 10 segundos de haber alcanzado la rapidez de giro deseada, se dispensan 200 μL del anti-solvente elegido. En el caso de la caja de guantes al ambiente bajo flujo se usó el TLN y para el otro CBZ. El tiempo de dispensado del anti-solvente se realiza justo antes (2 o 3 s) de que la película pase de transparente a blancuzca/opaca (momento donde comienza la cristalización debido a la supersaturación). Este tiempo debe calibrarse usando 1 o 2 sustratos de sacrificio previo a comenzar una corrida. Finalmente se realiza un recocido a 100°C por 10 min para eliminar el DMSO remanente, donde el sustrato pasa de ser transparente, a marrón y luego casi negro al cristalizar la perovskita. La Fig. 2.1 muestra el aspecto de dos muestras obtenidas en las diferentes condiciones descriptas. Ambas resultaron con un película del color esperado para un material absorbente de unos 300 nm de espesor, de superficie especular y alto grado de cubrimiento. La síntesis al ambiente bajo flujo suele ocasionar mayores dificultades de adherencia. Las muestras de la Fig.2.1a están elegidas para representar un caso típico.

2.4 Caracterización estructural, morfológica y óptica de películas de MAPbI₃

Las películas obtenidas fueron caracterizadas partir de difracción de rayos X (DRX), imágenes de microscopía de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), perfilométría y medidas de transmitancia por espectroscopía óptica. Los patrones de DRX fueron realizados durante la tesis en su mayoría en el difractómetro PanAnalytical de la Facultad de Ingeniería Química, de la UNL. Las imágenes SEM se tomaron en el centro Integral de Microscopía Electrónica, perteneciente al CCT Conicet Tucumán y en el Institute of Advanced Material (INAM), en España. Las medidas de espectroscopía óptica se realizaron con el

2. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS DE HALUROS DE PLOMO

equipamiento del IFIS Litoral en Santa Fe (detalles experimentales en Cap. 3) y en el INAM. Las medidas de AFM se realizaron en el grupo de Física de Superficies del IFIS Litoral y las medias de perfilometría se hicieron con equipamiento del INAM, España.

La Fig.2.2 muestra un patrón de DRX tomado a temperatura ambiente en una película de MAPbI_3 depositada sobre vidrio. Allí se observa la presencia de los planos principales (110), (220) y (310) de una estructura tipo perovskita en fase tetragonal pura, reflejados en los picos a 14.1° , 28.4° y 32.1° , respectivamente. Estos valores se encuentran en acuerdo con valores ya reportados en películas de MAPbI_3 para la fase tetragonal [73, 74]. No se observa una fase amorfa apreciable, resultando en una película multicristalina sin rastros de PbI_2 remanente ni picos asociados a fases intermedias que se forman cuando la película comienza a hidratarse (absorbe el agua del ambiente).

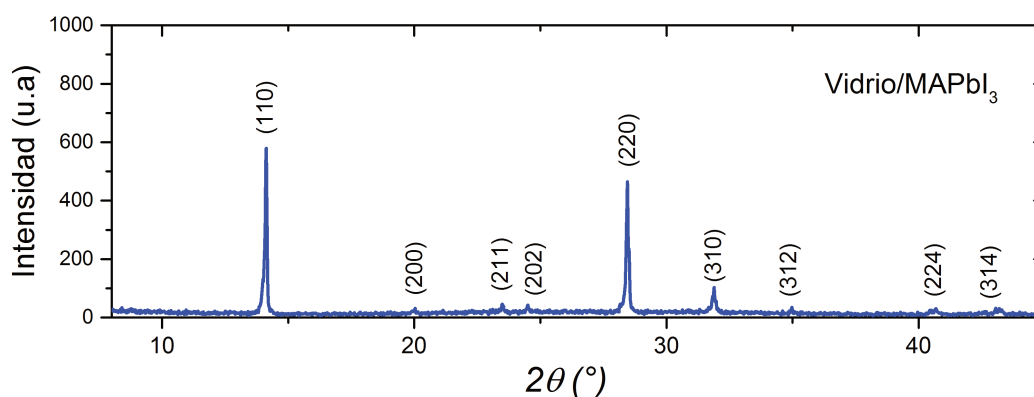


Figura 2.2: Patrón de DRX en una película de MAPbI_3 depositada sobre vidrio. Se observan solo los picos asociados a la fase tetragonal de la perovskita, que es la que se espera a temperatura ambiente.

La Fig.2.3 son imágenes SEM que muestran la morfología de las películas sintetizadas en los dos ambientes mencionados. La muestra sintetizada al ambiente bajo flujo es más rugosa y con granos de tamaño medio de 200 nm aprox (Fig. 2.3a y c). La muestra hecha en caja de guantes evacuada muestra una morfología menos rugosa y con granos más pequeños, del orden los 100 nm (Fig. 2.3b y d). Ambas demuestran un conglomerado de granos muy compacto, aunque la muestra al ambiente bajo flujo podría tener pequeños orificios que atraviesan

2.4 Caracterización estructural, morfológica y óptica de películas de MAPbI₃

la película, lo que no la haría apta para fabricación de dispositivos, pero sí para estudios de propiedades del material.

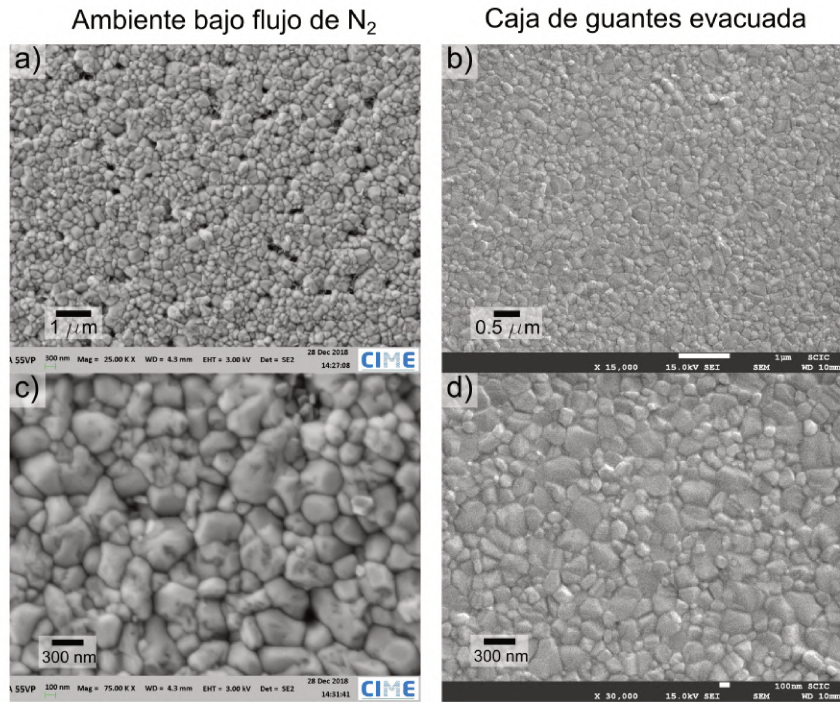


Figura 2.3: Imagen SEM que muestra la morfología típica de películas de MAPbI₃ sintetizadas en las dos condiciones descritas. Ambas presentan un aglomerado muy compacto de granos de perovskitas, aunque el tamaño medio en la muestra al ambiente bajo flujo es mayor que la muestra sintetizada en caja de guantes sin humedad ni oxígeno. Esto se observa claramente entre las imágenes (c) y (d), donde la escala es la misma. Nótese que la imagen (a) posee un menor aumento que la imagen (b).

La Fig. 2.4 muestra una medida de transmitancia sobre una película de perovskita depositada sobre vidrio, tomando como el 100 % de transmitancia a la intensidad de la señal luego de atravesar el sustrato de vidrio solo. Por debajo de 780 nm se observa una fuerte absorción de la luz, como se espera para una película absorbente. La figura inserta es un gráfico tipo Tauc que permite determinar el ancho de la banda prohibida o band-gap de las películas. Para ello, en semiconductores de transición directa, se grafica el cuadrado del producto del coeficiente de absorción por la energía del fotón en función de la energía. El band-gap es la energía de corte de la absorción, por debajo de la cual la probabilidad de transición entre el máximo de

2. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS DE HALUROS DE PLOMO

la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción es casi nula. Así la relación que se espera es:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (2.2)$$

donde C es una constante de proporcionalidad. El coeficiente de absorción es calculado a partir de las medidas de transmitancia (T) o de la absorbancia (Abs) a partir de las siguientes expresiones:

$$\alpha = (\ln 10) \frac{Abs}{d} \quad (2.3)$$

$$\alpha = -(\ln T)/d \quad (2.4)$$

donde d es el espesor de la película, que se midió por perfilometría. Aunque recientemente se ha abierto una discusión respecto al carácter directo o indirecto del band-gap en las perovskitas [31, 75], existe un consenso amplio acerca del comportamiento de la $MAPbI_3$ como un semiconductor de transición directa [33, 76]. Cálculos teóricos realizados por el grupo de simulación computacional del IFIS Litoral demuestran un diagrama de bandas de energía compatible con un semiconductor de band-gap directo (ver 3 Sec.3.3.5). La imagen inserta muestra, a partir de una extrapolación de la parte recta, que la banda prohibida corresponde a un valor de 1.60 eV, de acuerdo con lo reportado por otros autores [39, 70].

Con estas técnicas de caracterización se muestra entonces que las películas sintetizadas corresponden a un material tipo perovskita multicristalino sin una fase amorfa apreciable y que poseen granos de entre 50 a 250 nm, dependiendo de las condiciones de síntesis. A la vista las películas presentan una superficie especular que demuestra una superficie con cierta rugosidad pero compactas, con casi un 100 % de cubrimiento. Con estas películas se realizaron los estudios ópticos, de conductividad y las medidas de capacitancia propuestos en los Cap. 3, 4 y 5. Los dispositivos fotovoltaicos estudiados en el Cap. 6, fueron también sintetizados con esta receta, pero no sobre vidrio sino sobre las capas transportadoras de electrones, compactas o mesoporosas.

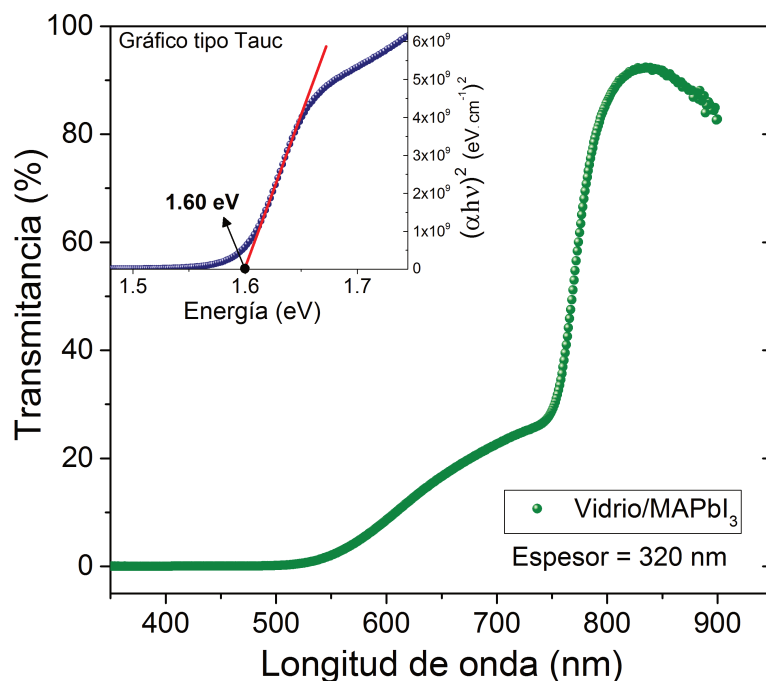


Figura 2.4: Transmitancia de una película de MAPbI₃ sobre la que se posee una medida de espesor por perfilometría. Se observa una fuerte absorción de la luz por debajo de los 780 nm, como se espera. La figura inserta muestra un gráfico tipo Tauc, realizado para un material con una transición directa permitida, desde el cual se infiere el valor del band-gap: 1.60 eV.

2.5 Exploración de los parámetros de síntesis

Fue estudiado un espectro amplio de parámetros para conseguir la optimización de la ruta de síntesis: la concentración de la solución, el tratamiento previo del sustrato, el uso de distintos ambientes de síntesis, la temperatura y el tiempo de recocido, la proporción de co-solvente en relación a los productos. Algunos de estos resultados fueron reportados en una publicación de la revista *Materia* [71] (Ver Apéndice A.1). A continuación se muestran los resultados de mayor relevancia en la optimización de la ruta de síntesis.

Tratamiento de la superficie del sustrato

Como se mencionó en la Sec. 2.2, el uso de un co-solvente da lugar a la formación de una fase intermedia homogénea y continua que permite obtener cubrimientos completos del sustrato. Cuando no se emplea, la rápida cristalización provoca la formación de partículas con cierto gra-

2. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS DE HALUROS DE PLOMO

do de conexión pero con un gran porcentaje de regiones sin material. En estas circunstancias los efectos de la falta de adherencia entre la solución y el sustrato se exageran. La adherencia es un obstáculo particularmente importante en sustratos aislantes con superficies suaves, como el vidrio. Por el interés que reviste su uso para el estudio de propiedades eléctricas y ópticas, cobra importancia la exploración de los tratamientos de sustratos como el vidrio que generen mejoras en la adherencia.

Sin más tratamientos que una limpieza como la descrita previamente con solventes y ultrasonido, la adherencia de una solución para la síntesis de POIHP es baja y dependiente de las condiciones ambiente. Una de las causas de una mala adherencia es el material orgánico remanente en la superficie. Para ello se proponen métodos de flameado de la superficie [71] y tratamiento por UVO como se describió en la Sec.2.2. Dado un ángulo de contacto entre la solución y la superficie del sustrato, la adherencia mejora cuando dichas superficies son rugosas y/o porosas. Este inconveniente se sortea en la fabricación de dispositivos cuando se sintetizan las películas sobre soportes mesoporosos o incluso sobre el propio óxido conductor transparente, como el ITO o el FTO, pues confieren una rugosidad alta a la superficie. En sustratos aislantes como el vidrio, esta rugosidad puede realizarse con un ataque químico. En obleas de silicio se emplea hace tiempo el uso de HF en combinación con soluciones amortiguadoras para eliminar la capa de SiO_2 nativo que se forma [77].

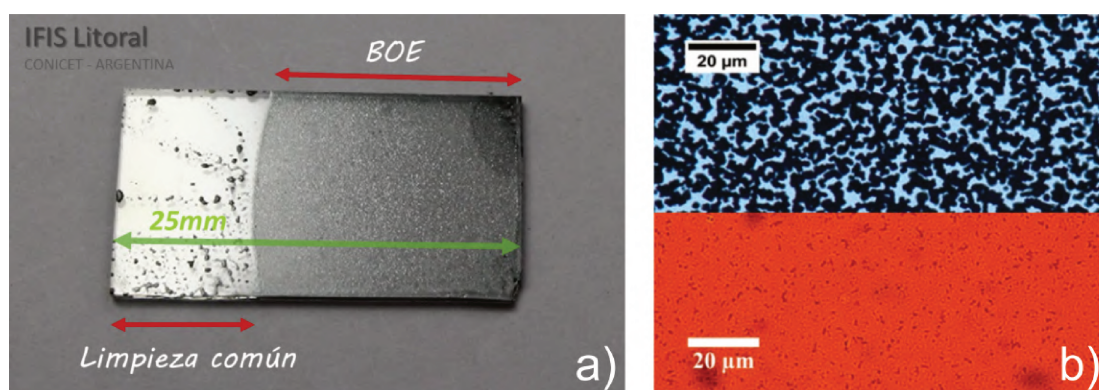


Figura 2.5: a) Se observa el resultado del depósito de $MAPbI_3$ sobre un sustrato sometido solo en una región a un ataque químico con una solución basada en HF (BOE), para ver el contraste en la adherencia resultante respecto a solo una limpieza común. b) Micrografía de alta resolución tomada en transmisión de muestras donde se depositó $MAPbI_3$ desde una solución precursora sin (arriba) y con (abajo) DMSO como co-solvente.

2.5 Exploración de los parámetros de síntesis

En la Fig.2.5a se muestra un sustrato que fue atacado solo en una región durante 2 min con una solución de ácido fluorhídrico (49 % HF) amortiguada con fluoruro de amonio (40 % NH_4F) en una relación en volumen de 1:10. Dicha solución es conocida con las siglas *BOE* de su acrónimo del inglés *buffered oxide etch*. Se puede observar un porcentaje de cubrimiento por debajo del 10 % en la región no expuesta al ataque químico con BOE, con una solución precursora sin uso de co-solvente. Mientras la región que se expuso al ataque con BOE demuestra un porcentaje de cubrimiento mayor al 70 %. Dichos porcentajes fueron calculados por software, binarizando la imagen obtenida por microscopía óptica de transmisión y contando los píxeles negros en relación al área total. El ataque con BOE al vidrio mejora notablemente la adherencia de la solución y el posterior cubrimiento obtenido en la perovskita, pero provoca que además de la rugosidad de la superficie superior la película adquiera una rugosidad en la superficie inferior.

¿Es posible prescindir del co-solvente?

En la Fig.2.5b se muestran dos micrografías de alta resolución medidas en transmisión para apreciar la influencia del uso de co-solvente en la solución precursora. Se observa una diferencia notable en el cubrimiento del sustrato cuando no se usa DMSO como co-solvente (arriba) y cuando sí se usa (abajo). Cuando no se emplea DMSO el cubrimiento no supera el 75 %, aunque los cristales parecen tener un espesor equivalente al tamaño de las partículas aglomeradas, que es del orden del micrón. Este espesor es suficiente para absorber toda la luz visible incidente. Cuando sí se emplea DMSO el cubrimiento del sustrato es total, estableciéndose una película de espesor menor, por eso su color amarronado en una micrografía de transmisión. Esto demuestra que el método del anti-solvente es efectivo solo cuando se usa un co-solvente que propicie la formación de un aducto como fase intermedia para la obtención de una película continua y homogénea de perovskita.

Depositar perovskitas via solución al ambiente

Las muestras empleadas en esta tesis se sintetizaron en dos entornos diferentes (Sec. 2.2): uno con valores de humedad y oxígeno no controlados (con niveles por las condiciones ambientales) y otro con valores de humedad y oxígeno por debajo de 1 ppm. En ambos entornos se empleó el N_2 ultrapuro como gas inerte de llenado. En el caso de la síntesis en condiciones ambientales, se exploró la relevancia del uso de un flujo de gas inerte durante la deposición. En la Fig.2.6 se observan micrografías de alta resolución tomadas con microscopio óptico

2. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS DE HALUROS DE PLOMO

realizadas en el entorno al ambiente, con y sin flujo de N_2 . Aunque ambas demuestran un grado de cubrimiento total, la muestra sintetizada sin flujo de N_2 presenta inhomogeneidades y sectores más oscuros que otro, producto de ondulaciones en el espesor. Si bien en este entorno no se realiza extracción de humedad a través de sistema de vacío, el N_2 desplaza el aire y reduce los niveles de humedad y oxígeno, hasta niveles que producen una película muy homogénea. Las moléculas de agua del ambiente compiten con el DMSO por coordinar el átomo de Pb [73]. La formación del aducto MAI_2 requiere una relación estequiométrica adecuada en la solución precursora. Establecida esa relación, la presencia de moléculas de agua que eventualmente coordinen al Pb provocaría la formación de otro complejo mezclado con el deseado. Ésto podría ser el origen de las inhomogeneidades observadas en la película en la que no se establece un ambiente de N_2 que desplace el aire húmedo del ambiente.

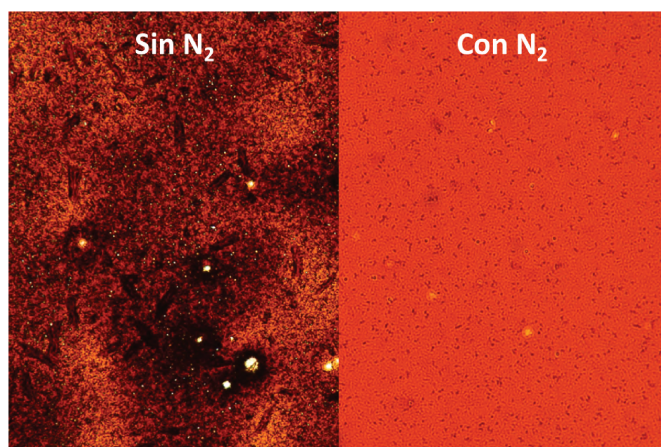


Figura 2.6: Dos micrografías de alta resolución tomadas con un microscopio óptico demuestran la importancia del uso de un ambiente de N_2 aún sin sistemas de vacío. El N_2 desplaza las moléculas de agua del ambiente que compiten en la coordinación del Pb con el co-solvente de la solución.

Rapidez de centrifugado y espesor

Otro parámetro explorado durante la síntesis fue la rapidez de centrifugado. Según la Ec. 2.1 a 6000 rpm se espera una película más delgada que a 2000 rpm. Las muestras realizadas al ambiente bajo flujo de N_2 fueron estudiadas por AFM (ver Sec.3.3.4, Cap. 3), mientras las sintetizadas en caja de guantes evacuada se estudiaron por perfilometría. Para medir el espesor es necesario realizar microcanales en la película con un elemento filoso. Una vez realizados, ya sea la punta del AFM o del perfilómetro mide la diferencia de altura entre

2.5 Exploración de los parámetros de síntesis

la superficie de la película y el sustrato. Ambos métodos entregan información respecto al error cuadrático medio de la altura promedio, es decir de la rugosidad. La Fig.2.7 muestra los espesores obtenidos para rapidezces de giro de 2000, 4000 y 6000 rpm con películas sintetizadas en los dos ambientes. Las barras de error corresponden a la rugosidad superficial. Los conjuntos de valores obtenidos en ambos ambientes son muy bien ajustados con la tendencia experimental típica, expresada por la Ec. 2.1. Asimismo, ambos conjuntos resultan en valores experimentalmente compatibles según sus intervalos de confianza. No obstante, las películas fabricadas al ambiente bajo flujo de N_2 presentan mayor rugosidad (Fig. 2.7a) que las sintetizadas en caja de guantes evacuada (Fig. 2.7b). La rugosidad está dada por las barras de error en la Fig. 2.7.

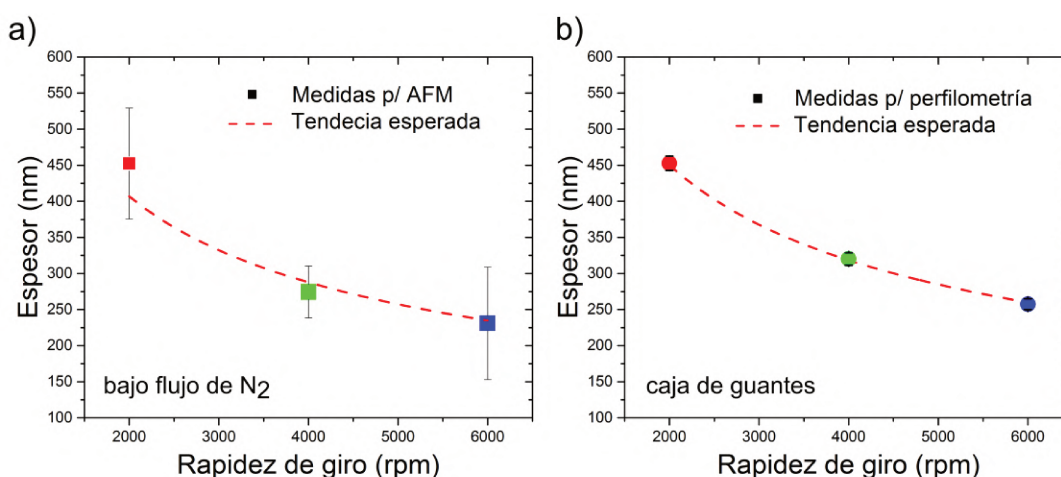


Figura 2.7: Variación del espesor en función de la rapidez de giro en las dos condiciones de síntesis usadas para la fabricación de muestras: a) al ambiente bajo flujo de N_2 y, b) en caja de guantes con valores de humedad y oxígeno menores a 1 ppm. Ambas dependencias son muy bien ajustadas por la relación esperada (Ec. 2.1). La rugosidad en el primer caso es mayor, aunque los espesores de ambos ambientes son compatibles dentro de las incertezas experimentales.

Es necesario estudiar las propiedades de las películas en condiciones similares a las que se tiene en una celda, ya que el espesor puede afectar las propiedades de transporte (mayor densidad de trampas por bordes de grano, por ejemplo) y ópticas (rugosidad, morfología). El espesor óptimo para obtener los mejores resultados en eficiencia es un tema de discusión en la literatura tanto con enfoque experimental como teórico. Los enfoques teóricos están basados en varios supuestos, entre ellos la densidad de estados de la perovskita en la banda

2. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS DE HALUROS DE PLOMO

prohibida [78]. Experimentalmente la densidad de estados depende del método y las condiciones de síntesis. Kabir *et al.* encuentra desde el método de co-evaporación un valor óptimo de eficiencia con un espesor de 350 nm para la capa absorbente, aunque desde cálculos de simulación por scaps-1D encuentra 265 nm [79]. Liu *et al.* por su parte realiza un amplio barrido de espesores, encontrando un máximo de eficiencia a los 303 nm de espesor de la capa de MAPbI₃. Esto quiere decir que los valores óptimos se encuentran alrededor de los 300 nm de espesor, lo que se consigue con una rapidez de giro de 4000 rpm en el método de spin-coating en las condiciones descritas en esta tesis.

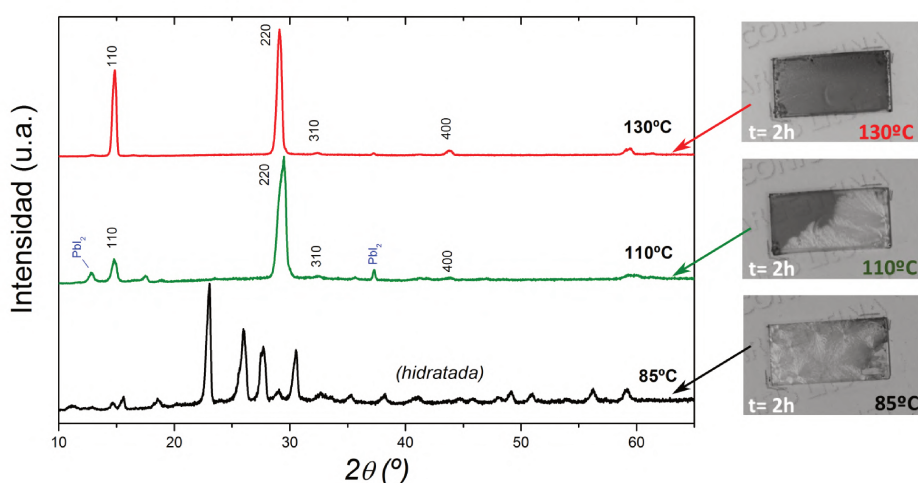


Figura 2.8: Patrones de DRX realizados en muestras recocidas a tres temperaturas diferentes. Las muestras se realizaron sin uso de co-solvente en la solución. En una misma ventana de tiempo (2h) las muestras presentan un estado de hidratación/degradación dependiente de la temperatura. A mayor temperatura mayor estabilidad en la fase perovskita.

Co-solvente, hidratación y estabilidad

Uno de los primeros inconvenientes que se enfrentó en la síntesis de POIHP fue el fenómeno de rápida hidratación de las películas, que proviene de la formación de un complejo de los productos de la perovskita con la molécula de agua, provocando una transformación estructural, morfológica y óptica [56]. El fenómeno de hidratación esencialmente se vuelve un obstáculo en estudios en donde la película de perovskita no se encuentra limitada por el resto de las capas de un dispositivo, quedando muy expuesta a la humedad ambiente. Sin embargo, no solo la humedad ambiente es una fuente de degradación de la película, sino

2.5 Exploración de los parámetros de síntesis

también la que se adquiere durante la síntesis e incluso la que posean los reactivos y solventes que se emplean en la solución precursora (como se discutirá en el capítulo de estudio de dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas: Cap. 6). La Fig. 2.8 presenta tres muestras con MAPbI_3 recocidas a diferentes temperaturas, con sus respectivos patrones de difracción de rayos x. Luego de un mismo lapso de tiempo, la muestra recocida a mayor temperatura (130°C) posee solo aquellos picos perteneciente a la estructura tipo perovskita. La muestra recocida a temperatura intermedia (110°C) demuestra la reducción del pico correspondiente al plano (110) y la aparición de dos picos asociados al PbI_2 . La muestra recocida a menor temperatura (85°C), completamente hidratada, presenta un patrón de DRX completamente distinto. Estas muestras fueron realizadas sin hacer uso de co-solvente en la solución precursora, lo que corresponde a una morfología de conglomerado de granos con una superficie específica mucho mayor que una película continua, como se aprecia en la imagen de arriba de la Fig. 2.5b. Por este motivo la hidratación se puede apreciar en una ventana de tiempo tan breve como 2h. Si bien en los 3 casos la temperatura de recocido fue suficiente para conseguir la cristalización de la perovskita, se evidencia una hidratación más rápida en la muestra de menor temperatura. Una mayor temperatura resulta en una evaporación mayor de la humedad remanente, incluso de los restos de solvente que pueden viabilizar el camino inverso de la reacción de cristalización. Las imágenes muestran como la hidratación comienza en puntos de alta superficie específica como las esquinas o partículas contaminantes y va avanzando sobre el resto del sustrato, hasta dejar estructuras alargadas y transparentes.

En una muestra sintetizada haciendo uso del co-solvente en la solución precursora, que resulta compacta y continua, el proceso de hidratación se relentiza notablemente, pero aún así puede detectarse a nivel microscópico. La Fig.2.9 muestra una misma película observada 3 días después, que fue conservada en desecador (menor al 20 % de Hr) y expuesta al aire sucesivas veces para medidas. Se observan trazas más brillantes principalmente en los bordes de grano que se asocian a una hidratación incipiente. El fenómeno de hidratación se reduce con las siguientes estrategias: a) conservando los reactivos en polvo en ambientes secos o incluso en cajas de guantes empleadas exclusivamente a conservación y fraccionamiento de reactivos y solventes con septum de goma, b) sintetizando el material en ambientes secos e inertes, c) encapsulando la película con polímeros que antepongan una barrera impermeable entre el ambiente y el material.

2. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS DE HALUROS DE PLOMO

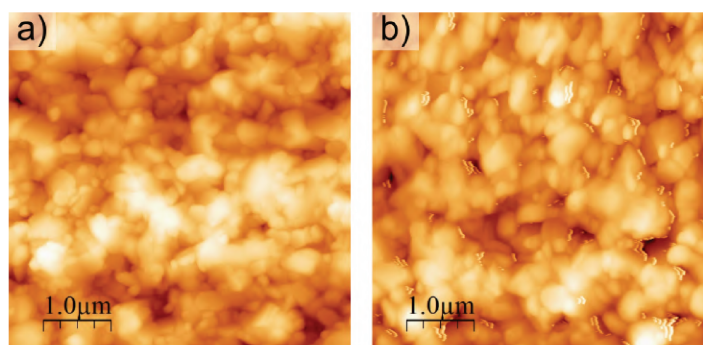


Figura 2.9: Imágenes de AFM tomadas sobre una película compacta de MAPbI₃ a) sin humedad y b) con humedad.

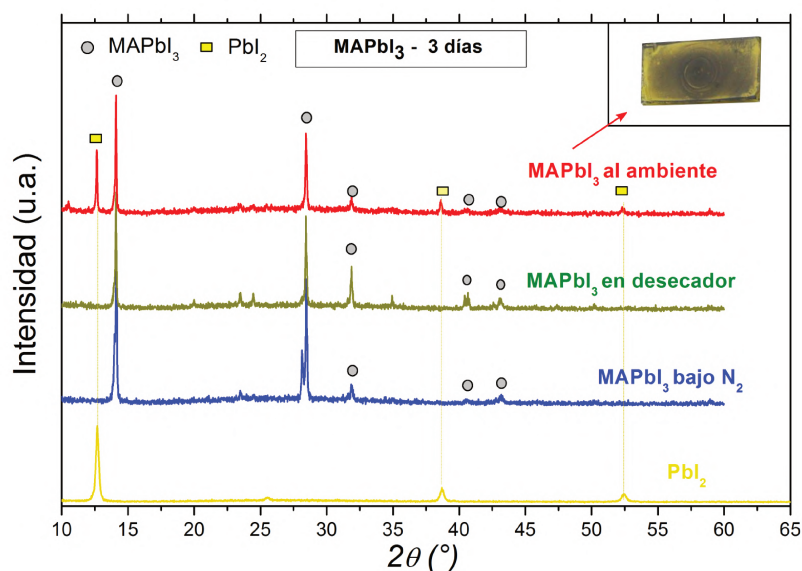


Figura 2.10: Películas de MAPbI₃ conservadas durante tres días en distintos ambientes.

Al proceso de hidratación se adiciona la degradación de la perovskita debido a la separación de la perovskita en sus productos: PbI_2 y MAI . La Fig. 2.10 muestra los patrones de DRX de 3 muestras sintetizadas desde la misma solución y en el mismo momento, que fueron conservadas en tres ambientes distintos: en una cápsula estanca llena de N_2 (azul), en un desecador de vidrio (verde), y al ambiente (rojo). Se agrega el patrón de DRX de una película PbI_2 sintetizada desde los mismos reactivos para identificar sus picos. Tanto el desecador como el ambiente de N_2 presentan características similares a los 3 días de conservación: mismos picos y sin presencia de trazas de PbI_2 . En la muestra al ambiente durante esos 3

días, si bien aún conserva un patrón de una estructura tipo perovskita, se observan los picos asociados al PbI_2 . Esto puede corroborarse a simple vista debido a la intensa coloración amarilla del PbI_2 .

2.6 Conclusiones

Se fabricaron películas delgadas de $MAPbI_3$ con una ruta de síntesis que resultó adecuada para su posterior estudio tanto aisladas como integradas a un dispositivo. La síntesis se hizo en dos ambientes: en caja de guantes con flujo de N_2 y en caja de guantes evacuada y llena de N_2 con niveles de H_2O y O_2 por debajo de 1 ppm. Se empleó una solución equimolar de $PbI_2 : MAI : DMSO$ al 1.35 M en DMF. Se dispensó sobre el sustrato estático que luego se hizo girar a 4000rpm por 40 s. A los 10 s aproximadamente se aplica el antisolvente que fue el TLN en el caso de caja al ambiente bajo flujo y CBZ en el caso de la caja evacuada. Luego se hizo un recocido a 100° C por 10 min.

Las muestras de películas de perovskitas fueron caracterizadas estructural, morfológica y ópticamente. La estructura resulta ser tipo perovskita, compatible con una fase tetragonal a temperatura ambiente. La morfología presenta una rugosidad no mayor a 25 nm, demostrando ser menor en el entorno de síntesis con niveles de humedad y oxígeno muy bajos. Las medidas de transmitancia son compatibles con un material fuertemente absorbente de la luz visible por debajo de los 780 nm y una banda prohibida de 1.60 eV.

Se realizó una amplia variación de parámetros que permitieron explorar y optimizar el uso de los distintos pasos y estrategias de la síntesis. La rugosidad del sustrato favorece mayor adherencia de la solución. El método del antisolvente consigue una película compacta y homogénea solo en presencia del co-solvente en la solución y de al menos un ambiente de N_2 que desplace la humedad del medio. Posterior al recocido y formación de la fase perovskita, la película puede hidratarse y perder su capacidad absorbente, debido a la humedad ambiente. La hidratación se observa a simple vista cuando avanza debido a que la película se transparenta, pero también puede detectarse a nivel nanométrico principalmente en regiones de alta superficie específica. Las muestras se conservan en una ventana de varios días tanto bajo ambiente inerte de N_2 como en desecador.

Estudio óptico de películas de perovskitas organo-inorgánicas

3.1 Introducción

Las propiedades ópticas de las películas organo-inorgánica de haluros de plomo (POIHP) juegan un rol central en el comportamiento de las celdas solares. Los principales parámetros a conocer son: su band-gap óptico, el coeficiente de absorción y el índice de refracción. Éstos parámetros definen básicamente la interacción de las POIHP con la luz solar, pero además, con la confección de modelos, es posible extraer información sobre características de la película como su espesor y su morfología superficial, sin apelar a técnicas de mayor complejidad. Las propiedades de las películas delgadas de POIHP son sensibles a los métodos de deposición. Por ese motivo es importante desarrollar herramientas de análisis eficaces para comprender sus diferencias y testear su calidad. Además, es posible conectar los modelos propuestos con las propiedades estructurales, que definen las características ópticas y permiten obtener sobre la efectividad de las síntesis de las películas.

Los métodos más ampliamente usados para la síntesis de POIHP son los métodos por vías

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

húmedas debido a su versatilidad, su bajo costo y potencial escalabilidad. Sin embargo, desde su comienzo en la era de las celdas solares en el año 2009 con la propuesta de Kojima et al [7], conseguir películas de buena calidad y reproducibles no fue una tarea sencilla. A la fecha, por la cantidad de pasos y reactivos que involucra una celda solar, es imprescindible disponer de criterios claros para evaluar la calidad de la película y poder conocer sus propiedades sin necesidad de someter a la muestra a demasiadas pruebas. Las medidas ópticas son de gran utilidad, pues emplean bajas intensidades de luz y breves tiempo de medida que evitan su degradación. La técnica más ampliamente utilizada para su caracterización es la elipsometría ~~cíclica~~ [80]. Las medidas son altamente sensibles a las propiedades del material y de la película, pero requieren una configuración experimental con cierta complejidad que impide hacer medidas in situ (dentro de una caja de guantes por ejemplo). Las medidas de espectroscopia óptica típicas de reflectancia y transmitancia por su parte brindan una vía sencilla, rápida y versátil para una caracterización. Ambas técnicas, necesitan apelar a modelos ópticos para poder describir las medidas y brindar información de utilidad. Varios autores aplicaron la elipsometría ~~cíclica~~ para la caracterización de POHIP [35, 36, 81, 82], con resultados satisfactorios. De una revisión bibliográfica a la fecha no se encontraron trabajos que empleen las medidas de R y T, para su caracterización. Por este motivo, su estudio se considera un aporte valioso para el estudio de películas de POIHP.

Por otro lado, la inestabilidad exhibida por las celdas solares de perovskita cuando se exponen al ambiente bajo iluminación es un obstáculo importante para la entrada de la tecnología de perovskita en el mercado fotovoltaico [83, 84]. En la arquitectura típica de una CSP la luz incide desde el vidrio, que corta (absorbe) la porción UV del espectro solar y su influencia no es significativa. Sin embargo, los fotones de luz UV son altamente energéticos y la perovskita posee una absorción casi total en ese rango. Por eso, la luz UV es absorbida en la capa mas superficial de la película y por el mismo motivo, degrada la molécula de perovskita, afectando su absorción y así la luz avanza sobre el espesor. Cuando se iluminan estas películas con luz ultravioleta, se ha encontrado que la transmitancia óptica aumenta a medida que pasa el tiempo de una manera no lineal. Inicialmente la transmitancia aumenta lentamente y luego de un tiempo que depende del espesor y del tipo de muestra se produce un incremento abrupto de la transmitancia hasta alcanzar un valor estacionario para tiempos largos. Este fenómeno puede observarse a simple vista ya que se puede observar el cambio de color paulatino de la muestra hasta alcanzar su característico color amarillento. El desarrollo

de esta técnica puede brindar una herramienta para evaluar la estabilidad de las películas, en relación a los parámetros de síntesis, su composición, espesor y morfología superficial.

En este capítulo se aborda el estudio óptico de películas de MAPbI_3 a partir de medidas de reflectancia y transmitancia por espectroscopía óptica en incidencia normal y se propone una metodología para la construcción de modelos que permitan explicar el comportamiento y usarlos como herramienta de caracterización, a su vez que se sugieren conexiones con sus propiedades estructurales.

En adición, en este capítulo se emplean mediciones de transmitancia óptica para estudiar la degradación fotoinducida de una película de FAPbI_3 como capa absorbente y se propone un modelo de degradación para explicar este comportamiento basado en el hecho de que la alta absorción de estos materiales en el rango del ultravioleta produce una degradación superficial de la película.

3.2 Sistema experimental

El sistema experimental montado para medir reflectancia (R) y transmitancia (T) simultáneamente sobre las películas de POIHP, se compone básicamente de dos espectrómetros de fibra óptica de Ocean optics: R) VIS-NIR Flame (350 nm a 1000nm) y T) UV-VIS-NIR HR 4000 (190 a 1100 nm). Como fuente de luz, se empleó una lámpara de tungsteno (W) cuyo espectro de emisión se encuentra entre 400 y 1100 nm. En la Fig. 3.1 se muestra la disposición experimental adoptada para las medidas. Una fibra óptica, que consiste en un central rodeado por 6 fibras más pequeñas, dirige la luz desde la lámpara a la muestra por las fibras externas y se colecta desde la muestra por la fibra interna para ser transmitida hacia el espectrómetro. (ver Fig. 3.1). La luz que atraviesa la película y el sustrato, es recogida por otra fibra óptica y se procesa en el espectrómetro 2. Ambos espectrómetros se conectan a un ordenador para su registro y procesamiento.

Las fibras ópticas son también de marca Ocean Optics. Cada una de ellas se constituye por 6 fibrillas en su interior, cuyo modelo es elegido por: 1) el diámetro neto de la fibra (600 a 1000 μm) que determinará menor o mayor intensidad de luz recogida y, 2) por su espectro de absorción, cuidando que sea neutro en el rango de trabajo de la medición. La luz llega a los espectrómetros por las fibras ópticas, se reflejan en espejos colimadores, inciden sobre redes

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

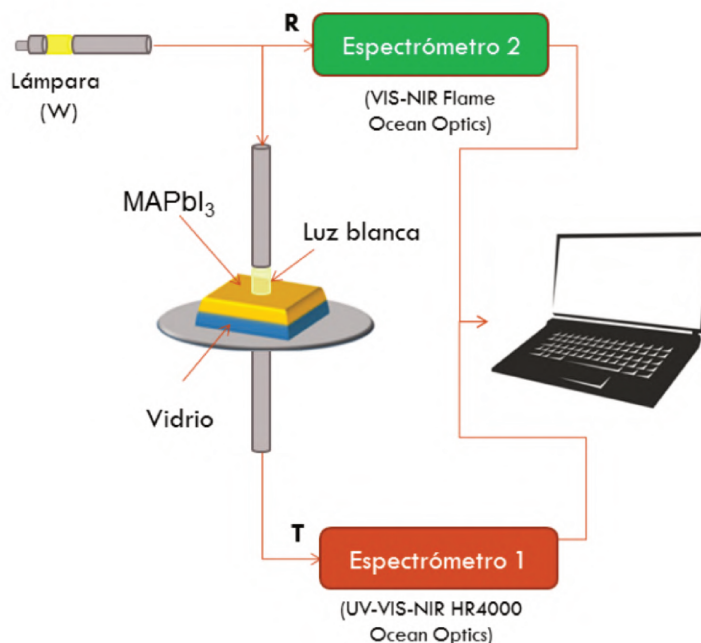


Figura 3.1: Esquema de la configuración experimental empleada para medidas de reflectancia (R) y transmitancia (T). Como fuente de luz se emplea una lámpara de tungsteno que se hace incidir de manera normal sobre una película de MAPbI₃ soportada sobre un sustrato de vidrio. La luz reflejada es dirigida a un espectrómetro y la transmitida a otro por fibras ópticas, realizando la medida simultáneamente y sobre la misma región de la muestra. Los espectrómetros desagregan la información por longitud de onda, la digitalizan y envían a un ordenador para su procesamiento.

de difracción de reflexión que producen la separación espectral, y finalmente se enfocan con espejos hacia el detector (CCD). El detector sensa las cuentas en cada pixel que corresponde a un ancho de banda asociado con la resolución del espectrómetro (3600 y 2600 pixeles en el espectrómetro usado para medir R y T, respectivamente). Esa información es digitalizada y transmitida al ordenador.

Las medidas de intensidad (R o T) se realizan en base a una referencia. En el caso de T, el 100 % de luz se registra cuando la luz de la lámpara pasa por el sustrato de vidrio sin película de perovskita. En el caso de R, la medida se hace en relación a alguna superficie reflectora de referencia. Para esta tesis se empleó un sustrato de silicio cristalino pulido, colocado a la misma altura que la película de perovskita. Se hace incidir la luz de la lámpara

y se registra el 100 % relativo al Si. Luego, debe multiplicarse el espectro obtenido por la reflectancia absoluta del Si, que se encuentra muy bien caracterizada y así obtener finalmente la R absoluta de la muestra.

3.3 Modelado óptico

3.3.1 Parametrizaciones

Para poder relacionar las medidas ópticas con las propiedades de la película, tales como el espesor, el índice de refracción, el coeficiente de absorción o la rugosidad, es necesario disponer de modelos que permitan parametrizar las funciones ópticas. Incluso en muchos casos las propiedades ópticas de los materiales en tamaños microscópicos no describen correctamente el comportamiento óptico de películas delgadas, quienes demandan un tratamiento específico. Para distintos tipos de materiales se han propuesto parametrizaciones diferentes, con origen en los procesos de absorción cuántica de la luz que gobierna cada tipo de material. Las películas de perovskitas organo-inorgánicas son multicristalinas y pueden ser bien descritas por los modelos de Forohui-Bloomer (FB) o de Tauc-Lorentz (TL).

Forohui y Bloomer proponen en 1986 una parametrización para la relación de dispersión de materiales semiconductores cristalinos y metales [85]. El coeficiente de extinción de FB, $\kappa_{FB}(E)$ traduce un tipo de transición electrónica simple para una energía del fotón E entre los bordes de las bandas consideradas parabólicas y el índice de refracción $n_{FB}(E)$ se encuentra a través de las relaciones de Kramer-Kronig (KK) a menos de una constante $n(\infty)$,

$$\kappa(E) = \begin{cases} \sum_{j=1}^N \frac{A_j \times (E - E_{gj}^2)}{E^2 - B_j E + C_j} & , si \quad E > E_g \\ 0 & , si \quad E \leq E_g \end{cases} \quad (3.1)$$

$$n(E) = n(\infty) + \sum_{j=1}^N \frac{B_{0j} E + C_{0j}}{E^2 - B_j + C_j} \quad (3.2)$$

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

donde

$$B_{0j} = \frac{A_j}{Q_j} \left(-\frac{B_j^2}{2} + E_{gj}B_j - E_{gj}^2 + C_j \right)$$

$$C_{0j} = \frac{A_j}{Q_j} \left((E_{gj}^2 + C_j) \frac{B_j}{2} - 2E_g C_j \right)$$

$$Q_j = \frac{1}{2} \sqrt{4C_j - B_j^2}$$

Este modelo propone entonces para el coeficiente de extinción cuatro parámetros por oscilador: A, B, C y E_g (energía de la transición interbanda asociada) y la expresión completa se obtiene como la suma de N osciladores de índice j . Determinados todos estos parámetros, con las relaciones de KK, queda determinado $n(E)$, adicionando otro nuevo parámetro: $n(\infty)$.

Otra parametrización posible para semiconductores amorfos y cristalinos la proponen Jellison y Modine en 1996 [86], basando su modelo en la expresión que Tauc *et al.* [87] propone para la función dieléctrica en el borde de absorción y el modelo de oscilador de Lorentz que describe la interacción de la luz con la materia, compuesta por átomos independientes [88]. Esta propuesta adopta el nombre de modelo de Tauc-Lorentz (TL) y es actualmente muy utilizado en películas delgadas de POIHP estudiadas por elipsometría cíclica [80]. Por los motivos que se expondrán a continuación, en esta tesis se optó por el modelo de FB, y las expresiones de TL no se detallan aquí, pero pueden encontrarse en el Erratum de Jellison y Modine [89].

La parametrización de TL propone expresiones explícitas para la parte real $\epsilon_1(E)$ e imaginaria $\epsilon_2(E)$ de la función dieléctrica, mientras que la de FB lo hace para el coeficiente de extinción $\kappa(E)$ y el índice de refracción $n(E)$. Ambos enfoques son consistentes a las relaciones de KK entre las variables ópticas. En una transición interbanda, se espera que para energías $E < E_g$ el coeficiente de extinción se anule. En la función de TL ésto se cumple automáticamente, mientras en la formulación de FB (Eq. 3.1) la condición de $\kappa(E) = 0$ para $E < E_g$ debe agregarse explícitamente dividiendo el rango de aplicación de la función (Eq.

3.1). Por otro lado, en el modelo de FB $\kappa(E) \rightarrow cte.$ para energías $E \rightarrow \infty$, cuando $\kappa(E)$ se espera vaya a 0 conforme lo hace $1/E^3$ [86]. Así, aunque formalmente el modelo de TL cumple con más requerimientos en relación al modelo de FB, la superioridad práctica de uno en relación a otro aún es tema de debate en el estudio de películas delgadas de materiales amorfos y multicristalinos [90].

Las relaciones de KK vinculan la parte real y la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja (TL) o del índice de refracción complejo (FB). La particularidad de KK es que obtenida una de las partes, la evaluación de la otra para un valor de E particular, deviene de una integración de la primera en todo el rango de energías. Por ese motivo, aunque la ventana de estudio en el presente caso sea entre 450 y 1000 nm (1.2 a 2.8 eV), es necesario realizar las extrapolaciones correctas de una variable fuera de ese rango, para obtener el valor adecuado de la otra en el rango de estudio. En el modelo de FB, la expresión para $n(E)$ obtenida por KK queda definida a menos de una constante (n_∞), que se incorpora como un parámetro de ajuste más.

Por otro lado, independientemente de la formulación empleada, es necesario establecer procedimientos de autoconsistencia para obtener valores confiables de las propiedades ópticas de las películas bajo estudio. En esos procedimientos es aún más relevante poder contar con un modelo, cuyos parámetros guarden cierta relación con las variables medidas. Por ejemplo, un rango con coeficiente de extinción alto provoca una región de baja transmitancia y un pico puede verse reflejado en ondulaciones de la reflectancia. Esta relación no es tan directa entre la función dieléctrica y las medidas de R y T. Por este motivo, en esta tesis se optó por la parametrización de FB para establecer un modelo óptico, que luego en una etapa posterior podrá ser puesta en contraste con la implementación del modelo de TL.

3.3.2 Metodología

A partir de las medidas de transmitancia (T) y reflectancia (R) realizadas por espectroscopía óptica de incidencia normal, se propone una metodología para la construcción de un modelo óptico de las películas POIHP. El procedimiento propuesto está esquematizado en la Fig.3.2. De las medidas de T, es posible extraer el coeficiente de extinción del material 'punto a punto', a través de la ley de Beer-Lambert (BL). La Ley de BL establece que la relación entre

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

la intensidad transmitida y la intensidad incidente, para cada longitud de onda, está dada por la siguiente expresión:

$$T = \exp\left(-\frac{4\pi\kappa}{\lambda}d\right) \quad (3.3)$$

donde κ es el coeficiente de extinción del material, λ es la longitud de onda de la luz y d el espesor de la película. Realizando un ajuste de la transmitancia medida con la transmitancia predicha por BL se consigue un coeficiente de extinción "semilla", denotado por κ_s . En contraste con κ_s se puede construir una función κ que lo reproduzca, con ciertos parámetros a definir y determinar de un ajuste. Antes de continuar, es importante mencionar que la validez de la ley de BL para describir correctamente el comportamiento de la transmitancia, supone que la luz es fuertemente absorbida en el material que penetra y la luz reflejada en las interfaces que atraviesa el espesor dos veces antes de adicionarse a la luz transmitida es tan tenue que los efectos de interferencia pueden ser despreciados. Las películas estudiadas de POIHP son fuertemente absorbentes de la luz hasta los 780 nm aproximadamente (band-gap=1.6 eV), por lo cual se puede obtener en un rango muy amplio una aproximación al coeficiente de extinción confiable, para luego usarlo como semilla de una función que ajuste estos datos.

La función de FB para el coeficiente de extinción κ supone el ajuste de 4 parámetros por oscilador. La aproximación a κ obtenida por BL, permite establecer el número de osciladores que intervienen en las transiciones responsables de la absorción de la luz. A partir de argumentos físicos es posible realizar un ajuste tomando valores iniciales adecuados para los parámetros no solo para aproximarse a los mínimos de cada uno de ellos, sino para obtener resultados que tengan un correlato físico con el material. Como principal mención se puede observar que las películas de MAPbI₃ poseen un band-gap óptico de 1.6 eV, por lo que uno de los picos propuestos deberá tener un valor E_g próximo a este valor. Argumentos similares pueden realizarse para las otras características de κ .

Una vez encontrados todos los parámetros que mejor ajusten el κ_s obtenido de BL, empleando la relación de KK se obtiene n dejando n_∞ como un parámetro más de ajuste. Para describir el sistema de capas, compuesto básicamente por aire, perovskita, vidrio y aire y relacionar R y T con n y κ de cada capa, es muy útil el método matricial [91]. Basado en

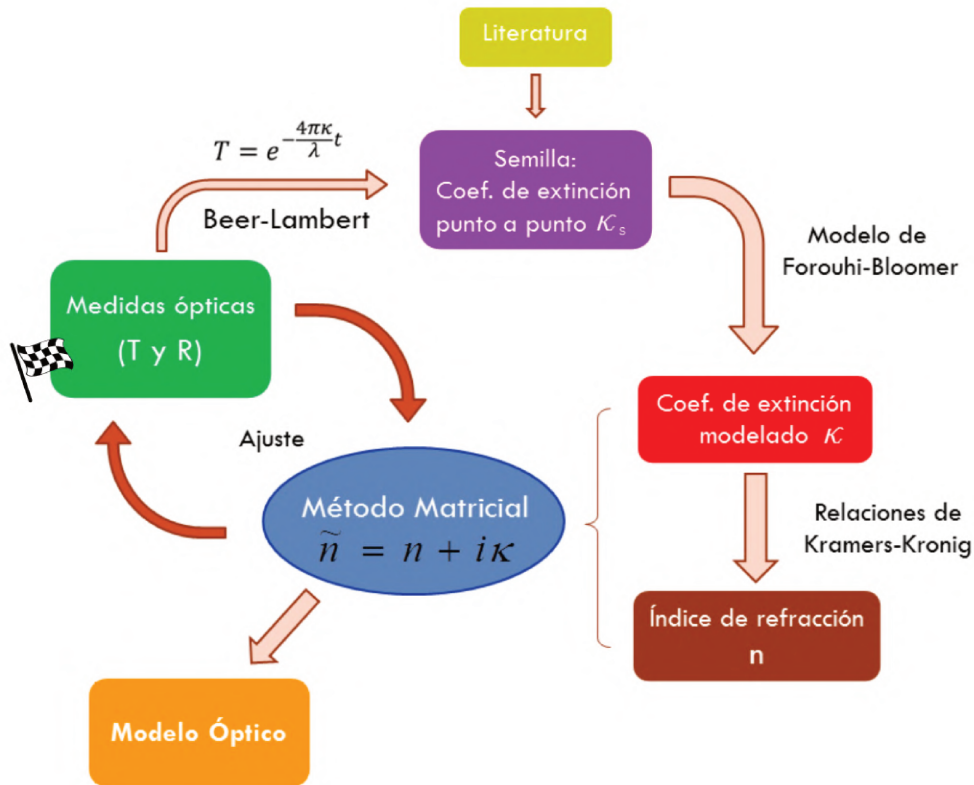


Figura 3.2: Diagrama esquemático del procedimiento realizado para la construcción de un modelo óptico que describa las películas de POIHP. De medidas de transmitancia, considerando válida la ley de Beer-Lambert, se extrae el coeficiente de extinción que se pone en correspondencia con los valores de κ ya reportados para conformar una función 'semilla'. A partir de esta información se ajusta una función óptica con algunos parámetros. Se emplea el Modelo de Forouhi-Bloomer que parametriza κ a partir de 4 parámetros por pico y luego se calcula el índice de refracción a través de las relaciones de Kramer-Kronig. Con el índice de refracción complejo, y el espesor medido, haciendo uso del método matricial se reajustan los parámetros hasta reproducir las medidas de R y T de la película. En una iteración entre estos dos últimos procesos se extrae el conjunto de parámetros que modelan las propiedades ópticas de la película.

la teoría electromagnética clásica, el método matricial permite establecer una relación entre campo eléctrico E (y magnético B) de la luz incidente y el campo eléctrico (y magnético) luego de pasar por una interfaz entre dos materiales. Para cada interfaz se puede definir una matriz de transferencia que vincula E y B antes y después, y el producto de todas ellas con-

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

forma la matriz de transferencia total. Haciendo uso de herramientas computacionales, se puede resolver las ecuaciones que permiten encontrar los coeficientes de reflexión y transmisión a partir de los elementos de la matriz de transferencia. Los elementos de la matriz dependen de n y k en cada capa del sistema y el ángulo de incidencia de la luz. A partir de éstos coeficientes, se obtiene R y T del sistema multicapa y haciendo reajustes en κ y n puede conseguirse cada vez mejores predicciones de las medidas R y T.

3.3.3 Rugosidad

Una vez alcanzado el menor error absoluto posible entre las medidas y las predicciones del modelado, es necesario incorporar otro aspecto fundamental: la rugosidad de la película. Los autores que reportan medidas ópticas en películas de MAPbI₃ proponen diferentes modelos para describir ópticamente una superficie rugosa, todos basados en teorías de medio efectivos [35, 36]. Una teoría de medio efectivo propone asignar un valor promedio de las constantes ópticas para caracterizar una capa conformada por una mezcla heterogénea de materiales. Lin et al [81] no aborda el tema de la rugosidad pero al emplear el método de co-evaporación para su síntesis, garantiza películas con superficies muy espejadas. Tanto Löper *et al.* como Leguy *et al.* sintetizan las muestras por vías húmedas, tal como en esta tesis, y proponen modelar la rugosidad de la capa superficial, como una capa intermedia entre el aire y la perovskita, con constantes ópticas promediadas según la aproximación de Bruggeman [92], considerando una constitución de la capa de 50 % aire y 50 % perovskita.

adoptado

La Fig.3.3a muestra un esquema del modelo de capa intermedia (CI) como el adaptado por Löper y Leguy, en el que n toma solo un valor intermedio entre la película y el aire. El contraste de índice de refracción es menor a una interfase abrupta, con lo cual el valor de R del modelo disminuirá un poco acercándose al valor experimental, aunque aún puede usarse una aproximación más cercana a la realidad. Dicho modelo se presenta en la Fig.3.3b, donde se representa un degradado continuo (DC) de n entre la película y el aire. De esta manera, la luz encuentra una sucesión de capas con un índice de refracción que varía con la profundidad según la función de Epstein ([93]):

$$\varepsilon(x) = \frac{1}{2} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \frac{1}{2} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \tanh \left(\frac{x - \frac{1}{2}\sigma}{\frac{1}{2}\sigma} \right) \quad (3.4)$$

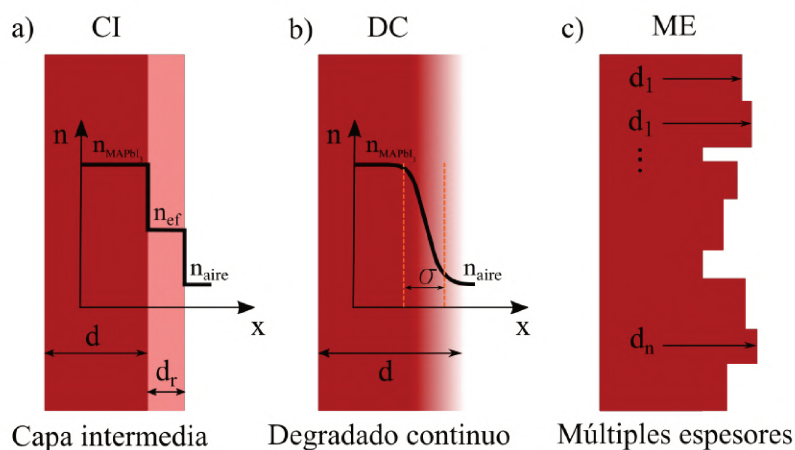


Figura 3.3: Modelos para la rugosidad superficial de una película delgada. a) Se incorpora una capa intermedia (CI) de espesor asociado a la rugosidad, con un índice de refracción efectivo n_{ef} , resultado de la mezcla homogénea de los dos materiales limitantes. b) Se considera un degradado continuo (DC) de la interfase, es decir, que n varía suavemente al pasar del aire a la película. Cuanto más pequeño sea el parámetro σ , más pronunciada es la variación de n (Eq. 3.4). c) Se trata la película como una sucesión de porciones con múltiples espesores (ME) distribuidos de manera normal alrededor de un valor promedio (espesor de la película).

donde ε_1 y ε_2 son en este caso las constantes dieléctricas de la perovskita y el aire respectivamente, y σ es el parámetro asociado a la rugosidad de la película. Una corrección de este tipo, genera una adaptabilidad del índice de refracción que provoca que la radiación no atraviese regiones con cambios abruptos de n , con lo cual R disminuirá. La disminución de R será mayor a $\lambda < \sigma$ y tendrá menor influencia para $\lambda > \sigma$. Dicho de otra manera, la variación de n para una longitud de onda larga respecto a σ será más abrupta. Este modelo será empleado para mejorar los ajustes, que muestran una clara disminución de la reflectancia para valores de longitud de onda corta.

Por otro lado, una película de POHIP no posee un único espesor bien definido, pues cristaliza como un empaquetamiento de granos con alguna distribución de tamaños y espesores. En la Fig.3.3c, se esquematiza un modelo en el que la película es representada por una distribución de múltiples espesores (ME) debido a los granos individuales. Dicha distribución puede considerarse normal, y su dispersión está asociada a la rugosidad medida por AFM (o perfilometría). El agregado de este modelo de rugosidad permite obtener una estimación

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

adecuada de la reflectancia para longitudes de onda grande, donde la absorción de la película es pequeña. En esas condiciones los fenómenos de interferencia en película delgada se vuelven relevantes, y aparecen oscilaciones de intensidad características. La incorporación de esta rugosidad permite reproducir correctamente la amplitud de estas oscilaciones en las medidas experimentales.

En esta tesis se propone implementar el modelo ME, que puede ser usado en adición al modelo DC. Ambos modelos acoplados permiten reproducir los datos experimentales en todo el rango de longitudes de onda. Dichos modelos fueron propuestos y publicados en la Tesis Doctoral de Luisa Cenchá para el tratamiento de la rugosidad en superficies de membranas de alúmina anódica.

3.3.4 Resultados y discusión

La Fig. 3.4 muestra las medidas de R y T realizadas sobre una película de MAPbI_3 depositada sobre un sustrato de vidrio. La muestra se preparó por el método de centrifugado a 4000 rpm, de la manera descrita en el Cap. 2, bajo condiciones de flujo de N_2 sin control de oxígeno y humedad. Como se espera, para longitudes de onda por debajo de 780 nm (band-gap óptico de 1.6 eV), la película de MAPbI_3 es muy absorbente y la luz transmitida es baja, mientras para longitudes de onda mayor la luz es transmitida casi en un 80%. La porción de luz reflejada es baja en la región de alta absorción, como se espera para la capa activa de una celda solar, con fluctuaciones asociadas a los picos del coeficiente de extinción por debajo del borde de absorción, mientras que por encima se observa un máximo debido al fenómeno de interferencia en película delgada.

Tal como se detalla en la sección de metodología, las condiciones iniciales de los parámetros se obtuvieron a partir de una función semilla κ_s , elegida de la literatura en conjunto con el valor del coeficiente extinción extraído de los datos de transmitancia medidos. La Fig. 3.5a muestra en líneas punteadas los resultados de κ en función de la energía, obtenidos por tres autores diferentes[35, 36, 81]. En los tres casos las muestras fueron preparadas desde rutas de síntesis húmedas, tal como en el caso de estudio de esta tesis. En el rango de energías de 1 a 4 eV los tres muestran la presencia de 3 picos. Leguy y Lin muestran buena correspondencia en la posición de los picos, mientras Löper discrepa en la posición del segundo pico.

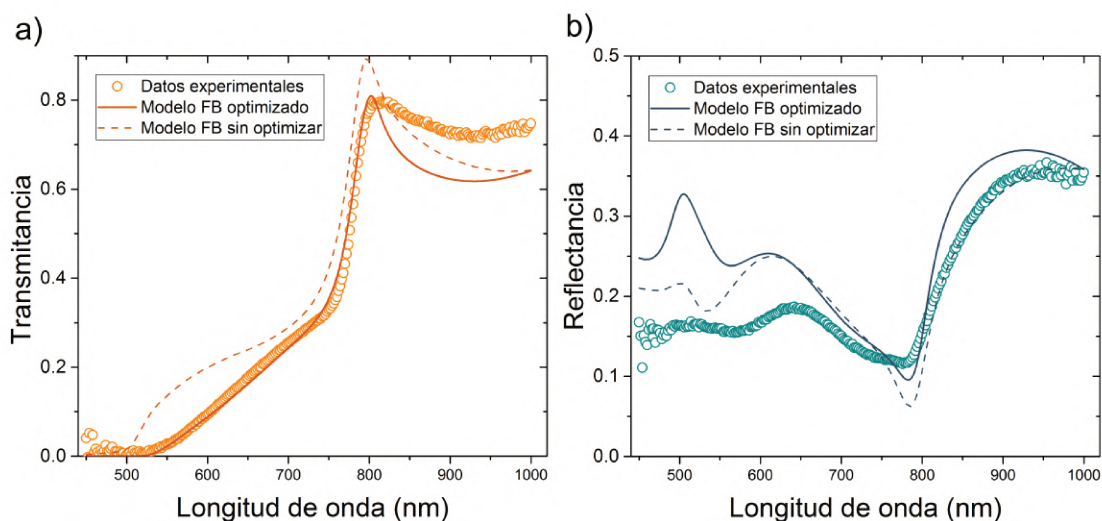


Figura 3.4: Medidas de Transmitancia (a) y Reflectancia (b) realizadas sobre una película de MAPbI_3 de 275 nm depositada sobre vidrio. En línea llena se muestra el ajuste realizado con el modelo de Forouhi-Bloomer, sin contemplar la incidencia de la rugosidad en R y T. El modelo ajusta razonablemente los datos excepto a longitudes de onda largas en T y a longitudes de onda corta en R.

Las tres curvas coinciden en la posición del borde de absorción, alrededor 1.6 eV. Se muestran también los valores obtenidos a partir de las medidas de T por BL. De su comparación, podemos ver que los datos que mejor se ajustan a la dependencia con la energía del valor de k obtenido por BL son los reportados por Lin *et al.*. Por este motivo, se adopta como κ_s la curva reportada por Lin. La Fig. 3.5b muestra, ahora en función de la longitud de onda, el coeficiente de extinción reportado por Lin (rombos verdes) con el ajuste que se realizó empleando el modelo de FB. Se propone la construcción de una función óptica caracterizada por tres picos, pero donde solo dos pueden verse reflejados completamente en medidas realizadas en un rango de entre 400 a 1000 nm, y el tercero afecta con una cola cuyo máximo proviene de la zona del IR (altas energías, 3.5 eV). El ajuste desde FB se representa en la Fig. 3.5b con línea llena roja.

En la Fig. 3.4 se muestra la predicción de R y T que realiza el modelo de Forouhi-Bloomer, empleando los parámetros que se obtuvieron del ajuste del coeficiente de extinción semilla (líneas punteadas) y los ajustes que se obtuvieron luego de un proceso de optimización de dichos parámetros (líneas llenas). El error absoluto total que se utilizó como figura de mérito

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

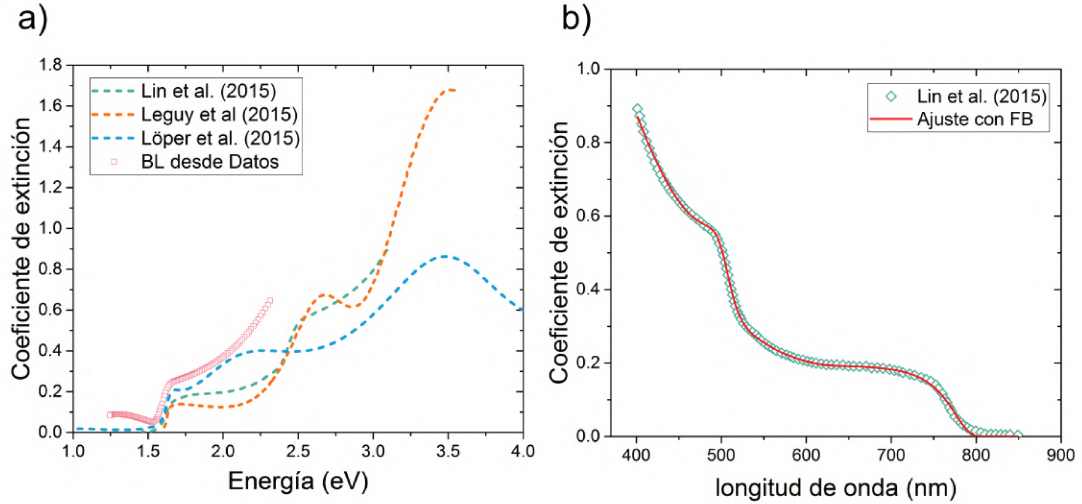


Figura 3.5: (a) Se muestran los valores de κ en función de la energía, obtenidos desde medidas de elipsometría cíclica de tres autores (líneas punteadas), en contraste con el valor de κ predicho por la ley de BL desde las medidas de transmitancia MAPbI₃ (cuadrados rosados). Por tener mayor similitud se adopta como κ_s al reportado por Lin *et al.* (b) Se muestra el ajuste conseguido por el modelo de FB al κ_s

para decidir entre el mejor conjunto de parámetros se calculó de la siguiente manera:

$$Err_R = \frac{\sum_i^N |R_{exp}(i) - R_{FB}(i)|}{N} \quad (3.5)$$

$$Err_T = \frac{\sum_i^N |T_{exp}(i) - T_{FB}(i)|}{N} \quad (3.6)$$

$$Err_{total} = \frac{E_R + E_T}{2} \quad (3.7)$$

donde $R_{exp}(i)$ representa el i -ésimo punto medido y $R_{FB}(i)$ el valor correspondiente predicho para la misma longitud de onda por el modelo de FB. El Err_{total} se calcula como la media aritmética del error total de R y T, otorgando el mismo peso a ambas medidas. El Err_{total} antes y después del proceso de optimización de los parámetros es 0.050 y 0.048, respectivamente. Una pequeña deferencia en los parámetros, con un Err_{total} que no demuestra una diferencia significativa, provoca en los ajustes obtenidos deferencias sensibles, a saber: 1) la predicción de T coincide casi completamente en todo el intervalo de longitudes de onda

hasta el borde de absorción; 2) la predicción de R mejora por debajo de 780 nm y empeora por encima, pero la posición de máximos se corresponde mejor con los datos experimentales. Estos ajustes son hechos bajo la suposición de una película de espesor uniforme. Para que el ajuste mejore es evidente que hay que incluir la rugosidad.

La Fig. 3.6a muestra la simulación 3D confeccionada a partir de medidas realizadas por microscopía de fuerza atómica (AFM, por su acrónimo del inglés). Para tener una medida del espesor, sobre la muestra de MAPbI₃ se removió un canal de la capa con una elemento afilado. Extrayendo los perfiles en varias secciones del área barrida puede tomarse un promedio con el que se consigue una medida del mejor valor del espesor. A su vez, la raíz cuadrática media de las desviaciones respecto al espesor medio permiten caracterizar la rugosidad. En la Fig. 3.6b se observa un perfil típico de altura en la región del escalón, con el espesor promedio y la rugosidad característica de la película, que permiten expresar el espesor con el intervalo $(275 \pm 36) \text{ nm}$. Las densidad de fluctuaciones por unidad de longitud observadas en la señal de AFM justifican el empleo de una rugosidad de degradado continuo (DC), que se conformada por la colección sucesión de partículas y huecos. Ésto provoca una interfase en la que el índice de refracción no cambia de manera abrupta, sino que puede considerarse una variación suave provocando que la porción de luz reflejada sea menor. En la Fig.3.4b, se observa que el ajuste de R sobreestima los valores medidos, sobre todo a longitudes de onda bajas ($< 780 \text{ nm}$).

Por otro lado, en el rango de longitudes de onda donde la muestra es transparente, los fenómenos de interferencia se hacen significativos (en la región de alta absorción no hay reflexiones sucesivas internas en la película pues la luz es fuertemente absorbida). Esto se vería reflejado en la medida de T para $\lambda > 780 \text{ nm}$, donde está ubicado el borde de absorción. Para que se produzca interferencia de la luz en el área de la muestra que es alcanzada por el haz, es necesario tener una diferencia de camino óptico único para cada longitud de onda. Para ello el haz debiera ser igual o menor al tamaño de los granos, que ronda que va de 100 a 400 nm, como se muestra en la imagen SEM de la Fig. 3.6c. Sin embargo, el haz ilumina un área mucho mayor ($\sim 1 \text{ mm}$) que contiene muchos granos y se produce una atenuación del fenómeno de interferencia debido a una promediación del efecto en la distribución de espesores. Ahora, esas regiones con tamaños de espesores aproximadamente definidos, no necesariamente remiten a granos, sino a una colección de granos en una región con un espesor medio mas o menos definido, y diferenciado de las regiones colindantes. Así entonces

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

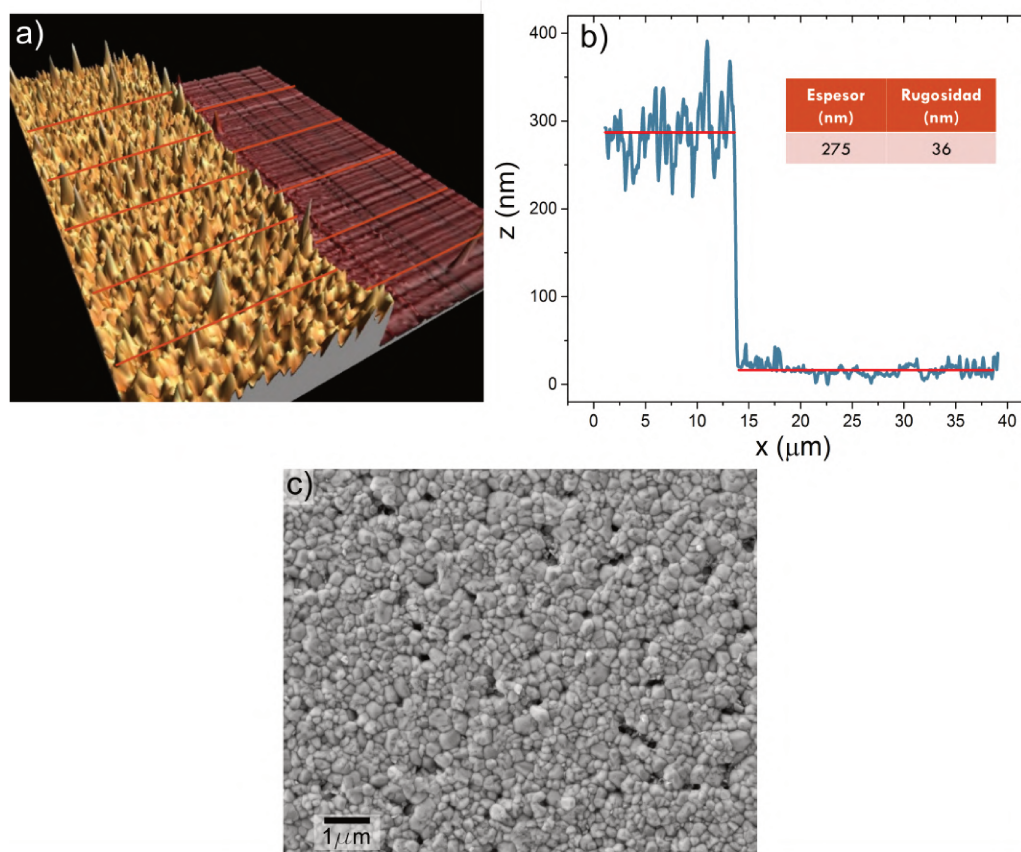


Figura 3.6: a) Imagen 3D de microscopía de fuerza atómica en un área de $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$, realizada sobre un escalón abrupto realizado sobre la película de MAPbI_3 para la medida de su espesor. Las líneas rojas, representan los perfiles de altura extraídos para la promediación. b) Perfil representativo del escalón, con tabla inserta que muestra los resultados del procesamiento: espesor= $(275 \pm 36) \text{ nm}$. La rugosidad calculada por este método es la que se corresponde con la rugosidad DC (3.3b). c) Imagen SEM de la morfología superficial en un área de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Se pueden identificar regiones con tamaños de $1 \mu\text{m}$ aproximadamente, con espesores medios distintos. Esta característica de la morfología requiere el empleo de una rugosidad tipo ME (3.3c).

puede implementarse el modelo de rugosidad de espesores múltiples (ME), para explicar que se observa en la Fig.3.4a, a $\lambda > 780 \text{ nm}$, en donde el ajuste en T (línea llena) posee un mínimo más pronunciado que los datos experimentales. Por la evidencia recabada sobre la morfología de la superficie, tanto la rugosidad DC, como la rugosidad ME, se implementarán a continuación para refinar el modelo para conseguir una reproducción más cercana de los datos experimentales

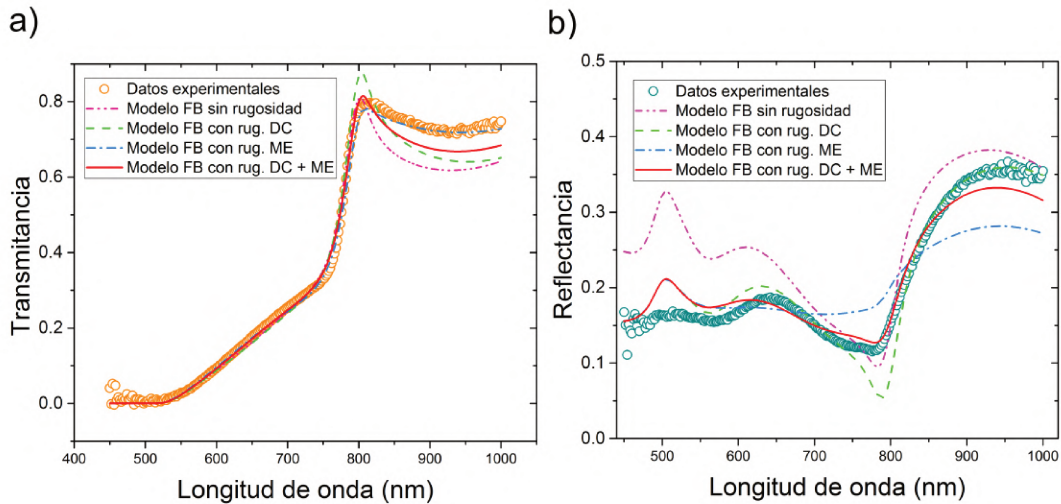


Figura 3.7: Datos de T (a) y R (b) ajustados incorporando la rugosidad DC sola (líneas cortadas), ME sola (línea-puntp) y la rugosidad DC simultáneamente a la ME (línea roja llena). El mejor ajuste de T (con ME solo) produce una desviación grande de R, y el mejor ajuste de R (con DC solo) desfavorece el ajuste en T. El ajuste con rugosidades acopladas (DC + ME) demuestra una minimización simultánea de las desviaciones en R y T; se presenta como *el mejor ajuste* (líneas rojas).

En la Fig.3.7 se muestran las medidas de R y T ajustadas con el modelo de FB incorporando rugosidad DC sola, ME sola y ambas. Se introdujo una distribución de espesores normal con una dispersión equivalente a la rugosidad medida tanto para DC como para ME, bajo la hipótesis de que son del mismo orden. El error absoluto total de ambos ajustes por separado es de aproximadamente 0.025 (contra 0.048 sin rugosidad), es decir, que se reduce a la mitad. Esto demuestra que ambos efectos están presentes en las medidas de R y T. No obstante, cuando sólo se implementa la rugosidad ME, el error en el ajuste de T disminuye mucho pero a expensas del aumento del error en el ajuste de R (línea y punto azul en Fig.3.7). De igual manera, cuando se incorpora solo la rugosidad DC, el ajuste de R mejora significativamente, como lo muestra la Fig. 3.7b, produciendo mayor influencia sobre longitudes de onda cortas, pero en detrimento del ajuste en T (línea cortada verde en Fig.3.7).

Para el parámetro que mide el ancho de ambas distribuciones de rugosidad (ya sea DC o ME), se eligió el valor que resultó de las medidas de AFM y se dejó como parámetro libre el espesor durante los ajustes, para comprobar la consistencia con el espesor medido de

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

manera independiente. La Fig. 3.8 muestra el comportamiento del error absoluto en T, R y el total (la suma) para los cuatro escenarios analizados. En los cuatro casos, el espesor que provoca el mejor ajuste, resulta dentro del intervalo medido $(275 \pm 36)nm$. Sin embargo, la localización de mínimo es mucho menos definido cuando no se contempla la rugosidad (notar la diferencia de escala vertical, con respecto a los casos con rugosidad). Como se explicó previamente, si se incorpora la rugosidad DC, el ajuste en R mejora, pero como la absorción sigue siendo la misma, si R disminuye T aumenta, pudiéndose alejar de los datos experimentales. Y si se incorpora la rugosidad ME, ocurre lo contrario, tal como se observa en las Fig.3.8b y c, resultando en ambos casos un error total absoluto de 0.025. Cuando se busca minimizar ambos errores aplicando ambas rugosidades simultáneamente, de nuevo el mejor ajuste reproduce un valor para el espesor que es compatible con su valor experimental, a su vez que el error en T se vuelve más cercano al error en R. En dicho caso el error total resulta de 0.020, representando una reducción del 60 % en el error respecto al modelo sin contemplar rugosidades, contra una reducción del 50 % al considerar las rugosidades por separado.

En síntesis, a partir de una función semilla, se extrajeron los parámetros de 3 picos del modelo de FB, que luego de una optimización y un análisis detallado sobre el tratamiento de la rugosidad de las películas se refinó hasta reproducir satisfactoriamente los resultados experimentales. El desarrollo propuesto posibilita su aplicación para la determinación de características relevantes de la película, como el espesor y la rugosidad a partir de medidas simples de R y T, que incluso pueden realizarse haciendo un barrido espacial para tener un mapeo y analizar la homogeneidad. Es necesario primero, probar y consolidar la robustez del modelo con muestras de distintos espesores sobre las que se se realice toda la batería de medidas requeridas además de R y T (DRX, AFM, SEM). Esto es una tarea propuesta a futuro, que se realizará paralelamente al desarrollo del modelo desde la parametrización de TL para comparar sus virtudes, que aún se encuentran en discusión en la literatura[90, 94].

3.3.5 Relación de propiedades ópticas y estructurales

Establecido todo el procedimiento y sus fundamentos, la obtención de un modelo óptico se vuelve útil no solo para la caracterización de la película de $MAPbI_3$, sino además para conectar la información extraída con las transiciones que intervienen en la absorción de la

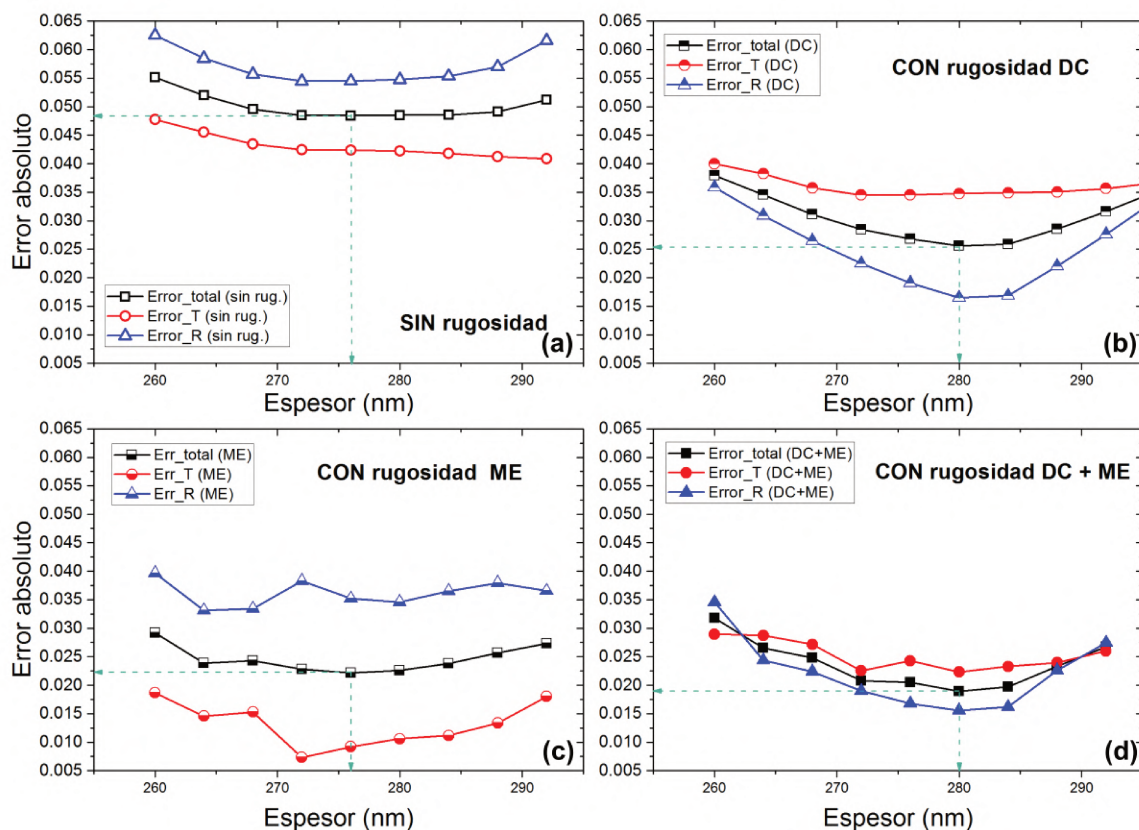


Figura 3.8: Errores absolutos del ajuste desagregados para el total, T y R a) sin rugosidad, b) con rugosidad DC, c) con rugosidad ME y d) con ambas rugosidades. Al incorporar rugosidad al modelo, el mínimo se vuelve más definido. La rugosidad DC disminuye el error en R pero aumenta en T, y la rugosidad ME lo inverso. En el caso de uso de ambos, se obtiene el menor error simultáneamente en T y R

luz y su relación con la estructura. Esta sección se trabajó en colaboración M. Senno y S. Tinte, del grupo de Modelado Computacional del IFIS Litoral-Conicet.

Los cálculos computacionales se realizaron empleando una celda pseudocúbica de fórmula ABX_3 , con la catión orgánico A^+ orientado en la dirección z. Se emplearon las aproximaciones GW (aproximación de muchos cuerpos empleando función de Green) y SOC (del acrónimo Spin-orbit-coupling) que tiene en cuenta las interacciones spin-órbita. En la Fig. 3.9a, se muestran en línea roja el coeficiente de extinción que se obtiene de los cálculos y en la Fig. 3.9b se muestra el diagrama de bandas de energías (DBE) correspondientes en el es-

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

pacio recíproco. Se encuentran marcadas las transiciones principales en el DBE. El primero pico que se presenta en κ en 1.6 eV está asociado a la primera transición, que se da entre los estados BV_1 y BC_1 , y corresponden a la transición banda a banda característica (E_1) en el punto de alta simetría R de la celda en la primera zona de Brillouin. El segundo pico que se observa en la simulación de κ en 2.6 eV corresponde también a una transición en el punto R, pero entre BV_2 y BC_1 (E_{2a}). De manera similar, dos transiciones más son indicadas en la Fig.3.9 que conforman los hombros observados en el κ teórico en 2.8 y 3.3 eV aproximadamente. Un tercer pico es observado cerca de 4 eV, fuera del rango que experimentalmente se midió.

El coeficiente de extinción extraído de las medidas espectroscopia óptica R y T, empleando la parametrización de FB, muestra alta correspondencia con el obtenido teóricamente. Los picos se encuentran bien marcados y definidos, a diferencia de otros trabajos publicados [35], en donde la correspondencia no puede establecerse con certeza. Se observa buen acuerdo en la posición en energía en el primer y segundo pico, así como también la relación cualitativa de intensidades, asociadas a las densidad de estados y a la probabilidad de transición en cada caso. Cuantitativamente los resultados experimentales no son reproducidos desde la simulación, debido probablemente a que en la simulación no son contemplados en los procesos de dispersión que sí suceden en el material real. La Fig.3.9a muestra las tres componentes de κ que resultaron del modelo (en línea-punto). Allí puede observarse la presencia de dos picos, tal como la teoría predice, y una cola (línea verde) que puede deberse o a la contribución del tercer pico y/o a la disipación de la energía debido a centros dispersores presentes en la película, quizás superficiales en mayor proporción (rugosidad).

Este valor de la energía para la primera transición reproduce muy bien los datos experimentales, como se observa de la cercanía del primer pico extraído del modelo óptico y el pico de la simulación, alrededor de 1.6 eV. Este valor, asociado a la transición principal banda-banda en la perovskita, tiene relación con el parámetro de red de la celda. A menor parámetro de red, menor es el ancho de la banda prohibida. Como la catión orgánico en el sitio A ($CH_3NH_3^+$) modifica el parámetros de red, si se tuviera un catión orgánico diferente o se mixturara con otro(s) se vería reflejado en el valor de este primero pico.

El segundo pico ocurre como efecto de la transición entre VB_1 y CB_1 en el punto M de la zona de Brillouin, como también VB_1 a CB_2 en el punto R. Kato *et al.* ha relacionado este

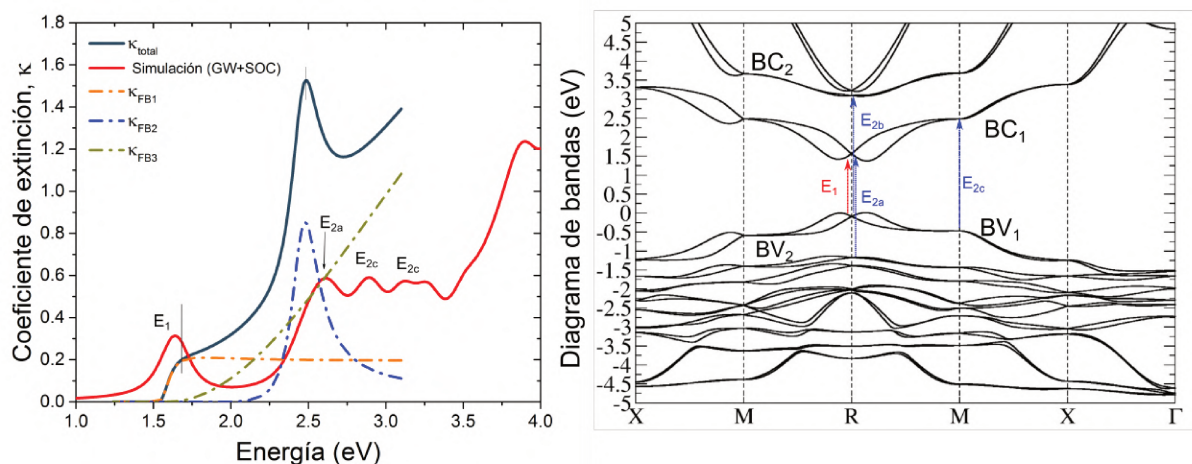


Figura 3.9: Izq.) Coeficiente de extinción extraído del modelo de Forouhi-Bloomer (línea llena gris) con las tres componentes consideradas (línea-punto), y coeficiente de extinción obtenido por cálculos de primeros principios, considerando una celda pseudocúbica. Der.) Diagrama de bandas de energías obtenida del modelado teórico, representando las transiciones principales entre los mínimos de las bandas en el espacio recíproco. Se observa buena correspondencia en la posición de los dos picos experimentales y su correspondientes teóricos.

segundo pico con ciertas interacciones de “anticoupling” entre las moléculas orgánicas y la red inorgánica, lo que parece indicar que la cercanía del N a los I cercanos afecta los estados del I [33].

En resumen, se encontró un muy buen acuerdo entre los cálculos teóricos de primeros principios y el resultado del modelado óptico. Ésto es un respaldo a los resultados obtenidos a partir de la metodología propuesta. Además, se establece una conexión entre las propiedades ópticas extraídas del material y su estructura, tal como el primero pico y su relación con el parámetro de red asociado a la naturaleza del catión orgánico en el sitio A. Las transiciones responsables de la estructura de picos del coeficiente de extinción corresponden a la fracción inorgánica de la perovskita, pero que son influenciadas indirectamente por el componente orgánico. Por otro lado, las diferencias entre el modelado teórico y el modelado experimental, ponen en relieve la necesidad de incorporar análisis que contemplen los procesos de dispersión en el material. Los centros de dispersión debidos a inhomogeneidades en la película pueden guardar relación con centros de recombinación que provoquen pérdidas en la eficiencia de la extracción de portadores, durante el normal funcionamiento de una

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

celda solar. El pico 3 del modelo de FB (línea verde) podría ser mejor interpretado con algún modelo de dispersión. La profundización en este punto puede dar lugar a extraer aún más información del material, a través de una caracterización óptica rápida y relativamente de baja complejidad experimental.

3.3.6 Conclusiones parciales

A partir de medidas de reflectancia (R) y transmitancia (T) de una película de POIHP, se propuso un procedimiento para extraer las propiedades ópticas de la película, empleando la parametrización de Forohui-Bloomer. Los resultados fueron satisfactorios optimizando los parámetros extraídos desde un ajuste del coeficiente de extinción reportado en la literatura con otra técnica. Para mejorar los ajustes de las medidas a través del modelo, fue necesario hacer un análisis minucioso de la rugosidad de la película. Dos modelos de rugosidad se implementaron, consiguiendo una mejora muy significativa en los ajustes. El espesor de la película que minimiza la diferencia entre el ajuste y los datos demostró consistencia con el espesor medido de manera independiente.

El desarrollo de una metodología que permita construir un modelo confiable a partir de medidas de R y T, brinda una herramienta versátil para evaluar la película del material y entregar un caudal de información útil, a saber: espesor, rugosidad, índice de refracción, coeficiente de extinción. Es necesario consolidar el método a partir de las medidas de muestras de características similares, con distintos espesores, caracterizadas por varias técnicas independientes. Luego, es posible emplear la técnica con confianza y evaluar la calidad de películas con las ventajas de hacer uso de un sistema experimental de fibra óptica que posibilita sensores in-situ, rápidos y en el lugar donde se realiza la síntesis. Descartar películas dañadas, con bajo cubrimiento, inhomogéneas, muchos centros de dispersión, etc, permite afinar la distribución final de eficiencias obtenidas en una corrida de dispositivos de laboratorio.

Se mostró además que la información obtenida de medidas ópticas, se conecta con propiedades estructurales. Por ejemplo, la posición del primer pico en el coeficiente de extinción es sensible a la molécula orgánica que se emplea. Si se ensayarían técnicas de mixtura de cationes orgánicos podría evaluarse su incorporación a partir de medidas ópticas que, con un

modelo como el desarrollado aquí, permita detectarlo y cuantificarlo. Asimismo, la relaciones de intensidades en los picos del coeficiente de extinción extraído del modelo óptico, no solo está dado por la densidad de estados y la probabilidad de transición, sino que pueden estar influenciados por la disipación de energía debido a centros de dispersión. Esto es un punto propuesto a profundizar, como posible fuente de más información respecto a la calidad de la película.

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

3.4 Estudio de degradación fotoinducida

Se propone el estudio de la degradación fotoinducida de películas de POIHP empleando luz ultravioleta (UV). Las películas de perovskitas poseen un fuerte coeficiente de absorción en esta región, por lo cual la degradación sucede en las primeras capas de la superficie de la película. La degradación del material a su vez genera una disminución del coeficiente de absorción del material y permite que la luz alcance regiones más internas del material, provocando que la degradación avance. Cuando la degradación completa el espesor de la muestra, la transmitancia de la película aumenta en forma abrupta. De esta manera, una medida de la transmitancia como función del tiempo puede dar información precisa de la forma en que se degrada el material. Por otro lado, si tenemos un modelo que permita reproducir los datos experimentales, luego puede utilizarse como método de caracterización para películas depositadas de manera similar.

3.4.1 Aspectos teóricos

El modelo para analizar la transmitancia como función del tiempo de la película se basa en que la absorción de luz que se produce en el material está ligada a la degradación del mismo. Por otro lado, la degradación del material modifica la absorción, lo que produce un acoplamiento entre estos fenómenos. Este acoplamiento define la dinámica de la degradación del material. La absorción de luz en un material está regida por el coeficiente de absorción α , definido a partir de la variación de la intensidad de luz a lo largo de la dirección de propagación de la onda electromagnética.

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} \quad (3.8)$$

donde I es el flujo radiante o bien la intensidad de la onda incidente que se propaga en la dirección x [91]. Este coeficiente de absorción puede relacionarse con el coeficiente de extinción K_I de un material (parte imaginaria del índice de refracción) a partir de $\alpha = \frac{4\pi K_I}{\lambda}$, donde λ es la longitud de onda de la onda incidente. La solución a esta ecuación diferencial (Ec.3.8) permite hallar la variación de la intensidad en un medio como función de la posición.

3.4 Estudio de degradación fotoinducida

Considerando como condición de contorno $I_{x=0} = I_0$ (Ver Fig. 3.10) y considerando un coeficiente de absorción dependiente de la posición obtenemos

$$I_{(x)} = I_0 e^{-\int_0^x \alpha(x) dx} \quad (3.9)$$

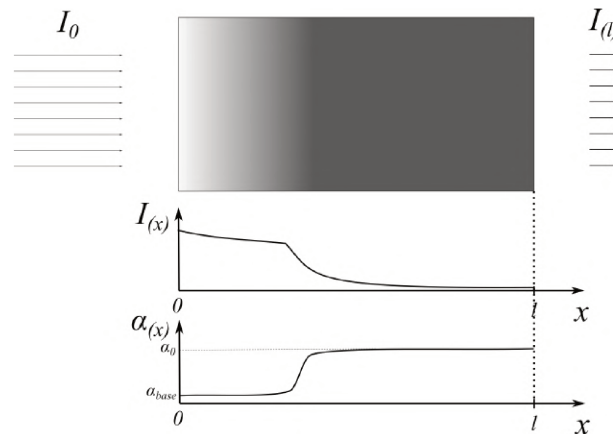


Figura 3.10: Esquema de la película y definición de las variables utilizadas en el modelo.

La transmitancia de un material, se calcula como la relación de intensidades incidente y transmitida. Considerando una capa absorbente de ancho l , tenemos

$$T \equiv \frac{I_{x=l}}{I_0} = e^{-\int_0^l \alpha(x) dx} \quad (3.10)$$

Esta expresión se reduce a la ley de Beer-Lambert $T = e^{-\alpha l}$ cuando el coeficiente de absorción es independiente de la posición [91]. Un modelo sencillo para describir la degradación del material y cómo afecta al valor de α es considerar que en el material existen sitios de absorción que pueden mutar debido a interacción con la onda electromagnética. La probabilidad de que se produzca una mutación será proporcional a la intensidad de la onda electromagnética en ese punto y a la capacidad de absorber esa energía, dada por el mismo coeficiente α . Por otro lado, la densidad de esos sitios de absorción determinan el coeficiente α , por lo que podremos plantear la siguiente ecuación diferencial para la evolución temporal:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -K\alpha I \quad (3.11)$$

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

donde K es un factor que indica cuan susceptible es el material a la fotodegradación. Si consideramos que el material presenta sitios de absorción que no son susceptibles de ser degradados por la acción de la luz, la ecuación 3.11 debe corregirse de modo de tenerlos en cuenta. Si los sitios que no se degradan producen una absorción equivalente a tener un coeficiente de absorción α_{base} constante, entonces tendremos

$$\frac{d(\alpha - \alpha_{base})}{dt} = -K(\alpha - \alpha_{base})I = \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.12)$$

Debido a que la intensidad de luz depende de la distribución espacial del coeficiente α a través de la Ec. 3.8, obtenemos un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que determina la evolución espacio-temporal del coeficiente de absorción dado por:

$$\alpha_{(x,t)} = -\frac{1}{I_{(x,t)}} \frac{dI_{(x,t)}}{dx} \quad \frac{d\alpha_{(x,t)}}{dt} = -K(\alpha_{(x,t)} - \alpha_{base})I_{(x,t)} \quad (3.13)$$

Las condiciones iniciales para este sistema implican considerar para el tiempo inicial una absorción uniforme en toda la película, dado por el coeficiente α_0 inicial. Por otro lado, consideramos que la iluminación de la muestra es constante por lo que las condiciones iniciales se resumen en

$$\alpha_{(x,t=0)} = \alpha_0 \quad I_{(x=0,t)} = I_0$$

La primera ecuación diferencial del sistema puede integrarse para cada instante de tiempo de modo que

$$I_{(x,t)} = I_0 e^{-\int_0^x \alpha_{(x,t)} dx}$$

de modo que podemos escribir para el sistema

$$\frac{d\alpha_{(x,t)}}{dt} = -K I_0 (\alpha_{(x,t)} - \alpha_{base}) e^{-\int_0^x \alpha_{(x,t)} dx} \quad (3.14)$$

Esta ecuación puede integrarse numéricamente para obtener la evolución del coeficiente α como función de la posición a medida que se degrada la muestra. Es muy interesante notar que la constante K es una medida cuantitativa de la *susceptibilidad de la película a la degradación por radiación UV*. Sus unidades resultan m^2/J . Para comprender mejor su significado físico, se propone tomar la inversa de K multiplicada por α_0 , que resulta en J/m^3 .

3.4 Estudio de degradación fotoinducida

Esta cantidad representa la energía que debe invertirse por unidad de volumen para degradar el material.

En la figura 3.11 se muestra la evolución de α obtenida de integrar numéricamente la ecuación 3.14 con valores iniciales $\alpha_0 = 10m^{-1}$, $\alpha_{base} = 1m^{-1}$, $l = 1m$ y $K \cdot I_0 = 1s^{-1}$

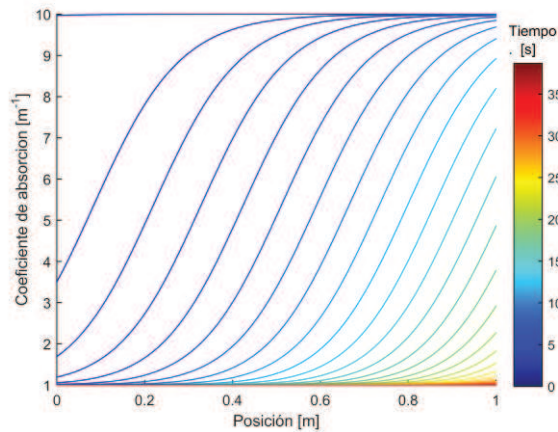


Figura 3.11: Evolución espacio-temporal del coeficiente de absorción para condiciones iniciales $\alpha_0 = 10m^{-1}$, $\alpha_{base} = 1m^{-1}$, $l = 1m$ y $K \cdot I_0 = 1s^{-1}$. Las diferentes curvas están tomadas a intervalos regulares de tiempo cada 1.3s.

Allí puede observarse como el valor de α , que inicialmente es uniforme, va disminuyendo progresivamente desde la superficie a medida que pasa el tiempo. De esta manera aparece un *frente de degradación* que avanza hacia la derecha a medida que pasa el tiempo. Para tiempos largos toda la capa alcanza el valor del coeficiente α_{base} ya que esta componente de la absorción no se modifica frente a la irradiación con UV.

En la figura 3.12 se muestra la evolución de la intensidad calculada a partir de los valores obtenidos en la figura anterior utilizando la ec. 3.9. En esta figura puede observarse cómo la intensidad de luz inicialmente presenta el característico decaimiento exponencial que se espera para una capa con coeficiente α uniforme ($\alpha_0 = 10m^{-1}$). A medida que transcurre el tiempo la intensidad de luz empieza a crecer progresivamente dentro del material, hasta que a tiempos largos alcanza nuevamente un comportamiento de tipo exponencial, consistente ahora con el coeficiente de absorción residual $\alpha_{base} = 1m^{-1}$. El hecho de que la intensidad vaya disminuyendo dentro de la capa debido a esta absorción residual, provoca que la velo-

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

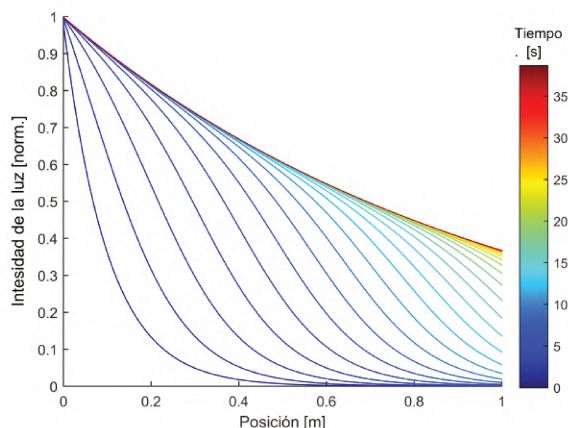


Figura 3.12: Evolución espacio-temporal de la intensidad de luz para condiciones iniciales $\alpha_0 = 10m^{-1}$, $\alpha_{base} = 1m^{-1}$, $l = 1m$ y $K \cdot I_0 = 1s^{-1}$. Las diferentes curvas están tomadas a intervalos regulares de tiempo cada 1.3 s.

cidad de degradación vaya disminuyendo a medida que pasa el tiempo y es por esto que las curvas de las figuras 3.11 y 3.12 se van acercando a medida que transcurre el tiempo.

Conociendo la intensidad como función de la posición, la transmitancia de la muestra se puede calcular a todo tiempo utilizando la Ec. 3.10. En la figura 3.13 se muestra la evolución de transmitancia calculada a partir de los valores obtenidos en la figura anterior utilizando la ec. 3.10. Allí puede verse que la transmitancia inicialmente no se modifica apreciablemente de su valor inicial dado por $T_i = e^{-\alpha_0 l}$, hasta que el frente de degradación alcanza el final de la capa. En ese momento la transmitancia aumenta rápidamente hasta alcanzar su valor final determinado por el valor de la absorción residual ($T_f = e^{-\alpha_{base} l}$).

Como puede verse en la figura 3.11, el valor del coeficiente de absorción presenta un cambio relativamente abrupto entre los valores α_{base} y α_0 definiendo lo que denominamos el frente de degradación. Este frente queda mejor definido a medida que aumenta el valor de α_0 . A partir de este análisis puede ser útil analizar un modelo simplificado que permita obtener una estimación rápida de los parámetros del modelo que mejor ajustan un dado conjunto de datos experimentales. Si consideramos la evolución del sistema aproximadamente como dos regiones de coeficiente de absorción constante (α_{base} a izquierda y α_0 a derecha) cuya interfase se mueve a medida que el sistema se degrada, podemos obtener una aproximación de la evolución si consideramos que la velocidad de la interfase es $\frac{dx}{dt} = \frac{KI(x)}{\alpha_0 - \alpha_{base}} = \frac{KI_0 e^{-\alpha_{base} l}}{\alpha_0 - \alpha_{base}}$.

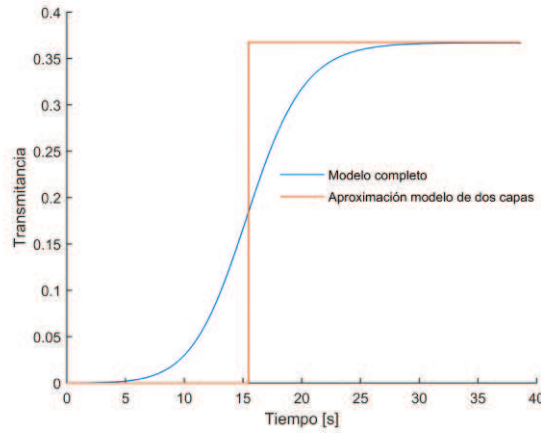


Figura 3.13: Evolución temporal de la transmiancia obtenida a partir de los datos mostrados en la figura 3.12.

Podemos integrar esta velocidad para obtener el tiempo que le lleva a la interfase alcanzar el final de la capa ($x = l$). De esta manera podemos obtener una aproximación analítica al tiempo de degradación dado por:

$$t_D = \frac{(\alpha_0 - \alpha_{base})}{\alpha_{base}} \frac{(e^{\alpha_{base}l} - 1)}{KI_0} \quad (3.15)$$

Esta estimación del tiempo de degradación se muestra en la figura 3.13 como una línea recta indicada como 'aproximación de dos capas'. Allí puede verse que la estimación con el modelo sencillo reproduce el comportamiento del sistema completo.

3.4.2 Metodología experimental

La configuración experimental se muestra en la Fig. 3.14. Es similar a las medidas de R y T, pero alrededor de la fibra óptica que proviene de la lámpara de luz blanca, se colocaron dos lámparas de Hg de baja presión modelo GPH150T5VH/4 (alimentación 16 V), que emiten luz UV con dos líneas principales: en 254 nm y 185 nm. Cada lámpara posee una potencia de 8W y se ubicaron a 2.5 cm de la muestra. Los espectros de T fueron medidos cada 0.5 s. Un pre-procesamiento de los datos se realizó, haciendo una promediación de curvas (aumento del tiempo de integración) y de puntos adyacentes para eliminar fluctuaciones las

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

pequeñas variaciones de intensidad que pudo tener la lámpara. El 100 % para la transmitancia se tomó teniendo prendida la lámpara UV, para que la líneas de su espectro queden restadas.

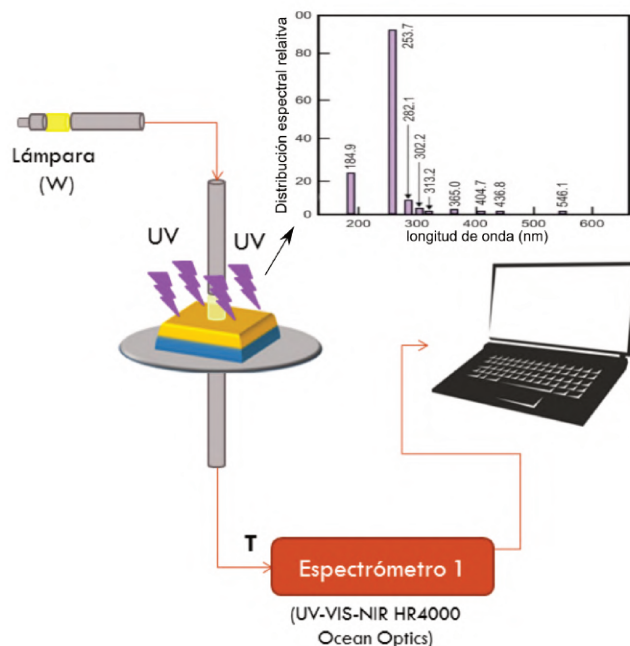


Figura 3.14: Sistema empleado para las medidas de transmitancia durante la degradación fotoinducida por luz UV. El espectro de emisión relativo de las lámparas empleadas se muestra inserto.

3.4.3 Resultados

En la figura 3.15 se muestra la transmitancia de una muestra de perovskita de 300nm de espesor en función de la longitud de onda para diferentes tiempos de exposición. Allí puede observarse como en términos generales la transmitancia aumenta al transcurrir el tiempo, y este comportamiento es más evidente en la región donde la muestra tiene una transmitancia inicial menor.

Para analizar el comportamiento en función del tiempo se toma una región pequeña del espectro en el rango de longitudes de onda comprendidas entre 500nm y 570nm. En la figura 3.16 se muestra el valor medio de la transmitancia en ese rango de longitudes de onda como función del tiempo.

3.4 Estudio de degradación fotoinducida

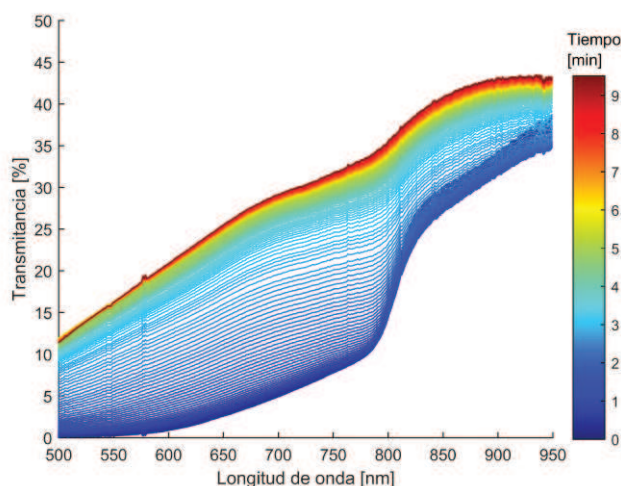


Figura 3.15: Espectro de transmitancia de una muestra de perovskita de **300nm** de espesor para diferentes tiempos de exposición. Los tiempos de exposición se codifican en el color de cada curva.

A partir de los datos experimentales se puede obtener una primera aproximación a los valores de los parámetros a utilizar en la Ec. 3.14 a partir de los valores de transmitancia inicial T_i , final T_f y el tiempo aproximado al cual se degrada la película t_D . De esta manera podemos estimar

$$\alpha_{base} = -\frac{\ln T_f}{l}$$

y utilizando la Ec. 3.15 podemos estimar finalmente

$$KI_0 = \frac{\ln \frac{T_f}{T_i}}{\ln \frac{1}{T_i}} \left(\frac{1}{T_f} - 1 \right)$$

Utilizando estos valores como semilla se puede realizar fácilmente el ajuste de los datos experimentales con el modelo descrito por la Ec. 3.14. El ajuste obtenido se muestra en línea continua en la Fig. 3.13. En este caso los valores de los parámetros ajustados son $\alpha_{base} \cdot l = 1,78$, $\alpha_{base} \cdot l = 8,29$ y $t_D = 2,4min$, lo que produce un valor de $KI_0 = 0,1254 s^{-1}$

La Fig. 3.17 muestra el patrón de difracción de la muestra degradada completamente (rojo) y de una muestra testigo sintetizada al mismo tiempo (azul). La muestra testigo fue medida luego de varios días lo que hace probable que haya estado hidratada. Sin embargo, pueden observarse muy definidos los picos asociados a los planos cristalinos de la $FAPbI_3$ en fase

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

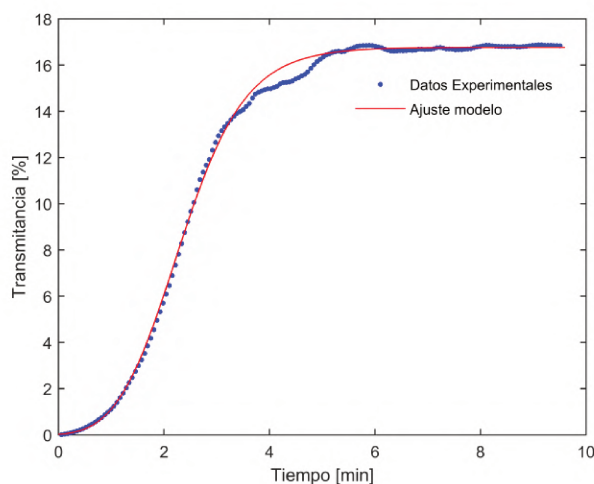


Figura 3.16: Evolución temporal del valor medio de la transmitancia entre 550nm y 570nm. La curva continua es el ajuste de los datos experimentales con el modelo presentado en la sección anterior.

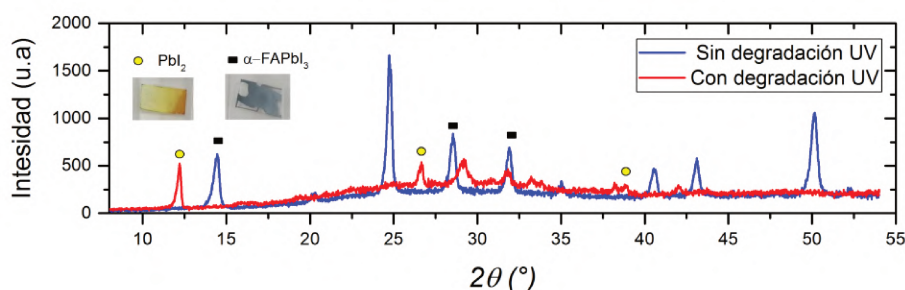


Figura 3.17: Patrón de DRX de la muestra de FAPbI₃ degradada por radiación UV (roja) y de una muestra testigo sin someter a radiación UV. La muestra testigo muestra los picos principales de la perovskita (14°, 28° y 32°) de su fase negra ó α . La muestra degradada presenta picos asociados a PbI₂, lo cual coincide con el aspecto amarillo intenso en que resulta la muestra luego de la exposición UV. (Otros picos se observan en la muestra testigo debido a que fue medida varios días después de haber sido sintetizada y puede haber comenzado el proceso de hidratación por exposición a humedad ambiente).

negra, y sobre todo el contraste de la muestra degradada con los picos asociados al PbI₂, lo que es consistente con su aspecto amarillento final.

3.4.4 Conclusiones Parciales

Se puede verificar que el modelo de degradación por capas, desarrollado para describir la fotodegradación de capas delgadas de perovskitas por acción de luz UV, en condiciones ambientales, reproduce razonablemente bien los resultados experimentales. Las medidas de DRX demuestran que la película se degrada de MAPbI_3 a otra especie con alto contenido de PbI_2 . Del ajuste de los datos experimentales es posible obtener un parámetro característico de la fotodegradación del material K , que puede dar información valiosa sobre la morfología y composición del material sintetizado, a la vez de brindar un criterio cuantitativo para discernir entre estrategias propuestas para la estabilización de las películas de POIHP. Si se divide el coeficiente de absorción de base (de la película ya degradada) α_0 en la constante K se obtiene el valor de energía por unidad de volumen que se necesita para degradar el material. A mayor K , menor energía será necesaria para la degradación, es decir, tendrá mayor susceptibilidad a la degradación por radiación UV.

3.5 Conclusiones

Las medidas ópticas brindan una gran cantidad de información acerca de una película de POIHP. En este capítulo se propuso una metodología para la construcción de un modelo óptico a partir de medidas de reflectancia y transmitancia. Los resultados en una etapa inicial mostraron ser consistentes y el modelo obtenido adecuado para la descripción de las medidas realizadas. Las características morfológicas de las películas de POIHP sintetizadas por vía húmeda, demanda la implementación de modelos de rugosidad acoplados para la correcta predicción de los resultados. Por otro lado, las propiedades ópticas obtenidas guardan relación con las propiedades estructurales del material. A partir del contraste con cálculos teóricos se pudo establecer la relación de las características del coeficiente de extinción con las transiciones interbanda involucradas en el material. Su correlación transforma las medidas ópticas en una herramienta útil para, a partir de medidas simples, conseguir información microscópica/estructural.

Por otro lado, se propuso una técnica para estudiar la degradación de películas POIHP bajo la exposición de radiación UV. Se desarrolló un modelo basado en la fuerte absorción de la radiación UV que va degradando la película continuamente dividiendo el espesor en dos

3. ESTUDIO ÓPTICO DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

regiones: la degradada (con un coeficiente de absorción constante y pequeño) y la perovskita (con un coeficiente de absorción alto). El modelo consigue reproducir la transmitancia en función del tiempo y de la posición en el espesor de la capa y posee nada más que un parámetro de ajuste. Su validez se corroboró en medidas de una película delgada de FAPbI_3 , con excelente acuerdo. De allí puede extraerse el valor del parámetro, cuyo significado físico permite definirlo como la *susceptibilidad a la degradación por radiación UV*. El acuerdo del ajuste respalda la hipótesis planteada sobre el mecanismo de degradación, que a su vez se verificaron con medidas de rayos X. Dichas medidas evidencian que la película de FAPbI_3 al ser irradiada con luz UV se convierte en otra especie con alto contenido de PbI_2 . El valor del parámetro de susceptibilidad, brinda un criterio cuantitativo para evaluar diferentes estrategias de estabilización de las películas.

Caracterización eléctrica de películas de perovskitas organo-inorgánicas

4.1 Introducción

En la actualidad, a pesar de la gran proliferación de publicaciones sobre perovskitas híbridas en los 10 últimos años, aún se siguen discutiendo los mecanismos de transporte en materiales como las POIHP. En particular, la comprensión de estos mecanismos en películas delgadas cobran especial relevancia por su uso en celdas solares, leds, sensores y demás dispositivos optoelectrónicos. Sin embargo, la mayor parte de estas publicaciones se han basado en el estudio de las POIHP integradas a un dispositivo [95, 96], sobre soportes mesoporosos [97] o en cristales macroscópicos [98]. Estas configuraciones no brindan un contactado simétrico ni permiten extraer información directa sobre las películas delgadas de POIHP. Un contacto simétrico permite eliminar los efectos de carga espacial producidos por los campos eléctricos internos que aparecen en las interfaces de la POIHP y las capas selectivas, posibilitando la

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

identificación más acotada de los mecanismos intervinientes en el transporte condicionado por los procesos de generación y recombinación.

Una característica importante que debe mencionarse de las POIHP es que sus propiedades físicas dependen fuertemente del método de síntesis empleado [99]. Las técnicas más ampliamente usadas para la síntesis de películas delgadas de POIHP son aquellas que provienen de métodos de vía húmeda, tal como las de inmersión (dip-coating) o centrifugado (spin-coating), debido a su potencial escalabilidad a bajo costo. Un estudio del estado del arte al momento permite inferir que aún son escasas las medidas eléctricas sobre películas delgadas contactadas simétricamente de POIHP, depositadas sobre contactos eléctricos. Esto se debe a una serie de dificultades que deben sortearse, como la adherencia sobre sustratos aislantes (como vidrio), la fabricación de contactos sin someter la muestra a altas temperaturas y una configuración que garantice obtener señales detectables a pesar de los espesores en la escala de las centenas de nanómetros.

Los métodos tradicionales de caracterización eléctrica para semiconductores son solo parcialmente aplicables a las películas delgadas de POIHP. La inestabilidad de las películas de POIHP hace que toda caracterización deba hacerse en ambientes controlados. Se deben tener en cuenta parámetros como humedad, concentración de oxígeno, temperatura, e intensidad de la iluminación para obtener medidas confiables y reproducibles. Por ejemplo, según la experiencia recabada durante el desarrollo de esta tesis, medidas de conductividad en temperatura en la MAPbI_3 son muy difíciles de reproducir. Dichas medidas servirían para elucidar un tema aún abierto como el de las energías de activación de las especies iónicas, responsables de la conducción en las perovskitas. Sin embargo, debido a diversos factores tales como los cambios de fase que atraviesa el material, tiempos de relajación prolongados hasta retomar el estado de equilibrio y los procesos de degradación térmica a los cuales se ve sujeto a lo largo de la medición. Incluso en un ambiente inerte o en vacío, su comportamiento guarda dependencia con el historial de tensión aplicada, de luz incidente y de temperatura. Estas observaciones se encuentran en consistencia con otros autores que también reportaron dificultades en este aspecto [47].

Se ha observado que las medidas de conductividad y fotoconductividad a temperatura estable, no posee obstáculos tan esenciales como las medidas en temperatura. Si bien un dispositivo fotovoltaico trabaja en estado estacionario, estudiar los procesos transitorios permite

obtener información para entender su comportamiento en condiciones de operación estacionaria [50]. La evolución temporal tanto de la conductividad como de la fotoconductividad dependen del gap, la densidad de portadores, el tipo de dopaje intrínseco (p o n), densidad y distribución de defectos.

En este capítulo se aborda el estudio de películas de POIHP aisladas de todo dispositivo, con contactos interdigitos co-planares simétricos. Además, se propone el uso de modelos de trampas superficiales de portadores y centros de recombinación del material, a partir de los cuales se extrae información para evaluar los posibles escenarios que explicarían los resultados obtenidos. Se presenta también un análisis realizado a partir de modelos de recombinación basados en la teoría de Shockley-Reed-Hall.

4.2 Aspectos teóricos

Si en un semiconductor se aplica un campo eléctrico la corriente medida estará relacionada directamente con los portadores de carga disponibles para la conducción. A temperatura ambiente, en un semiconductor intrínseco, estos portadores serán electrones que térmicamente alcanzan la banda de conducción, y serán también los huecos que aquellos electrones dejaron en la banda de valencia. La conductividad de esa manera estará dada por la contribución tanto de las densidades de electrones en la banda de conducción (BC) como de huecos en la banda de valencia (BV), ponderados con la movilidad de cada tipo de portador en el material (ver Ec. 4.1). Cuando se tiene un material tipo p (o n) es posible despreciar la concentración de electrones (o huecos) debido a que la concentración de huecos (o electrones) es entre 2 y 4 órdenes de magnitud mayor.

$$\sigma = e(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \quad (4.1)$$

Bajo una excitación lumínica prolongada, en un semiconductor se acumula un exceso de electrones en la banda de conducción δn y un exceso de huecos en la banda de valencia δp . Si se aplica un campo eléctrico, este exceso de portadores provocará un aumento en la conductividad denominada *fotoconductividad* $\Delta\sigma$, que estará dada por la Ec. 4.2. La sobrecorriente

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

medida en relación a la corriente a oscuras es lo que se denomina *fotocorriente*, directamente relacionada con $\Delta\sigma$. Al cortar la excitación lumínica, la fotocorriente persistirá durante algún tiempo transitorio medible, dependiente de los mecanismos de recombinación de los portadores en exceso. La *fotoconductividad persistente (FCP)* en semiconductores convencionales como el ZnO, GaN y TiO₂ es reportada por varios autores [100, 101, 102]. Sin embargo, en POIHP aún es escasa la literatura y los mecanismos continúan en discusión.

$$\Delta\sigma = e(\mu_n\delta n + \mu_p\delta p) \quad (4.2)$$

La cinética de portadores de carga en POIHP puede ser descripta a través de la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dn(t)}{dt} = G - k_1n - k_2n^2 - k_3n^3 \quad (4.3)$$

donde n es la densidad de portadores, t es el tiempo, k_1 es la constante de recombinación monomolecular mediada por trampas o de Shockley-Read-Hall (SRH), k_2 es la constante de recombinación bimolecular de portadores libres y k_3 es la constante de recombinación de Auger de tres cuerpos. La recombinación por transición Auger es un proceso de tercer orden que se vuelve significativo solo para densidades de portadores muy alta.

En POIHP están aún en discusión los mecanismos de recombinación detallados que expliquen los comportamientos observados en la conductividad y la fotoconductividad. Como se mostrará en la Sec. 4.4, la fotoconductividad se caracteriza por un rápido aumento inicial de la conductividad al iluminar y por una fotoconductividad persistente extremadamente larga. A partir de obtener una la relación cuadrática de la fotoconductividad con la intensidad de la iluminación, Sveinbjörnsson *et al.* sugiere una recombinación predominantemente bimolecular (banda-banda), y sugiere que los estados de trampas se encuentran inactivos [103]. Xing *et al.*, demuestra a partir de medidas de rendimiento cuántico de luminiscencia que el proceso dominante en las POIHP se debe esencialmente a la recombinación mediada por trampas, para una concentración de portadores inyectados de 10^{15} cm^{-3} [104]. De la misma manera Levine *et al.*, a partir de medidas por la técnica de red de fotoportadores de estado estacionario (o SSPG, del inglés steady-state photocarrier grating) respalda esta relación entre procesos, corroborando la suposición de Wehrenfennig *et al.*, que establece que en

las POIHP la recombinación bimolecular es relativamente débil (baja tasa) [50, 105]. Esta hipótesis es consistente con los largos tiempos que se observan en los procesos transitorios de las POIHP, que no podrían ser explicados desde los tiempos de vida que involucra la recombinación banda-banda de portadores que ronda en los μs . Por toda esta evidencia, un modelo de recombinación que consiga explicar los procesos transitorios en la perovskita debe estar vinculado principalmente a la recombinación asistida por trampas.

Varios trabajos sobre semiconductores reportan modelos asistidos por trampas para explicar medidas de conductividad y fotoconductividad que podrían ser útiles como punto de partida para el estudio de las POIHOP. Moazzami *et al.* propone la recombinación mediada por trampas en un semiconductor tipo n [100]. Plantea un modelo de trampas poco profundas próximas a las bandas y defectos en medio del gap que materializan centros de recombinación. El supuesto principal que realiza es que las trampas para los portadores mayoritarios no intervienen en el comportamiento del transitorio ya que se encuentran completamente llenas y son las trampas para los portadores minoritarios las que, a través de una reemisión retardada, las que se vuelven responsables de alargar los tiempos de recombinación haciendo que la corriente caiga mucho más lenta de lo que se esperaría de una recombinación banda-banda. Comedi *et al.*, discute distintos modelos para explicar los grandes tiempos de la FCP observada en el TiO_2 entre los que menciona a Sheinkman-Shlik (1976) que propone la presencia de inhomogeneidades (como bordes de grano o regiones de baja concentración de portadores) que provocan acumulación de carga y por ende campos internos contrarios al campo externo que inhiben el proceso de recombinación [102]. Bajo este enfoque la conductividad es gobernada por una ley de potencias. Salis *et al.*, plantea las ecuaciones de balance a través de la teoría de recombinación de SRH y analiza la relación de distintos parámetros para explicar diferentes tendencias de la fotocorriente en el GaN [101]. Estos modelos serán desarrollados para explicar los resultados obtenidos en medidas de FC y FCP de las POIHP.

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

4.3 Detalles experimentales

4.3.1 Fabricación de muestras

De la manera descrita en el Cap.2, se fabricaron películas delgadas de MAPbI_3 por el método de centrifugado, sobre contactos interdigitados de aluminio realizados en sustratos aislantes de vidrio. La secuencia de fabricación consta de los siguientes pasos:

1. Limpieza de sustratos de vidrio de 12 x 25 mm:

- (a) 10 min de sonicado en solución al 4 % de detergente Extran MA 02 en agua deionizada (DI). Enjuague con agua DI.
- (b) 10 min sonicado en acetona.
- (c) 10 min sonicado en etanol.
- (d) 10 min sonicado en alcohol isopropílico.
- (e) Secado con N_2 ultra puro.

2. Deposición de 120 nm de aluminio por evaporación térmica.

3. Demarcado de contactos interdigitados por micro-fotolitografía:

- (a) Deposición de foto resina negativa (Futurrex Inc. NR9-1000P) por centrifugado a 2000 rpm/40 seg.
- (b) Calentamiento pre-exposición a 150°C durante 1 min.
- (c) Exposición a radiación UV (365nm) con máscara interdigitada (entrecruzamiento).
- (d) Calentamiento post-exposición a 100°C durante 1 min.
- (e) Revelado por inmersión (40 seg) en solución de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH).
- (f) Ataque químico del Aluminio: Inmersión en una solución HF 5 ml, HNO_3 10 ml y agua 85 ml, por 8 min.
- (g) Remoción de la resina por inmersión en acetona 5 seg.

- (h) Limpieza con etanol, sonificado 10 min.
- (i) Secado con N_2 ultra puro.

4. Conexión de cables a contactos interdigitados.

- (a) Colocación de Epoxy de plata cables de conexión de 2 cm de largo.
- (b) Recocido contactos a $120^\circ C$, por 1 h.

(a) Síntesis de películas de $MAPbI_3$ por centrifugado (Cap. 2)

4.3.2 Fabricación de contactos por evaporación térmica

Para medidas de efecto Hall y conductividad fue necesario realizar contactos metálicos sobre las películas de POIHP. Para efecto Hall, como se explica en la subsección 4.3.3, los contactos fueron realizados con oro, por encima de la película depositada sobre un sustrato cuadrado de $12.5 \times 12.5 \text{ mm}^2$, en sus esquinas. Mientras que para medidas de conductividad se realizaron contactos con aluminio (luego interdigitados por fotolitografía) sobre un sustrato rectangulares de $12.5 \times 25 \text{ mm}^2$, previo a la síntesis de la película. Ambos contactos fueron realizados con metales depositados por evaporación térmica.

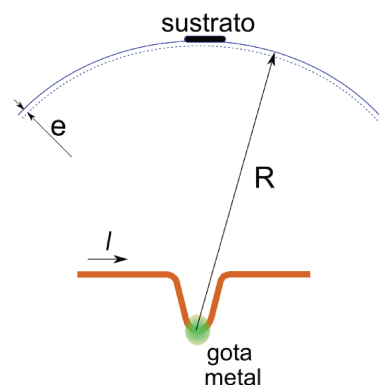


Figura 4.1: Esquema con dimensiones relevantes para la estimación del espesor de la capa de metal evaporada, dentro de la cámara de vacío.

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

La evaporación térmica es una técnica ampliamente utilizada para contactos en la escala milimétrica y submilimétrica, brindando versatilidad por la multiplicidad de diseños de máscaras, buen control de espesor, uniformidad y eficiencia en el aprovechamiento de metales. La técnica se basa en el calentamiento efecto joule de un filamento o navecilla donde se colocan los metales deseados, para provocar la evaporación a una tasa lo suficientemente alta que permita deposición de películas sobre sustratos en el orden de los minutos. Dicha evaporación se realiza dentro de una cámara de vacío. El sistema usado posee una campana cilíndrica de 30 cm de diámetro y 40 cm de alto aproximadamente, diseñado para operar a una presión de 1×10^{-5} Torr, con el empleo de una bomba mecánica, una bomba difusora y una trampa fría de nitrógeno líquido. La necesidad de hacer vacío en la cámara de evaporación responde principalmente a dos factores: 1) el camino libre medio de una partícula de metal en la fase vapor es mayor a las dimensiones de la campana, lo que confiere trayectorias rectas y permite sombras geométricas muy definidas; 2) la evacuación del aire genera un entorno inerte que minimiza la formación de óxidos con los metales puros.

Es posible determinar el espesor evaporado a partir de la masa de metal sólido empleado, controlando que se produzca la evaporación total en la deposición. El metal se coloca con trozos tipo herradura sobre un filamento grueso por el que se hace circular una corriente, lo suficientemente grande para alcanzar una temperatura que provoque una presión de vapor del orden de 10^{-2} Torr. Para un diámetro del filamento de tungsteno de aproximadamente $\phi 3 \text{ mm}$ las corrientes necesarias para alcanzar las temperaturas adecuadas van de 40 A (aluminio) a 260 A (oro), dependiendo del metal. El metal fundido forma una gota líquida alrededor del filamento que puede considerarse una fuente puntual de partículas que se emitirán en todas las direcciones por igual. Si se considera que los sustratos se encuentran sobre una superficie esférica de radio R igual a la distancia entre los sustratos y la fuente de metal, se puede calcular el espesor de la película depositada a partir de calcular el espesor del cascarón esférico que esa porción de metal produciría (ver Fig. 4.1). A continuación, se muestra la estimación del espesor e de una película de metal de densidad δ , depositadas sobre vidrio. Si se considera que la masa de la gota fundida m_{gota} es igual a la masa evaporada m_{evap} sobre el cascarón esférico, se puede relacionar el espesor e con el resto de los parámetros.

$$m_{gota} = m_{evap} \quad (4.4)$$

$$m_{gota} = 4\pi R^2 e \delta \quad (4.5)$$

4.3 Detalles experimentales

$$e = \frac{m_{gota}}{4\pi R^2 \delta} \quad (4.6)$$

Para los contactos de aluminio, colocados a 12.6 cm de la fuente, se emplearon 85 mg de metal para conseguir un espesor de 160 nm. Con cálculos similares se evaporaron los contactos de oro en las esquinas de la muestra tal que se obtenga un espesor de 50 nm.

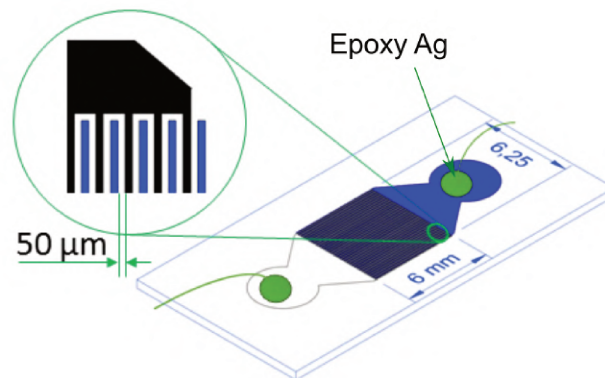


Figura 4.2: Esquema de contacto interdigitado usado en medidas de conductividad, fabricado en aluminio sobre vidrio por fotolitografía. Los cables de conexión se pegan con Epoxy de plata.

Una medida de corriente sobre películas delgadas en muestras semiconductoras, requiere el empleo de un tipo de contacto que haga detectable la señal. Un electrómetro permite medir corrientes con bajo error relativo, con los blindajes correspondientes, cuando son del orden de los picoampers o los nanoampers. Para ello es necesario conseguir una geometría, que a pesar del espesor de la muestra y su conductividad, permita obtener señales en este rango. Es por eso que se propuso el empleo de contactos interdigitados, con espaciado entre dígitos de $50 \mu m$. En esta escala el método adecuado para su fabricación es la fotolitografía. Por la sintonización de la función de trabajo del contacto con la perovskita, la baja reactividad química y su alta conductividad, uno de los metales adecuados es el oro. Si bien es posible realizar los contactos interdigitados por fotolitografía con oro, demostraron muy baja adherencia sobre los sustratos aislantes de vidrio y no soportan los procesos posteriores para la síntesis. Por este motivo, es que se eligió el aluminio para su fabricación, demostrando ser adecuados para la formación de contactos óhmicos. No obstante, como una característica particular de las POIHP se mostrará (Sec.4.4) la dependencia de las curvas I-V con la dirección de muestreo.

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

4.3.3 Efecto Hall: Método de Van der Pauw

El efecto Hall es una de las técnicas más empleadas para la determinación del tipo de portadores mayoritarios de un semiconductor: p o n. El efecto Hall se produce cuando por un trozo de material inmerso en un campo magnético circula una corriente, usualmente perpendicular. En esa condiciones, los portadores de carga, por efecto de la fuerza de Lorentz, son desplazados de manera transversal a la corriente, conformando (en tiempos muy cortos) un voltaje, denominado *voltaje Hall* o V_{Hall} . La tensión Hall depende de la concentración de portadores mayoritarios n , de la intensidad del campo magnético B , de la intensidad de la corriente I y el espesor del trozo de material d , como se muestra en la Ec.4.7. Así también, con una configuración de corriente y campo magnético determinada, la polaridad de V_{Hall} indica el signo de los portadores mayoritarios del material.

$$V_{Hall} = \frac{IB}{qnd} \quad (4.7)$$

La calidad de las medidas depende fuertemente de la regularidad y uniformidad del trozo de material en una configuración tradicional, así como de la alineación de los contactos para medir la tensión Hall en relación a la dirección de la corriente y el campo magnético. Sin embargo, a través de la técnica de Van der Pauw, es posible obtener resultados muy exactos en películas homogéneas, bidimensionales y con contactos pequeños en los extremos. En las medidas de Efecto Hall sobre las películas de POIHP se aplicó el procedimiento estandarizado según el instructivo NIST [106]. Donde se define la concentración de portadores superficial $n_s = nd$ y la resistencia superficial o por cuadro R_s . A partir de las medidas de V_{Hall} , R_s y el espesor del film se puede obtener la polaridad y concentración de los portadores n y su movilidad μ . Van der Pauw demostró básicamente que R_s queda definida a partir de dos resistencia características: $R_A = V_{43}/I_{12}$ y $R_B = V_{14}/I_{23}$. Para compensar todas las irregularidades este cálculo se realiza con todas las formas posibles de definir R_A y R_B , las cuatro permutaciones posibles para seleccionar los pares contactos laterales de la muestra. Estas resistencias se calculan entonces como un promedio sobre las cuatro calculadas, y se hacen además controles de consistencia entre resistencias homólogas para garantizar la precisión de los resultados. Con éstas resistencias se extrae R_s por métodos numéricos de la expresión de Van der Pauw:

$$\exp(-\pi R_A/R_s) + \exp(-\pi R_B/R_s) = 1 \quad (4.8)$$

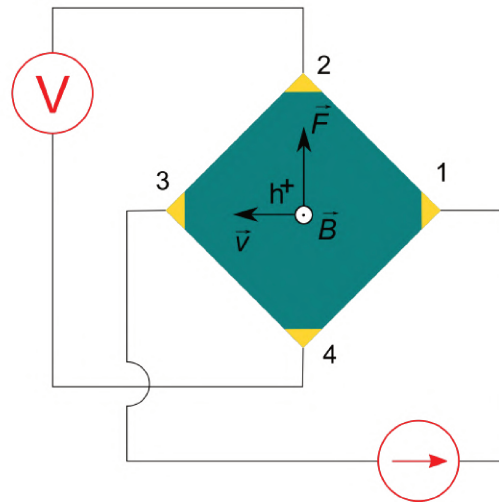


Figura 4.3: Esquema de una muestra con películas de POIHP, contactadas con Au evaporado en sus esquinas. Se muestra el conexionado para las medidas de efecto Hall por la técnica de Van der Pauw. Se establece una corriente entre dos esquinas y se mide voltaje (hall) producido por la presencia de un campo magnético perpendicular a la muestra (en dirección saliente al plano). El vector velocidad del portador (hueco en este caso) y la fuerza de Lorentz son esquematizadas.

En estas mediciones se usó para establecer la corriente a través de las muestras una fuente de corriente de precisión Keithley 6220, y para los voltajes un electrómetro Keithley 617 con conexión a PC mediante bus IEEE 488. A los fines de realizar la conmutación de la corriente y el electrómetro a los distintos pares de contactos de la muestra, se construyó una matriz de 4×4 interruptores, mediante los cuales se selecciona manualmente a qué contacto se conecta cada terminal de ambos instrumentos. El campo magnético aplicado fue de 6133 gauss, y para generarlo se usó un sistema electroimán-fuente Newport Instruments.

4.3.4 Medidas de Conductividad y Fotoconductividad

El sistema empleado para las medidas eléctricas se esquematiza en la Fig.4.4a. Un electrómetro Keithley 617 con fuente incorporada, se empleó tanto para aplicar las tensión como para

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

realizar las medidas de corriente sobre la muestra. La muestra (interdigitada) se contactó en una configuración de dos puntas (Fig. 4.4b) y se colocó en el cabezal de cobre de un crióstato evacuado a una presión de $10^{-6} Torr$. El sistema de vacío consta de una bomba turbomolecular enfriada por agua, respaldada con una bomba mecánica. A través de un controlador Novus n1200 se realizó el control de temperatura, colocando una termocupla tipo k con piuntura epoxy en un sustrato idéntico al de la muestras interdigitadas. El crióstato posee un calefactor de filamento como fuente caliente y un reservorio para Nitrógeno líquido como fuente fría. Las medidas reportadas se realizaron a temperatura estable y controlada con una variación de no más de $0,2^{\circ} C$.

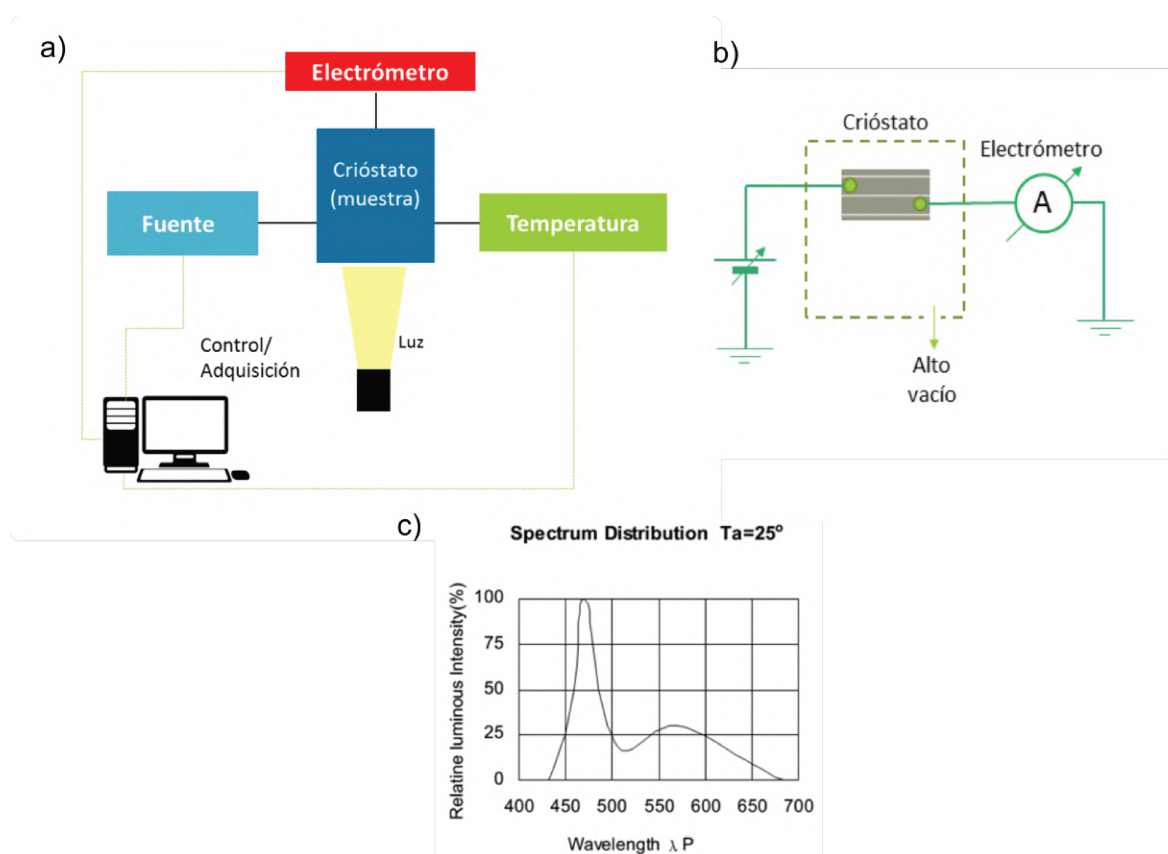


Figura 4.4: (a) Esquema de las partes del sistema completo montado para medidas de conductividad en vacío. (b) Circuito asociado a la medida: la muestra se monta dentro de un cabezal criogénico dentro de una cámara de vacío, se conecta a una fuente de tensión y se mide su corriente con un electrómetro. (c) Espectro de la lámpara led empleada para las medidas de fotoconductividad, extraída del manual de especificaciones.

Las muestras fueron iluminadas con una lámpara led blanca de alta potencia (5W), ubicada afuera de la cámara incidiendo sobre una ventana transparente de cuarzo. Con un sistema colimador se consiguió un área iluminada homogénea un poco más grande que el área interdigitada de la muestra, del orden de los 50 mW/cm^2 . En la Fig. 4.4c, se muestra el espectro de la lámpara led, extraída de las especificaciones del fabricante. Los fotones poseen una energía en el rango entre 1.8 y 2.9 eV. Si bien una lámpara de filamento posee un espectro con más similitud al del sol, se eligió una lámpara con bajo infrarojo para evitar calentar la muestra y mantener la temperatura estable. Por otro lado, la intención es estudiar los procesos transitorios de la películas de POIHP, con lo cual la similitud al espectro solar no es relevante.

4.4 Resultados

Para estudiar el comportamiento fotoconductor de una muestra de MAPbI_3 , luego de verificar la ohmicidad de los contactos (como se verá más adelante), se aplicó una tensión de base V_{ap} de 5 V, en condiciones de alto vacío y a temperatura ambiente. La Fig. 4.5a muestra el comportamiento típico de la corriente cuando se ilumina la muestra con luz blanca y su decaimiento cuando se deja de iluminar. El exceso de portadores que provoca la excitación lumínica genera un salto considerable en la corriente respecto a su valor en oscuridad que ronda en un factor 3 aproximadamente. Como se observa en la ampliación del tramo con luz (Fig. 4.5b) la corriente demuestra un crecimiento abrupto, que rápidamente cae y más lentamente vuelve a subir para tender a un valor estacionario. Este rápido crecimiento inicial daría señales de la creación de un gran exceso de nuevos portadores disponibles (como los iones y vacancias creados por la luz) que al moverse por efecto del campo externo y acumularse en los contactos, provocarían una corriente de difusión contraria al campo, alcanzándose un equilibrio o balance (estado estacionario).

En la Fig. 4.5c, al eliminar la excitación lumínica, se observa una persistencia de la fotocorriente que va en descenso hasta alcanzar el valor de referencia de la corriente en oscuras. Esto sucede en un tiempo del orden de los minutos, por lo que un proceso de recombinación banda-banda no podría explicar esta escala de tiempo tan prolongada. Una fotoconductividad persistente (FCP) con un transitorio tan largo, solo podría explicarse pensando en procesos

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

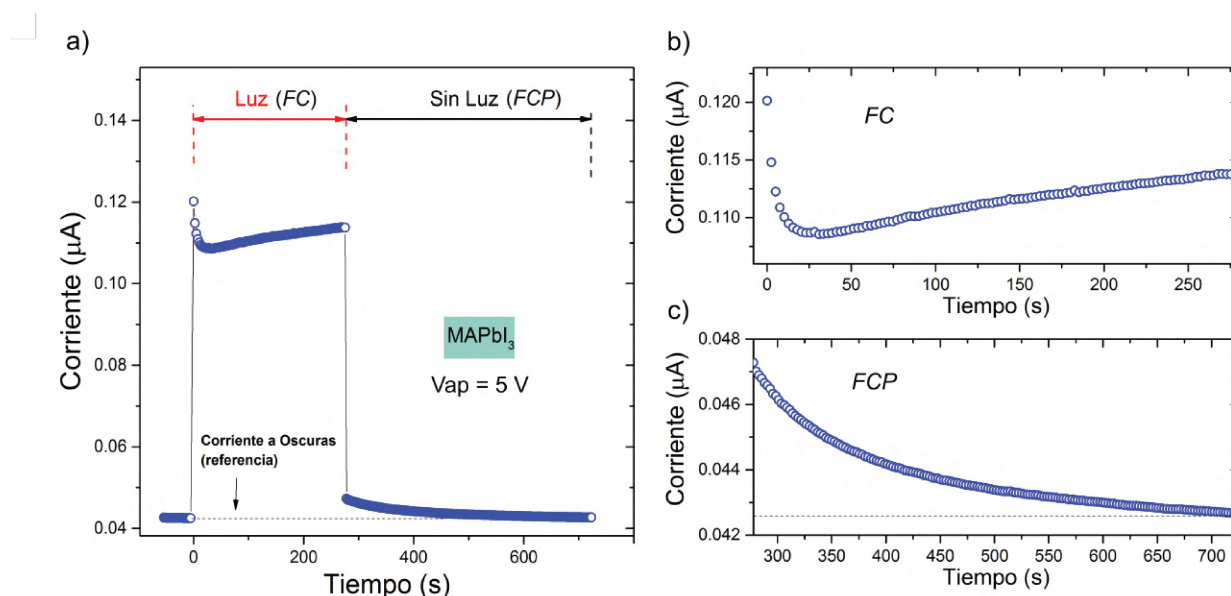


Figura 4.5: (a) Curva típica de corriente en función del tiempo sobre una muestra de MAPbI_3 con contactos interdigitados para una tensión aplicada $V_{ap} = 5\text{ V}$. La corriente en oscuras se extiende como línea punteada de referencia, para el tramo bajo iluminación (FC) y para el tramo seguido sin luz (FCP). Estos tramos son ampliados en la figura (b) y (c).

de recombinación mediados por trampas que permitan una reemisión lenta de los portadores a las bandas para su final aniquilación por recombinación.

Las POIHP pueden ser consideradas como semiconductores convencionales de gap directo. A temperatura ambiente se puede corroborar que las perovskitas más estudiadas como la MAPbI_3 y la FAPbI_3 son intrínsecamente *tipo p*. La Tabla 4.1 muestra los resultados de los parámetros obtenidos a partir del efecto hall, realizado con el método de Van der Pauw, para una muestra de MAPbI_3 y de FAPbI_3 . La medida fue realizada en oscuras pero existen argumentos que permiten inferir el mismo tipo de dopaje bajo iluminación. En un semiconductor tipo p el nivel de Fermi se encuentra más cerca del borde de la BV, esto quiere decir, supuesta una distribución uniforme de estados electrónicos en medio de la banda prohibida, que la mayoría de estos sitios estarán deshabitados de electrones. Bajo una inyección de portadores por excitación lumínica habrá muchos estados de defectos disponibles para electrones, por lo que su población en exceso en la BC será menor a la población de huecos en la BV. Dicho de otra manera, el tiempo de captura de huecos será mayor a la de los electrones sosteniéndose una densidad de huecos mayor a la de electrones bajo iluminación [50]

<i>Muestra</i>	$V_{Hall}[mV]$	<i>Tipo</i>	$p [cm^{-3}]$	$\sigma [10^{-4} S \cdot cm^{-1}]$
MAPbI ₃	75	p	$2,8 \times 10^{13}$	1.20
FAPbI ₃	83	p	$2,5 \times 10^{13}$	2.60

Cuadro 4.1: Resumen de parámetros principales obtenidos por efecto Hall aplicando el método de Van der Pauw.

La Fig. 4.6 muestra las curvas I-V medidas en condiciones de oscuridad, de una película de MAPbI₃ depositada sobre contactos coplanares interdigitados de aluminio. Las medidas se hicieron barriendo un intervalo de tensión de -20 V a 20 V, considerando la dirección de muestreo que va de menor a mayor tensión como *directa* o (*d*) y la dirección de mayores tensiones a menores como *reversa* o (*r*). Los cuatro colores representan tiempos de espera distintos entre los puntos medidos, que determinan la velocidad de muestreo. A la mayor velocidad de muestro, se observa un comportamiento aproximadamente lineal, partiendo de -5 nA y alcanzando los 5 nA en el otro extremo, aunque no hay coincidencia completa entre la curva directa y la curva reversa. A mayor tiempo de espera, el valor absoluto de corriente crece tanto en el tercer cuadrante como en el primero, aunque en el primero es mucho menor. Todos los barridos fueron hechos evitando una demora entre la medición directa y reversa, excepto la curva a $\Delta t = 100s$ (negra), donde se tuvo una demora involuntaria de 43 s, es por eso que en todas las curvas no hay un desdoblamiento significativo en el punto de retorno, excepto en la curva negra.

Entre -5 y 5 V el comportamiento es óhmico y se puede atribuir las medidas de corriente a la película sin influencia de las barreras provocadas en los contactos. Sin embargo, este comportamiento de histéresis dependiente de la velocidad de muestro es típico de las POIHP y se lo atribuye al movimiento iónico lento. El campo eléctrico produce el movimiento de las especies iónicas (intersticios y vacancias de yodos ó de las especies orgánicas) de signo contrario hacia los contactos. Cuando la polaridad del campo se invierte, esta separación de cargas produce un campo eléctrico interno que contrarresta el campo externo y la corriente neta es menor [107]. Esto explica porqué el valor absoluto de las corrientes del primer cuadrante son menores a las del tercer cuadrante. Por otro lado, pueden aparecer interacciones en la interfaces (químicas o dipolares) que den origen a la histéresis observada en curvas I-V de dispositivos con contactos selectivos o simétricos. Los mecanismos asociados al movi-

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

miento de iones aún se encuentran en estudio, aunque ya se consiguió un consenso de que el fenómeno de histéresis es debido a la convivencia de un transporte iónico con un transporte electrónico [47, 107]. Las grandes capacitancias observadas en medidas de espectroscopía de impedancia a bajas frecuencias, generó debate sobre los escenarios posibles, con elaborados modelos que apuntan a un desfase entre la tensión y la corriente debida a las bajas movilidades de los iones. Para este aspecto, en esta tesis se propone un experimento que permita aportar evidencia respecto al origen de la gran acumulación de cargas que da lugar a las grandes capacitancias. Esto será discutido en profundidad en el próximo capítulo (Cap. 5).

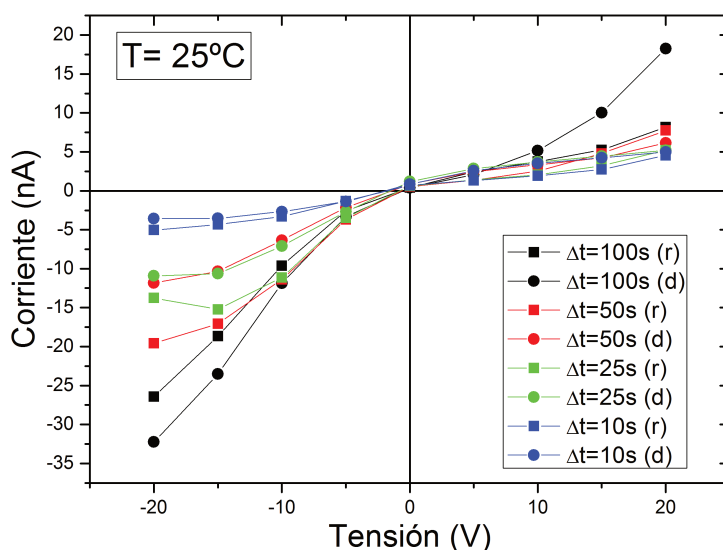


Figura 4.6: Curvas I-V realizadas barriendo la tensión de menor a mayor o directa (d) y de mayor a menor o reversa (r), a distintos tiempos de espera entre punto y punto.

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

suficientes huecos disponibles, podrían considerarse saturadas y no producir contribuciones a la FCP. De esta manera, es posible plantear un modelo como el que se esquematiza en la Fig. 4.7.

El esquema de la Fig. 4.7 representa una adaptación del modelo que propuso Moazzami *et al.* para un semiconductor tipo n y con una iluminación de energía menor al gap del material [100]. La adaptación propuesta supone un material tipo p (como la MAPbI₃) e iluminación blanca. La excitación lumínica produce una generación G de portadores en las bandas (1). Esos portadores podrán eventualmente recombinar a través de centros de recombinación en medio del gap (2) o bien por recombinación banda-banda (3). También podrán ser capturados en los niveles de trampa (4) e ir siendo reemitidos térmicamente a las bandas (5). En un material tipo p, la concentración de huecos es muy grande, por lo que los niveles de trampas para huecos, pueden considerarse saturados, no interviniendo en el proceso de recombinación durante el transitorio.

Modelando de esta manera el sistema, las ecuaciones de balance resultan:

$$\frac{dp}{dt} = G - \frac{n}{\tau_{recombinación}} \quad (4.9)$$

$$\frac{dN}{dt} = G - Nse^{-\frac{E_n}{kT}} + \frac{n}{\tau_{captura}} \quad (4.10)$$

$$\frac{dn}{dt} = Nse^{-\frac{E_n}{kT}} - \frac{n}{\tau_{captura}} - \frac{n}{\tau_{recombinación}} \quad (4.11)$$

donde p y n es la concentración de huecos en la BV y de electrones en la BC, respectivamente, N es el número de trampas de electrones llenas, s es la frecuencia de escape de los electrones en el nivel de trampas, E_n es la separación de energía del nivel de trampas de electrones al borde inferior de la banda de conducción, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, $\tau_{recombinación}$ es el tiempo de vida medio de los electrones antes de recombinar y $\tau_{captura}$ es el tiempo de vida medio de los electrones capturados en el nivel de trampas. Si el tiempo de vida media de los electrones capturados es mucho mayor que el tiempo de vida media de los electrones en la BC antes de recombinar ($\tau_{captura} \gg \tau_{recombinación}$), los

electrones emitidos desde la trampa recombinarán con mucho mayor probabilidad de lo que serán recapturados. En ese caso, se tendría:

$$\frac{n}{\tau_{captura}} + \frac{n}{\tau_{recombinación}} \cong \frac{n}{\tau_{recombinación}} \quad (4.12)$$

con lo que la Ec. 4.11 se simplificaría en:

$$\frac{dn}{dt} = Nse^{-\frac{E_n}{kT}} - \frac{n}{\tau_{recombinación}} \quad (4.13)$$

Luego de una excitación prolongada, la fotocorriente alcanza un estado estacionario cuando el nivel de trampas de electrones se satura (el de huecos se supone lleno de entrada). Una vez apagada la iluminación ($G = 0$), en la perovskita se observan tiempos transitorios prolongados (del orden de los minutos). Sin embargo, los tiempos de recombinación suelen ser tiempos muy cortos (ns), por lo que el comportamiento de la FCP tiene que estar asociado al proceso de emisión (mucho más lento) de los electrones a la BC, que serán los responsables de recombinar con los huecos de la BV, disminuyendo su concentración y por lo tanto la corriente medida. De esta manera, se entiende que el número de electrones en la BC es muy pequeño comparado con el número de electrones en los niveles de trampas que se encuentran contribuyendo al proceso de emisión térmica. Por esto último, se puede establecer la relación:

$$\left| \frac{dn}{dt} \right| \ll \left| Nse^{-\frac{E_n}{kT}} \right| \quad (4.14)$$

Con esto y de la Ec. 4.13, resulta la siguiente aproximación:

$$\frac{n}{\tau_{recombinación}} = Nse^{-\frac{E_n}{kT}} - \frac{dn}{dt} \cong Nse^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (4.15)$$

Al cortar la excitación ($G = 0$), haciendo uso de la Ec.4.15, la tasa de variación de huecos en la BV puede ser escrita finalmente en relación a la tasa de reemisión térmica de los electrones capturados en las trampas de la siguiente manera:

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

$$\frac{dp}{dt} = -Nse^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (4.16)$$

Integrando esta ecuación se puede obtener una expresión para la densidad de huecos p en la BV. En el instante en el que se corta la excitación lumínica, la densidad de electrones en las trampas se encuentra saturada, por lo que N toma el valor de la densidad total de trampas N_T , y la ecuación para p resulta:

$$p(t) = N_T \exp(-se^{-\frac{E_n}{kT}} t) \quad (4.17)$$

Finalmente, teniendo en cuenta que el nivel de energía de trampas E_n puede ser en realidad una distribución de energías, la expresión para la variación temporal de concentración en exceso de huecos en la BV, denotada por δp , se obtiene de integrar en energía la Ec. 4.17:

$$\delta p(t) = \int N_T(E) \exp(-se^{-\frac{E}{kT}} t) dE \quad (4.18)$$

La distribución de energía de las trampas puede suponerse una distribución normal, caracterizada por su posición E_0 y la dispersión d_s . A partir de medidas de los transitorios de la fotocorriente, es posible extraer las características de la distribución de trampas que sería responsable de la forma y las escalas de tiempo observadas en los datos experimentales. La fotocorriente es proporcional a la densidad de portadores en exceso δp (Ec.4.18) a menos de una constante, que depende de la geometría del sistema interdigitado y la constante dieléctrica de la MAPbI₃. Se propone normalizar la corriente según la siguiente expresión:

$$\hat{i}(t) = \frac{[i(t) - I_{oscuras}]}{[I(0) - I_{oscuras}]} \quad (4.19)$$

donde $i(t)$ es la corriente medida (Fig.4.5), $I_{oscuras}$ es el valor de corriente de base con el campo eléctrico aplicado antes de iluminar e $I(0)$ es la corriente máxima del tramo FCP, justo después de eliminar la excitación lumínica. Así, la corriente normalizada se puede escribir a partir de la expresión dada por la Ec.4.18, reemplazando $N(T)$ por una función normal caracterizada por los parámetros E_0 y d_s :

$$\hat{i}(t) = A \int_{0\text{ eV}}^{1,6\text{ eV}} \exp\left(\frac{-(E_n - E_0)^2}{2d_s^2}\right) \exp\left(-se^{-\frac{E_n}{kT}}t\right) dE_n \quad (4.20)$$

donde A se usó como constante de proporcionalidad entre la fotocorriente y la concentración en exceso de huecos, E_0 es el centro de la distribución de trampas, supuesta normal, T la temperatura absoluta y E_n la energía en algún sitio de la distribución, tomada como variable de integración. El valor de *energía cero* para las trampas de electrones se ha tomado en el borde inferior de la BC (cuando $E = E_c$, $E_n = 0$), de tal manera que el borde superior de la BV corresponde a $E_n = 1,6\text{ eV}$.

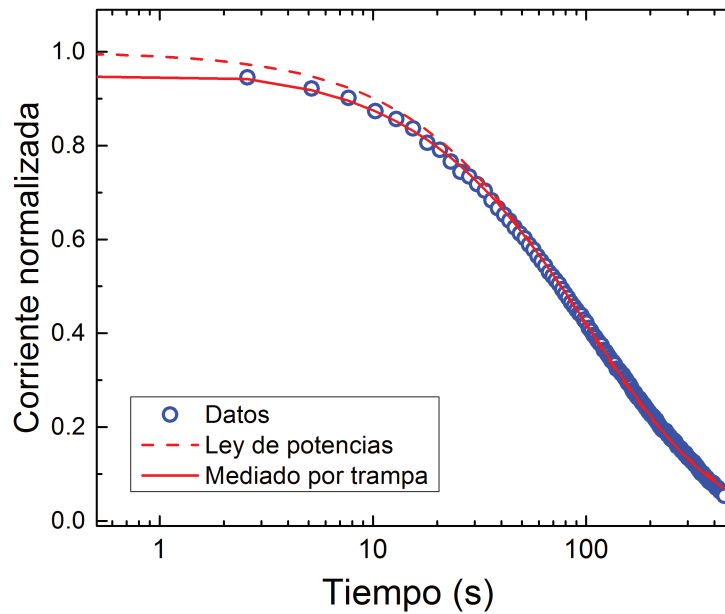


Figura 4.8: Medidas de fotocorriente persistente normalizada en función del tiempo en escala semi-logarítmica. Sobre los datos experimentales se muestra el ajuste obtenido por el modelo mediado por trampas y por una ley de potencias.

La Fig.4.8 muestra la fotocorriente persistente normalizada que se obtuvo experimentalmente (círculos azules), con el ajuste realizado a partir de la Ec. 4.20 (línea roja llena). El ajuste muestra una excelente correspondencia con los datos experimentales. Para contrastar el modelo propuesto de una recombinación asistida por trampas, se muestra también el ajuste rea-

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

lizado a partir de un decaimiento gobernado por una ley de potencias (línea roja punteada), en el que la conductividad varía según la siguiente expresión:

$$\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma(0)(1 + bt)^{-\gamma} \quad (4.21)$$

donde $\Delta\sigma(0)$ es la conductividad en estado estacionario justo antes de cortar la excitación de luz, b y γ son parámetros que se relacionan con el tiempo medio de vida de los portadores antes de la recombinación. La FCP es gobernada por una ley de potencias cuando la recombinación es inhibida debido a campos eléctricos internos que se producen por inhomogeneidades en el material (como bordes de grano o regiones de baja densidad de portadores)([102]). Este modelo asume que la corriente de recombinación y de deriva son limitadas por las barreras de potencial locales que a su vez decrecen con la concentración de portadores p . El ajuste de este otro modelo parece aceptable, aunque no superior al modelo mediado por trampa. Los parámetros del mejor ajuste se indican en el cuadro siguiente:

E_0	d_s	A
0,83 eV	0,02 eV	22,3

Cuadro 4.2: Parámetros extraídos del ajuste a los datos experimentales de FCP, realizado a partir del modelo de recombinación mediada por trampa.

El resultado sorprende, pues la distribución de trampas supuesta tiene dos características inesperadas: 1) la distribución de trampas no se encuentra cerca del borde de la BC, sino en el centro de la banda prohibida y, 2) su ancho es despreciable, pudiéndose considerar prácticamente un nivel de trampa único, lo que sugiere que este nivel es producto de un tipo de defecto particular. Con estos resultados, el modelo propuesto esquematizado en la Fig.4.7, se puede reinterpretar considerando que el nivel de trampa es profundo y en medio del gap, pero por encima del nivel de Fermi (de una muestra tipo p). El nivel de Fermi a oscuras se puede estimar a partir de la expresión para la concentración de huecos p_0 :

$$p_0 = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right) \quad (4.22)$$

donde N_v es la densidad efectiva de estados en la banda de valencia, E_v es la posición del borde superior de la banda de valencia, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. A partir del valor de $p_0 = 2,3 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ obtenido de las medidas de efecto Hall (Tabla 4.1), y tomando $N_v = 2,4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ según [108], resulta el valor $E_v - E_F \simeq 0,30 \text{eV}$.

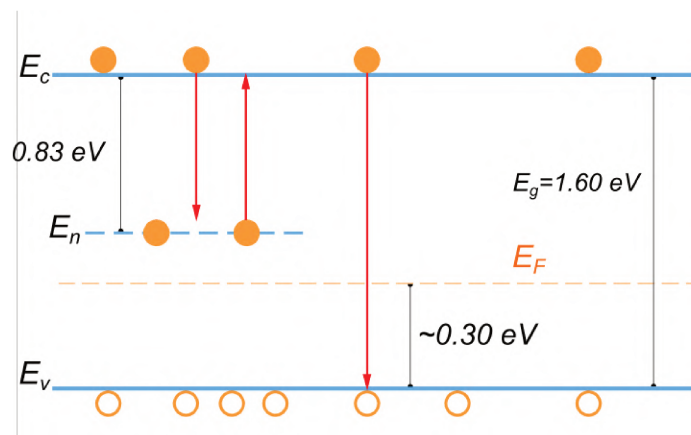


Figura 4.9: FCP: Diagrama de energía con el modelo de trampas que resulta del ajuste. Nótese que al tratarse de la FCP no hay excitación. Se obtiene un modelo simple con un nivel de trampa para electrones en medio del gap. El nivel de Fermi E_F se esquematiza aproximadamente al valor esperado en equilibrio a oscuras.

La Fig.4.9 muestra el diagrama de bandas de energía simplificado con el que se podría representar el mecanismo de recombinación en la película de MAPbI₃ según los resultados del ajuste de los datos de FCP. Una persistencia de la fotocorriente tan prolongada entonces podría ser explicada por una recombinación banda-banda limitada por falta de disponibilidad de electrones en la BC. Dichos electrones son capturados casi en medio del gap, y luego serán muy lentamente reemitidos para su posterior recombinación y decrecimiento de la corriente. La distribución tan estrecha de los niveles de trampa en medio del gap, sugiere un tipo de defecto específico. En la literatura hay consenso de que la menor energía de activación la posee el ión T^+ [45], que podría dar lugar a defectos en la red con una energía específica, tal como resulta del modelo propuesto.

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

4.5.2 FC: simulación

Es interesante indagar si el modelo propuesto para la FCP permite explicar también el comportamiento observado en el tramo de FC. La Fig. 4.10 muestra un ajuste de doble exponencial realizado sobre el tramo de la corriente obtenida bajo iluminación. Su característica principal es el gran salto inicial, seguido por un rápido decaimiento que luego recupera para estabilizar lentamente en un estado estacionario. El ajuste se realiza con una exponencial decreciente, seguida de una exponencial creciente. La constante de tiempo de cada una es muy distinta. Este comportamiento ya fue reportado por Gottesman *et al.*, y sugirió alteraciones estructurales inducidas por la luz que producen la alineación de la molécula orgánica en la dirección del campo [49]. Sveinbjornsson *et al.*, postula que el rápido crecimiento de la fotoconductividad en medidas con luz láser pulsada, está asociado al tiempo en el que las trampas se llenan. Dicha densidad de estados de trampas esta conformada con vacancias de iodo que tendrían la forma de Pb^{1+} y Pb^{2+} , confirmadas por medidas de resonancia magnética electrónica (EPR) [109]. Por toda esta evidencia un posible escenario que explique la FC en las POIHP, es que al iluminar la película de $MAPbI_3$ se desprenden los yodos del plomo dejando atrás vacancias. Con la aplicación del campo eléctrico externo, los yodos y las vacancias migran hacia los contactos, hasta acumularse y provocar un campo eléctrico interno que contrarresta el externo. Al mismo tiempo pero más lentamente, los niveles de trampa se van llenando, provocando un aumento en la vida media de los portadores libres en las bandas, y un consiguiente aumento de la fotocorriente hasta alcanzar el estado estacionario.

Desde la teoría de recombinación de Shockley-Reed-Hall es posible poner a prueba los modelos inferidos desde la experimentación realizando simulaciones, como un recurso más, para convalidar y definir detalles acerca del modelo que mejor describa el comportamiento observado en la conductividad de las perovskitas como la $MAPbI_3$.

Como primer paso, se propone explorar el modelo de un nivel de trampa para electrones y un centro de recombinación de huecos y electrones, tal como el que describe la FCP (4.5.1). En este modelo se supone que el nivel de trampa para huecos se encuentra saturado, por lo que no interviene en el proceso transitorio de la fotocorriente. En el esquema de la Fig. 4.11 se muestran los procesos con los parámetros que los caracterizan. Como se describió en la sección anterior, la trampa para electrones está caracterizada por su separación respecto al borde de la BC E_n , la frecuencia de escape s y por el coeficiente de captura que ahora se

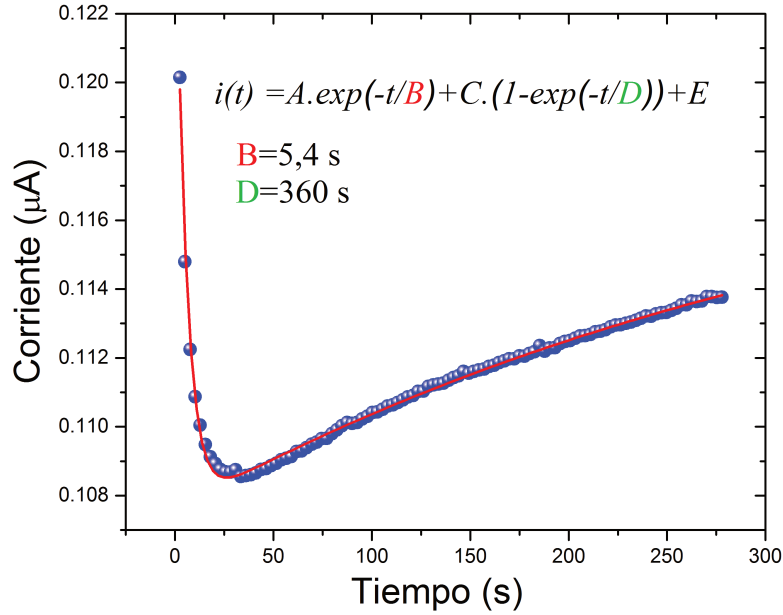


Figura 4.10: Medidas de la fotocorriente en función del tiempo. Se toma como origen del tiempo al momento de encender la luz. Allí se observa un salto que decae rápidamente y luego crecen mas lentamente, tendiendo a un estado estacionario, tal como lo reflejan las constantes de tiempo ajustadas A y B.

expresará con el parámetro A_e [$cm^{-3}s^{-1}$]. El centro de recombinación se caracteriza por la probabilidad de recombinación de electrones R_e y de huecos R_h , con unidades en [$cm^{-3}s^{-1}$]. La generación de pares electron-hueco producida por luz blanca es G . Con estos parámetros se pueden escribir las ecuaciones de balance:

$$\frac{dn}{dt} = G - R_e n(M_R - n_r) - A_e n(N_T - n_t) + se^{-\frac{E_n}{kT}} n_t \quad (4.23)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = A_e n(N_T - n_t) - se^{-\frac{E_n}{kT}} n_t \quad (4.24)$$

$$\frac{dn_r}{dt} = R_e n(M_R - n_r) - R_h p n_r \quad (4.25)$$

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

$$\frac{dp}{dt} = G - R_h p n_r \quad (4.26)$$

$$p = n + n_t + n_r + N_a \quad (4.27)$$

La última ecuación proviene de la conservación de la carga: la concentración de huecos p en la BV es igual a la concentración de electrones n en la BC sumada a la concentración de electrones atrapados en trampas n_t y centros de recombinación n_r más la concentración de aceptores N_a . Se conforma así un sistema acoplado de cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, con 6 parámetros indeterminados, a saber: E_n , A_e , R_e , R_h , N_T y M_R . El valor de E_n puede ser tomado a priori como el extraído a través del modelo simplificado desarrollado en la sección anterior. El valor absoluto de la densidad total de trampas y centros de recombinación no tienen importancia en sí mismo sino su relación, por lo que el conjunto de ecuaciones de balance puede ser reescrito normalizando las variables y parámetros al valor total de la densidad de centros de recombinación, M_R . De esta manera restaría determinar el valor de 4 parámetros. No es posible determinar estos parámetros de manera unívoca a partir de un ajuste, pues solo se dispone de la medida de la fotocorriente, que en un material tipo p como la MAPbI₃, guarda proporcionalidad directa solo con la densidad de huecos p en la BV (Ec. 4.26). Los coeficientes de recombinación de huecos y electrones se suponen del mismo orden, restando una sola relación relevante entre parámetros: A_e/R_e .

El sistema de ecuaciones se puede resolver por medios computacionales haciendo uso del método iterativo de Runge-Kutta de 4to orden. El valor de la frecuencia de escape s es usualmente tomado en el orden de las frecuencias vibraciones de redes cristalinas: 10^{11} ó 10^{12} [s^{-1}]. Se adopta aquí el valor $s = 10^{11} s^{-1}$ y la temperatura $T=300$ K. La tasa de generación debido a la excitación que se adoptó es $G/M_R = 0,012 s^{-1}$. La densidad de trampas total de electrones y de centros de recombinación, se consideran del mismo orden. La Fig. 4.12 muestra una secuencia de gráficos en donde se explora el comportamiento de la conductividad σ (proporcional a p) en función del tiempo, en un rango de valores de R_e que va de 0 a $0.1 s^{-1}$, para seis valores de la posición en energía de la trampa de electrones E_n en un intervalo de 0.75 a 0.85 eV, que comprende al valor obtenido en el ajuste de la FCP (0.83 eV). Las barras de colores a la derecha indican el valor de σ normalizado. Cada gráfica debe interpretarse trazando una línea horizontal, que al recorrerla de izquierda a derecha la conductividad va

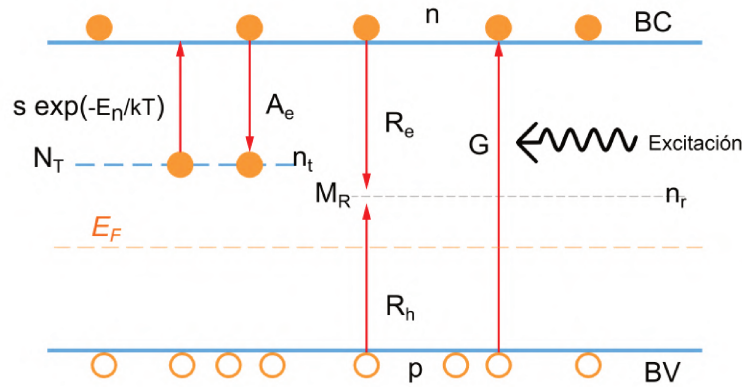


Figura 4.11: Diagrama de energía para el primero modelo estudiado por simulación. El modelo consta de un nivel de trampa para electrones y un centro de recombinación de electrones y huecos. La perovskita es tipo p, motivo por el cual el nivel de Fermi se encuentra más cerca de la BV.

cambiando en el tiempo según el color. La gráfica correspondiente a $E_n = 0,75eV$ indica que al encender la luz, σ normalizada crece continuamente desde el valor 0 (azul) hasta el valor 1 (amarillo) y luego, a los 1000 s cuando se apaga la excitación, la conductividad decrece lentamente (FCP). Ninguna de estas gráficas demuestran la presencia de un salto como el que se observa en las medidas experimentales de la FC (Fig.4.10). Se exploraron los valores de $A_e = 0,01, 0,1, 1y5s^{-1}$, cada uno de ellos con todo el rango de R_e propuesto. En ningún caso se obtuvo un comportamiento tipo salto. En la Fig. 4.12 se muestran los resultados de la simulación para $A_e = 0,1s^{-1}$ que correspondería a un rango de relaciones A_e/R_e tan amplio como de 1 a valores muy grandes. Es interesante notar que cuánto más profunda es la trampa respecto a la BC, menor es el tiempo de decaimiento de la FCP (Fig. 4.12), tal como se espera según el modelo de recombinación mediada por trampa. Esto se debe a que la tasa de reemisión de electrones de la trampa a la BC es menor, provocando una disminución en la tasa de recombinación.

Como resultado de un barrido muy amplio de los parámetros con el modelo inferido a partir del ajuste de la FCP en el que se considera que la trampa para huecos no interviene por encontrarse saturada, no se consigue simular un comportamiento de salto como el que se observa en la FC. Esto puede deberse a que bajo iluminación, las trampas para huecos sí intervienen en el proceso de recombinación. La iluminación puede promover huecos atrapados en las trampas a la banda de BV que permitan una recombinación banda-banda y provoquen

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

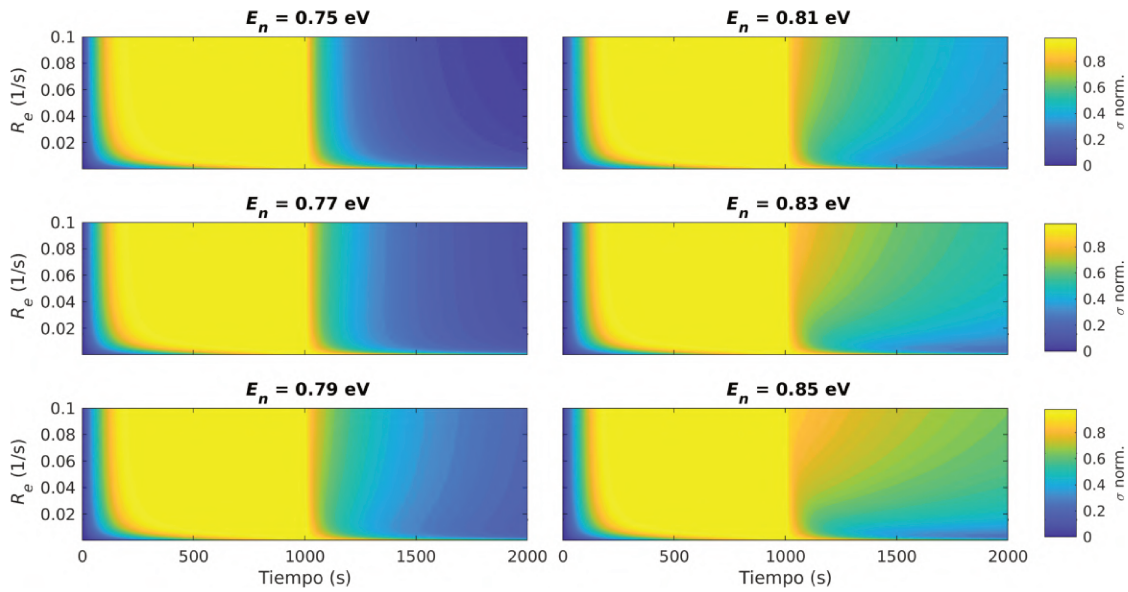


Figura 4.12: Parámetros empleados en la simulación: $A_e = 0,1$, $R_e = R_h = (0,10^{-1})s^{-1}$, $G/M_R = 0,01s^{-1}$, $M_T/N_T = 2$, $s = 10^{11}s^{-1}$ y $T = 300K$

un mínimo en la FC (como el que se observa a los 60 s en la Fig. 4.10)

Como próximo paso, se propone considerar un modelo con un nivel de trampa de huecos, caracterizado por un el coeficiente de captura A_h , y una tasa de reemisión térmica asociada a la posición del nivel de trampa E_h (medida desde la BV). La captura electrónica queda restringida a suceder en los centros de recombinación donde pueden extinguirse tanto huecos como electrones. Esto provoca un conjunto de ecuaciones de balance similares a las Ecs. 4.23 a 4.26, pero eliminando el término de captura y reemisión de electrones en trampa en la primera, agregando su contraparte para huecos en la última y cambiando n_t por p_t en la segunda con los respectivos parámetros A_h y E_h . La tercera ecuación queda idéntica. Si se repite el procedimiento anterior de barrido, con las ecuaciones normalizadas al numero de centros de recombianción M_R y explorando niveles de E_h alrededor de la mitad del gap, se encuentra que en una ventana ajustada de condiciones sí es posible reproducir el comportamiento tipo salto de σ en la FC, tal como se observa experimentalmente. La Fig. 4.13a muestra los resultados completos (FC+FCP) de considerar una relación en la que A_h y R_e son del mismo orden. La FCP tiene un comportamiento de decaimiento como el que se obtuvo experimentalmente y se reprodujo a través del modelo mediado por trampa de electrones. La Fig. 4.13b es una ampliación para apreciar su similitud con los datos experimentales (Fig.

4.10 de la curva obtenida para $E_h = 0,83eV$.

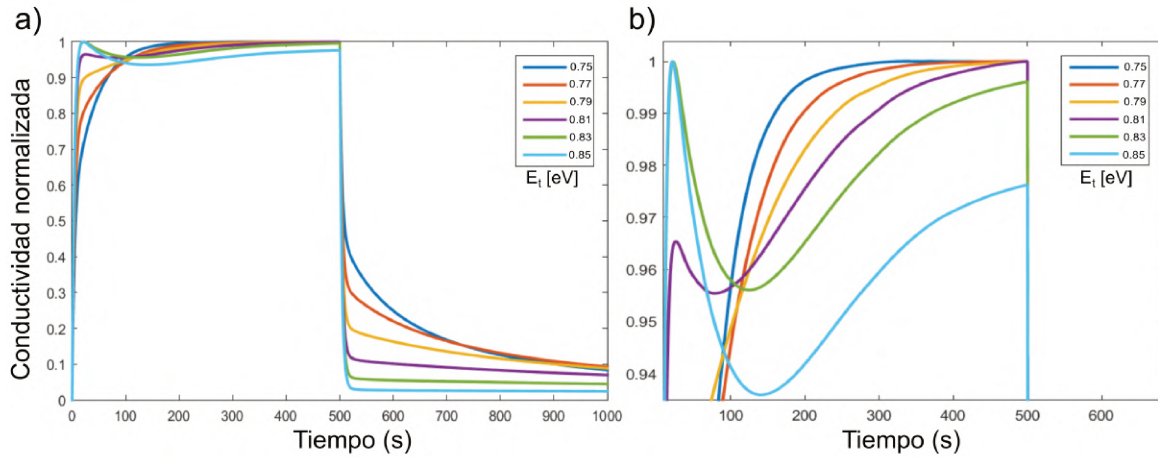


Figura 4.13: a) Modelo de nivel de captura único para electrones y huecos. Parámetros empleados en la simulación: $A_h/R_e = 1,3$, $R_e = R_h = 3 \times 10^{-2} s^{-1}$, $G/M_R = 0,01 s^{-1}$, $s = 10^{11} s^{-1}$ y $T = 300K$. b) Ampliación de la figura a para apreciar mejor la similitud con Fig. 4.10. Solo se consigue éste comportamiento en un rango estrecho de la relación entre A_h y R_e

El modelo planteado para describir la FCP no reproduce el comportamiento de salto de la FC, hasta tanto no se considera la influencia de los huecos en el proceso de recombinación. Guiados por los resultados obtenidos del ajuste de la FCP, el nivel de trampa explorado para huecos se consideró también alrededor de la mitad de la banda prohibida, consiguiendo reproducir incluso las escalas de tiempo de los datos experimentales. Lo único que distingue el centro de recombinación en medio de la banda prohibida con el nivel de trampa es la dependencia térmica de la tasa de reemisión. Parece razonable entonces plantear un modelo con un nivel de captura único tanto para electrones como para huecos caracterizado por los parámetros A_e y A_h con $E_n + E_t = E_g$. Esta visión se encuentra en acuerdo con el modelo que reporta Levine *et al.*, deducido a partir de medidas de fotoconductividad en dependencia con la intensidad de la iluminación [50].

4.6 Conclusiones

Se estudió el comportamiento eléctrico de películas delgadas de $MAPbI_3$ depositadas por el método de spin-coating. Fueron depositadas sobre contactos interdigitados que permitieron

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PEROVSKITAS ORGANO-INORGÁNICAS

obtener corrientes del orden de los nA. Las muestras fueron estudiadas en condiciones de alto vacío y termostalizadas a temperatura ambiente. Se aplicó un campo eléctrico externo y se estudiaron la fotoconductividad (FC) y la fotoconductividad persistente (FCP). La FC típicamente posee un comportamiento de salto pronunciado en el fotocorriente que rápidamente decae y luego crece más lentamente tendiendo a un estado estacionario. La FCP siempre demuestra transitorio muy prolongados, en el orden de minutos.

Los grandes tiempos característicos observados en la FCP descartan una recombinación bimolecular pura y se propone una recombinación monomolecular mediada por trampas. Las medidas de efecto hall permiten reafirmar el carácter tipo p de la MAPbI₃, con una concentración a oscuras de 10^{13} cm^{-3} . La conductividad es gobernada por la concentración de huecos en la banda de valencia. La FCP es ajustada muy satisfactoriamente suponiendo una distribución normal de niveles de trampas solo electrónica, considerándose saturados los niveles de trampa de huecos por su carácter tipo p. Sorprendentemente la posición del nivel de trampa coincide con la mitad del gap y su ancho es tan angosto que puede considerarse un nivel único, que sugiere una constitución debida a un solo tipo de defecto, como por ejemplo, las vacancias de iodo.

Se evaluó la aplicabilidad del modelo mediado por trampa electrónica con las medidas de FC. Para ello se simuló un sistema con un nivel de trampa electrónico y centros de recombinación para e y h . De un análisis exhaustivo de barrido de parámetros no se consiguió reproducir el comportamiento tipo salto de la FC. A través de una metodología similar, se simuló un sistema con un nivel de trampa para huecos y se encontró que de esa manera sí se consigue reproducir el comportamiento típico de la FC. Un modelo con un nivel de captura único para e y h podría explicar tanto la FC como la FCP. Esta hipótesis es respalda por medidas con dependencia de la iluminación realizadas por Levine *et al.* [50].

Los contactos interdigitados simétricos fabricados con aluminio, resultaron adecuados para las medidas eléctricas, demostrando un comportamiento óhmico en el rango de tensión elegido para las medidas eléctricas. Las curvas IV presentan una dependencia con la velocidad de muestreo y el historial de tensión. Cuando la polaridad de la tensión se invierte durante el barrido, la corriente no alcanza el mismo valor. Este fenómeno aparentemente rectificante podría deberse a una gran acumulación de iones de iodo y vacancias en los contactos. Estos procesos aún son motivo de gran controversia en la literatura. En el capítulo siguiente se

4.6 Conclusiones

propone un experimento basado en la medida de transitorios de carga que permite dirimir entre los posibles escenarios propuestos para explicar la gran capacidad de las POIHP para acumular carga.

Respuesta en capacitancia

Existe un gran variedad de información proveniente de diferentes enfoques experimentales e incluso simulaciones, que destacan el rol que tienen las interfaces, los contactos y las capas extractoras de portadores en la eficiencia y en la operación general de las celdas solares basadas en películas organo-inorgánicas de haluros de plomo (POIHP). Entre otros mecanismos, varias técnicas han detectado la formación de estructuras cargadas en las vecindades de las POIHP y los contactos, bajo operación fotovoltaica. Dipolos o regiones de carga espacial, tanto de carácter electrónico como iónico, pueden tener una influencia determinante sobre los procesos básicos de operación como recombinación o atrapamiento superficial de portadores, eficiencia de extracción de carga y blindaje electrostático. Una de las estructuras de cargas interfaciales que se manifiesta proviene del alto valor de capacitancia reportado a baja frecuencia en celdas solares. Esto es clásicamente entendido en términos de la polarización local de contactos y electrodos.

Sin embargo, han surgido muy recientemente al menos tres publicaciones (*J. Appl. Phys.* 2018, 124, 225702; *Energy Environm. Sci.* 2019, 12, 1296; *Nat. Commun.* 2019, 10, 1574) que cuestionan dicha visión y explican la capacitancia a bajas frecuencias como causa de un desfase entre la corriente de inyección y la corriente de recombinación en vez de una

5. RESPUESTA EN CAPACITANCIA

acumulación de carga. Estos enfoques dan la cualidad de *aparente* a la capacidad medida y la conectan con una modulación de corriente electrónica.

En este capítulo se propone y describe un método para discernir entre estos dos escenarios posibles y se analiza su plausibilidad a través de los resultados obtenidos.

5.1 Introducción

A pesar de los grandes avances en eficiencia de las CSP fabricadas por vías húmedas que se reportaron en los últimos años, se consiguió identificar desde el comienzo que los grandes tiempos de respuesta de los procesos en estas celdas generan desviaciones indeseadas durante su operación. La presencia de procesos de relajación muy lentos (de milisegundos a minutos) causa un fenómeno de histéresis característico que se observa en las curvas J-V de las CSP, y provoca una dependencia con la dirección de polarización, la tasa de muestreo, la iluminación y el historial de polarización [99, 110, 111, 112]. Este fenómeno se conectó inicialmente con la observación de una señal capacitiva en exceso en la región de bajas frecuencias de los espectros de capacitancia [53, 113] y su relación a la polarización de los contactos bajo la aplicación de un *bias*, que fue denominada *histéresis a oscuras*. Reforzando la idea de la acumulación de carga en las interfaces bajo la operación de las CSP, varios estudios identificaron la formación de potenciales interconstituidos (built-in) en la vecindad de la interface entre la capa de perovskita y las capas de extracción de portadores [114]. A partir de microscopía de fuerza de sonda de Kelvin con modulación de frecuencia (FM-KPFM, acrónimo del inglés), se pudo identificar que el campo eléctrico en celdas solares bajo condiciones de operación cae principalmente en las interfaces debido a la acumulación de carga producida [107]. Un fenómeno relacionado es el voltaje de circuito abierto remanente exhibido en experimentos de decaimiento de fotovoltaje a tiempos grandes [115], que ha sido también explicado en términos de una *acumulación de carga interfacial estabilizada*.

Una característica distintiva de los materiales absorbentes basados en POIHP es su no-despreciable conductividad iónica, a la cual se atribuye una gran influencia en el proceso fotovoltáico de las CSP [49, 116]. Con un campo eléctrico aplicado entre los electrodos, el movimiento de iones o vacancias produce naturalmente una acumulación de cargas en las

interfaces externas (polarización de electrodos), que origina este exceso reportado de capacitancia a oscuras del orden de $1-10 \mu\text{Fcm}^{-2}$ [113]. De manera similar a la acumulación de especies iónicas, se ha propuesto el apilamiento electrónico interfacial a fin de interpretar el fenómeno que comúnmente se reporta como *incremento de la capacitancia a bajas frecuencias* [117]. De acuerdo con esto, se encuentran reportados otros modelos recientes referidos al interjuego entre las recombinación electrónica y la dinámica del movimiento iónico. [118, 119]

Trabajos previos [120] sugirieron una estrecha dependencia entre el entorno iónico y los mecanismos de recombinación en las CSP, tal que las vacancias iónicas se mueven para disminuir el flujo de recombinación. También se ha argumentado [121] que dicho efecto de acoplamiento entre cargas de origen iónico y electrónico tiene influencia a bajas frecuencias, ya que la corriente de recombinación del portador se retrasa en fase con respecto a la perturbación del voltaje. Desde este punto de vista, el incremento por luz de la capacitancia a bajas frecuencias es causada por un desfase de la corriente de recombinación de portadores y no por la aparición de corrientes de acumulación de carga. Se propusieron [122] circuitos equivalentes sofisticados (transistores de interfaces controlados iónicamente por compuerta) que modelan la interacción iónica-electrónica que gobierna la inyección de carga y la recombinación. Se han reportado muy recientemente argumentos similares pero ahora destacando el atraso de corrientes de inyección como la única causa de los fenómenos capacitivos a bajas frecuencias, incluso a oscuras [123]. Este tipo de modelos es particularmente valioso pues introduce una modulación de las propiedades de conducción o recombinación que finalmente se manifiesta como una alteración en la región de bajas frecuencias de la respuesta de impedancia [124]. Su empleo es muy común en electrónica. Por ejemplo, la modulación de la conductividad en una juntura p-n en polarización directa produce bucles inductivos [125], o la difusividad térmica de los modelos termoeléctricos dan lugar a grandes capacidades a bajas frecuencias. [126]

Como consecuencia, aún se está debatiendo si los grandes efectos capacitivos observados a bajas frecuencias en los CSP se explican exclusivamente por los mecanismos de acumulación de carga (polarización de la interface) o si se produce una interacción dinámica entre la cinética iónica y la corriente de recombinación/inyección electrónica que da lugar a capacidades aparentes (no reales). En este capítulo se pretende proporcionar nuevas evidencias que ayuden a distinguir entre la polarización de carga real y los efectos de corriente retardada

5. RESPUESTA EN CAPACITANCIA

bajo estímulos de polarización en la oscuridad. Esta distinción es crucial para comprender el funcionamiento básico de los CSP y la operación del dispositivo.

5.2 Detalles experimentales

Para los experimentos se seleccionaron películas sintetizadas de ioduro de metilamonio plomo (MAPbI_3) como capa activa, cuya síntesis detallada fue descrita en el Cap. 2, realizándose bajo condiciones de oxígeno y humedad por debajo de 1ppm, en ambiente inerte de N_2 (caja de guantes). Se contactó la película con electrodos simétricos interdigitados de oro, depositados sobre la superficie por evaporación térmica haciendo uso de máscaras. Esta disposición experimental evita la conformación de fotovoltajes bajo iluminación como suele obtenerse con contactos asimétricos hechos de materiales con diferente función trabajo. La Fig. 5.1a muestra las máscaras metálicas empleadas. Como soporte aislante para la película de MAPbI_3 se empleó un sustrato de vidrio de $25\text{mm} \times 25\text{mm}$. La Fig. 5.1b muestra una imagen obtenida desde un microscopio óptico de alta resolución en la que se ven pintadas en rojo y azul las áreas contactadas con Au sobre la película, de uno de los 5 píxeles por muestra. Este interdigitado presenta una separación s de $200\ \mu\text{m}$, un ancho de dígito w $300\ \mu\text{m}$, una longitud L de $7.8\ \text{mm}$, con un número total de dígitos $N = 9$.

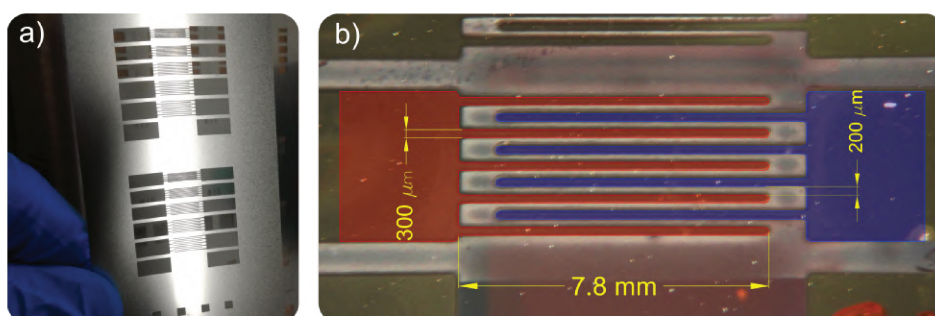


Figura 5.1: (a) Máscaras empleadas para la fabricación de contactos por evaporación térmica en vacío. (b) Microscopía óptica de alta resolución con las medidas correspondientes al interdigitado empleado durante los experimentos con las películas de MAPbI_3 .

5.2.1 Constante de celda de los interdigitados

Las dimensiones geométricas del interdigitado determinan, junto a la constante dieléctrica del material (en este caso MAPbI₃), lo que se denomina la *constante de celda*, y se define como la constante de proporcionalidad entre la resistividad del material [$\Omega\cdot\text{m}$] y la resistencia medida [Ω]:

$$R = \rho\kappa \quad (5.1)$$

Este parámetro característico puede ser relacionado con la capacidad geométrica haciendo uso de la teoría electromagnética. La capacidad entre dos conductores se define como $C = Q/V$, donde Q es la carga, y V la diferencia de potencial entre ellos. Si se aplica la Ley de Gauss sobre una superficie gaussiana que encierre a uno de los conductores, se tiene:

$$Q = \oint_s \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \cdot d\vec{s} \quad (5.2)$$

Por otro lado, la Ley de Ohm establece,

$$\frac{V}{R} = I \quad (5.3)$$

ó bien

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (5.4)$$

donde \vec{J} es la densidad de corriente, σ la conductividad y \vec{E} el campo eléctrico. Si la ec. 5.2 se divide m.a.m con la ec. 5.3, y se integra en superficie la ecuación 5.4 para calcular la corriente I , se obtiene la relación:

$$RC = \frac{\oint_s \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \cdot d\vec{s}}{\oint_s \sigma \vec{E} \cdot d\vec{s}} \quad (5.5)$$

5. RESPUESTA EN CAPACITANCIA

Si el medio se considera isotrópico y homogéneo, la ecuación anterior se simplifica notablemente, obteniéndose:

$$RC = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma} \quad (5.6)$$

De esta manera, de la ecuación anterior, se puede escribir una expresión para κ en términos de la capacidad geométrica:

$$\kappa = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{C} \quad (5.7)$$

5.2.2 Capacidad entre electrodos interdigitados

Si se conoce la distribución espacial del potencial eléctrico entre dos electrodos, es posible obtener la capacidad del sistema. El potencial eléctrico puede encontrarse resolviendo la ecuación de Laplace con las condiciones de borde correspondientes, suponiendo que no existe acumulación de cargas en otro lado que no sean los electrodos. Sin embargo, en un sistema de dos electrodos interdigitados co-planares no es una tarea analítica sencilla. Para sortear éste obstáculo, se usa el método de *mapeo conformal* o *transformación conformal* para realizar el cálculo en un sistema equivalente en el que se puedan emplear las ecuaciones simplificadas para el cálculo de la capacidad. Este problema ya se encuentra resuelto de este modo [127] y la expresión para el cálculo de la capacidad resulta:

$$C = (N - 1)L \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \frac{K \left[(1 - k^2)^{1/2} \right]}{K(k)} \quad (5.8)$$

donde N es el número de dígitos, L su longitud, y $K(k)$ es la integral elíptica completa de primer especie, siendo k lo que se conoce como *módulo*, definido en este caso a través de:

$$k = \cos \left(\frac{\pi}{2} \frac{w}{s + w} \right) \quad (5.9)$$

El numerador de la ec. 5.8 representa la misma integral elíptica pero donde el módulo es la función de k indicada entre corchetes. La relación $w/(s + w)$, se denomina factor de metalizado, pues representa el área de metal en relación al área total del interdigitado.

Según las dimensiones del interdigitado empleado (ver Fig. 5.1b) y extrayendo el valor de la constante dieléctrica de la perovskita de medidas de impedancia sobre pastillas macroscópicas de MAPbI₃ [98] ($\epsilon_r = 23,8$), la constante de celda y las capacidad geométrica resultan:

$$\kappa = 0,27 \text{ cm}^{-1} \quad (5.10)$$

$$C_g = 36 \text{ pF cm}^{-2} \quad (5.11)$$

El valor de la constante de celda permite ajustar las dimensiones del interdigitado (diseño de máscaras) para obtener señales detectables con los instrumentos seleccionados. Estas dimensiones también definen la *frecuencia de corte* del interdigitado, que es aquella frecuencia para la cual la respuesta se hace mínima (y potencialmente indetectable). Para maximizar este rango de frecuencias, se encuentra que el factor de metalizado debe ser de 0.6 [128], tal como el caso de los interdigitados diseñados en este experimento. Por otro lado, la capacidad geométrica permitirá evaluar el significado de los resultados obtenidos en medidas de capacitancia.

5.2.3 Medidas de impedancia, capacitancia y transitorio de carga

Se realizaron medidas de espectros de impedancia y capacitancia en frecuencia y medidas de transitorios de carga a través de un circuito tipo Sawyer-Tower [129]. Las medidas en frecuencias se realizaron con un potencióstato PGSTAT-30 Autolab equipado con un módulo de impedancia que permite barrer frecuencias en el rango $10^{-2} - 10^5$ Hz.

El circuito de Sawyer-Tower (S-T) es una configuración experimental típica empleada para medidas de ciclos de histéresis de materiales ferroeléctricos [129]. La Fig. 5.2a muestra un esquema del circuito empleado. Una tensión tipo escalón (V_{app}) provista por un generador de ondas marca AGILENT-3320A, se aplicó sobre la muestra C_x , empleando un capacitor lineal de referencia C_0 conectado en serie. Debe cumplirse la condición $C_0 \gg C_x$ para asegurar que la tensión aplicada cae principalmente en la muestra interdigitada de MAPbI₃. La Fig. 5.2b muestra como la caída de potencial V_0 en el capacitor de referencia sigue la perturbación provocada por la señal de entrada V_{app} , pero con valores mucho menores, es decir, cumpliéndose $V_0 \ll V_{app}$ (notar diferencia entre escala izquierda y derecha en la

5. RESPUESTA EN CAPACITANCIA

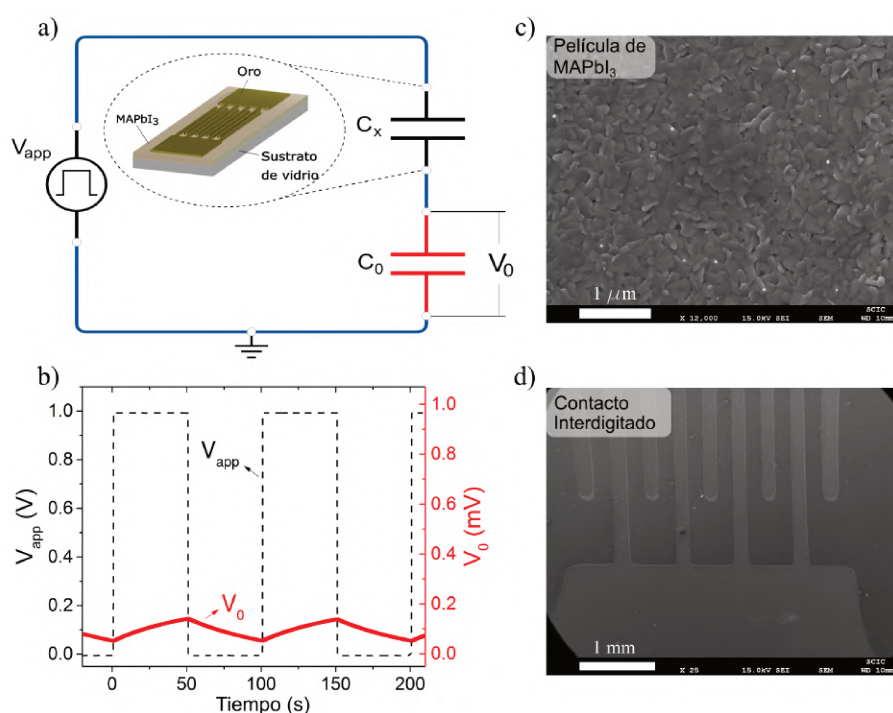


Figura 5.2: (a) Esquema del Circuito de Sawyer-Tower empleado para las medidas de transitorio de carga, sobre una muestra interdigitada con contactos de Oro de $MAPbI_3$, depositada sobre vidrio. (b) Señal de salida típica sobre el capacitor de referencia V_0 (línea roja, escala derecha) al contraste de la señal de entrada (línea punteada negra, escala izquierda). (c) y (d) imágenes SEM de la morfología y el contacto interdigitado, respectivamente (notar la diferencia en la barra de escala).

Fig. 5.2b). En la imagen SEM de la Fig.5.2c se observa la morfología de la película de $MAPbI_3$ sintetizada por centrifugado (spin-coating). Se puede notar un cubrimiento total de la superficie, con granos del orden de los 100 nm, que típicamente posee una apariencia especular a simple vista. La imagen SEM de la Fig.5.2d muestra el interdigitado de oro evaporado sobre la película para las medidas eléctricas.

El circuito de S-T esquematizado en la Fig. 5.2a es una versión simplificada del sistema real, pues allí no está contemplada la resistencia de la muestra, ni la impedancia de entrada del instrumento que se elija para medir la señal de salida (V_0). En la siguiente sección se hará un análisis más completo que permita validar el uso del circuito conceptualizado hasta aquí, incorporando varios detalles y verificaciones experimentales para asegurar la confiabilidad

de las medidas realizadas.

5.2.4 Condiciones y cuidados para el empleo del circuito de Sawyer-Tower

A continuación se realiza un breve análisis de la fiabilidad del circuito y los instrumentos elegidos para obtener el desarrollo temporal de la acumulación de carga en el dispositivo. Una manera de hacerlo es calcular la *función de transferencia* de un circuito equivalente que contemple la resistencia de la muestra y la impedancia de entrada del instrumento elegido para sensar la tensión en el capacitor de referencia C_0 . La función de transferencia permite determinar la señal de respuesta ($V_0(\omega)$) frente a cambios en la señal de entrada ($V_{app}(\omega)$).

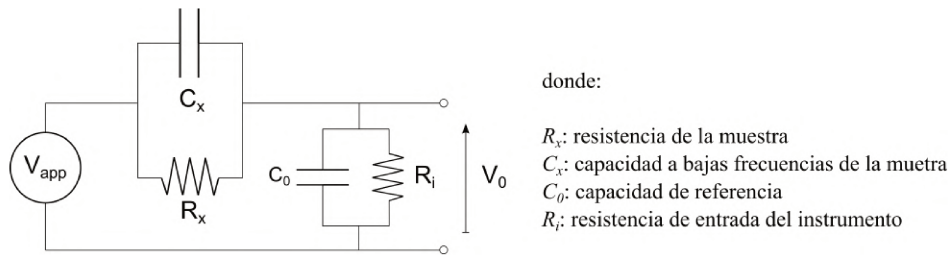


Figura 5.3: Circuito equivalente al esquematizado en Fig. 5.2a, empleado para evaluar impedancia de entrada del instrumento, con el que debe medirse la tensión sobre el capacitor de referencia. Este circuito contempla la resistencia dc de la muestra.

La admitancia del paralelo RC, está dado por:

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{1 + j\omega C R}{R} \quad (5.12)$$

La admitancia equivalente de los pares RC en serie del circuito de la Fig. 5.3, es la suma las admitancias individuales dada por al ec. 5.12. Así, la función de transferencia resulta:

$$\frac{V_0}{V_{app}}(\omega) = \left(1 + \frac{R_x}{R_i} \frac{1 + j\omega R_i C_0}{1 + j\omega R_x C_x} \right)^{-1} \quad (5.13)$$

5. RESPUESTA EN CAPACITANCIA

- *Caso a frecuencias bajas $\omega \rightarrow 0$:*

Cuando ω tiende a cero la ec. 5.13 se reduce a:

$$\frac{V_0}{V_{app}} = \frac{1}{1 + \frac{R_x}{R_i}} \quad (5.14)$$

La conductividad medida en dc de las muestras contactadas, dependiendo del espesor y el grado de compactamiento de los granos de la película, se encuentra en el rango de $10M\Omega - 10^3M\Omega$. La Fig. 5.4 muestra la familia de curvas de la función de transferencia para 5 valores distintos de R_x a bajas frecuencias. Un osciloscopio, típicamente posee una impedancia de entrada de $1M\Omega$ (situar en el valor de abscisa en Fig. 5.4(arriba)), lo cual provocaría un fuerte atenuamiento de la señal de salida que no se debería a una gran caída de tensión en la capacidad asociada a la muestra, sino al divisor de tensión conformado por R_x y R_i . Para el caso menos desfavorable de una resistencia de la muestra $R_x = 10^5\Omega$, esa disminución aún sería muy significativo: 1/10.

La Fig. 5.4(abajo) muestra la atenuación de la señal de salida V_0 en relación a la señal de entrada V_{app} , en función del cociente R_x/R_i . Cuando la resistencia de entrada del instrumento es solo un 20 % mayor a la resistencia de la muestra, la señal de salida casi no muestra atenuación, pero al hacerse igual, se atenúa en a la mitad. Un valor de R_i sólo un 20 % menor a R_x provoca una drástica atenuación de la señal de salida, como se observa en la figura. Por este motivo, queda claro que la resistencia de entrada del instrumento debe ser mucho más grande que el máximo valor de resistencia de muestra medido para garantizar que la caída de tensión no se produce en R_x . Esto lleva a descartar el uso de un osciloscopio y optar por un electrómetro o un potencióstato, que poseen impedancias de entrada del orden de los $T\Omega$.

Una vez seleccionado el instrumento adecuado según la resistencia de las muestras, es necesario elegir adecuadamente el capacitor de referencia para propiciar que la caída de tensión suceda principalmente sobre la muestra (en su capacidad, y no en su resistencia). Para ello es preciso observar que dado los grandes valores de R_x y R_i , a pesar de estar en el límite de frecuencias bajas, es razonable suponer que:

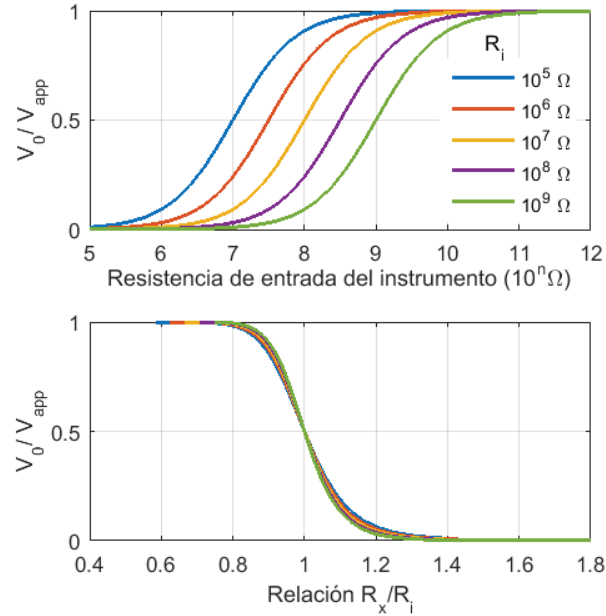


Figura 5.4: Función de transferencia a muy bajas frecuencias, (arriba) contra la resistencia de entrada del instrumento, para distintos valores de la resistencia de la muestra, (abajo) contra la relación de resistencias de la muestra y el instrumento

$$\omega > \frac{1}{R_x C_x}, \frac{1}{R_i C_0} \quad (5.15)$$

Con estas condiciones, la relación para la función de transferencia puede simplificarse en la siguiente expresión:

$$\frac{V_0}{V_{app}} = \frac{C_x}{C_0 + C_x} \quad (5.16)$$

Análogamente, considerando como señal de salida la tensión en la capacidad de la muestra C_x , la expresión anterior se escribe como:

$$\frac{V_x}{V_{app}} = \frac{C_0}{C_0 + C_x} \quad (5.17)$$

La elección de C_0 debe ser realizada bajo la condición $V_x \gg V_0$ ó bien $V_0/V_x \ll 1$. Divi-

5. RESPUESTA EN CAPACITANCIA

diendo miembro a miembro las ecs.5.16 y 5.17, se deduce que:

$$C_0 \gg C_x \quad (5.18)$$

De las medidas de espectroscopía de impedancia, se obtuvo que la capacidad de las muestras se encuentra en el orden de los nF , por lo cual los capacitores de referencia se seleccionaron en el rango de $10-100 \mu F$. De esta manera, al cumplirse la condición 5.18, se puede asegurar que la caída de tensión se produce principalmente en la capacidad asociada a la muestra C_x .

Por lo tanto, para conseguir un funcionamiento adecuado del circuito de S-T (Fig. 5.2a) que permita medir el transitorio de carga en el dispositivo, es necesario adoptar un instrumento con una impedancia de entrada ultra alta ($T\Omega$), como un potencióstato, y una capacidad de referencia mucho mayor ($10 - 100 \mu F$) a la capacidad de la muestra.

Por otro lado, dos verificaciones experimentales adicionales son necesarias realizar para garantizar una medida confiable:

- Medir una muestra de vidrio contactado con el interdigitado de oro, para asegurarse que la señal obtenida es indetectable o despreciable respecto a aquella con una película de perovskita.
- Medir la respuesta en frecuencia de los capacitores de referencia empleados, para corroborar su estabilidad, sobre todo a bajas frecuencias.

La Fig. 5.5a muestra una señal muy baja sin una tendencia transitoria, sino ruidosa y constante. Esto descarta que al sistema sin la película de perovskita puede atribuirse efectos de carga o capacitivos. La Fig. 5.5b muestra el plateau de los capacitores de referencias en un amplio rango de frecuencias y en particular demuestra estabilidad a bajas frecuencias.

5.3 Resultados y Discusión

La respuesta en frecuencia de impedancia y capacitancia específica (por unidad de área) obtenidas con un potencial de polarización (bias) cero, se presentan en la Fig.5.6. Allí se

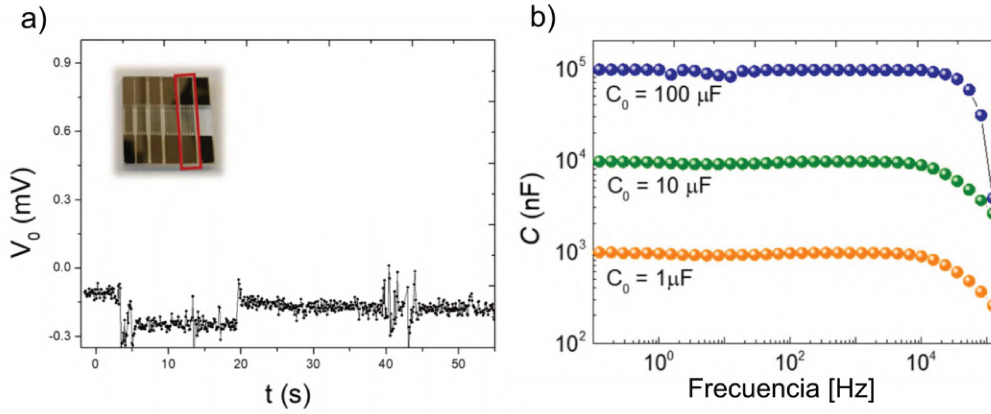


Figura 5.5: (a) Señal de base (indetectable). (b) Subconjunto de capacitores de referencia mostrando su comportamiento típico: un plateau en el rango de frecuencias intermedias y bajas, como se espera para la medida.

observan dos características principales: a frecuencias altas e intermedias ($f \ll 100 \text{ Hz}$) la capacidad geométrica C_g^* y la resistencia de la muestra dominan; y a bajas frecuencias se observa el incremento típico de la capacidad en poco más de tres órdenes de magnitud. A altas frecuencias es sabido [54] que en el espectro medido domina la capacidad geométrica C_g^* . En este caso tiene un valor de 12 pF cm^{-2} , que además se encuentra en consistencia con el orden de magnitud calculado en la sección anterior (Ec. 5.11). Mientras que a bajas frecuencias se observa un valor $C^* = 4 \times 10^4 \text{ pF cm}^{-2}$, tres órdenes de magnitud mayor. En ambas gráficas de la Fig. 5.6 la línea roja representa un ajuste realizado modelando el dispositivo con un circuito equivalente como el que se muestra en el inset. Allí R_s es la resistencia serie de la muestra, C_g la capacidad geométrica, R_{HF} la resistencia a altas frecuencias, C_{LF} y R_{LF} la capacidad y la resistencia a altas frecuencias. El ajuste es normalizado al área $A = 0,21 \text{ cm}^2$ asociada al interdigitado.

5. RESPUESTA EN CAPACITANCIA

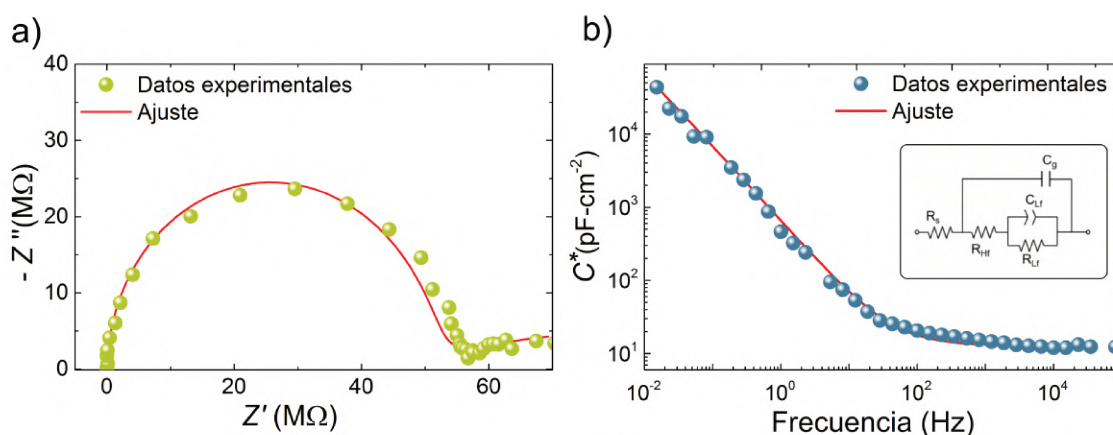


Figura 5.6: Respuesta en frecuencia de (a) impedancia y (b) capacitancia específica (por unidad de área) para una película de MAPbI_3 de 320 nm de espesor, medida a bias cero y en oscuras. Se observa el incremento característico de la capacitancia a bajas frecuencias. En ambos gráficos las líneas rojas representan un ajuste con el circuito equivalente mostrado en el esquema inserto.

Ya que a partir del análisis en capacitancia a pequeñas amplitudes en sí mismo no es posible discernir sin ambigüedad si la capacidad a bajas frecuencias es causada por una acumulación de cargas, es que se propone aquí relacionarla a través de una técnica experimental distinta basada en el transitorio de carga. Esto es, en vez de aplicar una pequeña perturbación sobre un voltaje estable (método de capacitancia diferencial), se aplica una tensión constante grande y se observa la polarización resultante a partir del transitorio de carga, bajo la supresión de corrientes continuas (dc), usando el circuito S-T descrito en detalle en la sección anterior. El cumplimiento de la condición $C_0 \gg C_x$ 5.18 asegura que el voltaje aplicado cae principalmente a través del dispositivo de perovskita interdigitado. Bajo esta condición la carga almacenada en C_x (tanto como en C_0) es $Q = C_0 V_0$, siendo V_0 el voltaje medido con un potenciostato de ultra alta impedancia de entrada ($1T\Omega$) para evitar los efectos de carga desde el instrumento de medida.

Ya que el capacitor de referencia C_0 suprime cualquier corriente dc en el circuito, un voltaje estacionario luego de un tiempo de carga lo suficientemente largo corresponde al efecto de un mecanismo de carga real. De otra manera el capacitor de referencia no mantendría una polarización constante. Una corriente de inyección modulada o desfasada no resultaría en un voltaje permanente sobre el capacitor de referencia. Por el contrario, una diferencia de

potencial medida sobre C_0 debería indicar una especie de equilibrio de carga en la muestra de perovskita.

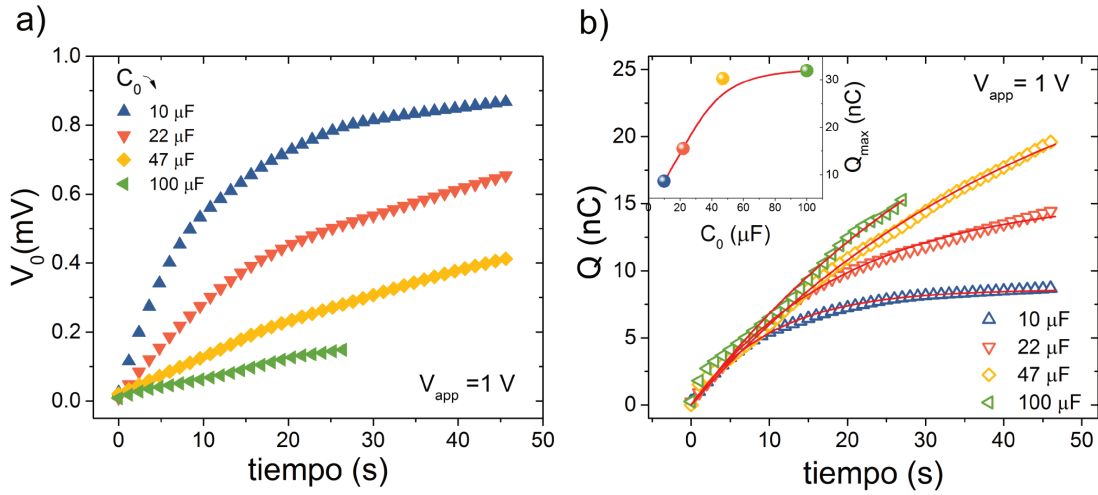


Figura 5.7: a) Señal de salida del circuito de S-T: Tensión V_0 sobre el capacitor de referencia, para un rango de valores $C_0 = 10 - 100 \mu\text{F}$. b) Transitorio de carga en la muestra (y en C_0). Inseto: Carga máxima acumulada para los distintos C_0 , calculado a partir de una ajuste exponencial de los datos experimentales

La Fig.5.3 muestra un transitorio de carga representativo, usando la configuración experimental de la Fig.5.2a, sobre una película de MAPbI_3 con electrodos interdigitados simétricos. Fueron empleados cuatro capacitores de referencia en el rango de $10 - 100 \mu\text{F}$. Examinando la Fig.5.3a se puede observar la señal de salida (V_0) cuando se aplica una tensión de entrada tipo escalón $V_{app} = 1 \text{ V}$, en condiciones de oscuridad. Para un tiempo de polarización suficientemente largo, se alcanza una tensión (carga) estacionaria (acumulada). Una prueba necesaria para asegurarse de la consistencia del experimento es la verificación de la relación $V_0 \ll V_{app}$. Como se observa en la Fig.5.3a, V_0 depende inversamente de la capacidad de referencia, en concordancia con la suposición $Q = C_0 V_0$. Este hecho impide la posibilidad de ver la carga en C_0 a través de la resistencia (de deriva) de la muestra, pues la constante de tiempo resulta $\tau = R_x C_0 \approx 10^3 - 10^4 \text{ s}$, y una saturación resultaría en un tensión V_0 registrada $V_0 \approx V_{app}$ para tiempos largos de polarización. Por el contrario, la tensión V_0 de estado estacionario se alcanza para $\sim 50 \text{ s}$ de carga. Esto es particularmente visible para el capacitor $C_0 = 10 \mu\text{F}$.

5. RESPUESTA EN CAPACITANCIA

La carga total alcanza valores en el rango $Q_{max} \approx 10 - 30 \text{ nC}$ (inserto en Fig.5.3b), pero todas las curvas colapsan en la parte inicial ($\sim 10 \text{ s}$) del transitorio reforzando nuestra hipótesis. La dispersión reportada en la carga total acumulada puede ser entendida en términos del carácter iónico y, presumiblemente, del carácter reactivo (químico) del mecanismo de polarización que ocurre en las interfaces.

Notablemente, la carga máxima registrada no coincide con aquella que se espera de la polarización de la perovskita *bulk*. Como se infiere de la Fig.5.6b (y de los cálculos), las propiedades dieléctricas de la película dan origen a una capacidad geométrica $C_g = 2,6 \text{ pF}$ ($C_g = C_g^* A$, donde A es el área), que corresponde al plateau del espectro de capacitancia a altas frecuencias. Un valor como éste, según la relación $Q \approx C_g V_{app}$, implicaría cargas de polarización del orden de los pC. Este pequeño valor está en contradicción con aquellos encontrados a través del circuito de S-T, que se encuentra en el orden de los 10 nC (Fig. 5.3b). Sin embargo, este valor de carga correlaciona con los valores obtenidos de la capacitancia a bajas frecuencias (Fig.5.6b): $C \approx 2 \text{ nF}$ a $f = 0,1 \text{ Hz}$, e incluso mayores capacitancias son esperadas a más bajas frecuencias.

Comparando los experimentos de transitorio de carga y capacitancia en frecuencia, se puede inferir que el mismo mecanismo está detrás de ambas respuestas. Tal mecanismo se manifiesta tanto como un gran incremento de capacitancia a bajas frecuencias, así como una carga estacionaria inducida por el voltaje aplicado. La diferencia importante entre estas dos técnicas es que, si bien la impedancia proporciona la respuesta diferencial de una corriente alterna de pequeña amplitud, la carga transitoria es un procedimiento con un estímulo de gran amplitud que produce en el experimento propuesto una carga permanente, solo explicable si se produce una polarización real. Por lo tanto, no se puede afirmar que una corriente de inyección modulada o desfasada origine esa respuesta de estado estacionario observada, debido a que la corriente continua se suprime en la configuración empleada. Si el gran incremento de capacidad a bajas frecuencias fuese una respuesta aparente, se debería esperar una carga de polarización solo causada por las propiedades dieléctricas $Q \approx C_g V_{app}$, discordante con lo observado.

La visión de interfaces polarizadas en CSP se propuso hace algunos años [113]. En oscuridad, el exceso de capacitancia correspondiente se ha conectado a la formación de estructuras de doble capa en las proximidades de la interface perovskita/contacto, en la que se acumulan

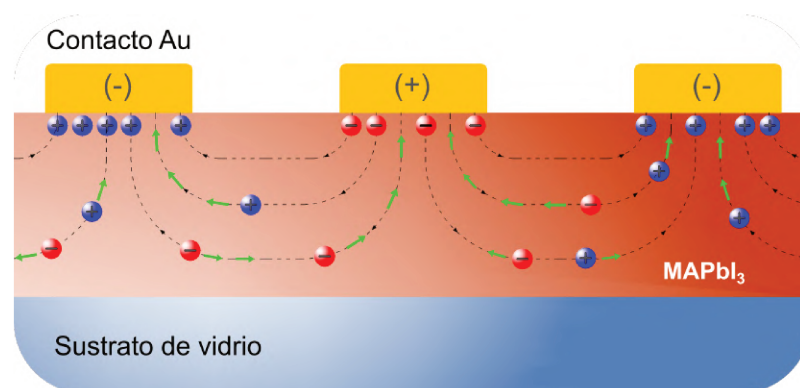


Figura 5.8: Se esquematiza el proceso de polarización en la interfase MAPbI_3/Au . Las cargas iónicas móviles son arrastradas por el campo eléctrico aplicado (líneas punteadas) hacia los contactos, causando una polarización/acumulación real de carga en la interfase de la película y el contacto.

iones móviles (Fig. 5.8) y blindan parte del campo eléctrico producido por el voltaje aplicado [98, 130]. Una capacitancia en exceso a oscuras de $1 - 10 \mu\text{Fcm}^{-2}$ puede ser explicada desde esta visión.

Además de usar argumentos puramente electrostáticos para explicar la polarización de carga en las interfaces, se ha reconocido que las interacciones químicas entre iones móviles, portadores electrónicos fotogenerados y materiales en contacto, pueden dar lugar a la formación de estructuras tipo dipolo [130, 131]. Un análisis sobre la reactividad química perovskita/contacto con distintos materiales, se puede encontrar en [132]. Bisquert y colaboradores enfatizan en esa revisión del tema que la cinética de polarización de carga es difícilmente entendida exclusivamente en términos de difusión y formación de la capa doble. Además, la reactividad de la interfase para formar enlaces químicos locales influencia en gran medida la dinámica iónica y electrónica general. La complejidad y la falta de reproducibilidad completa inferida de la dispersión en la carga total acumulada mostrado en el inserto de la Fig.5.3b debería estar relacionada con la interacción química conocida entre la MAPbI_3 y los electrodos de oro, como recientemente fue remarcado [130].

5. RESPUESTA EN CAPACITANCIA

5.4 Conclusiones

En este capítulo se propone un experimento que permite esclarecer el origen del incremento de la capacitancia a bajas frecuencia en la perovskita. Dicho experimento se basa en el circuito de Sawyer-Tower, que permite medir el transitorio de carga en el dispositivo bajo estudio, a través de la caída de potencial en un capacitor de referencia lineal. Por realizarse la medida a través de dicho capacitor, el sistema garantiza la supresión de corrientes en dc. Los valores de carga acumulada obtenidos en los experimentos descritos son consistentes con la capacidad a bajas frecuencias (y no la geométrica).

La evidencia experimental corrobora la aparición de una polarización real (desbalance de carga) que tiene lugar en la capa absorbente de perovskita bajo tensión aplicada y en condiciones de oscuridad. De manera contrapuesta, varios trabajos recientes propusieron [121, 122, 123] que el efecto comúnmente reportado como capacitancia característica a bajas frecuencias, relaciona la modulación de las corrientes de operación, tanto de inyección como de recombinación, involucradas durante las medidas. Este efecto crea señales fuera de fase no originadas por una polarización de carga y equivocadamente interpretadas en términos de la respuesta de un capacitor real. Seguida a esta visión, ha sido incluso reportado que las capacitancias medidas son sólo aparentes [123] y no conectadas con ninguna acumulación de cargas o formación de carga espacial, incluso en condiciones de oscuridad[123]. En este contexto, cobra importancia confrontar dichas hipótesis con experimentos adicionales, no solo de respuesta de impedancia. Aquí, se ha demostrado la aparición de un estado estacionario de voltajes de polarización a oscuras, claramente interpretado por medio de capacitores cargados con valores mucho más grandes que la capacidad geométrica de la película contactada. Con esta exposición, se conecta dicha polarización a la carga de interfaces perovskita/contactos por iones móviles.

Celdas solares de perovskitas, fabricación, caracterización y estabilidad

6.1 Introducción

El estudio de materiales organo-inorgánicos de haluros de plomo se realizó de manera amplia y profunda en los años 90'. Detalles sobre la síntesis, propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas fueron explorados [8]. Desde el año 2009, cuando se propuso su incorporación como capa absorbente de una celda solar sensibilizada por colorante [7], sus propiedades cobraron aún más atención en la comunidad científica debido a las sorprendentes eficiencias que demostraron para la generación de energía fotovoltaica. Una nueva etapa de estudio profundo fue requerida para las POIHP, tanto para el perfeccionamiento de la síntesis de películas delgadas, de la mejora de sus propiedades y estabilidad, como también su acoplamiento con las otras capas componentes de una celda solar basada en perovskitas (CSP).

Las CSP actualmente consiguieron superar en eficiencia a las celdas de silicio multicrista-

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

lino, alcanzando una eficiencia tan alta como el 25.2 %, contra 23.3 % de su contraparte de silicio [3]. Sin embargo, uno de los mayores obstáculos que enfrentan las CSP para ingresar al mercado como alternativa de bajo costo y altas eficiencias es la estabilidad. La presencia de oxígeno y humedad provoca un deterioro significativo en el desempeño durante su operación [37]. La difusión de estos agentes degradantes dentro del dispositivo puede provenir de las partes expuestas como los bordes laterales y el contacto posterior, afectando la capa absorbente y sus interfaces. Se mostraron evidencias de un aumento en la velocidad de recombinación de electrónica que genera pérdidas en la colección de portadores fotogenerados [133]. La degradación no sólo parece provenir de la exposición al ambiente durante la operación sino también de la humedad atrapada en el interior del dispositivo durante la síntesis [38]. Es necesario aún comprender mejor los mecanismos de degradación, y las regiones del dispositivo donde estos procesos tienen lugar. Por ese motivo, desarrollar técnicas que permitan evaluar la estabilidad de su desempeño es necesario para comprender y luego repensar las estrategias para evitar los procesos que degradan una CSP.

Una celda solar es caracterizada a partir de parámetros que se extraer de las conocidas curvas de corriente-tensión (o curvas I-V), que se realizan bajo condiciones de iluminación estandarizadas. La evaluación de estos parámetros en el tiempo permiten monitorear la estabilidad de un dispositivo. Por la cantidad de pasos, técnicas y reactivos que involucra su fabricación, el estudio de un conjunto grande ayuda a discernir entre causas inherentes a la inestabilidad de la perovskita y sus interfaces, de causas fortuitas originadas en la síntesis. Además, es necesario implementar técnicas que permitan inferir información acerca de las regiones donde se produce el deterioro. En ese sentido las medidas de la respuesta espectral como la de eficiencia cuántica externa (EQE), se vuelve una herramienta muy útil. La diferencia en la longitud de penetración de las distintas partes del espectro de luz, hace posible conectar las medidas de eficiencia en función de la longitud de onda con las partes del dispositivo involucradas en la interacción. Es por eso que se propone el estudio de celdas solares basadas en MAPbI_3 , a partir principalmente de medidas de curvas I-V y EQE, demostrando algunas de sus múltiples virtudes para extraer información de las propiedades ópticas, eléctricas y del desempeño de cada región del dispositivo.

En este capítulo, se detalla el proceso de fabricación de celdas solares basadas en MAPbI_3 para su caracterización y estudio de estabilidad, con dos enfoques diferentes. Por un lado, se realiza el seguimiento de un conjunto grande de celdas para conocer su comportamiento

en el tiempo, basado en la caracterización típica a partir de curvas I-V. Y por otro lado, se realiza el seguimiento de un solo dispositivo, pero con mayor detalle de su degradación en el tiempo, con un análisis basado en la evolución de su respuesta espectral. Parte del trabajo se realizó durante una estancia de investigación en el grupo liderado por el Dr. Juan Bisquert del Material of Advanced Materiales (INAM), perteneciente la Universidad de Jaume I, bajo la supervisión del Dr. Germà García Belmonte. Otra parte fue realizada en colaboración con el Grupo de Semiconductores del IFIS, bajo la supervisión del Dr. Javier Schmidt y el Dr. Federico Ventosinos.

6.2 Métodos experimentales

6.2.1 Fabricación de dispositivos

Se fabricaron dos tipos de dispositivos fotovoltaicos con arquitectura regular n-i-p: a) mesoscópicos y b) planos. La Fig. 6.1 muestra las capas que constituyen las celdas solares que, enumeradas según la dirección de incidencia de la luz, son: vidrio, contacto de un óxido conductor transparente (OCT), capa compacta transportadora de electrones (c-CTE), capa mesoporosa (m-CTE)(solo en la arquitectura mesoscópica), capa absorbente de perovskita organo-inorgánica, capa transportadora de huecos (CTH) y contacto posterior opaco. Las celdas solares planas fabricadas, poseen una constitución similar pero sin la capa mesoporosa. El OCT empleado es el FTO (óxido de fluor dopado con estaño), mientras el contacto posterior se hizo con Au. Para la CTE se empleó TiO_2 en las mesoscópicas y SnO_2 en las planas. Para la capa absorbente se eligió la perovskita más comúnmente utilizada y la más estudiada en esta tesis: $MAPbI_3$. En la CTH se usó el material denominado Spiro-OMeTAD, que es 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-metoxifenilo)amino]-9,9'-espirobifluoreno.

Los sustratos empleados fueron vidrios comerciales con la capa de FTO depositada, con un área de $25 \times 25 \text{ mm}$. Un franja de 7 mm de FTO es removida con un ataque químico para evitar que un derramamiento de las otras capas provoque cortocircuitos, a la vez de generar una región para hacer el contactado sobre el Au sin generar tensiones mecánicas ni posibles pinchaduras en el área activa. Una vez fabricadas todas las capas, en el borde opuesto a aquel en el que se atacó el FTO, se remueven todas las capas hasta llegar al FTO y hacer el contacto

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

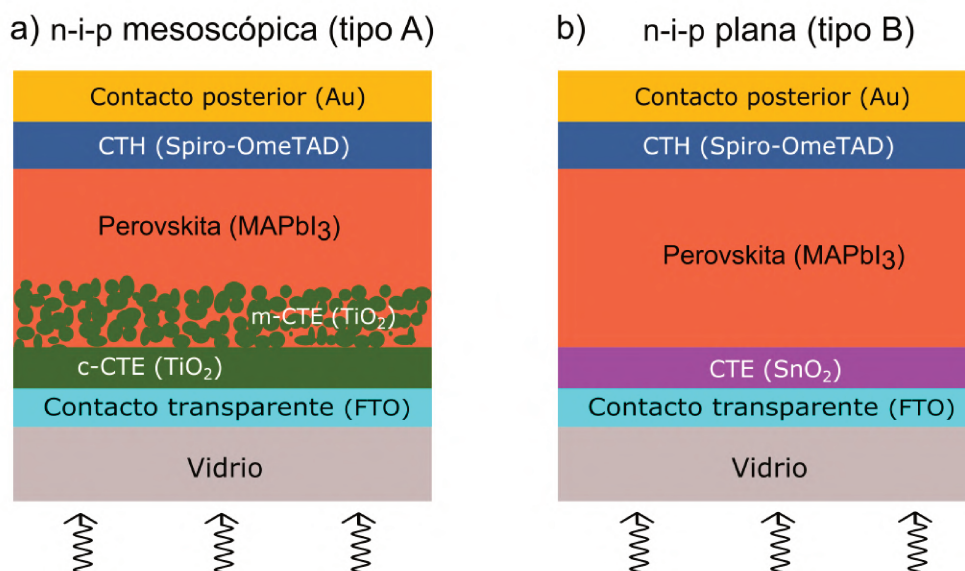


Figura 6.1: Celda solar con una arquitectura n-i-p a) mesoscópica y, b) plana. La capa transportadora de electrones (CTE) posee una capa compacta y otra mesoporosa de TiO_2 en la celda mesoscópica, y una capa compacta de SnO_2 en la celda plana.

frontal. Esto se esquematiza en la Fig. 6.2a que muestra un corte transversal del dispositivo, mientras que la Fig. 6.2b muestra la vista de arriba donde se aprecian las cinco subregiones que conforman áreas activas independientes. Dichas subdivisiones que se suelen hacer sobre un dispositivo son denominadas *píxeles*, considerándolos como la menor unidad homogénea, en analogía con los píxeles de una imagen digital.

A continuación se detalla la secuencia de pasos y técnicas empleadas para la fabricación de los dos tipos de dispositivos, que se diferencian solo en la CTE. Todas las técnicas y soportes están adaptados para generar un conjunto de 16 dispositivos (con 5 píxeles cada uno), denominado (en inglés) *batch*.

Ataque químico al FTO: El dispositivo se enmascara con cinta adhesiva, dejando libre una franja de 7 mm. Se espolvorea la superficie de FTO a remover con Zn metálico y se colocan unas gotas de solución de HCl 2M (Fig. 6.3a). Se deja actuar unos 6 min y luego se remueve el sobrante con un hisopo húmedo. Se enjuaga en agua DI y se colocan los sustratos en una cubeta de tinción para su limpieza.

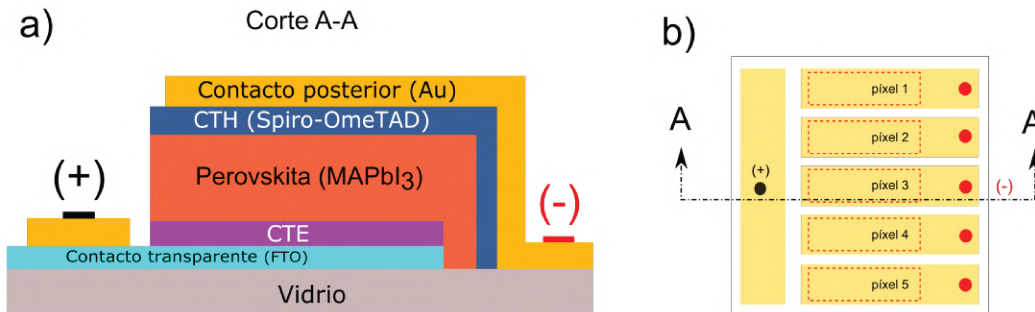


Figura 6.2: a) Corte transversal de un dispositivo mostrando los detalles constructivos. b) Dispositivo visto de arriba (sin proporción con el corte transversal) que muestra los 5 píxeles que lo forman, con sus áreas activas indicadas en líneas punteadas rojas. Se indica además la posición del corte mostrado en a).

Limpieza: Se hace en 4 etapas de 10 minutos de sonicado cada una: 1) En solución al 2% de detergente especial para dispositivos, en agua DI, 2) en acetona, 3) en alcohol etílico y, 4) en alcohol isopropílico. Se secan bajo flujo de aire seco o nitrógeno. Se coloca los sustrato en un limpiador de UV/O_3 durante 20 minutos para remover todo resto orgánicos de los sustratos.

Capa de $c - TiO_2$ (tipo A):

La capa compacta de TiO_2 se realizó por la técnica spray pirólisis. La película se forma a partir del atomizado de una solución precursora de una sal metálica sobre los sustratos a alta temperatura (alrededor de $500^\circ C$). Cuando las microgotas pulverizadas tocan el sustrato caliente se produce la separación térmica (pirólisis) de la molécula del precursor, transformado a fase gaseosa los productos orgánicos y depositándose sobre el sustrato el óxido metálico. La uniformidad y calidad de las películas obtenidas depende de numerosos parámetros: ángulo de pulverizado, altura de la pistola pulverizadora, trayectoria del barrido (en óvalos, ida y vuelta, etc.), tiempo entre pasadas, presión del gas, temperatura del sustrato, velocidad de barrido, y concentración de la solución. La técnica requiere una optimización de todos éstos parámetros [134], pero además cuando es operada manualmente demanda entrenamiento para conseguir los resultados esperados. La técnica es una de las más elegidas en la fabricación de dispositivos en laboratorios de investigación debido a que su implementación es relativamente baja complejidad, adecuada a grandes escalas, buen control de la fase cristalina y alta eficiencia en el uso del precursor [135, 136].

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

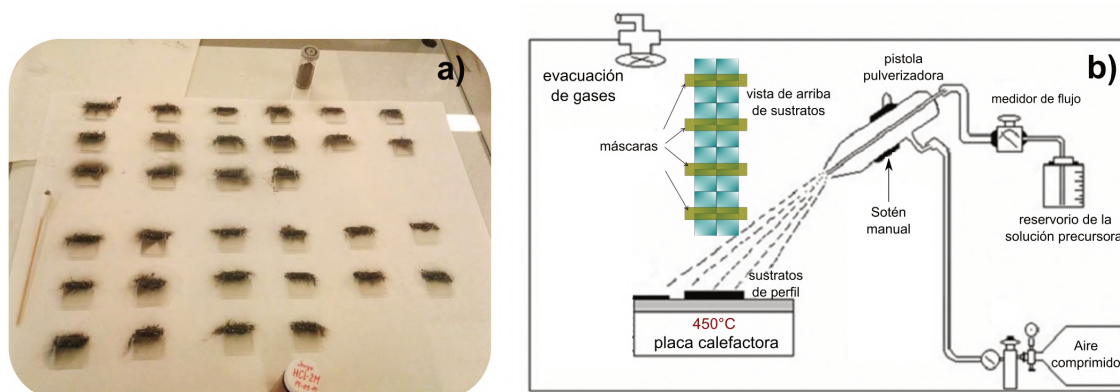


Figura 6.3: a) Imagen del procesos de remoción de una franja de FTO por ataque químico con HCl y Zn metálico. b) Componentes del sistema de spray pirólisis para despositar la capa compacta de TiO_2 (adaptación de [137]). Se muestra además la disposición de los sustratos del batch en vista de planta con sus respectivas máscaras.

El sistema empleado para la deposición por spray pirólisis se muestra en la Fig. 6.3b. El precursor empleado es el Isopropóxido de Titanio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) (en acetilacetona) con una concentración 1 M en etanol absoluto. Dicha solución es preparada en una caja de guantes con niveles de H_2O y O_2 por debajo de 1 ppm, debido a que es altamente higroscópico. Como se muestra en la Fig. 6.3b, los 16 sustratos del batch se acomodan en dos filas de 8 sobre una placa calefactor a $450^\circ C$, colocándo máscaras de vidrio para evitar su deposición en la región donde va el contacto positivo (Fig. 6.2a). Se realizan aproximadamente 30 pasadas, con 30 s de espera entre una y otra para permitir el secado.

Capa de m- TiO_2 (tipo A):

La película mesoporosa de TiO_2 se realizó por el método de centrifugado o spin-coating desde una suspensión de nano partículas. Dicha suspensión es preparada a partir de la pasta comercial 30NRD TiO_2 marca Greatcell en una solución de etanol absoluto con una concentración de 150 mg/L. El vial donde se prepara la suspensión se coloca en un mezclador de rolido por 24 hs a 60 rpm. Antes de realizar la deposición, se coloca las muestras a $120^\circ C$ para eliminar la humedad adsorbida. La síntesis de las películas por spin-coating se realiza a 2000 rpm durante 10 seg, colocando $100\mu L$ en dispensado estático. Luego los sustratos son sometidos a un calcinado para con un programa de temperatura como el que muestra la Fig. 6.4 alcanzando los $500^\circ C$. A partir de este proceso, los sustratos son introducidos a una caja

6.2 Métodos experimentales

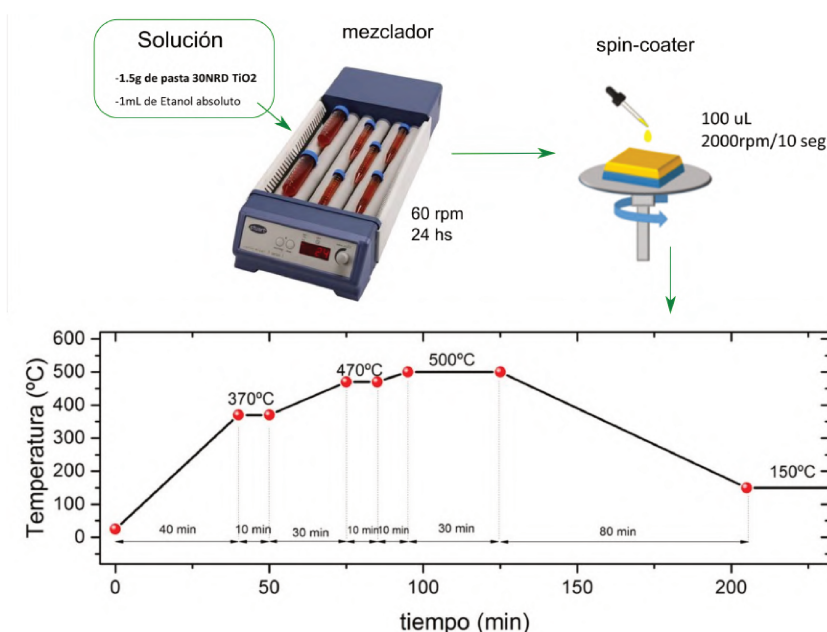


Figura 6.4: Secuencia de pasos para preparar la capa mesoporosa de TiO_2 por spin-coating. La solución se prepara desde una pasta comercial diluida en etanol absoluto. Un mezclador permite la homogeneidad de la suspensión. Luego se realiza la deposición por spin-coating y finalmente se somete los sustratos a un ciclo de temperatura como el indicado.

de guantes para la síntesis de la perovskita y de la capa de Spiro-OMeTAD, con niveles de H_2O y O_2 por debajo de 1 ppm.

Capa de $c-SnO_2$ (tipo B):

La capa compacta de SnO_2 se depositó por spin-coating desde una solución acuosa. Se prepara una solución de SnO_2 al 2.5 % en agua DI. De la misma manera que la $c-TiO_2$, el sustrato se enmascara para evitar la deposición en una franja de 5 mm. Para ello se emplea una cinta resistente a altas temperaturas, como muestra la Fig. 6.5. El programa de centrifugado empleado fue de 3000 rpm durante 40 s, dispensando $50\mu L$ de solución precursora. A continuación se somete las películas a un calentamiento de $150^\circ C$ durante 30 min. Luego el batch se introduce a caja de guantes para la síntesis de las próximas capas.

Capa de $MAPbI_3$ (tipo A y B):

La capa de $MAPbI_3$ se realizó dentro de caja de guantes, por spin-coating. Se preparó una solución precursora $PbI_2 : MAI : DMSO$ con una relación molar 1:1:1 en DMF. $50\mu L$

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

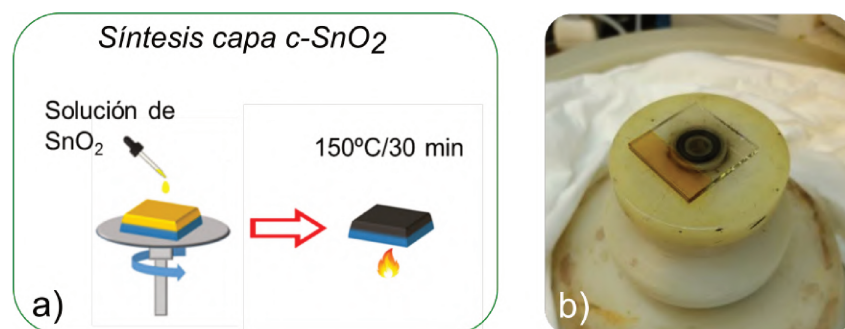


Figura 6.5: a) Deposición de la capa $c\text{-SnO}_2$ por spin-coating y posterior calentamiento. b) Imagen de un sustrato colocado en el cabezal del spin-coater, con cinta de enmascarar resistente a temperatura.

de solución se dispensan de manera estática y se usa un programa de 50 s a 4000 rpm. Se usó clorobenceno como antisolvente, dispensado a los 10 s de comenzar el programa. Un recocido de 3 min a 100°C permite la cristalización y la evaporación del residuo de los solventes.

Capa de Spiro-OMeTAD (tipo A y B):

La capa transportadora de huecos (CTH) realizada con Spiro-OmeTAD demuestra muy buenos resultados ya desde el estudio de celdas solares sensibilizadas por colorante [138]. A su vez, se estudió extensivamente la mejora en la conductividad y la disminución de la tasa de recombinación en la interface con el empleo de dopantes como la sal de litio bis de litio (trifluorometilsulfonil) - imida o LiTFSI, y la ter-butilpiridina o TBP, respectivamente [16]. Para preparar 1 mL de solución precursora en CBZ, se pesaron 72.3 mg del polvo de Spiro-OmeTAD (marca Aldrich) y se aditivó con $28,8\mu\text{L}$ de TBP (precursor líquido) y $17,5\mu\text{L}$ de solución de LiTFSI. Esta solución de la sal de Li concentrado se preparó colocando 520 mg de LiTFSI y 1 mL de acetonitrilo. Por spin-coating, en caja de guantes, se realiza un dispensado dinámico a los 3 s, durante una aceleración de 800rpm/s para alcanzar las 4000rpm con una duración total de 40 s. La película debe quedar de color púrpura al reflejo de la luz, si el espesor obtenido es el óptimo.

Contactos de Au (tipo A y B):

Finalmente, para hacer el contacto posterior, se colocan las 16 muestras del batch en un soporte (Fig.6.7a) al que se adosa una máscara que definirá el área de Au evaporado. La técnica

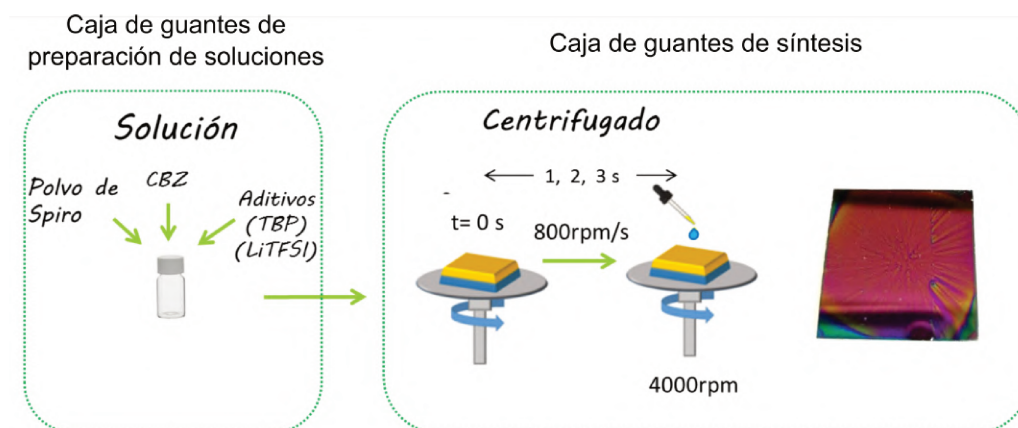


Figura 6.6: A la izquierda se esquematiza la preparación de la solución precursora de Spiro-OmeTAD con sus aditivos en un caja libre de vapor de solventes. Se extrae el vial y se introduce en otra en donde tiene lugar la síntesis por spin-coating. Se indica el tiempo de dispensado para obtener un espesor adecuado. A la derecha se muestra una foto del dispositivo con la CTH recién depositada, con su color púrpura característico.

de evaporación ya fue descrita en el Cap. 4. En este caso se empleó una evaporadora UNIVEX 250 con un sistema de alto vacío incorporado marca Leybold, con control automático del espesor. El espesor de los contactos fue configurado para ser de 80 nm. En la Fig.6.7 se muestra el interior de la cámara donde se coloca la fuente de Au en la parte inferior (Fig. 6.7b) y el soporte con las celdas solares en la parte superior (Fig. 6.7c). El portamuestras rota durante la evaporación para garantizar mayor uniformidad de la capa de metal evaporada. El aspecto del batch completo una vez terminado se muestra en la Fig. 6.7d.

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

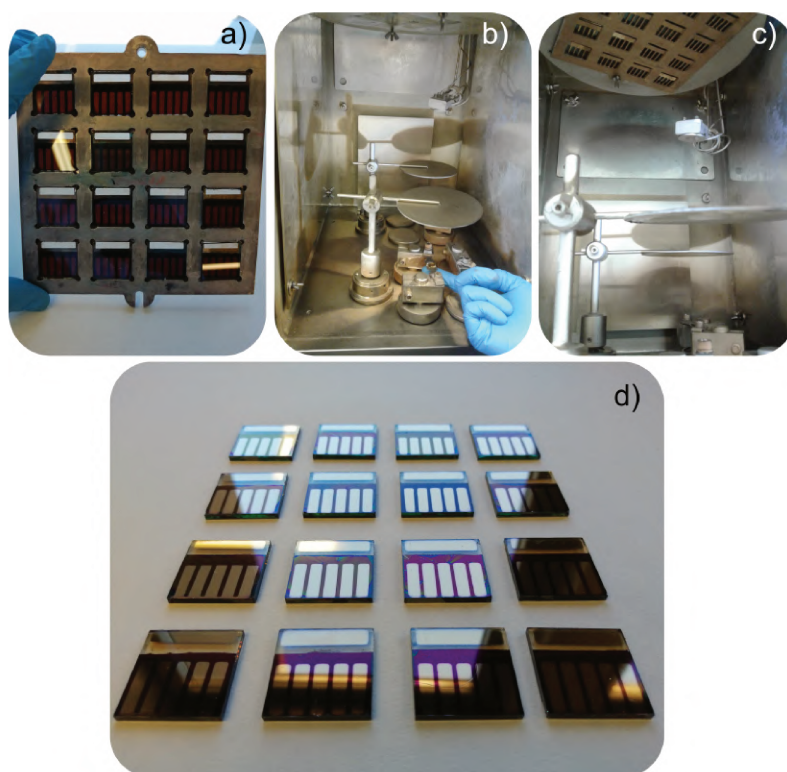


Figura 6.7: a) Soporte porta muestra en el que se coloca una grilla metálica para definir el área de los contactos. b) Parte inferior de la cámara, donde se ve la navecilla sobre la que se colocan 3 granallas de Au. Los discos se corren una vez que se alcanza el vacío adecuado (10^{-6} mbar) para definir el tiempo a partir del cual comienza y termina la evaporación. c) Parte superior de la cámara donde se sujeta el portamuestras, que rotará lentamente durante la evaporación para obtener uniformidad. d) Batch de 16 dispositivos completo. Puede observarse el color púrpura que refleja la capa de Spiro-OMeTAD.

6.2.2 Caracterización de dispositivos

Curvas I-V:

La caracterización principal de las celdas solares se realizó a partir de la medición de la curva corriente-tensión (curva I-V) en simulador solar. Para las medidas de las muestras tipo A se empleó un simulador solar Newport con lámpara de arco de Xenon, calibrada a una intensidad de 1000 W/m^2 (1 sol) en la posición de la muestra. El dispositivo se colocó en un porta muestras de teflón con pines de oro que realizan el contacto por presión y se conectan por ca-

bles a una fuente de tensión y un amperímetro, integrados en el equipo marca Keithley 2612. Dichas medidas son configuradas, mostradas y procesadas en un ordenador. Se colocó una máscara opaca metálica, interpuesta entre la luz y el dispositivo para definir el área activa de los dispositivos, delimitando una región como la que se indica en líneas punteadas rojas en la Fig. 6.2b. Para las muestras tipo B, se empleó una lámpara de tungsteno-halógeno de 50 W calibrada a una intensidad también de 1000 W/m^2 (1 sol) [139]. En un portamuestra de teflón se contactó la celda con pintura de plata, para luego conectarse a un multímetro Siglent SDM 3055 y a una fuente de tensión GW-Instek GPD-3303S. En todas las curvas I-V, la tensión se barrió desde 1.2 a -0.1 V con un rapidez de muestreo de 60 mV s^{-1} .

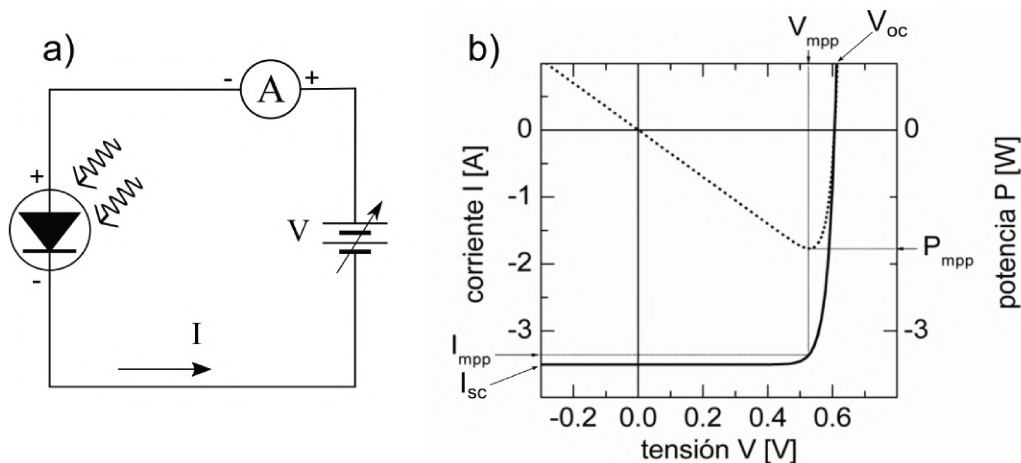


Figura 6.8: Curva I-V típica de un dispositivo fotovoltaico, en la que se indican los parámetros relevantes para la determinación de la eficiencia (η) y el factor de llenado (FF) de una celda. En el eje derecho se representa la potencia eléctrica, y se indica el punto de máxima potencia.[140].

La Fig. 6.8a muestra un esquema del circuito empleado para las medidas de las curvas I-V. El dispositivo, que es representado por simplicidad como un diodo, se conecta en paralelo con una fuente de tensión variable y en serie con un amperímetro. La Fig. 6.8b muestra una curva I-V típica de una celda solar, en operación (bajo iluminación). Para tensión aplicada cero (resistencia de carga despreciable), la corriente medida proviene de la fotogeneración de portadores y se denomina corriente de corto circuito I_{sc} . Cuando la corriente es cero (resistencia de carga infinita) la tensión se denomina tensión de circuito abierto V_{oc} . Se observa también, la evolución de la potencia, con el barrido de tensión que alcanza un punto máximo, denotados con V_{mmp} e I_{mmp} . Idealmente sería deseable que el punto de máxima potencia

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

sucedan a la tensión V_{oc} . Los dos parámetros más importantes para cuantificar el desempeño de una celda solar son la eficiencia de conversión de la energía η y el factor de llenado FF , definidos como:

$$\eta = \frac{P_{mmp}}{P_{foto}} = \frac{V_{mmp}I_{mmp}}{P_{foto}} \quad (6.1)$$

$$FF = \frac{V_{mmp}I_{mmp}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (6.2)$$

donde $P_{foto} = A \times 1000 \text{ W/m}^2$ es la potencia radiante, siendo A el área activa de la celda. Comúnmente se suele graficar la densidad de corriente $J = I/A$ contra la tensión V , para poder hacer comparaciones entre dispositivos con dimensiones y configuraciones diferentes. A su vez es usual representar la curva $J-V$ en el primer cuadrante, reflejando la curva respecto al eje de V .

Medidas de Eficiencia Cuántica Externa (EQE):

En las muestras tipo B se estudió la respuesta espectral a través de medidas de Eficiencia Cuántica Externa o *EQE* (del inglés *external quantum efficiency*). Un número de fotones de determinada frecuencia incidiendo sobre un dispositivo fotovoltaico provocarán la producción de un determinado número de portadores de carga. Cuanto más grande sea el número de portadores colectados para un mismo número de fotones incidentes, mayor eficiencia en la conversión de la luz en energía eléctrica se tendrá. La EQE entonces es una medida de la relación entre los fotones incidentes y los portadores de carga colectados como una corriente. La virtud de esta técnica radica en la posibilidad de evaluar el desempeño en la conversión de la luz en electricidad, para cada longitud de onda del espectro de luz. La longitud de penetración de la luz en un semiconductor depende de la frecuencia de la luz. El rango de longitudes de onda entre la luz ultravioleta y el azul se absorben prácticamente en la superficie del dispositivo, mientras la luz roja e infrarroja penetra casi uniformemente en todo el espesor. De esta manera según la longitud de onda, las medidas de EQE permiten correlacionar su comportamiento con alguna región del dispositivo. En relación a las curvas I-V convencionales, es interesante notar que una medida de EQE abre espectralmente cada punto de la curva I-V, y esto permite analizar qué parte del espectro aporta a la corriente generada. Típicamente EQE

se realiza en el punto de voltaje 0, pero también se puede realizar para diferentes voltajes, tanto de directa como en inversa. Estrictamente la EQE se puede definir como:

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_f(\lambda)} \quad (6.3)$$

donde n_e es el número de portadores fotogenerados y n_f es el número de fotones incidentes, ambos función de la longitud de onda. La celda solar se conecta en cortocircuito y se mide la corriente en función de la longitud de onda de la fuente lumínica. La corriente dividida por la carga elemental es igual al número de portadores colectados, y la potencia lumínica a una longitud de onda dividida por la energía elemental de ese fotón, dará el número de fotones incidentes. Así la EQE suele calcularse como:

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)/q}{P_{luz}(\lambda)/(hc/\lambda)} = \frac{J_{sc}(\lambda)/q}{\phi(\lambda)} \quad (6.4)$$

donde en la primera igualdad hc/λ es la energía del fotón, q la carga elemental, P_{luz} la potencia lumínica. Y en la segunda igualdad J_{sc} es la densidad de corriente y $\phi(\lambda)$ el flujo de fotones por unidad de área y tiempo. Además, desde la medida de EQE es posible además calcular la corriente de cortocircuito, según la ecuación:

$$J_{sc} = q \int_0^{\infty} \phi(\lambda) EQE(\lambda) d\lambda \quad (6.5)$$

Esto brinda una manera de obtener un valor robusto de J_{sc} , sorteando todos los obstáculos que implica hacerlos desde la curva I-V, que requiere una calibración muy precisa de la lámpara para obtener un AM1.5, incurriendo además en mayores costos con lámparas que no sólo garanticen alta potencia sino además gran estabilidad durante su operación. La medida de EQE se puede realizar con cualquier lámpara que posea un espectro amplio y con el valor de flujo luminoso estandarizado para medidas de curvas I-V (AM1.5), puede calcularse J_{sc} a través de Eq. 6.5.

La configuración experimental empleada en esta tesis para la medida de EQE se esquematiza en la Fig.6.9. El sistema cuenta esencialmente de: una fuente de iluminación, un monocromador, y un amplificador/filtro de corriente que permita medir las pequeñas corrientes de

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

cortocircuito en el dispositivo. La fuente empleada es una lámpara de arco de Xenón, que posee mayor intensidad en la zona del UV que una lámpara de tungsteno. El barrido espectral se realiza gracias a un equipo monocromador controlado por computadora. Debido a que las fotocorrientes generadas son muy bajas, es necesario contar con un sistema de filtro/amplificador tipo *lock-in*. Si la luz se pulsa a una frecuencia determinada, el equipo lock-in realiza una detección sincrónica filtrando toda componente que no posea la frecuencia de referencia establecida para el pulsado de la luz. Para medir el número de fotones incidentes se realiza una medida previa, en las mismas condiciones, pero reemplazando la muestra por un fotodiodo calibrado, que permite traducir el valor de corriente a un valor de potencia lumínica. Durante la medida, el haz monocromática se divide en dos con un divisor para controlar la intensidad y hacer correcciones en caso de variación. Finalmente, los datos son colectados en un ordenador para su registro y procesamiento.

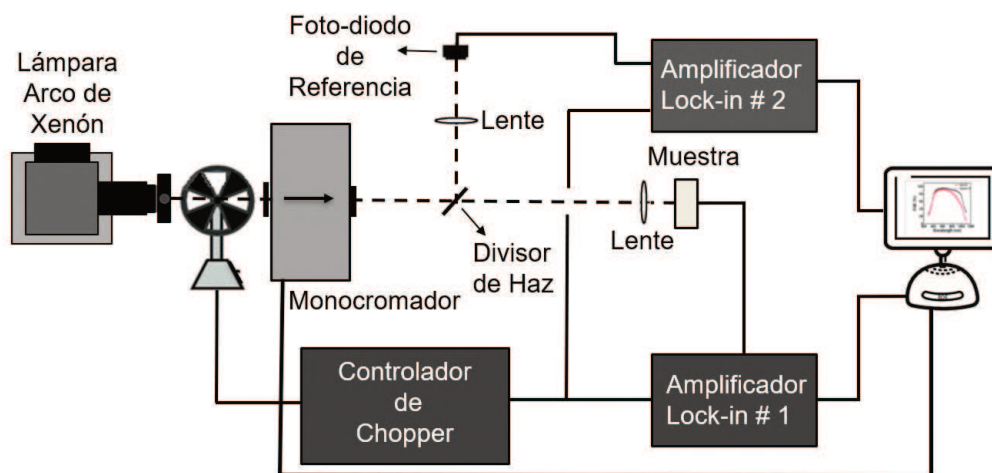


Figura 6.9: Configuración experimental empleada para una medida de EQE. La luz es pulsada por un *chopper* a una frecuencia de referencia para filtrar toda contribución espúrea a la fotocorriente que no posea dicha frecuencia. Este filtrado se realiza en el amplificador *lock-in* (1), conectado a la muestra para medir la corriente de cortocircuito. La luz que sale del monocromador atraviesa un divisor de haces para dirigir una parte al fotodiodo y corregir cualquier variación de intensidad que se produzca durante la medida, midiendo su corriente con otro amplificador lock-in (2). La frecuencia de referencia es una señal de entrada en los amplificadores y en el pulsador de luz, colocado previo al monocromador. Toda la información se registra y procesa en un ordenador.

6.3 Caracterización y Estabilidad de Celdas con TiO_2 (tipo A)

Del batch de celdas solares mesoscópicas o Tipo A, 42 dispositivos fueron caracterizados a partir de sus curvas J-V, realizadas en simulador solar. Algunos píxeles que demostraron estar dañados fueron excluidos, tomando como criterio para descartar a aquellos que dieron densidades de corrientes de corto circuito por debajo de 5 mA/cm^2 . En gran proporción estos valores resultaron de los píxeles periféricos del dispositivo debido a inhomogeneidades de las películas. Otros motivos usuales de J_{sc} muy baja son la incorporación indeseada de partículas o pinchaduras entre las capas, las que pueden provocar una resistencia en paralelo muy baja y una consiguiente corriente de fuga muy alta.

La Fig. 6.10a muestra la curva J-V de la celda solar con mejor eficiencia obtenida en el batch. La celda demuestra un factor de llenado $FF = 0,766$, lo cual se encuentra en acuerdo con resultados reportados en dispositivos de alto desempeño [133]. Con $J_{sc} = 17,8 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{oc} = 1,05 \text{ V}$, la eficiencia de la mejor celda Tipo A fabricada resulta de 14.3 %. La Fig. 6.10b muestra la distribución de eficiencias de todo el batch medido. La eficiencia promedio del conjunto es $\eta = 12,5 \%$, y se encuentra próximo al valor de la mejor celda medida. En la Fig. 6.10c, se muestra un subconjunto de los 42 píxeles medidos, elegido para realizar un seguimiento en el tiempo de los parámetros característicos. Se observa que la distribución de dicho conjunto es representativo del conjunto total en su forma y valor más frecuente. Como varios de esos píxeles corresponden a un mismo dispositivo, se prefirió elegir un subconjunto para evitar sobre-exponer los píxeles a la luz y al ambiente.

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

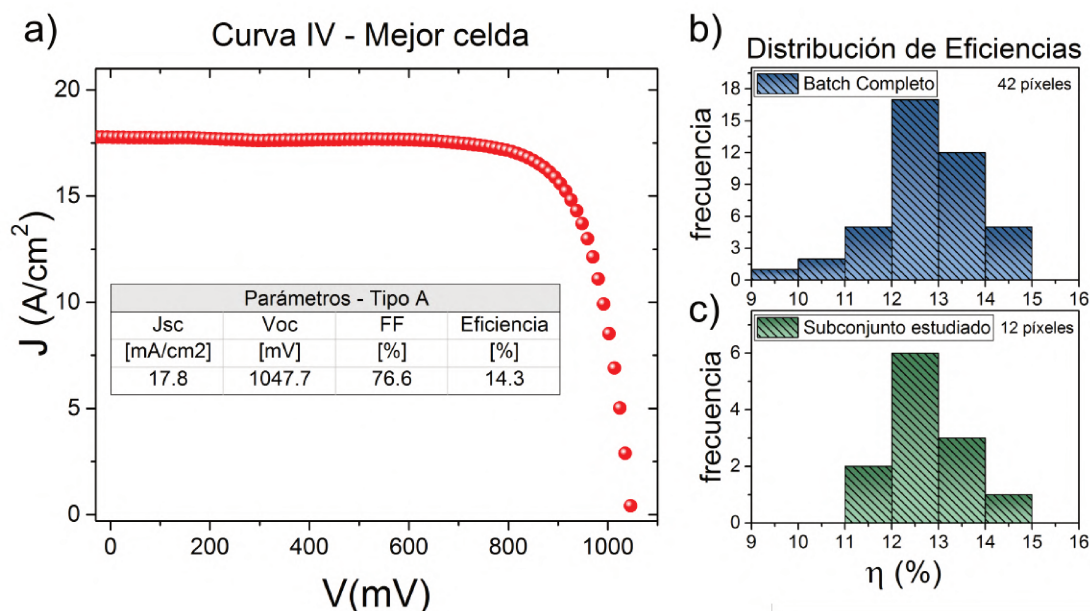


Figura 6.10: a) Curva J-V de la mejor celda del batch, con sus respectivos parámetros. b) Distribución de eficiencias de todo el conjunto de píxeles medidos del batch. c) Distribución de eficiencias de las celdas elegidas para el estudio de estabilidad, representativas del conjunto.

Sobre el subconjunto elegido se realizaron medidas para la obtención de las curvas J-V a los 0, 20 y 60 días. Durante el período de reposo la celdas fueron mantenidas a oscuras y en un ambiente con humedad por debajo del 20 %. La Fig. 6.11 muestra los parámetros extraídos de las curvas J-V medidas, normalizados a su valor a los 0 días para comparar su evolución en el tiempo. La eficiencia a los 20 días cae en promedio un 30 % y a los 60 días un 40 % respecto al inicio, siendo su caída relativa mayor en los primeros 20 días que en los próximos 40 días, aunque a los 60 días la dispersión del conjunto estudiado aumenta notablemente (Fig. 6.11a). El FF demuestra un comportamiento similar a la eficiencia, aunque con un aumento menor en la dispersión del conjunto (Fig. 6.11b). La V_{oc} es notablemente estable a lo largo del período estudiado, lo que lo excluye como un parámetro de influencia sobre el comportamiento general del dispositivo. Esto es esperable teniendo en cuenta que la tensión de circuito abierto depende esencialmente del potencial interconstituido o V_{bi} , que se debe a la separación de los cuasi niveles de Fermi en la juntura ni y en la ip, valores dependientes esencialmente de los materiales elegidos para esas uniones: $TiO_2/MAPbI_3$ y $MAPbI_3/Spiro-OmeTAD$, respectivamente. El efecto de degradación reflejado en FF se superpone con el

6.3 Caracterización y Estabilidad de Celdas con TiO_2 (tipo A)

de J_{sc} , que en los primeros 20 días tiene una caída de un 10 % aproximadamente y en los próximos 40 días una caída relativa a la medida anterior similar. La dispersión a los 20 y 60 días prácticamente se mantiene en el conjunto, excepto por un píxel que no demuestra corriente fotogenerada. La caída en la J_{sc} puede deberse en gran medida al crecimiento de las velocidades de recombinación superficial sobre las interfaces, provocado por el aumento de defectos tanto fotoinducidos como debido a la incorporación de humedad en el dispositivo.

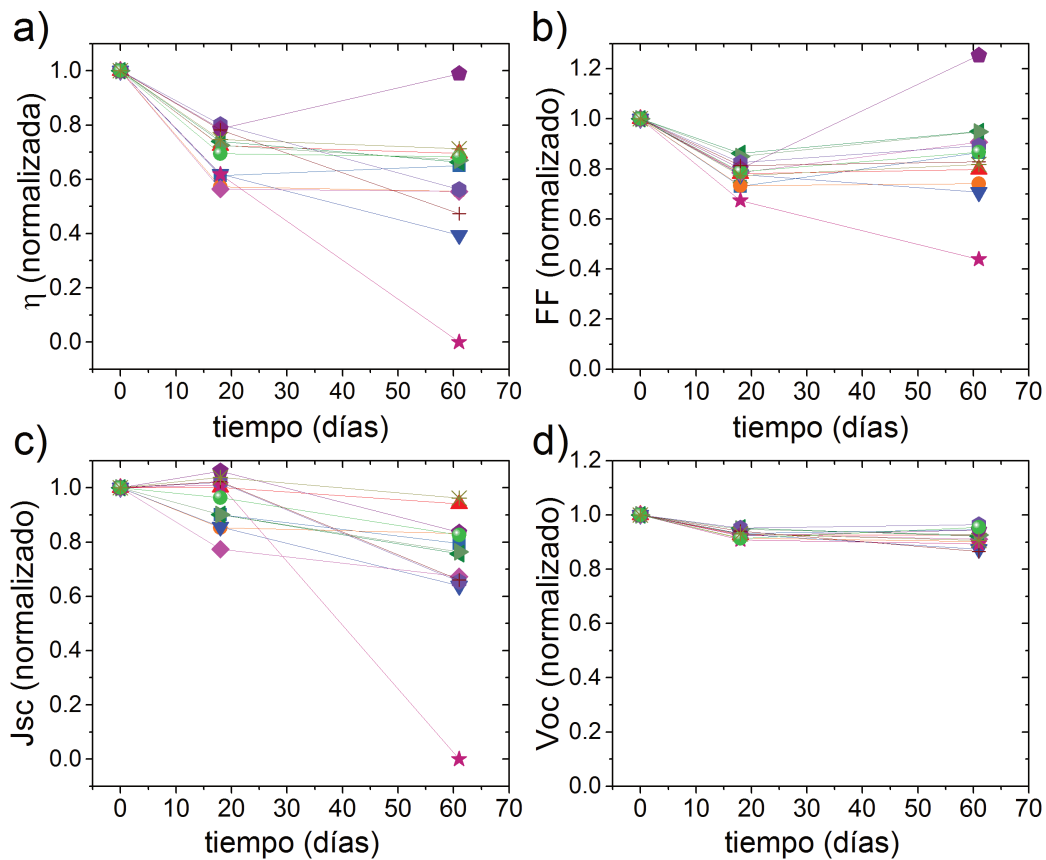


Figura 6.11: Parámetros extraídos de las curvas J-V en un subconjunto de celdas tipo A a los 0, 20 y 60 días de su fabricación. Los parámetros se encuentran normalizados con su valor a los 0 días. Entre medidas, las celdas fueron conservadas a oscuras y en un ambiente con humedad menor al 20 %.

En una juntura pn el V_{oc} tiene una relación inversa con la corriente de saturación inversa I_0 , dada por la aproximación:

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

$$V_{oc} \cong \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{I_{sc}}{I_0} \right] \quad (6.6)$$

donde k es la constante boltzman, T la temperatura absoluta y q la carga elemental. La corriente de saturación inversa se debe a la recombinación de los portadores fotogenerados en el dispositivo. Por ello, una disminución en el V_{oc} puede atribuirse a un aumento en la tasa de recombinación en el dispositivo [38]. Dicha recombinación sucede tanto en la región de agotamiento de cargas como en la región cuasi neutra, que en una celda tipo n-i-p son regiones que se extienden principalmente en la capa i (MAPbI₃). Un aumento en dicha tasa, puede deberse a un aumento en la densidad de defectos de la capa absorbente debido a la descomposición fotoinducida de MAPbI₃. Notablemente, el batch completo presenta solo una ligera caída del V_{oc} , lo que lleva a pensar que la degradación puede no estar ocurriendo en el interior de la capa activa sino en las interfaces conformadas con la CTE y la CTH. Esta hipótesis es consistente con una caída significativa en la J_{sc} .

6.4 Caracterización y Estabilidad de Celdas con SnO₂(tipoB)

Del batch de celdas solares planas o Tipo B, se midieron 73 píxeles que cumplieron con el criterio de mostrar una densidad de corriente por encima de 5 mA/cm^2 . La Fig.6.12a muestra la curva J-V de la celda con mejor desempeño del batch, con un factor de llenado $FF = 71,9$. Con $J_{sc} = 17,0 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{oc} = 979,8 \text{ V}$, la eficiencia de la mejor celda Tipo B resultó de 12.0 %. La Fig. 6.12b muestra la distribución de eficiencias de todo el batch. La frecuencia máxima se da alrededor del 9 % de eficiencia. La distribución no es simétrica respecto al rango de eficiencia de máxima frecuencia, observándose una cola de eficiencias hacia valores bajos. Sin embargo, el 60 % de los dispositivos se encuentra entre el 8 y el 12 %.

6.4 Caracterización y Estabilidad de Celdas con SnO₂(tipoB)

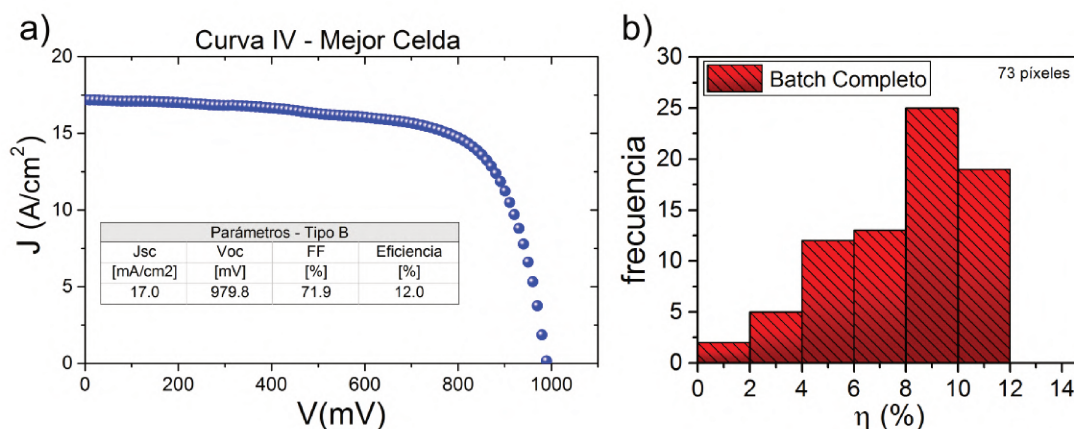


Figura 6.12: a) Curva J-V de la mejor celda del batch tipo B y sus parámetros característicos. b) Distribución de eficiencias de todos los píxeles medidos. El 60 % de los dispositivos poseen una eficiencia entre el 8 y 12 %.

A diferencia del estudio anterior, el enfoque de estos experimentos se realizó pensando en exponer el dispositivo a condiciones continuas de funcionamiento y hacer un seguimiento tanto de su curva I-V como de su respuesta espectral (EQE). Del conjunto anterior, se extrajeron dispositivos con desempeño similar, uno de ellos se lo iluminó con una lámpara de tungsteno-halógeno calibrada a una intensidad de 1000 W/m^2 , expuesto a condiciones ambientales. El otro dispositivo (testigo) se empleó para realizar mediciones sin una exposición continua a la luz, para poder ponderar la influencia que cada factor tiene en la degradación. Para garantizar iguales condiciones, los dispositivos fueron estudiados simultáneamente, uno bajo iluminación y el testigo a oscuras.

La Fig. 6.13a muestra la rápida degradación que sufre el dispositivo en una ventana de 180 minutos bajo iluminación y condiciones ambiente. La degradación no se ve reflejada en el V_{oc} o en el FF , tanto como en la J_{sc} (Fig.6.13b y c). Y como es de esperar, la eficiencia normalizada demuestra una tendencia que guarda correlación con la de J_{sc} , observándose una caída del 80 % en el rendimiento del dispositivo durante el tiempo medido (Fig. 6.13d). El dispositivo presenta una estabilidad pobre bajo la acción simultánea de luz y humedad ambiente, lo que provoca la degradación de la MAPbI_3 en PbI_2 y otras sales de plomo [37, 38].

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

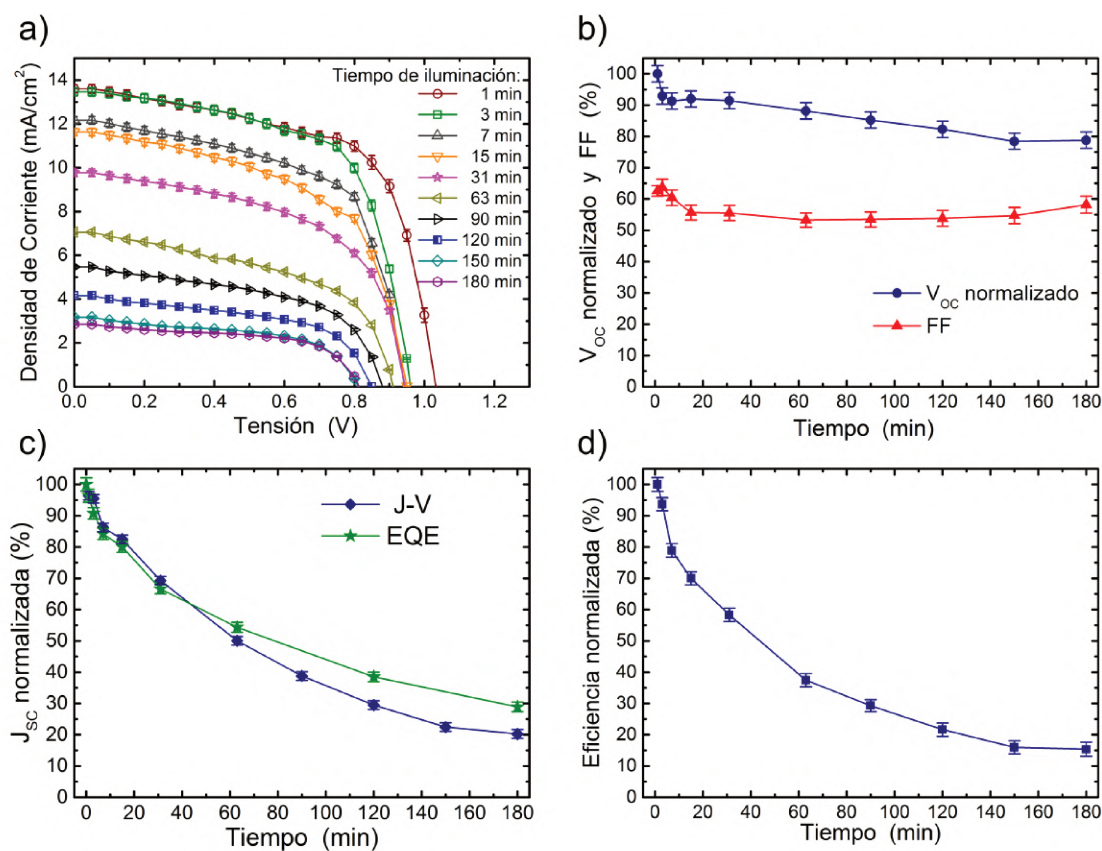


Figura 6.13: a) Degradación en función del tiempo de celdas solares planas de MAPbI₃. a) Curvas J-V. b) V_{oc} normalizado y FF como función del tiempo. c) Densidad de corriente normalizada obtenida a partir de curvas J-V y de medidas de EQE, como función del tiempo. d) Eficiencia normalizada como función del tiempo.

Como la EQE es una función que contabiliza el número de portadores colectados para cada longitud de onda en relación al número de fotones incidentes, si se integra dicha función para todas las longitudes de onda (área bajo la curva) y se multiplica por la carga que posee un portador y el flujo de fotones de un espectro AM1.5, se obtiene la corriente de cortocircuito. La Fig. 6.13c muestra (estrellas verdes) la corriente calculada a partir de las medidas de EQE (Fig. 6.14), en distintos momentos durante la iluminación. Se ve una buena correspondencia con la J_{sc} extraída de las curvas I-V. Existe una ligera discrepancia a partir del minuto 50, debido a que las medidas de EQE se hacen sin una iluminación de fondo y a que las medidas de EQE y J-V se hicieron con una ligera diferencia de temperatura.

6.4 Caracterización y Estabilidad de Celdas con SnO₂(tipoB)

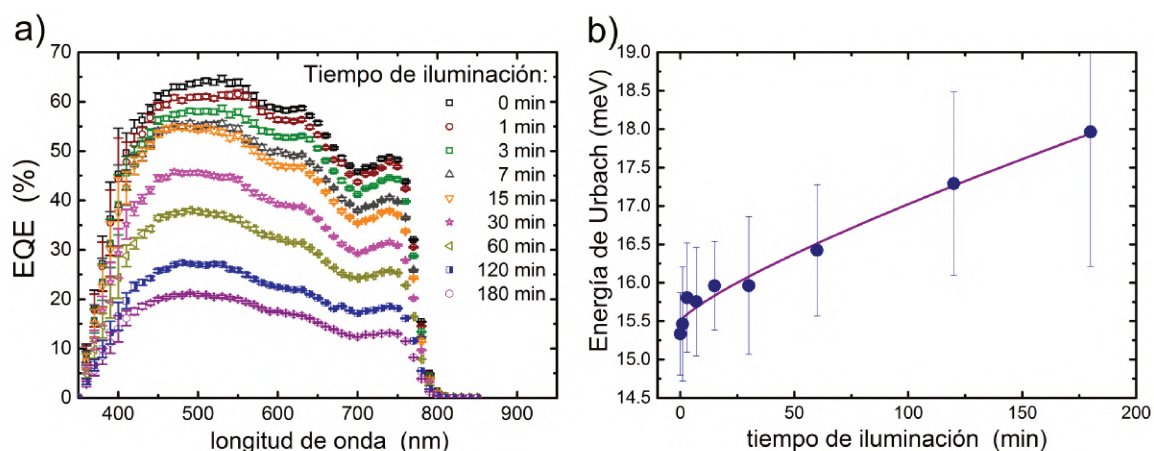


Figura 6.14: a) Medidas de EQE para una celda solar tipo B a distintos tiempos durante la iluminación. b) Energía de Urbach (E_u) en función de la iluminación

La Fig. 6.14a muestra las medidas de EQE para cada tiempo de iluminación. En 180 minutos la máxima caída de EQE va de un 64 % a casi un 20 %, afectando principalmente la respuesta alrededor de los 500 nm. Además de un cálculo de J_{sc} , a partir de los espectros EQE puede obtenerse información referida al gap óptico, E_g , de la capa absorbente y del ancho de la cola de Urbach, E_u , que es una medida de la calidad del material absorbente. La cola de Urbach está compuesta por los estados electrónicos distribuidos dentro de la banda prohibida que tienen una densidad exponencial creciente hacia los los bordes de banda. La E_g está asociada a la primera derivada de EQE: $d(EQE)/d\lambda$ [141], cuyo mínimo se da a los 774 nm o 1.602 eV, en correspondencia con el gap óptico medido sobre la película de MAPbI₃ que resulta de 1.60 eV de las medidas transmitancia y reflectancia (Cap. 2). La E_u se puede calcular a partir de la EQE cerca del borde de banda, que se da a largas longitudes de onda, usando la expresión:

$$\ln(EQE) = \frac{h\nu}{E_u} + \mathbb{k} \quad (6.7)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y \mathbb{k} una constante. Un ajuste con la ec.6.7 de las curvas de EQE de la Fig. 6.14a, permite obtener los valores de E_u que se muestran en la Fig. 6.14b. Se observa que la energía de Urbach aumenta a medida que pasa el tiempo, lo cual es consistente con el deterioro que se observa en los parámetros de la celda solar.

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

Como se mencionó previamente, sobre un dispositivo testigo se realizaron medidas similares de EQE pero sin someterlo a una iluminación continua con el fin de distinguir la importancia de la degradación fotoinducida con la de la simple exposición ambiente. La Fig. 6.15a muestra las curvas de EQE del dispositivo iluminado y al ambiente, mientras la Fig. 6.15b, muestra el resultado para el testigo medido solo expuesto al ambiente. De la primera se observa un rápido deterioro entre 0 y 7 min, principalmente alrededor de los 500 nm. El eje derecho de las gráficas representa la pérdida de EQE (puntos celestes), calculado como el porcentaje de caída en relación al minuto 0. Allí se ve claramente que la degradación a longitudes de onda corta es menor que a longitudes de onda largas cerca al borde de absorción. El comportamiento alrededor de 500nm puede ser asociado con el aumento relativo de niveles de PbI_2 en el dispositivo [38, 142]. Por su parte, el dispositivo testigo expuesto solo al ambiente, muestra una degradación mucho más lenta, obteniéndose una pérdida de EQE promedio de 19.8 % a las 30 hs., mientras el dispositivo bajo iluminación alcanza una pérdida del 18.5 % a los 15 min.

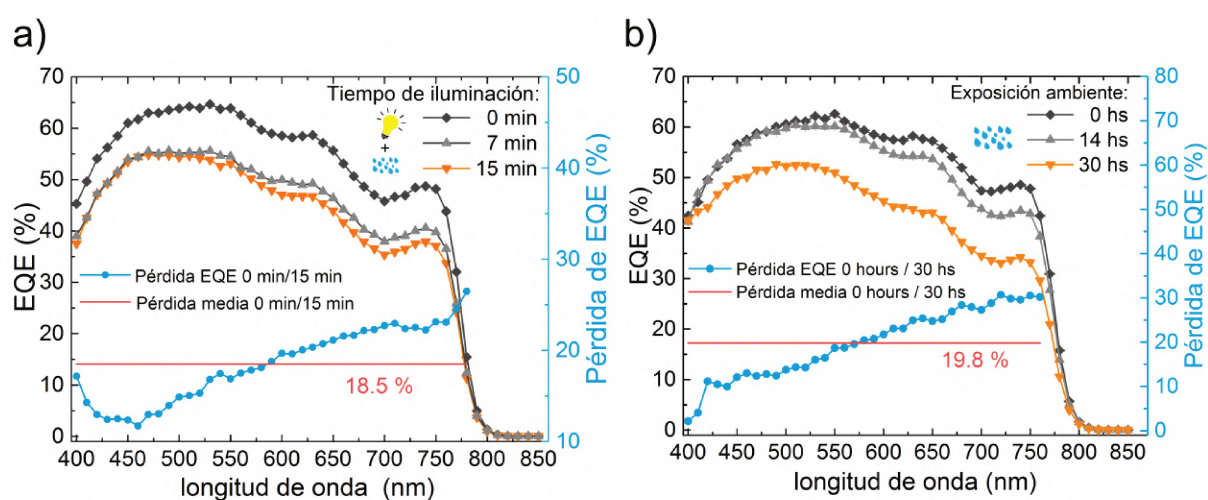


Figura 6.15: EQE para una celda solar tipo B a) expuesta al ambiente y sometida a iluminación continua y b) expuesta solo al ambiente, a oscuras. El eje a la derecha representa la pérdida porcentual de EQE de la curva naranja en ambos gráficos.

Estudiar la respuesta espectral de la celda permite obtener información desagregada por longitud de onda. En ambos casos de la Fig. 6.15, el perfil de pérdida de EQE es similar. Allí se observa que la mayor degradación la produce luz con longitudes de onda en el rojo e infra-

6.4 Caracterización y Estabilidad de Celdas con SnO_2 (tipo B)

rrojo cerca del borde de absorción. Ya que la luz infrarroja es absorbida de manera aproximadamente uniforme en el dispositivo, esta parte de la curva EQE da cuenta de lo que está pasando en todo el espesor de la capa absorbente de MAPbI_3 , incluso en la interface posterior $\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-OmeTAD}$, representado esquemáticamente con flechas sobre una imagen de la sección transversal del dispositivo obtenida por SEM (Fig. 6.16).

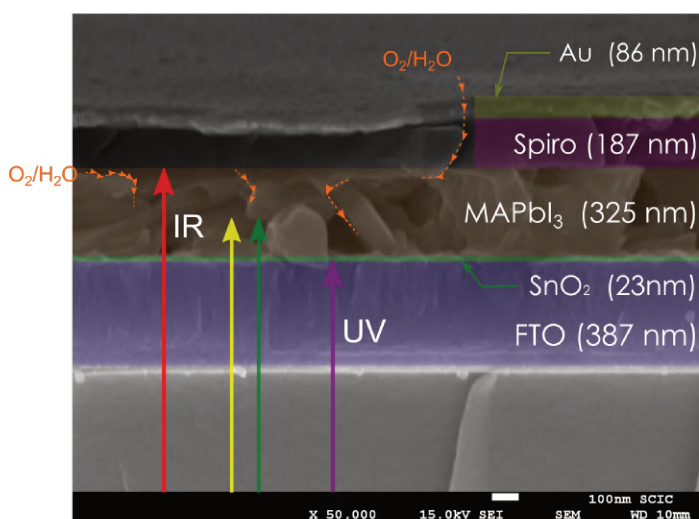


Figura 6.16: Imagen de microscopía de barrido electrónico (SEM) de la sección transversal del dispositivo, sobre la cual se representan coloreadas las distintas capas (y sus espesores). Se indica además esquemáticamente la diferencia en la longitud de penetración de las distintas longitudes de onda, siendo absorbida rápidamente toda la luz UV en el FTO y el SnO_2 e iluminando casi todo el espesor la MAPbI_3 luz IR. Además se representan posibles canales de ingreso del $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ al dispositivo, por donde comienza la degradación.

Debido a que la parte posterior del dispositivo, en una arquitectura regular de una celda n-p, es la que se encuentra expuesta a la humedad es razonable esperar que la degradación comience desde esa región. Aún cuando la parte posterior de la celda está parcialmente cubierta por los contactos de Au, es probable que el oxígeno/humedad difundan al interior del dispositivo a través de los bordes del contacto o los bordes laterales del dispositivo. Los enlaces insatisfechos de los bordes de grano en la capa de MAPbI_3 pueden ser un canal propicio para la migración permanente del $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. El deterioro de las interfaces y en el interior del dispositivo se ha inferido previamente de los experimentos de mapeo de rayo láser dependientes de la longitud de onda [38]. De la comparación de las Fig. 6.15a y b es

6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS, FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD

claro que la iluminación tiene un efecto pronunciado acelerando la degradación inducida por el ambiente (humedad y oxígeno) [38].

6.5 Conclusiones

Se fabricaron dos tipos de celdas solares de perovskita basadas en MAPbI_3 con una arquitectura regular nip con capa mesoporosa y sin capa mesoporosa. Sobre las primeras se realizó una caracterización a partir de medidas de curvas I-V de un conjunto de dispositivos, sobre los que se observó la evolución de los parámetros característicos. Sobre las segundas se hizo un estudio de estabilidad sobre un dispositivo (y otro testigo) analizando su respuesta espectral con medidas de eficiencia cuántica externa, en condiciones de iluminación y exposición ambiente.

Las celdas solares mesoscópicas demostraron una distribución de eficiencias aproximadamente simétrica con un valor de eficiencia promedio de 12.5 % y un valor máximo de 14.3 %, con un factor de llenado tan alto como 76.6 %. Se midieron los parámetros de un conjunto representativo del batch completo a los 0, 20 y 60 días, conservando los dispositivos a oscuras y en un ambiente con humedad menor al 20 %. La caída relativa en todos los parámetros muestra ser más grande en los primeros 20 días, que en los próximos 40. El V_{oc} resultó notablemente estable en todo el conjunto. El FF cayó un 20 % en promedio y luego incluso mejoró levemente, aunque con una dispersión más grande en el conjunto. La J_{sc} mantiene una caída en promedio casi lineal desde los 0 a los 60 días, disminuyendo un 20 % en promedio y manteniendo la dispersión respecto al día 20, excepto por un dispositivo que registró corriente nula. El comportamiento de la eficiencia queda entonces determinado por el acoplamiento del deterioro del FF y la J_{sc} . El conjunto demuestra a los dos meses una caída promedio del 40 % en el rendimiento, con una tasa de degradación que tiende a disminuir. Excepto un número menor de dispositivos, la mayoría demuestra un desempeño aceptable, pero bajo condiciones de poca exposición a la luz (solo para la medición) y en ambiente de baja humedad. La estabilidad del V_{oc} y la caída en la J_{sc} es una evidencia de que la degradación se da principalmente en las interfaces y no en el interior de la capa activa.

Las celdas solares planas demostraron una distribución de eficiencias asimétrica, pero con el 60 % de los dispositivos en el intervalo de mayor eficiencia (8 al 12 %). De allí se selec-

cionaron dos dispositivos que fueron estudiados con medidas I-V y de EQE. Las medidas de EQE se realizaron bajo condiciones de operación continua: bajo iluminación y condiciones ambiente. La estabilidad de la celda en exposición ambiente se ve gravemente afectada por el efecto de la luz. La mayor pérdida de eficiencia para la conversión de luz en corriente eléctrica se registra para longitudes de onda larga (R/IR), lo que demuestra una degradación fotoinducida pronunciada en toda la capa de MAPbI₃ y su interface posterior (Spiro-OMeTAD). El dispositivo testigo usado para investigar la influencia solo del ambiente (sin luz de fondo), demostró una degradación mucho más lenta, alcanzando pérdidas de casi el 20 % en 30 hs mientras la muestra iluminada alcanzó una pérdida similar en nada más que 15 min. La energía de Urbach, medida de la densidad de estados electrónicos dentro de la banda prohibida de la capa absorbente, aumenta a medida que la degradación tiene lugar, en consistencia con el deterioro observado en longitudes de onda del R e IR. Los resultados respaldan la hipótesis de degradación desde la parte posterior del dispositivo, que se encuentra expuesta al ambiente. La difusión de oxígeno y humedad puede darse desde los bordes del contacto o el dispositivo, a través de los bordes de grano de la capa transportadora de huecos y de la capa de perovskita.

La rápida degradación que induce la luz cuando el dispositivo se encuentra expuesto al ambiente, demuestra la importancia de la implementación de encapsulados. Sin embargo, la degradación puede tener lugar también por humedad atrapada durante la síntesis del dispositivo, provocando en ese caso una degradación de igual manera. La cantidad de pasos, soluciones y reactivos que se emplean en la fabricación de un dispositivo multiplica los canales posibles de ingreso del agente degradante. Un estudio sobre muestras encapsuladas fabricadas en el Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, realizado en colaboración permitió hacer esta comparación [143]. Las celdas solares, también basadas en MAPbI₃, se fabricaron por evaporación térmica, disminuyendo las posibilidades de incorporación de humedad durante la síntesis. El dispositivo con encapsulamiento demostró mayor estabilidad que el descrito en detalle en esta tesis, lo que corrobora la hipótesis de una degradación desde adentro. El dispositivo encapsulado resultó notablemente más estable que el resto, lo que indica que la mayor parte de los agentes degradantes, una vez realizada la fabricación con todos los cuidados necesarios, provienen del ambiente, en acuerdo con otros autores [38]. Los mecanismos de degradación y estrategias para sortearlos aún se encuentran en discusión.

Conclusiones y perspectivas futuras

En este trabajo se estudiaron películas perovskitas organo-inorgánicas de haluros de plomo (POIHP) tanto aisladas como integradas a un dispositivo fotovoltaico (CSP). Las excelentes eficiencias alcanzadas por las CSP van de la mano de las peculiaridades que presentan, como la histéresis en la curva I-V, el incremento de la constante dieléctrica a bajas frecuencias y su inestabilidad en condiciones ambientales. Esto demanda un estudio profundo de las películas desvinculadas de sistemas complejos para comprender mejor su comportamiento eléctrico, óptico y capacitivo. Estas propiedades no son independientes del proceso de síntesis empleado en su fabricación, por eso es imprescindible ahondar en las herramientas empleadas para su estudio y caracterización. A continuación se sintetizan los resultados y conclusiones más relevantes sobre los estudios realizados durante la tesis, seguidos de algunas propuestas de continuación o profundización de cada línea de trabajo.

Conclusiones/Propuestas futuras:

Síntesis de películas delgadas: Se consiguió una ruta de síntesis adecuada para obtener películas delgadas de POIHP desde una solución precursora por el método de centrifugado

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

o spin-coating . Se sintetizaron en un ambiente solo bajo flujo de N_2 y en otro evacuado, con inyección de N_2 y control de humedad y oxígeno. En ambos ambientes el procedimiento fue el mismo pero durante el centrifugado se utilizaron antisolventes diferentes para barrer el solvente: tolueno y clorobenceno, en cada caso. La perovskita más empleada fue la $MAPbI_3$ y en menor medida la $FAPbI_3$. La adherencia de la solución líquida a sustratos aislantes y planos no es siempre favorable. Se observó que sustratos sometidos a tratamientos para aumentar la rugosidad favorecen la adherencia. También se observó la importancia del empleo de una solución con un co-solvente que no sea barrido por el antisolvente durante el centrifugado. El co-solvente tiene un rol clave en el grado de cubrimiento conseguido por la película, debido a que favorece la formación de una fase intermedia homogénea que evita la rápida formación de la perovskita en aglomerados desconectados. La rugosidad de las películas es menor en aquellas (10 nm) sintetizadas en ambiente controlado que en aquellas (25 nm) obtenidas al ambiente bajo flujo de N_2 . Las medidas de DRX corroboraron una estructura tipo perovskita con fase tetragonal a temperatura ambiente. Las medias ópticas indicaron un material con un gap óptico de 1.60 eV. Se reporta tanto el proceso de hidratación (reversible) como el de segregación de PbI_2 en exposición ambiental prolongado (días), que se consigue frenar significativamente por conservación en desecador ($Hr < 20\%$) o en ambiente estanco de N_2 .

Parámetros ópticos y estructura: A partir de medidas de transmitancia y reflectancias simultáneas, se desarrolló una metodología que permitió encontrar las constantes ópticas de las películas $MAPbI_3$ sintetizadas. Dicha determinación se basó en la parametrización de Forohui-Bloomer para el índice de refracción y el coeficiente de extinción. Por las características morfológicas de las películas, para reproducir satisfactoriamente las medidas fue necesario incorporar al modelo los efectos de la rugosidad. A partir de dichas variables ópticas podría predecirse el comportamiento de películas similares, con incorporación de otros cationes orgánicos u otros haluros. Para ellos es necesario primero vincular las características de los parámetros ópticos con su estructura. Se analizaron los resultados provenientes de cálculos de primeros principios (colaboración) con los datos extraídos de las medidas ópticas. Se estableció la conexión entre los picos del coeficiente de extinción y las transiciones de bandas que intervienen en los procesos de absorción.

Aún se encuentran en estudio la relación entre cada parámetro del modelo y la constitución estructural de la perovskita; esto dará lugar a conformar modelos que permitan pre-

decir los comportamientos de perovskitas multicatiónicas. Para continuar en este sentido es preciso abordar dos aspectos simultáneamente: 1) fortalecer la robustez del modelo óptico precisando tanto el valor de los parámetros como el intervalo de confianza, a partir de un conjunto estadísticamente grande de muestras similares y, 2) Estudiar sistemáticamente las influencias que las modificaciones estructurales (dopaje con haluros, mixtura de cationes, etc) tienen sobre los parámetros de los modelos de los que se infieren los parámetros ópticos.

Degradación fotoinducida por radiación UV: Se propuso una técnica de degradación fotoinducida de las POIHP para estudiar la estabilidad a la exposición de radiación UV. Se desarrolló un modelo para explicar el comportamiento de la luz transmitida conforme pasa el tiempo de exposición. Dicho modelo se basa en que la radiación UV es fuertemente absorbida en longitudes de penetración muy pequeñas dentro del material, provocando el avance gradual de la degradación hasta degradar toda la película. En el mecanismo propuesto los fotones de radiación UV poseen la energía suficiente para romper la estructura de la perovskita descomponiéndola en constituyentes que resisten a la exposición UV sin continuar transformándose, pero que aún poseen sitios de absorción. Las predicciones del modelo se contrastaron con una medida realizada sobre una película de FAPbI₃. Se consiguió una excelente reproducción de la transmitancia medida, a partir del ajuste de un sólo parámetro. Dicha verificación no sólo confirmó que el mecanismo de degradación propuesto es adecuado, sino que además brindó un criterio cuantitativo para caracterizar la "susceptibilidad a la degradación" por radiación UV de la perovskita.

El modelo de degradación por capas desarrollado para la estudiar la influencia de la radiación UV en las POIHP, permite definir una propiedad intrínseca a partir de una medida cuantitativa de lo que en este trabajo se definió como el grado de susceptibilidad a la degradación UV. Como continuación, se pueden caracterizar las películas de POIHP de diferentes composiciones, soportadas sobre diferentes sustratos, plano o mesoscópicos, y de estos últimos de diferentes tamaños de poros. Esta herramienta de muy fácil y amplia implementación en los laboratorios, va a contribuir experimentalmente con la tarea central: estudiar estrategias para mejorar la estabilidad de estos materiales. Incluso las pruebas de susceptibilidad a degradación por UV pueden hacerse en simultáneo con otros factores degradantes como campo eléctrico y humedad. La medida cuantitativa de la susceptibilidad a la degradación, otorga un criterio claro para jerarquizar las diferentes estrategias planteadas.

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Conductividad y fotoconductividad: Se realizaron medidas de fotoconductividad en películas de MAPbI₃ depositadas por spin-coating, sobre contactos interdigitados simétricos de aluminio. Al quitar la iluminación se observa una fotoconductividad persistente (FCP) muy prolongada. Basados en el carácter tipo p MAPbI₃, se propuso un modelo con una distribución de trampas solo para electrones (limitantes en la conducción), con el que se consiguió un ajuste a los valores medidos con muy alto grado de correspondencia. A partir del ajuste se extrajeron las características de la distribución de trampas: posee una energía central en medio del gap (0.83 eV aprox.), y el ancho de la distribución es tan angosto (0.01 eV) que puede considerarse un nivel de energía único. Esto respalda la hipótesis de tener niveles de trampa debidos a un solo tipo de defecto, que posiblemente sean las vacancias de yodo, por tener la menor energía de activación y una mayor densidad volumétrica. A partir de métodos computacionales, se simuló este modelo de trampa solo electrónica para verificar su aplicabilidad a las medidas de fotoconductividad (FC), es decir al aplicar la iluminación. La FC se caracteriza por un rápido crecimiento (salto) seguido de un decaimiento y luego de un nuevo ascenso hasta alcanzar un estado estacionario. De un barrido exhaustivo de los parámetros del modelo no se pudo reproducir el comportamiento de salto. Sin embargo, al considerar que el nivel de trampas puede ser tanto de electrones como de huecos, fue posible reproducir la forma de las medidas de la FC. Finalmente, se propone un modelo con un nivel de captura único para e y h que puede explicar tanto la FC como la FCP, lo cual es consistente con lo propuesto por Levine *et al.* [50].

Un nivel único de trampa es un resultado muy curioso que merece la pena ser explorado. Para ellos un camino posible es calcular la energía de activación a partir de conductividad en función temperatura. Esto supone enfrentar los obstáculos ya mencionados en esta medida asociadas a un rango acotado de temperatura y a la irreproducibilidad inherente a la dependencia con el historial de la muestra. Se ha demostrado, que luego de ser sometida a un estrés de luz y tensión, la muestra recupera sus propiedades a las 24hs en ambiente seco. Esto implica una construcción de una gráfica tipo Arrhenius punto a punto. En esta medida tan prolongada, es necesario evitar la degradación por exposición a la humedad, para lo que sería mejor encapsularla. Bajo la hipótesis de que ese nivel de trampa proviene de migración de iones de I, es posible reemplazarlo con Br ó Cl y evaluar la posición de ese nivel de energía a partir del mismo modelo de la FCP.

Histéresis, conducción iónica y acumulación de cargas: Las medidas de curvas I-V confirmaron los efectos previamente reportados debidos a la migración iónica. Las curvas I-V mostraron una dependencia con la velocidad de muestreo y el historial de tensión y una asimetría asociada a la no reversibilidad instantánea de la distribución iónica espacial. Este fenómeno se conectó con el incremento de la capacitancia a frecuencias bajas observado en medidas de espectroscopía de impedancia. Publicaciones recientes plantearon sofisticados modelos para demostrar que este gran aumento en la capacitancia no se debe a un cambio en las propiedades dieléctricas de la perovskita sino a los entre la corriente de inyección y la corriente re combinación. Es decir, argumentan que las capacidad es aparente y no hay una acumulación de cargas reales. En esta tesis se diseñó un experimento para dirimir entre estos dos escenarios. Si la carga fuese aparente, entonces no podría verse reflejada en un circuito en el que se suprima la componente continua. Por este motivo se diseñó un circuito en el que una muestra de MAPbI₃ interdigitada con contactos simétricos, conectada en serie a un capacitor de referencia, se sometió a un escalón de tensión. Esto permitió registrar la evolución temporal de la carga en el circuito en función del tiempo, al mismo tiempo de eliminar toda componente dc de corriente (por el capacitor de referencia). Los resultados fueron contundentes a favor de la hipótesis de acumulación de carga real en la perovskita. En este circuito, si el gran incremento de capacidad a bajas frecuencias fuese una respuesta aparente, se debería esperar una carga de polarización solo causada por las propiedades dieléctricas $Q \approx C_g V_{app}$, lo cual se contradice con lo observado casi en 3 órdenes de magnitud.

Las medidas de carga, fueron realizadas en oscuras. Es interesantes estudiar cuál es el rol de la iluminación en la acumulación de la carga observada. Bajo iluminación va a producirse una inyección de portadores muy grande y además de la acumulación de carga de origen iónico puede establecerse una acumulación de carga electrónica. Permitiría explorar la conexión entre la conducción iónica y la conducción electrónica. Al sistema experimental ya planteado es necesario adicionarle un sistema de iluminación calibrado.

Estabilidad de celdas solares basadas en perovskitas: Finalmente, se abordó el estudio de la estabilidad de dispositivos fotovoltaicos basados en películas de MAPbI₃. Para ello se fabricaron dispositivos con dos arquitecturas n-i-p: con capa mesoporosa (mesoscópica) y sin capa mesoporosa (planar). En el primer (mesoscópica) caso se hizo un seguimiento de todo el *batch* durante 60 días de los parámetros principales que miden el desempeño de celdas solares. El comportamiento de la eficiencia se mostró determinado por el deterioro simultáneo

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

del FF y la J_{sc} , mientras el V_{oc} resultó notablemente estable. El conjunto demuestra a los dos meses una caída promedio del 40 % en el rendimiento, con una tasa de degradación que tiende a disminuir. La estabilidad del V_{oc} y la caída en la J_{sc} es una evidencia de que la degradación se da principalmente en las interfaces y no en el interior de la capa activa. En el segundo grupo de celdas fabricadas (planar) se seleccionó una celda para estudiar su evolución a partir de medidas de curvas I-V y eficiencia cuántica externa (EQE) en condiciones de humedad ambiente e iluminación de 1 sol. Otra muestra testigo fue sometida al mismo procedimiento pero sin iluminación de fondo. Se observa una clara aceleración de la degradación inducida por la luz. La mayor pérdida de eficiencia se registra a longitudes de onda largas (en el Rojo e Infrarojo) que dan cuenta de la degradación en toda la capa de MAPbI_3 y en su interface posterior con el Spiro-OMeTAD. Esto confirma la hipótesis de que la degradación comienza por la parte posterior del dispositivo.

Técnicas de respuesta espectral, no invasivas, como EQE se transforman en herramientas muy potentes en tanto consiguen dar información acerca de las regiones que se degradan, del borde de absorción y su calidad. Por eso se la propone para el estudio futuro de estrategias de estabilización como, el uso de perovskitas mixtas, con puntos cuánticos [144] o intercalado de capas intermedias pasivantes [145].

Apéndice



Publicaciones

A.1 Revistas

Analysis of substrate coverage of hybrid halide perovskite thin films deposited on glass

Jorge Caram¹, Nicolás Budini^{1,2}
Roberto Delio Arce^{1,2}

¹IFIS Litoral (CONICET-UNL), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Santa Fe, Argentina.

e-mail: jorge.caram@ifis.santafe-conicet.gov.ar

²Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Santa Fe, Argentina.

e-mail: nicolas.budini@ifis.santafe-conicet.gov.ar; roberto.arce@ifis.santafe-conicet.gov.ar

ABSTRACT

In this work we have studied coverage characteristics of organo-metal lead halide perovskite thin films deposited through the spin-coating technique onto glass substrates that were subjected to different pre-deposition treatments. Samples were deposited at room temperature using different spinning speeds and two different solvents, namely, dimethylformamide (DMF) and gamma-butyrolactone (GBL). In this way we obtained samples with different characteristics. Characterization of substrate coverage was performed through optical microscopy and we have also performed optical characterization of the deposited films through transmittance measurements. All obtained samples were highly polycrystalline as evidenced from X-ray diffraction measurements.

Keywords: Solar cell, hybrid perovskite, coverage, substrate treatments, spin coating.

1. INTRODUCTION

Until some years ago the word “perovskite” was strictly reserved to a family of inorganic materials with a structure similar to that of calcium titanium oxide (CaTiO_3). These compounds were described as AMX_3 , being A and M two cations and X the oxygen anion. More recently a big collateral series of perovskites called “halide perovskites” (AMX_3) have become relevant. In this case the oxygen cations are replaced by halogen cations (Cl, Br, I). This series, in turn, may be divided in two groups, namely: alkali-halide perovskites and organo-metal halide perovskites. Around the mid 1990’s some authors [1,2,3] reported the detection of good photoelectronic properties in organo-metal halide perovskites. The most relevant organo-metallic halide perovskites are composed by a central cation of the group 4A (Ge^+ , Pb^+ and Sn^+) surrounded by an octahedron of halogen atoms. The other cation is an organic compound, usually small in size, to keep a cubic geometry of the perovskite structure. Increasing the size of the organic cation may cause a reduction in the dimensionality of the structure. Two organic cations are the most popular until now: formamidium (FA) (NH_2NH_3) and methylamonium (MA) (CH_3NH_3), being the latter more studied.

Solar cells based on organo-metal halide perovskites have a very short but explosive history. In 2009 KOJIMA, *et al.*[1] published the first paper where these types of perovskites were used as visible light sensitizer in a dye solar cell. The cell was basically a “Grätzel cell” with a TiO_2 electrode embedded in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, with a liquid electrolyte configuration. The photovoltaic conversion efficiency reported by the Miyasaka group [4] was rather poor, 3.8%, but it was an incentive in the development of these materials for photovoltaic applications. Optimizing the TiO_2 layer, Park *et al.* were able to produce a jump in the efficiency of the same cell, reaching an efficiency of 6.4 % [1]. The structure of the cell was the same as before and the stability of the cell was as bad as that of the cell prepared by the Miyasaka group. In 2012 several groups started working in solid state sensitized cells based on perovskites, achieving a new outstanding step in efficiency [1]. By the end of 2013, 17.9% efficiency was reported and certified by NREL. The last part of this history has to do with modifications in the preparation methods of the perovskites and with the architecture of the cell. To date we have reports of efficiencies up to around 20% [1].

Along the evolution of perovskite solar cells, the architecture of the cell went from the traditional dye sensitized solar cells to planar devices. In planar devices the perovskite constitutes one of the layers of the cell, which is responsible of transporting the photogenerated charge carriers. This fact requires a deeper

Corresponding Author: Jorge Caram

Received on: 01/08/2017

Accepted on: 28/10/2017

10.1590/S1517-707620180002.0442



5. BIBLIOGRAPHY

- [1] MITZI, D. B. "Synthesis, Crystal Structure, and Optical and Thermal Properties of (C₄H₉NH₃)₂MI₄ (M = Ge, Sn, Pb)", *Chemistry of Materials*, v. 8, n. 3, pp. 791–800, Jan. 1996.
- [2] PAPAVALASSIOU, G. C., KOUTSELAS, I. B. "Structural, optical and related properties of some natural three- and lower-dimensional semiconductor systems", *Synthetic Metal*, v. 71, n. 1, pp. 1713–1714, 1995.
- [3] CALABRESE, J., JONES, N. L., HARLOW, R. L., et al., "Preparation and characterization of layered lead halide compounds", *Journal of the American Chemical Society*, v. 113, n. 6, pp. 2328–2330, 1991.
- [4] KOJIMA, A., TESHIMA, K., SHIRAI, Y., et al., "Organo metal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 17, pp. 6050–6051, Apr. 2009.
- [5] IM, J.-H., LEE, C.-R., LEE, J.-W., et al., "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell," *Nanoscale*, v. 3, n. 10, pp. 4088–4093, 2011.
- [6] LEE, M. M., TEUSCHER, J., MIYASAKA, T., et al., "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Structured Organometal Halide Perovskites", *Science*, v. 338, n. 6107, pp. 643–647, 2012.
- [7] SERVICE, R. F. "Perovskite Solar Cells Keep On Surging", *Science*, v. 344, n. 6183, 2014.
- [8] RYNTZ, R. A. "Coating adhesion to low surface free energy substrates", *Prog. Org. Coatings*, v. 25, n. 1, pp. 73–83, 1994.
- [9] SPIERINGS, G. A. C. M. "Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions," *Journal of Material Science*, v. 28, pp. 6261–6273, 1993
- [10] JEON, N. J., NOH, J. H., KIM, Y. C., et al., "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells", *Nature Materials*, v. 13, n. July, pp. 1–7, 2014.
- [11] LIANG, K., MITZI, D. B., PRIKAS, M. T. "Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique," *Chemistry of Materials*, v. 10, n. 1, pp. 403–411, 1998.
- [12] LI, Y., SUN, W., YAN, W., et al., "High-Performance Planar Solar Cells Based On CH₃NH₃PbI₃-xCl_x Perovskites with Determined Chlorine Mole Fraction", *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. July, pp. 4867–4873, 2015.
- [13] COLELLA, NS., MOSCONI, E., FEDELI, P., et al., "MAPbI₃-xCl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties", *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 22, pp. 4613–4618, 2013.

Direct observation of surface polarization at hybrid perovskite/Au interfaces by dark transient experiments

Cite as: Appl. Phys. Lett. **116**, 183503 (2020); doi: 10.1063/5.0006409

Submitted: 2 March 2020 · Accepted: 18 April 2020 ·

Published Online: 5 May 2020



Jorge Caram,^{1,2,3} Marisé García-Batlle,¹ Osbel Almora,^{1,4,5} Roberto D. Arce,^{2,3} Antonio Guerrero,¹ and Germà García-Belmonte^{1,a)}

AFFILIATIONS

¹Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12006 Castelló, Spain

²Instituto de Física del Litoral (IFIS-CONICET), Güemes 3450-3000 Santa Fe, Argentina

³Facultad de Ingeniería Química, UNL, Sgo. del Estero 2829-3000 Santa Fe, Argentina

⁴Institute of Materials for Electronics and Energy Technology (i-MEET), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 91058 Erlangen, Germany

⁵Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 91052 Erlangen, Germany

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: garciag@uji.es

ABSTRACT

A distinctive feature of hybrid perovskite light-absorbing materials is the non-negligible ionic conductivity influencing photovoltaic performance and stability. Moving ions or vacancies can naturally accumulate at the outer interfaces (electrode polarization) upon biasing. Contrary to that approach, a modulation of conductive or recombination properties could manifest as an alteration in the low-frequency part of the impedance response, either producing inductive or large capacitive features. Under this last view, capacitances are not the response of polarized structures or charging mechanisms, but result from the modulation of currents. This work intends to provide pieces of evidence that assist us in distinguishing between these two dissimilar mechanisms, namely, real charge polarization and delayed current effects under bias in the dark. The analysis relies upon an experimental technique based on transient charging signals using the Sawyer-Tower circuit. Instead of applying an alternating small perturbation over a steady-state voltage (differential capacitance method), transient charging measures the resulting polarization upon a large bias step under the suppression of dc currents. Our findings reveal that real steady-state charge is indeed induced by the applied voltage in the dark, easily interpreted by means of charged real capacitors with values much larger than the geometrical capacitance of the film. The connection between that polarization and the charging of perovskite/contact interfaces is highlighted.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0006409>

In just a few years, perovskite solar cells (PSCs) have gained great attention in the field of photovoltaics with an unprecedented increase in power conversion efficiency (PCE) achieved from facile solution processing routes.^{1–4} Despite those technological progresses, it was identified from the very beginning that slow responses in PSCs cause annoying deviations from common photovoltaic operation. The presence of slow relaxation processes (from milliseconds to minutes) yield different hysteretic $J-V$ curves depending on the bias sweep direction, scan rate, illumination, and poling history.^{5–7} That phenomenon was initially connected to the observation of an excess capacitive signal in the low frequency part of the capacitance spectra,^{8,9} in relation to the polarization of the

outer contacts upon bias which originates the so-called dark hysteresis. By reinforcing the idea of interfacial charging under solar cell operation, several studies identified the formation of built-in potentials in the vicinity of the interface between the perovskite absorber and extracting layers.¹⁰ Using frequency-modulation Kelvin probe force microscopy (FM-KPFM), it has been identified that the electrical field in solar cells under working conditions mainly drops at the corresponding selective interfaces by local charge accumulation.¹¹ A related phenomenon is the remnant open-circuit voltage commonly exhibited in long-time photovoltage decay experiments,¹² which has also been explained in terms of the piling up of stabilized interfacial charge.

- ²M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, *Nat. Photonics* **8**(7), 506 (2014).
- ³N.-G. Park, M. Grätzel, T. Miyasaka, K. Zhu, and K. Emery, *Nat. Energy* **1**, 16152 (2016).
- ⁴Y.-K. Ren, X.-H. Ding, Y.-H. Wu, J. Zhu, T. Hayat, A. Alsaedi, Y.-F. Xu, Z.-Q. Li, S.-F. Yang, and S.-Y. Dai, *J. Mater. Chem. A* **5**(38), 20327 (2017).
- ⁵E. L. Unger, E. T. Hoke, C. D. Bailie, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, T. Heumüller, M. G. Christoforod, and M. D. McGehee, *Energy Environ. Sci.* **7**, 3690 (2014).
- ⁶N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok, *Nat. Mater.* **13**, 897 (2014).
- ⁷R. S. Sanchez, V. Gonzalez-Pedro, J.-W. Lee, N.-G. Park, Y. S. Kang, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2357–2363 (2014).
- ⁸E. J. Juarez-Perez, R. S. Sanchez, L. Badia, G. Garcia-Belmonte, Y. S. Kang, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**(13), 2390 (2014).
- ⁹O. Almora, I. Zarazua, E. Mas-Marza, I. Mora-Sero, J. Bisquert, and G. Garcia-Belmonte, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(9), 1645 (2015).
- ¹⁰V. W. Bergmann, Y. Guo, H. Tanaka, I. M. Hermes, D. Li, A. Klasen, S. A. Bretschneider, E. Nakamura, R. Berger, and S. A. L. Weber, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(30), 19402 (2016).
- ¹¹S. A. L. Weber, I. M. Hermes, S.-H. Turren-Cruz, C. Gort, V. W. Bergmann, L. Gilson, A. Hagfeldt, M. Graetzel, W. Tress, and R. Berger, *Energy Environ. Sci.* **11**(9), 2404 (2018).
- ¹²R. Gottesman, P. Lopez-Varo, L. Gouda, J. A. Jimenez-Tejada, J. Hu, S. Tirosh, A. Zaban, and J. Bisquert, *Chem* **1**(5), 776 (2016).
- ¹³R. Gottesman, E. Haltzi, L. Gouda, S. Tirosh, Y. Bouhadana, A. Zaban, E. Mosconi, and F. De Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**(15), 2662 (2014).
- ¹⁴W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **8**(3), 995 (2015).
- ¹⁵R. A. Belisle, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, P. Calado, X. Li, S. J. C. Irvine, M. D. McGehee, P. R. F. Barnes, and B. C. O'Regan, *Energy Environ. Sci.* **10**(1), 192 (2017).
- ¹⁶O. Almora, A. Guerrero, and G. Garcia-Belmonte, *Appl. Phys. Lett.* **108**(4), 043903 (2016).
- ¹⁷I. Zarazua, G. Han, P. P. Boix, S. Mhaisalkar, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, J. Bisquert, and G. Garcia-Belmonte, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**(24), 5105 (2016).
- ¹⁸S. Ravishankar, O. Almora, C. Echeverría-Arrondo, E. Ghahremanirad, C. Aranda, A. Guerrero, F. Fabregat-Santiago, A. Zaban, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**(5), 915 (2017).
- ¹⁹O. Almora, P. Lopez-Varo, K. T. Cho, S. Aghazada, W. Meng, Y. Hou, C. Echeverría-Arrondo, I. Zimmermann, G. J. Matt, J. A. Jiménez-Tejada, C. J. Brabec, M. K. Nazeeruddin, and G. Garcia-Belmonte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **195**, 291 (2019).
- ²⁰A. Pockett, G. E. Eperon, N. Sakai, H. J. Snaith, L. M. Peter, and P. J. Cameron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**(8), 5959 (2017).
- ²¹D. A. Jacobs, H. Shen, F. Pfeiffer, J. Peng, T. P. White, F. J. Beck, and K. R. Catchpole, *J. Appl. Phys.* **124**(22), 225702 (2018).
- ²²D. Moia, I. Gelmetti, P. Calado, W. Fisher, M. Stringer, O. Game, Y. Hu, P. Docampo, D. Lidzey, E. Palomares, J. Nelson, and P. R. F. Barnes, *Energy Environ. Sci.* **12**, 1296 (2019).
- ²³F. Ebadi, N. Taghavinia, R. Mohammadpour, A. Hagfeldt, and W. Tress, *Nat. Commun.* **10**(1), 1574 (2019).
- ²⁴M. Ershov, H. C. Liu, L. Li, M. Buchanan, Z. R. Wasilewski, and A. K. Jonscher, *IEEE Trans. Electron Devices* **45**(10), 2196 (1998).
- ²⁵J. H. van den Biesen, *Solid-State Electron.* **33**(11), 1471 (1990).
- ²⁶J. Garcia-Cañadas and G. Min, *J. Electron. Mater.* **43**(6), 2411 (2014).
- ²⁷C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Phys. Rev.* **35**(3), 269 (1930).
- ²⁸H. Wang, A. Guerrero, A. Bou, A. M. Al-Mayouf, and J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.* **12**(7), 2054 (2019).
- ²⁹L. Bertoluzzi, C. C. Boyd, N. Rolston, J. Xu, R. Prasanna, B. C. O'Regan, and M. D. McGehee, *Joule* **4**, 109 (2020).
- ³⁰J. Pospisil, A. Guerrero, O. Zmeskal, M. Weiter, J. J. Gallardo, J. Navas, and G. Garcia-Belmonte, *Adv. Funct. Mater.* **29**(32), 1900881 (2019).
- ³¹J. Carrillo, A. Guerrero, S. Rahimnejad, O. Almora, I. Zarazua, E. Mas-Marza, J. Bisquert, and G. Garcia-Belmonte, *Adv. Energy Mater.* **6**(9), 1502246 (2016).

External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells

Cite as: J. Appl. Phys. 127, 235501 (2020); doi: 10.1063/5.0011503

Submitted: 22 April 2020 · Accepted: 30 May 2020 ·

Published Online: 17 June 2020



Pedro Hierrezuelo-Cardet,¹ Anderzon F. Palechor-Ocampo,¹ Jorge Caram,^{1,2} Federico Ventosinos,^{1,2} Daniel Pérez-del-Rey,³ Henk J. Bolink,³ and Javier A. Schmidt^{1,2,a)}

AFFILIATIONS

¹Instituto de Física del Litoral (IFIS-Litoral), CONICET-UNL, Güemes 3450, S3000GLN Santa Fe, Argentina

²Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina

³Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, C/Catedrático J. Beltrán 2, 46980 Paterna, Spain

Note: This paper is part of the special collection on Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites

a) Author to whom correspondence should be addressed: javier.schmidt@santafe-conicet.gov.ar

ABSTRACT

The instability exhibited by perovskite solar cells when exposed to the environment under illumination is one of the major obstacles for the entry of perovskite technology in the photovoltaic market. In this work, we use the external quantum efficiency (EQE) technique to study the photoinduced degradation of two types of solar cells having $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ as an absorber layer: one deposited by spin coating with an *n-i-p* architecture and the other deposited by evaporation with an inverted *p-i-n* structure. We also study the effect of different encapsulants to protect the cells against atmospheric agents. We find that EQE provides information regarding the areas of the cell most susceptible to degradation, in addition to providing an estimate of the optical gap and the Urbach energy of the absorbent material. We confirm that the combined action of illumination and the environment markedly accelerate the degradation, which is reflected in the deterioration of all the parameters of the cell. The rear part of the cell is the first region to suffer the light-induced degradation. On the other hand, the cells deposited by evaporation and with a good encapsulation process are highly stable since after 30 h of exposure just a small spectral change is noticed in the red/infrared region of the EQE spectrum.

Published under license by AIP Publishing, <https://doi.org/10.1063/5.0011503>

I. INTRODUCTION

Perovskite solar cells (PSCs) are a promising technology for low-cost and high efficiency photovoltaic devices. PSCs have gained significant interest and importance over the past few years with independently verified efficiencies now surpassing 25%,^{1,2} as well as promising performance in light-emitting diodes,³ photodetectors,⁴ and lasers.⁵ PSCs also have significant advantages, such as being processed from different scalable processes like spray-deposition,⁶ spin coating,⁷ and vacuum deposition,⁸ among others. Unfortunately, many perovskite materials have relatively limited operational stability, especially compared to silicon, which is reported to have a relative mean degradation of 0.8% per year.⁹ It is, therefore, important to have a variety of techniques to study degradation mechanisms that limit operational stability.

Meng *et al.* have highlighted the need to address the stability issue of PSCs under environmental factors including light, temperature, and humidity.¹⁰ The stability under illumination at different temperatures was studied by Holzhey *et al.*¹¹ Joshi *et al.* studied the light-induced degradation under inert atmosphere.¹² Christians *et al.* recently demonstrated that replacing TiO_2 with SnO_2 as an electron transport layer enables a stable operation for at least 1000 h under full spectrum irradiation.¹³ Several studies demonstrated that the combination of light and oxygen is particularly harmful to the performance of PSCs.¹⁴ Recent reviews on the subject of degradation of PSCs can be found in Refs. 15–17.

External quantum efficiency (EQE) is a dimensionless parameter calculated as the number of electrons that exit the device divided by the number of incident photons at each wavelength.

- ¹⁵C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, and M. D. McGehee, *Chem. Rev.* **119**, 3418 (2019).
- ¹⁶S. P. Dunfield, L. Bliss, F. Zhang, J. M. Luther, K. Zhu, M. F. A. M. van Hest, M. O. Reese, and J. J. Berry, *Adv. Energy Mater.* (in press).
- ¹⁷S. He, L. Qiu, L. K. Ono, and Y. Qi, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **140**, 100545 (2020).
- ¹⁸C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, U. Röhrlisberger, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **9**, 656 (2016).
- ¹⁹J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. I. Seok, *Nat. Photonics* **7**, 486 (2013).
- ²⁰P. Wang, F. Cai, L. Yang, Y. Yan, J. Cai, H. Wang, R. S. Gurney, D. Liu, and T. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 33144 (2018).
- ²¹A. J. Knight, J. B. Patel, H. J. Snath, M. B. Johnston, and L. M. Herz, *Adv. Energy Mater.* **10**, 1903488 (2020).
- ²²C. Bracher, B. G. Freestone, D. K. Mohamad, J. A. Smith, and D. G. Lidzey, *Energy Sci. Eng.* **6**, 35 (2018).
- ²³K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *ACS Nano* **10**, 6306 (2016).
- ²⁴See <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html> for information about the reference air mass 1.5 spectra.
- ²⁵S. Hegedus and W. Shaferman, *Prog. Photovolt.* **12**, 155 (2004).
- ²⁶X. Tang, M. Brandl, B. May, I. Levchuk, Y. Hou, M. Richter, H. Chen, S. Chen, S. Kahmann, A. Osvet, F. Maier, H.-P. Steinrück, R. Hock, G. J. Matt, and C. J. Brabec, *J. Mater. Chem. A* **4**, 15896 (2016).
- ²⁷S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, and H. Nishino, *J. Phys. Chem. C* **118**, 16995 (2014).
- ²⁸J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, and T. Minemoto, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 151601 (2018).
- ²⁹J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, and T. Minemoto, *Mater. Today Commun.* **21**, 100652 (2019).
- ³⁰J. Li, H. Wang, X. Y. Chin, H. A. Dewi, K. Vergeer, T. W. Goh, J. W. M. Lim, J. H. Lew, K. P. Loh, C. Soci, T. C. Sum, H. J. Bolink, N. Mathews, S. Mhaisalkar, and A. Bruno, *Joule* **4**, 1 (2020).
- ³¹I. Levine, S. Gupta, A. Bera, D. Ceratti, G. Hodes, D. Cahen, D. Guo, T. J. Savenije, J. Ávila, H. J. Bolink, O. Millo, D. Azulay, and I. Balberg, *J. Appl. Phys.* **124**, 103103 (2018).
- ³²G. San, M. Balberg, J. Jedrzejewski, and I. Balberg, *J. Appl. Phys.* **127**, 085103 (2020).
- ³³A. Farooq, I. M. Hossain, S. Moghadamzadeh, J. A. Schwenzler, T. Abzieher, B. S. Richards, E. Klampaftis, and U. W. Paetzold, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 21985 (2018).
- ³⁴D. W. deQuilettes, W. Zhang, V. M. Burlakov, D. J. Graham, T. Leijtens, A. Osherov, V. Bulović, H. J. Snath, D. S. Ginger, and S. D. Stranks, *Nat. Commun.* **7**, 11683 (2016).
- ³⁵N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok, *Nat. Mater.* **13**, 897 (2014).
- ³⁶W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraf, M. Grätzel, and L. Han, *Science* **350**, 944 (2015).

Bibliografía

- [1] De Wolf, S., Holovsky, J., Moon, S. J., Löper, P., Niesen, B., Ledinsky, M., Haug, F. J., Yum, J. H., and Ballif, C. Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(6):1035–1039, 2014. iv, viii, xxii, 12, 13
- [2] Goetzberger, A., Hebling, C., and Schock, H. W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 40(1):1–46, 2003. 1
- [3] NREL. Best Research-Cell Efficiencies: Rev. 04-06-2020, 2020. xxi, 1, 3, 29, 134
- [4] Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926. 1
- [5] Megaw, H. D. Crystal structure of barium titanate [9], 1945. 1
- [6] Blanco, M., Fuertes, V., and Carbonio, R. Hablemos de Perovskitas. *Bitácora Digit.*, 2(6):1–8, 2015. 2
- [7] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., and Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(17):6050–6051, 2009. 3, 29, 50, 133
- [8] Mitzi, D. B. *Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials*, volume 48. wiley, jan 1999. 4, 133

BIBLIOGRAFÍA

- [9] Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J. P., Leijtens, T., Herz, L. M., Petrozza, A., and Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding. *342*(October):341–344, 2013. 4
- [10] Mesquita, I., Andrade, L., and Mendes, A. Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability, feb 2018. xxi, 4, 6
- [11] Yi, C., Luo, J., Meloni, S., Boziki, A., Ashari-Astani, N., Grätzel, C., Zakeeruddin, S. M., Röthlisberger, U., and Grätzel, M. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 9(2):656–662, feb 2016. 4
- [12] Chen, B., Yang, M., Priya, S., and Zhu, K. Origin of J-V Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(5):905–917, 2016. 4
- [13] BP. Statistical Review of World Energy, 2020 — 69th Edition. *Bp*, page 66, 2020. 4
- [14] Hulme, M. 1.5 °C and climate research after the Paris Agreement, mar 2016. 4
- [15] International Renewable Energy Agency. Transformación energética mundial: hoja de ruta hasta 2050. Technical report, 2018. 4
- [16] Juarez-Perez, E. J., Leyden, M. R., Wang, S., Ono, L. K., Hawash, Z., and Qi, Y. Role of the Dopants on the Morphological and Transport Properties of Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer. *Chem. Mater.*, 28(16):5702–5709, 2016. 5, 140
- [17] Liu, M., Johnston, M. B., and Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467):395–8, 2013. xxi, 7
- [18] Zhang, M. D., Zhao, D. X., Chen, L., Pan, N., Huang, C. Y., Cao, H., and Chen, M. D. Structure-performance relationship on the asymmetric methoxy substituents of spiro-OMeTAD for perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 176(June):318–323, 2018. 6
- [19] Saliba, M., Correa-Baena, J. P., Grätzel, M., Hagfeldt, A., and Abate, A. Perovskite Solar Cells: From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 57(10):2554–2569, 2018. 8

- [20] Chen, Y., He, M., Peng, J., Sun, Y., and Liang, Z. Structure and growth control of organic–inorganic halide perovskites for optoelectronics: From polycrystalline films to single crystals. *Adv. Sci.*, 3(4), apr 2016. xxii, 8
- [21] Li, W., Wang, Z., Deschler, F., Gao, S., Friend, R. H., and Cheetham, A. K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites. *Nat. Rev. Mater.*, 2(3), 2017. 9
- [22] Travis, W., Glover, E. N., Bronstein, H., Scanlon, D. O., and Palgrave, R. G. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system. *Chem. Sci.*, 7(7):4548–4556, jun 2016. 9
- [23] Zhou, J. and Huang, J. Photodetectors Based on Organic–Inorganic Hybrid Lead Halide Perovskites. *Adv. Sci.*, 5(1), 2018. 9, 10
- [24] Correa-Baena, J. P., Saliba, M., Buonassisi, T., Grätzel, M., Abate, A., Tress, W., and Hagfeldt, A. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science (80-.)*, 358(6364):739–744, 2017. xxii, 10
- [25] Sytnyk, M., Deumel, S., Tedde, S. F., Matt, G. J., and Heiss, W. A perspective on the bright future of metal halide perovskites for X-ray detection. *Appl. Phys. Lett.*, 115(19), 2019. 10
- [26] Jaramillo-Quintero, O. A., Sanchez, R. S., Rincon, M., and Mora-Sero, I. Bright Visible-Infrared Light Emitting Diodes Based on Hybrid Halide Perovskite with Spiro-OMeTAD as a Hole-Injecting Layer. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(10):1883–1890, may 2015. 10
- [27] Whitfield, P. S., Herron, N., Guise, W. E., Page, K., Cheng, Y. Q., Milas, I., and Crawford, M. K. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. *Sci. Rep.*, 6(October):1–15, 2016. xxii, 10, 11
- [28] Poglitsch, a. and Weber, D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 87(11):6373, 1987. 10

BIBLIOGRAFÍA

- [29] Milot, R. L., Eperon, G. E., Snaith, H. J., Johnston, M. B., and Herz, L. M. Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films. *Adv. Funct. Mater.*, 25(39):6218–6227, oct 2015. 11
- [30] Samiee, M., Konduri, S., Ganapathy, B., Kottokkaran, R., Abbas, H. A., Kitahara, A., Joshi, P., Zhang, L., Noack, M., and Dalal, V. Defect density and dielectric constant in perovskite solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 105(15):153502, oct 2014. 12
- [31] Hutter, E. M., Gélvez-Rueda, M. C., Osherov, A., Bulović, V., Grozema, F. C., Stranks, S. D., and Savenije, T. J. Direct-indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite. *Nat. Mater.*, 16(1):115–120, jan 2017. 12, 38
- [32] Jang, D. M., Kim, D. H., Park, K., Park, J., Lee, J. W., and Song, J. K. Ultrasound synthesis of lead halide perovskite nanocrystals. *J. Mater. Chem. C*, 4(45):10625–10629, nov 2016. 12
- [33] Kato, M., Fujiseki, T., Miyadera, T., Sugita, T., Fujimoto, S., Tamakoshi, M., Chikamatsu, M., and Fujiwara, H. Universal rules for visible-light absorption in hybrid perovskite materials. *J. Appl. Phys.*, 121(11), 2017. 13, 14, 38, 69
- [34] Yang, W. S., Park, B. W., Jung, E. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Lee, D. U., Shin, S. S., Seo, J., Kim, E. K., Noh, J. H., and Seok, S. I. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science* (80-.), 356(6345):1376–1379, 2017. 14
- [35] Leguy, A. M., Azarhoosh, P., Alonso, M. I., Campoy-Quiles, M., Weber, O. J., Yao, J., Bryant, D., Weller, M. T., Nelson, J., Walsh, A., Van Schilfgaarde, M., and Barnes, P. R. Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites. *Nanoscale*, 8(12):6317–6327, 2016. xxiii, 14, 15, 50, 58, 60, 68
- [36] Löper, P., Stuckelberger, M., Niesen, B., Werner, J., Filipič, M., Moon, S. J., Yum, J. H., Topič, M., De Wolf, S., and Ballif, C. Complex refractive index spectra of CH₃NH₃PbI₃ perovskite thin films determined by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(1):66–71, 2015. 15, 50, 58, 60

- [37] Bryant, D., Aristidou, N., Pont, S., Sanchez-Molina, I., Chotchunangatchaval, T., Wheeler, S., Durrant, J. R., and Haque, S. A. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 9(5):1655–1660, may 2016. 15, 134, 151
- [38] Bracher, C., Freestone, B. G., Mohamad, D. K., Smith, J. A., and Lidzey, D. G. Degradation of inverted architecture $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells due to trapped moisture. *Energy Sci. Eng.*, 6(1):35–46, feb 2018. 15, 134, 150, 151, 154, 155, 156, 157
- [39] Holovský, J., De Wolf, S., Werner, J., Remeš, Z., Müller, M., Neykova, N., Ledinský, M., Černá, L., Hrzina, P., Löper, P., Niesen, B., and Ballif, C. Photocurrent Spectroscopy of Perovskite Layers and Solar Cells: A Sensitive Probe of Material Degradation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(4):838–843, 2017. 15, 38
- [40] Eames, C., Frost, J. M., Barnes, P. R., O'Regan, B. C., Walsh, A., and Islam, M. S. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, 6(May):2–9, 2015. xxiii, 16, 17, 18
- [41] Yuan, Y. and Huang, J. Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability. *Acc. Chem. Res.*, 49(2):286–293, 2016. 16, 19
- [42] Xiao, Z., Yuan, Y., Shao, Y., Wang, Q., Dong, Q., Bi, C., Sharma, P., Gruverman, A., and Huang, J. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nat. Mater.*, 14(2):193–197, dec 2015. xxiii, 16, 17
- [43] Ishihara, T., Matsuda, H., and Takita, Y. Doped LaGaO_3 Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(9):3801–3803, may 1994. 16
- [44] Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S., and Seok, S. I. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.*, 13(9):897–903, 2014. xxiii, 17, 32, 33
- [45] Mosconi, E. and De Angelis, F. Mobile Ions in Organohalide Perovskites: Interplay of Electronic Structure and Dynamics, jul 2016. 17, 105

BIBLIOGRAFÍA

- [46] Azpiroz, J. M., Mosconi, E., Bisquert, J., and De Angelis, F. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy Environ. Sci.*, 8(7):2118–2127, jul 2015. 18
- [47] Tress, W. Metal Halide Perovskites as Mixed Electronic-Ionic Conductors: Challenges and Opportunities - From Hysteresis to Memristivity. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(13):3106–3114, jul 2017. 18, 19, 84, 98
- [48] Jacobs, D. A., Wu, Y., Shen, H., Barugkin, C., Beck, F. J., White, T. P., Weber, K., and Catchpole, K. R. Hysteresis phenomena in perovskite solar cells: The many and varied effects of ionic accumulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(4):3094–3103, jan 2017. 19
- [49] Gottesman, R., Haltzi, E., Gouda, L., Tirosh, S., Bouhadana, Y., Zaban, A., Mosconi, E., and De Angelis, F. Extremely slow photoconductivity response of CH₃NH₃PbI₃ perovskites suggesting structural changes under working conditions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(15):2662–2669, aug 2014. 19, 106, 116
- [50] Levine, I., Gupta, S., Brenner, T. M., Azulay, D., Millo, O., Hodes, G., Cahen, D., and Balberg, I. Mobility-Lifetime Products in MAPbI₃ Films. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(24):5219–5226, dec 2016. 19, 85, 87, 96, 111, 112, 162
- [51] Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A. K., Liu, B., Nazeeruddin, M. K., and Grätzel, M. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(42):17396–17399, 2012. 19
- [52] Yin, W.-J., Shi, T., and Yan, Y. Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.*, 104(6):063903/1–063903/4, 2014. 20
- [53] Juarez-Perez, E. J., Sanchez, R. S., Badia, L., Garcia-Belmonte, G., Kang, Y. S., Mora-Sero, I., and Bisquert, J. Photoinduced giant dielectric constant in lead halide perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(13):2390–2394, jul 2014. xxiii, 20, 116
- [54] Von Hauff, E. Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics. *J. Phys. Chem. C*, 123(18):11329–11346, may 2019. 20, 127

- [55] Ke, W., Stoumpos, C. C., and Kanatzidis, M. G. “Unleaded” Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin-Based Perovskite Solar Cells, nov 2019. 21
- [56] Leguy, A. M., Hu, Y., Campoy-Quiles, M., Alonso, M. I., Weber, O. J., Azarhoosh, P., Van Schilfgaarde, M., Weller, M. T., Bein, T., Nelson, J., Docampo, P., and Barnes, P. R. Reversible hydration of CH₃NH₃PbI₃ in films, single crystals, and solar cells. *Chem. Mater.*, 27(9):3397–3407, 2015. 22, 44
- [57] Habisreutinger, S. N., Leijtens, T., Eperon, G. E., Stranks, S. D., Nicholas, R. J., and Snaith, H. J. Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano Lett.*, 14(10):5561–5568, oct 2014. 22
- [58] Schwanitz, K., Mankel, E., Hunger, R., Mayer, T., and Jaegermann, W. Photoelectron spectroscopy at the solid-liquid interface of dye-sensitized solar cells: Unique experiments with the solid-liquid interface analysis system SoLiAS at BESSY. *Chimia (Aarau).*, 61(12):796–800, 2007. 22
- [59] Ke, W. and Kanatzidis, M. G. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells, 2019. xxiv, 23, 25
- [60] Wani, A. L., Ara, A., and Usmani, J. A. Lead toxicity: A review, jun 2015. 24
- [61] Final review of scientific information on lead — UNEP - UN Environment Programme. 24
- [62] Organization, W. H. *Recycling used lead-acid batteries: health considerations*. World Health Organization, 2017. 24
- [63] Ministerio de Salud de la Nación. LIMITE AL CONTENIDO DE PLOMO EN LAS PINTURAS, LACAS Y BARNICES - ESTABLECESE, 2009. 25
- [64] Gao, P., Grätzel, M., and Nazeeruddin, M. K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.*, 7(8):2448–2463, 2014. 30
- [65] Yang, Z., Zhang, S., Li, L., and Chen, W. Research progress on large-area perovskite thin films and solar modules. *J. Mater.*, 3(4):231–244, 2017. 30

BIBLIOGRAFÍA

- [66] Mishra, A., Bhatt, N., and Bajpai, A. K. *Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications*. Elsevier Inc., 2019. 31, 32
- [67] Birnie, D. P. Spin Coating Technique. *Sol-Gel Technol. Glas. Prod. Users*, pages 49–55, 2004. 31
- [68] Emslie, A. G., Bonner, F. T., and Peck, L. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *J. Appl. Phys.*, 29(5):858–862, 1958. 32
- [69] Ahn, N., Son, D. Y., Jang, I. H., Kang, S. M., Choi, M., and Park, N. G. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3 % and Best Efficiency of 19.7 % Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(27):8696–8699, 2015. 32
- [70] Cai, B., Zhang, W. H., and Qiu, J. Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, 36(8):1183–1190, aug 2015. 32, 38
- [71] Caram, J., Budini, N., and Arce, R. D. Analysis of substrate coverage of hybrid halide perovskite thin films deposited on glass. *Rev. Mater.*, 23(2), 2018. 33, 39, 40
- [72] Xu, X., Ma, C., Cheng, Y., Xie, Y. M., Yi, X., Gautam, B., Chen, S., Li, H. W., Lee, C. S., So, F., and Tsang, S. W. Ultraviolet-ozone surface modification for non-wetting hole transport materials based inverted planar perovskite solar cells with efficiency exceeding 18 %. *J. Power Sources*, 360:157–165, aug 2017. 35
- [73] Aranda, C., Cristobal, C., Shooshtari, L., Li, C., Huettner, S., and Guerrero, A. Formation criteria of high efficiency perovskite solar cells under ambient conditions. *Sustain. Energy Fuels*, 1(3):540–547, 2017. 36, 42
- [74] Phillips, L. J., Rashed, A. M., Treharne, R. E., Kay, J., Yates, P., Mitrovic, I. Z., Weerakkody, A., Hall, S., and Durose, K. Maximizing the optical performance of planar CH₃NH₃PbI₃ hybrid perovskite heterojunction stacks. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 147:327–333, apr 2016. 36

- [75] Davies, C. L., Filip, M. R., Patel, J. B., Crothers, T. W., Verdi, C., Wright, A. D., Milot, R. L., Giustino, F., Johnston, M. B., and Herz, L. M. Bimolecular recombination in methylammonium lead triiodide perovskite is an inverse absorption process. *Nat. Commun.*, 9(1):1–9, dec 2018. 38
- [76] Song, T.-b., Chen, Q., Zhou, H.-P., Jiang, C., Wang, H.-H., Yang, Y., Liu, Y., and You, J. Perovskite solar cells: film formation and properties. *J. Mater. Chem. A*, 3:9032–9050, 2015. 38
- [77] Proksche, H. The Influence of NH_4F on the Etch Rates of Undoped SiO_2 in Buffered Oxide Etch. *J. Electrochem. Soc.*, 139(2):521, 1992. 40
- [78] Liu, F., Zhu, J., Wei, J., Li, Y., Lv, M., Yang, S., Zhang, B., Yao, J., and Dai, S. cells Numerical simulation : Toward the design of high-efficiency planar perovskite solar cells. 253508, 2014. 44
- [79] Kabir, I. and Mahmood, S. A. Comparative Study on Perovskite Solar Cells Using Inorganic Transport Layers. *2019 IEEE Int. Conf. Telecommun. Photonics*, pages 1–4, 2019. 44
- [80] Fujiwara, H. and Collins, R. W. *Springer Series in Optical Sciences 212 Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics Volume 1: Fundamental Principles and Solar Cell Characterization*, volume 1. 2018. 50, 54
- [81] Lin, Q., Armin, A., Nagiri, R. C. R., Burn, P. L., and Meredith, P. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nat. Photonics*, 9(2):106–112, 2015. 50, 58, 60
- [82] Ball, J. M., Stranks, S. D., Hörantner, M. T., Hüttner, S., Zhang, W., Crossland, E. J., Ramirez, I., Riede, M., Johnston, M. B., Friend, R. H., and Snaith, H. J. Optical properties and limiting photocurrent of thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 8(2):602–609, 2015. 50
- [83] Meng, L., You, J., and Yang, Y. Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications. *Nat. Commun.*, 9(1):1–4, dec 2018. 50
- [84] Joshi, P. H., Zhang, L., Hossain, I. M., Abbas, H. A., Kottokkaran, R., Nehra, S. P., Dhaka, M., Noack, M., and Dalal, V. L. The physics of photon induced degradation of perovskite solar cells. *AIP Adv.*, 6(11):115114, nov 2016. 50

BIBLIOGRAFÍA

- [85] Forouhi, A. R. and Bloomer, I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Phys. Rev. B*, 34(10):7018–7026, nov 1986. 53
- [86] Jellison, G. E. and Modine, F. A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl. Phys. Lett.*, 69(3):371–373, jul 1996. 54, 55
- [87] Tauc, J., Grigorovici, R., and Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. status solidi*, 15(2):627–637, jan 1966. 54
- [88] Levi, A. F. J. and Levi, A. F. J. The Lorentz oscillator model. In *Essent. Class. Mech. Device Phys.* IOP Publishing, 2016. 54
- [89] Jellison, G. E. and Modine, F. A. Erratum: Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region [Appl. Phys. Lett. (1996) 69 (371) (10.1063/1.118064)]. *Appl. Phys. Lett.*, 69(14):2137, 1996. 54
- [90] Easwarakhanthan, T., Beyssen, D., Le Brizoual, L., and Alnot, P. Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz optical dispersions applied using spectroscopic ellipsometry to plasma-deposited fluorocarbon films. *J. Appl. Phys.*, 101(7):073102, 2007. 55, 66
- [91] Pedrotti, F. L., Pedrotti, L. M., and Pedrotti, L. S. *Introduction to Optics*. Cambridge University Press, dec 2017. 56, 72, 73
- [92] TheiB, W. Optical properties of porous silicon. *Solid State Commun.*, 92(1-2):101–112, 1994. 58
- [93] Cenchá, L. *ESTUDIO DEL LLENADO CAPILAR EN ESTRUCTURAS NANOPOROSAS MEDIANTE TÉCNICAS INTERFEROMÉTRICAS*. PhD thesis, Universidad Nacional del Litoral - Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, 2018. 58
- [94] Forouhi, A. R. and Bloomer, I. New dispersion equations for insulators and semiconductors valid throughout radio-waves to extreme ultraviolet spectral range. *J. Phys. Commun.*, 3(3):035022, apr 2019. 66
- [95] Kang, D. and Park, N. On the Current–Voltage Hysteresis in Perovskite Solar Cells: Dependence on Perovskite Composition and Methods to Remove Hysteresis. *Adv. Mater.*, 31(34):1805214, aug 2019. 83

-
- [96] Sarritzu, V., Sestu, N., Marongiu, D., Chang, X., Masi, S., Rizzo, A., Colella, S., Quochi, F., Saba, M., Mura, A., and Bongiovanni, G. Optical determination of Shockley-Read-Hall and interface recombination currents in hybrid perovskites. *Sci. Rep.*, 7(1):1–10, mar 2017. 83
- [97] Huang, Y., Zhao, L., Li, Y., Li, W., and Wang, S. Comparison of mesoporous materials based on mixed-organic-cation hole-conductor-free perovskite solar cells. *Appl. Surf. Sci.*, 493:975–981, nov 2019. 83
- [98] Almora, O., Guerrero, A., and Garcia-Belmonte, G. Ionic charging by local imbalance at interfaces in hybrid lead halide perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, 108(4):043903, jan 2016. 83, 121, 131
- [99] Sanchez, R. S., Gonzalez-Pedro, V., Lee, J. W., Park, N. G., Kang, Y. S., Mora-Sero, I., and Bisquert, J. Slow dynamic processes in lead halide perovskite solar cells. Characteristic times and hysteresis. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(13):2357–2363, jul 2014. 84, 116
- [100] Moazzami, K., Murphy, T. E., Phillips, J. D., Cheung, M. C.-K., and Cartwright, A. N. Sub-bandgap photoconductivity in ZnO epilayers and extraction of trap density spectra. *Semicond. Sci. Technol.*, 21(6):717, apr 2006. 86, 87, 99, 100
- [101] Salis, M., Anedda, A., Quarati, F., Blue, A. J., and Cunningham, W. Photocurrent in epitaxial GaN. *J. Appl. Phys.*, 97(3):033709, feb 2005. 86, 87
- [102] Comedi, D., Heluani, S. P., Villafuerte, M., Arce, R. D., and Koropecski, R. R. Power-law photoconductivity time decay in nanocrystalline TiO₂ thin films. *J. Phys. Condens. Matter*, 19(48):486205, dec 2007. 86, 87, 104
- [103] Sveinbjörnsson, K., Aitola, K., Zhang, X., Pazoki, M., Hagfeldt, A., Boschloo, G., and Johansson, E. M. J. Probing Photocurrent Generation, Charge Transport, and Recombination Mechanisms in Mesostructured Hybrid Perovskite through Photoconductivity Measurements. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(21):4259–4264, 2015. 86
- [104] Xing, G., Wu, B., Wu, X., Li, M., Du, B., Wei, Q., Guo, J., Yeow, E. K., Sum, T. C., and Huang, W. Transcending the slow bimolecular recombination in lead-halide perovskites for electroluminescence. *Nat. Commun.*, 8(1):1–9, feb 2017. 86

BIBLIOGRAFÍA

- [105] Wehrenfennig, C., Eperon, G. E., Johnston, M. B., Snaith, H. J., and Herz, L. M. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Adv. Mater.*, 26(10):1584–1589, mar 2014. 87
- [106] The Hall Effect — NIST. 92
- [107] Weber, S. A., Hermes, I. M., Turren-Cruz, S. H., Gort, C., Bergmann, V. W., Gilson, L., Hagfeldt, A., Graetzel, M., Tress, W., and Berger, R. How the formation of interfacial charge causes hysteresis in perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 11(9):2404–2413, sep 2018. 97, 98, 116
- [108] Leijtens, T., Eperon, G. E., Barker, A. J., Grancini, G., Zhang, W., Ball, J. M., Kanda-da, A. R. S., Snaith, H. J., and Petrozza, A. Carrier trapping and recombination: The role of defect physics in enhancing the open circuit voltage of metal halide perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 9(11):3472–3481, nov 2016. 105
- [109] Kim, H. S., Mora-Sero, I., Gonzalez-Pedro, V., Fabregat-Santiago, F., Juarez-Perez, E. J., Park, N. G., and Bisquert, J. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. *Nat. Commun.*, 4(1):1–7, jul 2013. 106
- [110] Green, M. A., Ho-Baillie, A., and Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photon*, 8(7):506–514. 116
- [111] Unger, E. L., Hoke, E. T., Bailie, C. D., Nguyen, W. H., Bowring, A. R., Heumüller, T., Christoforo, M. G., and McGehee, M. D. Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 7(11):3690–3698, nov 2014. 116
- [112] Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S., and Seok, S. I. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.*, 13(9):897–903, 2014. 116
- [113] Almora, O., Zarazua, I., Mas-Marza, E., Mora-Sero, I., Bisquert, J., and Garcia-Belmonte, G. Capacitive Dark Currents, Hysteresis, and Electrode Polarization in Lead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(9):1645–1652, may 2015. 116, 117, 130

- [114] Bergmann, V. W., Guo, Y., Tanaka, H., Hermes, I. M., Li, D., Klasen, A., Bretschneider, S. A., Nakamura, E., Berger, R., and Weber, S. A. L. Local Time-Dependent Charging in a Perovskite Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(30):19402–19409, aug 2016. 116
- [115] Gottesman, R., Lopez-Varo, P., Gouda, L., Jimenez-Tejada, J. A., Hu, J., Tirosh, S., Zaban, A., and Bisquert, J. Dynamic Phenomena at Perovskite/Electron-Selective Contact Interface as Interpreted from Photovoltage Decays. *Chem*, 1(5):776–789, nov 2016. 116
- [116] Tress, W., Marinova, N., Moehl, T., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., and Grätzel, M. Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: The role of a compensated electric field. *Energy Environ. Sci.*, 8(3):995–1004, mar 2015. 116
- [117] Zarazua, I., Han, G., Boix, P. P., Mhaisalkar, S., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Bisquert, J., and Garcia-Belmonte, G. Surface Recombination and Collection Efficiency in Perovskite Solar Cells from Impedance Analysis. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(24):5105–5113, dec 2016. 117
- [118] Almora, O., Lopez-Varo, P., Cho, K. T., Aghazada, S., Meng, W., Hou, Y., Echeverría-Arrondo, C., Zimmermann, I., Matt, G. J., Jiménez-Tejada, J. A., Brabec, C. J., Nazeeruddin, M. K., and Garcia-Belmonte, G. Ionic dipolar switching hinders charge collection in perovskite solar cells with normal and inverted hysteresis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 195:291–298, jun 2019. 117
- [119] Ravishankar, S., Almora, O., Echeverría-Arrondo, C., Ghahremanirad, E., Aranda, C., Guerrero, A., Fabregat-Santiago, F., Zaban, A., Garcia-Belmonte, G., and Bisquert, J. Surface Polarization Model for the Dynamic Hysteresis of Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(5):915–921, mar 2017. 117
- [120] Pockett, A., Eperon, G. E., Sakai, N., Snaith, H. J., Peter, L. M., and Cameron, P. J. Microseconds, milliseconds and seconds: Deconvoluting the dynamic behaviour of planar perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(8):5959–5970, feb 2017. 117

BIBLIOGRAFÍA

- [121] Jacobs, D. A., Shen, H., Pfeffer, F., Peng, J., White, T. P., Beck, F. J., and Catchpole, K. R. The two faces of capacitance: New interpretations for electrical impedance measurements of perovskite solar cells and their relation to hysteresis. *J. Appl. Phys.*, 124(22):225702, dec 2018. 117, 132
- [122] Moia, D., Gelmetti, I., Calado, P., Fisher, W., Stringer, M., Game, O., Hu, Y., Docampo, P., Lidzey, D., Palomares, E., Nelson, J., and Barnes, P. R. Ionic-to-electronic current amplification in hybrid perovskite solar cells: Ionically gated transistor-interface circuit model explains hysteresis and impedance of mixed conducting devices. *Energy Environ. Sci.*, 12(4):1296–1308, apr 2019. 117, 132
- [123] Ebadi, F., Taghavinia, N., Mohammadpour, R., Hagfeldt, A., and Tress, W. Origin of apparent light-enhanced and negative capacitance in perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, 10(1):1–9, dec 2019. 117, 132
- [124] Ershov, M., Liu, H. C., Li, L., Buchanan, M., Wasilewski, Z. R., and Jonscher, A. K. Negative capacitance effect in semiconductor devices. *IEEE Trans. Electron Devices*, 45(10):2196–2206, 1998. 117
- [125] van den Biesen, J. J. Modelling the inductive behaviour of short-base p-n junction diodes at high forward bias. *Solid State Electron.*, 33(11):1471–1476, nov 1990. 117
- [126] García-Cañadas, J. and Min, G. Low frequency impedance spectroscopy analysis of thermoelectric modules. *J. Electron. Mater.*, 43(6):2411–2414, mar 2014. 117
- [127] Olthuis, W., Streekstra, W., and Bergveld, P. Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. Technical report, 1995. 120
- [128] Ngo, T. T., Bourjilat, A., Claudel, J., Kourtiche, D., and Nadi, M. Design and realization of a planar interdigital microsensor for biological medium characterization. In *Next Gener. Sensors Syst.*, volume 16, pages 32–54. Springer International Publishing, jul 2015. 121
- [129] Sawyer, C. B. and Tower, C. H. Rochelle salt as a dielectric. *Phys. Rev.*, 35(3):269–273, feb 1930. 121

-
- [130] Pospisil, J., Guerrero, A., Zmeskal, O., Weiter, M., Gallardo, J. J., Navas, J., and Garcia-Belmonte, G. Reversible Formation of Gold Halides in Single-Crystal Hybrid-Perovskite/Au Interface upon Biasing and Effect on Electronic Carrier Injection. *Adv. Funct. Mater.*, 29(32):1900881, aug 2019. 131
- [131] Carrillo, J., Guerrero, A., Rahimnejad, S., Almora, O., Zarazua, I., Mas-Marza, E., Bisquert, J., and Garcia-Belmonte, G. Ionic Reactivity at Contacts and Aging of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 6(9):1502246, may 2016. 131
- [132] Wang, H., Guerrero, A., Bou, A., Al-Mayouf, A. M., and Bisquert, J. Kinetic and material properties of interfaces governing slow response and long timescale phenomena in perovskite solar cells, jul 2019. 131
- [133] Huang, Z., Wang, D., Wang, S., and Zhang, T. Highly Efficient and Stable MAPbI₃ Perovskite Solar Cell Induced by Regulated Nucleation and Ostwald Recrystallization. *Materials (Basel)*, 11(5):778, may 2018. 134, 147
- [134] Enescu, M. and Alexandru, C. Optimal algorithm for spray pyrolysis deposition of TiO₂ films by using an industrial robot. *J. Renew. Sustain. Energy*, 4(5):053126, sep 2012. 137
- [135] Okuya, M., Prokudina, N. A., Mushika, K., and Kaneko, S. TiO₂ thin films synthesized by the spray pyrolysis deposition (SPD) technique. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19(6-7):903–906, jun 1999. 137
- [136] Chamberlin, R. R. and Skarman, J. S. Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films. *J. Electrochem. Soc.*, 113(1):86, 1966. 137
- [137] Jeyaprakash, B. G., Kesavan, K., Kumar, R. A., Mohan, S., and Amalarani, A. Temperature dependent grain-size and microstrain of CdO thin films prepared by spray pyrolysis method. *Bull. Mater. Sci.*, 34(4):601–605, 2011. xxxii, 138
- [138] Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissörtel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H., and Grätzel, M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395(6702):583–585, oct 1998. 140

BIBLIOGRAFÍA

- [139] Benvenuto, A. G. *Desarrollo de celdas solares de silicio policristalino en láminas delgadas a partir de clorosilanos utilizando reactores de CVD : deposición y caracterización*. PhD thesis, Universidad Nacional de Rosario (UNR) Facultad de Ciencias Exactas , Ingeniería y Agrimensura (FCEIA), 2014. 143
- [140] Taretto, K. *Celdas Solares. Teoría, ensayo y diseño*. Nueva Librería, 2da edición, 2018. xxxiii, 143
- [141] Chantana, J., Kato, T., Sugimoto, H., and Minemoto, T. Investigation of correlation between open-circuit voltage deficit and carrier recombination rates in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based thin-film solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 112(15):151601, apr 2018. 153
- [142] Ito, S., Tanaka, S., Manabe, K., and Nishino, H. Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 118(30):16995–17000, jul 2014. 154
- [143] Hierrezuelo-Cardet, P., Palechor-Ocampo, A. F., Caram, J., Ventosinos, F., Pérez-del Rey, D., Bolink, H. J., and Schmidt, J. A. External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells. *J. Appl. Phys.*, 127(23):235501, jun 2020. 157
- [144] Masi, S., Echeverría-Arrondo, C., Salim, K. M., Ngo, T. T., Mendez, P. F., López-Fraguas, E., Macías-Pinilla, D. F., Planelles, J., Climente, J. I., and Mora-Seró, I. Chemi-Structural Stabilization of Formamidinium Lead Iodide Perovskite by Using Embedded Quantum Dots. *ACS Energy Lett.*, pages 418–427, 2020. 164
- [145] Aranda, C., Guerrero, A., and Bisquert, J. Ionic Effect Enhances Light Emission and the Photovoltage of Methylammonium Lead Bromide Perovskite Solar Cells by Reduced Surface Recombination. *ACS Energy Lett.*, 4(3):741–746, mar 2019. 164