

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CsI SOBRE LA
MORFOLOGÍA DE PEROVSKITAS BICATIÓN $Cs_x(MA_{1-x})Pb(I)_3$ SINTETIZADAS
PARA EL USO COMO CAPA ACTIVA EN CELDAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

JENNY PAOLA BUITRAGO GUTIÉRREZ

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CsI SOBRE LA
MORFOLOGÍA DE PEROVSKITAS BICATIÓN $Cs_x(MA_{1-x})Pb(I)_3$ SINTETIZADAS
PARA EL USO COMO CAPA ACTIVA EN CELDAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

JENNY PAOLA BUITRAGO GUTIÉRREZ

Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
Dr. Sc. Cesar Quiñones
Químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018

Nota de aceptación (Dirección de investigaciones)

Firma Docente Investigador

Firma Docente Jurado 1

Firma Docente Jurado 2

Bogotá D.C., Marzo de 2018

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Secretario General

Dr. JUAN CARLOS POSADA GARCÍA-PEÑA

Decano General de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director de Investigaciones

Ing. ARMANDO FERNÁNDEZ CÁRDENAS

Director del Departamento de Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a la autora.

*Dedico este trabajo de grado con todo mi amor y
cariño, a Dios y a la vida por haberme dado la
fuerza necesaria para sacar adelante esta
hermosa profesión.*

*A mis padres, por ser los pilares más importantes
de mi vida, por su cariño, apoyo y sacrificios.*

*Y a mi compañero de viaje, Santiago Uribe,
porque la forma en la que me ama y toca mi vida
agota las hojas secas del otoño y reverdece el
alma con nuevas flores en primavera.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la Virgen por haberme dado la sabiduría, la fuerza y el valor necesario para alcanzar mis metas. Con su protección, bendición y amor me mantuve por el sendero correcto de la vida.

A mi compañero de vida, mi mejor amigo y mi apoyo, Santiago Uribe, por la paciencia, comprensión y entrega, aptitudes influyentes en el logro de mis metas. Gracias por amarme como solo tú lo sabes hacer.

A mi mentor y director, el Dr. Sc César Quiñones quien me impartió sus conocimientos y experiencias durante el desarrollo de este trabajo de grado e hizo posible la culminación del mismo con éxito y excelencia. Su especial manera de ver la vida y de influir en la mía llevó a mi crecimiento profesional y personal. Infinitas gracias...

Un especial agradecimiento a mis compañeras Leidy Herrera y Ophyr Virgüez por su ayuda y colaboración en todo este proceso.

Al Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar de la Universidad Nacional y a su director, el Dr. Rer. Nat. Gerardo Gordillo Guzmán, por abrirme sus puertas y darme la confianza necesaria para llevar este trabajo de grado a buen término. Sin su guía y profesionalismo no hubiera sido posible la elaboración del mismo.

Por último, a mi segunda familia, el Grupo de Investigación Materiales Fotoactivos, por permitirme formar parte de su éxito y grandeza. Cada conexión sincera que allí establecí, dejó una huella imborrable en mi corazón. A todos ellos, los que me acogieron de una especial manera, mi gratitud eterna.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	21
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
1.1 ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA DE MATERIALES Y DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	22
1.2 PEROVSKITAS	26
1.2.1 Generalidades y propiedades cristalinas	26
1.2.2 Factor de tolerancia	30
1.2.3 Distorsiones geométricas	32
1.2.3.1 Inclinationes octaédricas	32
1.2.3.2 Efecto Jahn-Teller de primer orden	32
1.2.3.3 Desplazamiento de los cationes	32
1.2.4 Propiedades fisicoquímicas	32
1.2.4.1 Propiedades optoelectrónicas	32
1.3 FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE LAS CELDAS SOLARES TIPO PEROVSKITA	33
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
2.1 ASENTAMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS	36
2.1.1 Serie de síntesis	37
2.1.1.1 Serie 1. Variación de la velocidad de rotación y la concentración de solución MAPbI ₃	37
2.1.1.2 Serie 2. Variación del tiempo de recocido de películas delgadas de Perovskita MAPbI ₃	37
2.2 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS	37
2.3 SOLUCIÓN PRECURSORA DE MAI (CH ₃ NH ₃ I)	38
2.4 SOLUCIÓN PRECURSORA DE PbI ₂	38
2.5 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA Cs _x MA _{1-x} PbI ₃	38
2.6 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA Cs _x MA _{1-x} PbI ₃	38
2.6.1 Propiedades morfológicas	38
2.6.2 Propiedades ópticas	39

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1 ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS MAPbI ₃	40
3.1.1 Influencia de la velocidad de rotación y concentración molar sobre la velocidad de crecimiento de películas delgadas de CH ₃ NH ₃ PbI ₃	40
3.1.2 Caracterización estructural de películas MAPbI ₃	43
3.2 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE PEROVSKITA BICACIÓN Cs _x MA _{1-x} PbI ₃	45
3.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cs _x MA _{1-x} PbI ₃	46
3.3.1 Estudio de las propiedades ópticas de películas Cs _x MA _{1-x} PbI ₃	46
3.3.1.1 Coeficiente de absorción	52
3.3.1.2 Gap de energía, <i>E_g</i>	53
3.3.2 Estudio de las propiedades morfológicas de películas Cs _x MA _{1-x} PbI ₃	55
4. CONCLUSIONES	57
5. RECOMENDACIONES	58
BIBLIOGRAFÍA	58
ANEXOS	66

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Evolución en el tiempo de la eficiencia de conversión de las principales tecnologías solares que se han desarrollado.	24
Figura 2. Proyecciones de eficiencia y costo para tecnologías fotovoltaicas de primera (I), segunda (II) y tercera (III) generación.	25
Figura 3. Perovskita: mineral de óxido de titanio y calcio, con la fórmula química CaTiO_3 .	26
Figura 4. Estructura ideal tipo Perovskita ABX_3	28
Figura 5. Fases cristalinas de la Perovskita MAPbI_3 : a) cúbica, b) tetragonal, c) ortorrómbica.	29
Figura 6. Estructura cúbica de Perovskita ideal. El sitio A es de color azul, sitio B de color beige y los aniones X de color rojo.	30
Figura 7. Diagrama esquemático de niveles de energía para diferentes Perovskitas.	33
Figura 8. (a) Diagrama de bandas de energía y (b) arquitectura típica de una celda solar híbrida tipo perovskita con estructura p-i-n.	34
Figura 9. Procedimiento para sintetizar películas delgadas por <i>spin coating</i> ; consta de 4 etapas: deposición, spin up, spin off y evaporación	36
Figura 10. Películas obtenidas de Perovskita de catión mixto $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con concentraciones de Cs variadas desde $x=0$ hasta $x=100\%$.	46
Figura 11. Representación de las radiaciones que intervienen en la reflectancia difusa en el modelo de Kubelka-Munk	47
Figura 12. Representación de las transiciones electrónicas: (a) directa permitida (b) directa prohibida (c) gap indirecto.	49

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Variación del espesor de películas de MAPbI ₃ en función de a) velocidad de rotación y b) concentración molar	41
Gráfica 2. Espectro de difracción de rayos-x de película delgada de MAPbI ₃ depositada usando los parámetros listados en el Cuadro 1.	44
Gráfica 3. Espectros de difracción de rayos-x de películas delgadas de MAPbI ₃ , recocidas a 100 °C, durante tiempos que varían entre 10 y 40 min.	45
Gráfica 4. Influencia de la concentración de Cs sobre a) reflectancia difusa y b) transmitancia de películas delgadas de Cs _x M preparadas con concentraciones de Cs variadas desde x=0 hasta x=50%.	51
Gráfica 5. Influencia de la concentración de Cs sobre el coeficiente de absorción de películas delgadas de Cs _x M preparadas con concentraciones de Cs variadas desde x=0 hasta x=50%.	53
Gráfica 6. a) Curvas de $[F(R)hw]^2$ vs $h\nu$ correspondientes a muestras de Cs _x MA _(1-x) PbI ₃ con concentración de Cs variada desde x=0 hasta x=50% y b) variación de E_g en función del contenido de Cesio	54
Gráfica 7. Imágenes AFM típicas de las muestras de Cs _x MA _(1-x) PbI ₃ , preparadas con concentración de Cs de: a)x=0, b) x=15% y c) x=30%.	56

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Comparación del costo y la eficiencia de las tres generaciones de celdas solares.	24
Tabla 2. Diferentes tipos de estructura en función del factor de tolerancia.	31
Tabla 3. Matriz de concentración y velocidad de rotación.	37
Tabla 4. Variación del tiempo de recocido de películas de Perovskita MAPbI_3 .	37

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Parámetros de síntesis recomendados para la deposición de películas delgadas de MAPbI ₃ .	43

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Relación entre las distancias de enlace.	30
Ecuación 2. Relación de Goldschmidt	31
Ecuación 3. Radiación hacia abajo.	47
Ecuación 4. Radiación hacia arriba.	47
Ecuación 5. Radiación hacia abajo sustituida.	47
Ecuación 6. Radiación hacia arriba sustituida.	48
Ecuación 7. Reflectancia de la muestra	48
Ecuación 8. Función de Kubelka-Munk	48
Ecuación 9. Ecuación de Tauc, David y Mott	49
Ecuación 10. Transmitancia de la muestra.	50
Ecuación 11. Transmitancia real de la muestra.	50
Ecuación 12. Absorbancia total de la muestra.	52
Ecuación 13. Relación del coeficiente de absorción con la absorbancia.	52

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Protocolo de deposición por la técnica de spin coating	67
Anexo B. Protocolo de lavado de vidrios	68
Anexo C. Preparación del precursor yoduro de metilamonio	69
Anexo D. Preparación del precursor yoduro de plomo	70
Anexo E. Preparación de la solución $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$	71
Anexo F. Elaboración de películas de perovskita $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$	72

SÍMBOLOGÍA

a	Parámetro de red cúbica	Å
a_T	Absorción total de una sola partícula (capa); también $\frac{s+\alpha}{s}$	-
α	Coefficiente de absorción	cm ⁻¹
A	Catión orgánico	-
A_λ	Absorbancia	-
b	$\sqrt{a_T^2 - 1}$ (Ecuación (12))	-
B	Metal divalente	-
BC	Banda de conducción	-
BV	Banda de valencia	-
Cs _x M	Perovskita de catión mixto	-
D	Constante	cm ⁻¹ × eV ^{1/2}
E_g	Gap de energía	eV
ETL	Capa transportadora de electrones	-
ETM	Material de transporte de electrones	-
$F(R_\infty)$ o $F(R)$	Función de Kubelka Munk	-
h	Constante de Planck	eV × s
$h\nu$	Energía del fotón incidente	eV
HTL	Capa transportadora de huecos	-
HTM	Material de transporte de huecos	-
i_z	Radiación hacia abajo	mW/cm ²
j_z	Radiación hacia arriba	mW/cm ²
λ	Longitud de onda	nm
M	Molaridad	Moles/litro
MA	Catión Metilamonio	-
n	Transición electrónica	-
PV	Fotovoltaica	-
r_A	Radio iónico de A	Å
r_B	Radio iónico de B	Å
r_X	Radio iónico de X	Å
R	Reflectancia	-
R_∞	Reflectancia de una capa infinitamente gruesa	-
s	Coefficiente de dispersión	cm ⁻¹
t	Factor de tolerancia	-
T	Transmitancia	-
$T_{\text{corregida}}$	Transmitancia corregida	-
ν	Frecuencia	s ⁻¹
x	Porcentaje de Cs	%
X	Haluro o anión	-
z	Espesor	cm o nm

GLOSARIO

ABSORBANCIA: se denomina densidad óptica cuando se interpreta como la atenuación de la luz incidente por parte del material

AMBIPOLAR: involucra tanto cationes como aniones para el transporte de carga eléctrica.

CELDA UNITARIA: define el tipo de estructura cristalina. Unidad estructural que al apilarse repetitivamente forma el cristal.

COEFICIENTE DE ABSORCIÓN: relación entre la energía absorbida y la energía incidente en el material por unidad de superficie.

EXCITÓN: cuasipartícula en forma de estructura ligada electrón-hueco.

GAP DE ENERGÍA: también denominado band gap o banda prohibida. Diferencia entre la energía de la banda de conducción más baja y la de la banda de valencia más alta.

LÍMITE DE SHOCKLEY–QUEISSER: máxima eficiencia teórica de una celda fotovoltaica. El límite de eficiencia reportado es del 30% aproximadamente.

MODELO KUBELKA – MUNK: modelo que permite calcular la reflectancia a partir de una capa que dispersa y absorbe luz. Es apropiado para superficies ópticamente rugosas o en donde la luz incidente es difusa.

REFLECTANCIA: relación entre la intensidad reflejada e incidente. Mide la cantidad de luz que refleja un cuerpo.

TRANSMITANCIA: cantidad de energía que pasa a través de la muestra, en una determinada longitud de onda.

RESUMEN

En este trabajo, se sintetizó películas delgadas de Perovskita de catión mixto $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ por medio de la técnica de deposición spin coating para ser usadas como capas absorbentes en celdas solares fotovoltaicas. Se evaluó el efecto de la concentración de CsI sobre las propiedades ópticas y morfológicas de películas $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ y se observó una evolución morfológica regular. A través de medidas de reflectancia y transmitancia difusa, se encontraron los parámetros de síntesis que aseguran para los materiales buenas propiedades en términos de gap de energía, espesor de película y coeficiente de absorción fotónica. A partir de las medidas de AFM, se evidenció el crecimiento de granos compactos de tamaño submicrométrico de $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Se sugiere que la incorporación de una cantidad de Cs del 10% en la estructura $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ (Perovskita con durabilidad de fase superior), puede ser muy prometedor para la realización de celdas solares tipo Perovskita eficientes.

Palabras clave: Coeficiente de absorción, gap de energía, Perovskita de catión mixto, reflectancia difusa, spin coating, transmitancia.

INTRODUCCIÓN

El material de Perovskita híbrido orgánico-inorgánico ha sido ampliamente investigado para su aplicación en celdas solares fotovoltaicas, diodos emisores de luz, fotodetectores y láseres. En particular, las celdas solares de Perovskita han despertado un enorme interés en los últimos años, debido a su proceso de fabricación de bajo costo y su eficiencia de conversión energética (PCE) creciente del 3,8% en 2009 al 22,1% en 2016^{1,2,3,4,5,6,7}. Un material de Perovskita orgánico-inorgánico tiene una estructura ABX_3 y está compuesto por un catión orgánico o inorgánico (A), un metal divalente (B) y un anión (X). Los altos rendimientos de este tipo de celdas se han atribuido a propiedades excepcionales del material, incluyendo altos coeficientes de absorción sobre el espectro visible⁸, buena movilidad de carga ambipolar⁹, energía de enlace del excitón bajo (20 meV)¹⁰ y longitudes de difusión de portadores de carga largas (100-1000nm)¹¹.

Los compuestos de Perovskita $MAPbX_3$ y $FAPbX_3$ ($X = Br$ o I) puros, han sido los materiales más ampliamente estudiados en los últimos años, sin embargo, presentan numerosas desventajas. Las Perovskitas $MAPbI_3$, por ejemplo, han conducido a celdas solares con eficiencias no mayores al 20%. Además, son propensas a degradarse en contacto con la humedad debido a la naturaleza

¹ XIE, Wanying; WANG, Yimeng and ZHANG, Xinping. Synthesizing conditions for organic-inorganic hybrid perovskite using methylammonium lead iodide. [1]:2017. 16-22

² LI, Nannan, *et al.* Tunable Br-doping $CH_3NH_3Pb_{1-x}Br_x$ thin films for efficient planar perovskite solar cells. [1]:2017. 445-450

³ HEO, Sung, *et al.* Deep level trapped defect analysis in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy. En: ENERGY ENVIRON.SCI. vol. 10, no. 5, p. 1128-1133

⁴ CHEN, Bai-Xue, *et al.* Large-grained perovskite films via $FA_xMA_{1-x}Pb(I_xBr_{1-x})_3$ single crystal precursor for efficient solar cells. [1]:2017. 264-270

⁵ XIAO, Zhengguo, *et al.* Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells. [1]:2016. 1-38

⁶ Rahul, *et al.* Effect of crystal and powder of CH_3NH_3I on the $CH_3NH_3PbI_3$ based perovskite sensitized solar cell. [1]:2017. 292-296

⁷ BAI, Yang, *et al.* A pure and stable intermediate phase is key to growing aligned and vertically monolithic perovskite crystals for efficient PIN planar perovskite solar cells with high processibility and stability. [1]:2017. 58-68

⁸ SCHÜNEMANN, Stefan, *et al.* Preparation of Organometal Halide Perovskite Photonic Crystal Films for Potential Optoelectronic Applications. En: ACS APPL.MATER.INTERFACES. vol. 8, no. 38, p. 25489-25495

⁹ LIU, Yanliang, *et al.* Effective hot-air annealing for improving the performance of perovskite solar cells. [1]:2017. 359-367

¹⁰ ZHENG, Lingling, *et al.* Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. En: DALTON TRANS. vol. 44, no. 23, p. 10582-10593g

¹¹ JUNG, Jae Woong; CHUEH, Chu-Chen and JEN, Alex K. -Y. High-Performance Semitransparent Perovskite Solar Cells with 10% Power Conversion Efficiency and 25% Average Visible Transmittance Based on Transparent $CuSCN$ as the Hole-Transporting Material. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. vol. 5, no. 17, p. n/a

higroscópica del catión alquilamonio presente en la celda unitaria¹². Por otro lado, la Perovskita FAPbI_3 pura carece de estabilidad estructural y tiende a transformarse en la fase δ - hexagonal no Perovskita a temperatura ambiente. Su fase fotoactiva (fase negra, fase benéfica) es sólo estable a temperaturas elevadas. Recientemente, la Perovskita de haluro de plomo inorgánico CsPbX_3 ha llamado la atención. Las celdas solares de Perovskita CsPbBr_3 han demostrado una excelente estabilidad térmica. Sin embargo, la fotocorriente es baja debido a que el material absorbente de luz no tiene un band gap ideal. Por otra parte, la Perovskita CsPbI_3 tiene un intervalo de band gap más adecuado de 1,73 eV. No obstante, CsPbI_3 cristaliza en una fase δ (fase amarilla) a temperatura ambiente y en una fase de α -Perovskita fotoactiva (fase negra) a temperaturas por encima de los 300°C¹³. Para estabilizar la fase de Perovskita, se ha indicado que la composición de catión mixto y/o anión mixto en ABX_3 es una forma prometedora de satisfacer los requisitos para aplicaciones prácticas. Investigadores comenzaron a utilizar mezclas de Cs-MA, Cs-FA, Cs-MA-FA, etc., en la estructura de Perovskita^{14,15}. Se demostró que el papel del Cs mejora la estabilidad de la fase α fotoactiva y el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos. A pesar de ello, estas mezclas parecen estar sub-exploradas sin estudios detallados sobre la estabilidad estructural mejorada de los materiales de Perovskita dopados con Cs.

Por ello, en este trabajo, se evaluó el efecto de la concentración de CsI sobre las propiedades morfológicas y ópticas de películas delgadas de Perovskita de catión mixto $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ preparadas por spin coating; para esto, las muestras se caracterizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia UV – Vis.

¹² CONINGS, Bert, et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. vol. 5, no. 15, p. n/a

¹³ SALIBA, Michael, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. En: ENERGY ENVIRON.SCI. vol. 9, no. 6, p. 1989-1997

¹⁴ HUANG, Jiahao, et al. Sequential Introduction of Cations Deriving Large-Grain $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ Thin Film for Planar Hybrid Solar Cells: Insight into Phase-Segregation and Thermal-Healing Behavior. En: SMALL. vol. 13, no. 10, p. n/a

¹⁵ CHOI, Hyosung, et al. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. [1]:2014. 80-85

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la concentración de CsI sobre la morfología de Perovskitas bicación $Cs_x(MA_{1-x})Pb(I)_3$ sintetizadas para el uso como capa activa en celdas solares fotovoltaicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer los parámetros de síntesis adecuados para el crecimiento de películas de Perovskitas bicación $Cs_x(MA_{1-x})Pb(I)_3$
- Sintetizar películas de Perovskita bicación $Cs_x(MA_{1-x})Pb(I)_3$ por el método convencional de una etapa
- Determinar las variaciones topográficas de las películas de Perovskita obtenidas con microscopía de fuerza atómica (AFM)
- Caracterizar el material ópticamente con medidas de transmitancia y reflectancia espectral

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA DE MATERIALES Y DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

La creciente demanda energética mundial se suple a partir de la quema de reservas de carbón, petróleo y gas, fuentes que atribuyen a las emisiones de productos altamente contaminantes y de gran impacto ambiental¹⁶. A raíz de ello, ha surgido la necesidad de investigar nuevas fuentes alternas de energía renovable y económica que, una vez se implementen, mitiguen tales consecuencias ambientales producidas y aseguren una generación de electricidad sostenible a largo plazo. Una de las alternativas más viables para la producción de energía eléctrica, es mediante la conversión fotovoltaica de la radiación solar¹⁷. Las celdas solares, como fuentes alternativas de energía, están avaladas como un sistema de generación económico, versátil y sustentable^{18,19}.

En la actualidad, el mayor nivel de desarrollo en producción de energía eléctrica se ha alcanzado con la tecnología de silicio (tecnología de primera generación), con las cuales se han logrado eficiencias del 25,6% y 20,4% para las celdas de laboratorio de silicio cristalino (c-Si) y policristalino (*mc-Si*)²⁰. Este resultado, cerca del límite teórico, presenta limitaciones en su masificación debido a los altos costos de manufactura de los materiales con las propiedades requeridas.

La tecnología de segunda generación basada en la denominada capa delgada, comprende celdas fabricadas a partir de materiales como CdTe, CIGS y silicio amorfo hidrogenado (a-Si: H), con los cuales se han alcanzado eficiencias de 21%, 20% y 13,4%, respectivamente para celdas de laboratorio^{21,22}. Esta tecnología incluye la limitante de que está fabricada a base de elementos poco

¹⁶ GINLEY, David and CAHEN, David. *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*. Cambridge University Press, 2011. 773 p.

¹⁷ COORDINACIÓN DE ENERGÍAS RENOVABLES; DIRECCIÓN NACIONAL DE PROMOCIÓN and SUBSECRETARÍA DE ENERGÍA ELÉCTRICA. *Energías Renovables 2008 - Energía Solar*. 2008. 14 p.

¹⁸ SAPIÑA, Fernando. *El reto energético: Gestionando el legado de Prometeo*. Universitat de València, 2006. 148 p.

¹⁹ ACCIONA. ¿Qué beneficios tiene la energía solar? | ACCIONA. [1]. [Consultado el /01/21/21:14:042018]. Disponible en: <https://www.acciona.com/es/energias-renovables/energia-solar/>

²⁰ WANG, Dian, *et al.* Stability of perovskite solar cells. [1]:2016. 255-275

²¹ JACKSON, Philip, *et al.* New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. En: *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS*. vol. 19, no. 7, p. 894-897

²² KRUM, Steve, *et al.* First Solar Builds The Highest Efficiency Thin Film Pv Cell On Record. First Solar Press Release. [En línea] 2014 [Citado el: 6 de Noviembre de 2016.] <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=864426>

abundantes en la tierra y de alta toxicidad.

Recientemente surgió una nueva tecnología basada en los denominados materiales emergentes, que emplean procesos de bajo costo, constituidos por materiales abundantes en la naturaleza y de bajo impacto ambiental. Dentro de estas tecnologías se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC), con las cuales se han obtenido eficiencias del 12,3%; las basadas en compuestos con estructura cristalina tipo Kesterita (CZTS) con un máximo de eficiencia de 12,6 %; celdas solares orgánicas basadas en polímeros conductores, las cuales han alcanzado recientemente un 11,1% de eficiencia; y las celdas solares con estructura cristalina tipo Perovskita, las cuales se han convertido rápidamente en una de las tecnologías fotovoltaicas emergentes más prometedoras, con un máximo de eficiencia alcanzada de 22,1%²³.

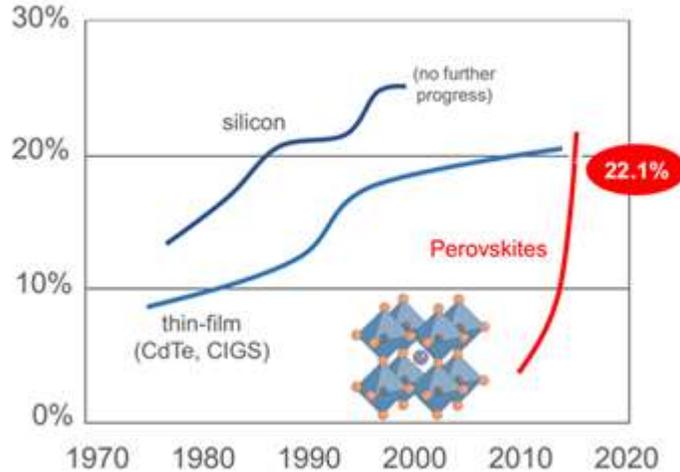
Las celdas solares tipo Perovskita han atraído mucho la atención debido al rápido crecimiento de sus eficiencias en los últimos años. En tan solo 7 años este tipo de celdas ha alcanzado eficiencias cercanas a las del silicio, que tardaron varias décadas en desarrollarse, pasando rápidamente de eficiencias del 3% a eficiencias superiores al 20%, como se observa en la Figura 1^{24, 25}. De igual forma, las ventajas de este tipo de celdas frente a las demás tecnologías fotovoltaicas se detallan en la tabla 1.

²³ YANG, Woon Seok, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. En: SCIENCE. vol. 348, no. 6240

²⁴ KOJIMA, Akihiro, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. En: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. vol. 131, no. 17, p. 6050-6051

²⁵ XIAO, Zhengguo, et al. Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells. [1]:2016. 1-38

Figura 1. Evolución en el tiempo de la eficiencia de conversión de las principales tecnologías solares que se han desarrollado.



NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Photovoltaic Research | NREL. [1]. [Consultado el /01/21/22:06:592018]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/>

Tabla 1. Comparación del costo y la eficiencia de las tres generaciones de celdas solares.

	Tecnología solar			
	I	II		III
Characteristics	c-Si	CIGS	CdTe	Perovskite
Raw materials cost	Low	Medium	Low	Low
Finished materials cost	High	High	Low	Low
Fabrication cost	High	Medium	Medium	Low
Efficiency	High	Medium	Medium	High

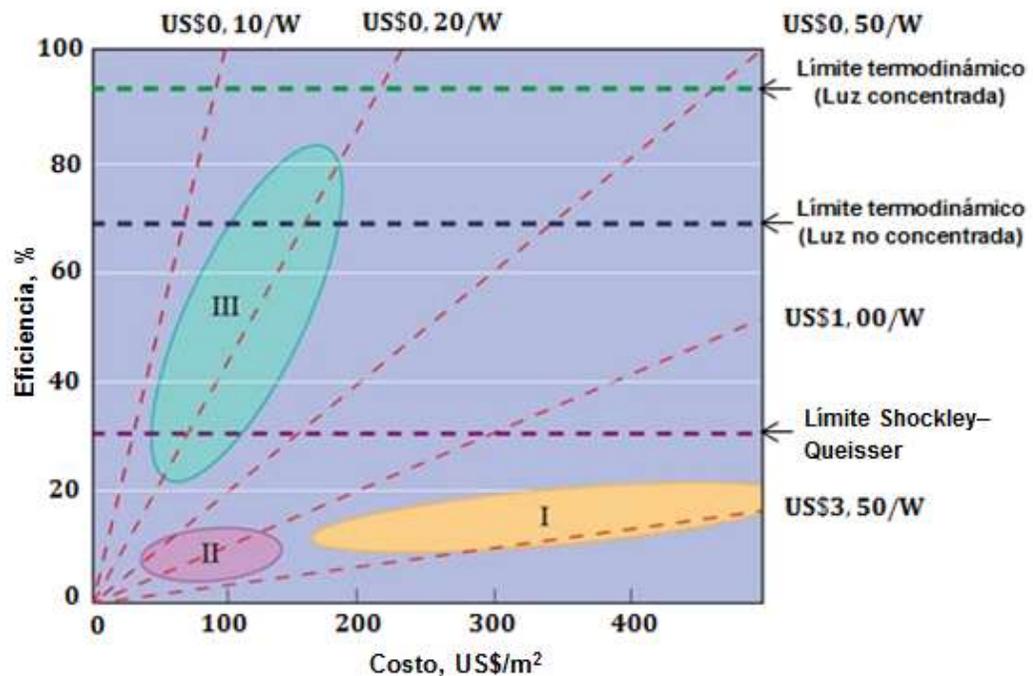
MULLASSERY, Dawn John. Perovskite solar cells, All you need to know. [1]: [Consultado el /01/24/12:06:012018]. Disponible en: <https://www.slideshare.net/DawnJohnMullassery/perovskite-solar-cells-all-you-need-to-know-dawn-john-mullassery>

En ella se muestra el enorme potencial de las celdas solares tipo Perovskita. Éstas, fabricadas con tecnologías y materiales más avanzados, prometen altas eficiencias a bajos costos. Caso contrario al exhibido por las tecnologías de primera generación (c-Si), que pese a que representan el 85% en la producción

comercial actual debido a su buena eficiencia²⁶, se basan en costosas obleas de silicio monocristalino y en procesos de fabricación energéticamente caros. Por otra parte, las celdas fotovoltaicas de segunda generación, aunque son más baratas y requieren de una menor cantidad de material a usar en comparación a la celda de silicio, son menos eficientes y menos estables.

Para ampliar el panorama general de la tabla 1, la Figura 2 muestra el precio del Watt fotovoltaico como función de la eficiencia y el costo por área para las tres generaciones de celdas solares²⁷.

Figura 2. Proyecciones de eficiencia y costo para tecnologías fotovoltaicas de primera (I), segunda (II) y tercera (III) generación.



SOHRABI, Foozieh; NIKNIAZI, Arash and MOVLA, Hossein. Optimization of Third Generation Nanostructured Silicon- Based Solar Cells.

En esta Figura, las líneas horizontales muestran los límites superiores teóricos de las eficiencias. La eficiencia para una celda fotovoltaica estándar tiene un límite teórico de aproximadamente 30%, para sistemas bajo luz solar directa, debido al

²⁶ ESCO-TEL SISTEMAS DE ENERGÍA SOLAR. 3 GENERACIONES DE CELDAS FOTOVOLTAICAS. [1]. [Consultado el /01/22/04:35:412018]. Disponible en: http://www.esco-tel.com/3_generaciones_de_celdas_fotovoltaicas.html

²⁷ UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. Revista Digital Universitaria. [1]. [Consultado el /01/22/04:47:262018]. Disponible en: <http://www.revista.unam.mx/vol.8/num12/art89/int89.htm>

límite termodinámico Shockley–Queisser²⁸. Tecnologías con múltiples celdas sobrepasan esta barrera gracias a un mejor aprovechamiento del espectro solar. El límite para estas celdas apiladas es del 67% aproximadamente para sistemas en donde la luz solar no es concentrada y 89% para sistemas en donde la luz solar es concentrada²⁹. Por otra parte, las líneas diagonales discontinuas son lugares de costo constante por unidad de potencia, medidos en dólares por vatio. Con base a ello, el grupo I, con eficiencias cercanas al 20%, permite alcanzar precios por debajo de los US\$3,50/W. El grupo II, pese a que posee un costo menor por unidad de área al utilizar menos material, tiene una menor eficiencia, como se mencionó anteriormente. Su costo disminuye hasta US\$1,00/W. Finalmente, con las prometedoras tecnologías emergentes (grupo III), se esperan costos de alrededor de US\$0,20/W.

1.2 PEROVSKITAS

1.2.1 Generalidades y propiedades cristalinas: La Perovskita es un mineral, con la fórmula química CaTiO_3 ³⁰ (Ver Figura 3), descubierta en 1839 en los montes Urales en Rusia por el químico alemán Gustav Rose y fue nombrado en honor al dignatario, mineralogista y oficial militar ruso Lev Aleksevich von Perovsky^{31,32}.

Figura 3. Perovskita: mineral de óxido de titanio y calcio, con la fórmula química CaTiO_3 .



Perovskite. En: Anonymous Wikipedia. 2018.

²⁸ Límite De Shockley–Queisser. En: Anonymous Wikipedia, la enciclopedia libre. 2017.

²⁹ VILCHES, Anna. Desarrollo de tecnologías de baja temperatura para la fabricación de células solares de heterounión de silicio. [1]: Universitat Politècnica de Catalunya, 2015.

³⁰ WANG, Dian, *et al.* Stability of perovskite solar cells. [1]:2016. 255-275

³¹ ALARCÓN, Carlos. Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ utilizando el método de reacción de estado sólido. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia. 2011.

³² NAVROTSKY, A. and WEIDNER, D. J. Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science. American Geophysical Union, 1989.

Cristalográficamente pertenece a la familia ternaria y su fórmula general es ABX_3 . Está compuesta típicamente de un catión orgánico, $A = (\text{metilamonio (MA)} \text{CH}_3\text{NH}_3^+; \text{formamidinio (FA)} \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+)$, un metal divalente, $B = (\text{Pb}_2^+, \text{Sn}_2^+, \text{Ge}_2^+)$ y un anión $X = (\text{Cl}_2, \text{Br}_2)$, en una proporción 1:1:3^{33,34,35,36}. En su forma más básica, la estructura de Perovskita ideal puede ser descrita por el grupo espacial cúbico $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, con una unidad de fórmula ($Z = 1$) encerrada dentro de la celda unitaria. El catión A es el mayor de los dos metales (mayor radio atómico) y requiere coordinación de doce veces con aniones vecinos, mientras que el sitio B es mucho más pequeño y ocupa la posición central de un octaedro de seis coordenadas³⁷, es decir, en la coordinación octaédrica cúbica cada catión A está rodeado de 12 aniones X , y cada catión B está rodeado por 6 aniones X (Ver Figura 4)^{38,39}. Los cationes A y los aniones X forman una red cúbica de cara centrada (FCC)⁴⁰.

³³ XIE, Wanying; WANG, Yimeng and ZHANG, Xinping. Synthesizing conditions for organic-inorganic hybrid perovskite using methylammonium lead iodide. [1]:2017. 16-22

³⁴ ZHENG, Lingling, et al. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. En: DALTON TRANS. vol. 44, no. 23, p. 10582-10593

³⁵ CHEN, Bai-Xue, et al. Large-grained perovskite films via $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ single crystal precursor for efficient solar cells. [1]:2017. 264-270

³⁶ XIE, Wanying; WANG, Yimeng and ZHANG, Xinping. Synthesizing conditions for organic-inorganic hybrid perovskite using methylammonium lead iodide. [1]:2017. 16-22

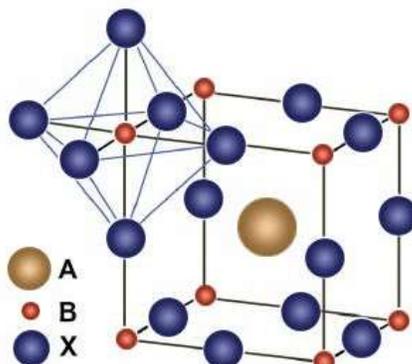
³⁷ LUKE, Daniels. *Structures and properties of perovskites and pyrochlores from hydrothermal synthesis*. PhD thesis, University of Warwick. 2015.

³⁸ FAN, Jiandong; JIA, Baohua and GU, Min. Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells. 2014. 111 p.

³⁹ MITCHELL, R. H. Perovskites: Modern and Ancient. Almaz Press, 2002.

⁴⁰ CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P. and KINGERY, W. D. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. Wiley, 1996.

Figura 4. Estructura ideal tipo Perovskita ABX_3



CHERGUI, Majed. Localized holes and delocalized electrons in photoexcited inorganic perovskites: Watching each atomic actor by picosecond X-ray absorption spectroscopy Localized holes and delocalized electrons in photoexcited inorganic perovskites: Watching each atomic actor by picosecond X-ray absorption spectroscopy. 2017. 044002 p.

Los primeros trabajos sobre la caracterización de la estructura cristalina ABX_3 identificaron tres fases en la Perovskita $MAPbI_3$: cúbica, tetragonal y ortorrómbica⁴¹. La estructura de Perovskita ortorrómbica⁴² es el estado fundamental a baja temperatura de $MAPbI_3$ y mantiene su estabilidad en aproximadamente 165 K. En ella, los cationes MA^+ están perfectamente ordenados. A 165 K, $MAPbI_3$ pasa por una transición de fase de primer orden desde el grupo ortorrómbico hasta el grupo espacial tetragonal (número de estados desordenados del MA igual a 8)⁴³, que pasa continuamente por una transición de fase de segundo orden a la fase cúbica ($T > 327K$)⁴⁴; en tal caso la red de octaedros PbI_6 está perfectamente alineada presentando 24 estados desordenados del MA. En la Figura 5 se muestran los tres polimorfos que presenta la Perovskita $MAPbI_3$.

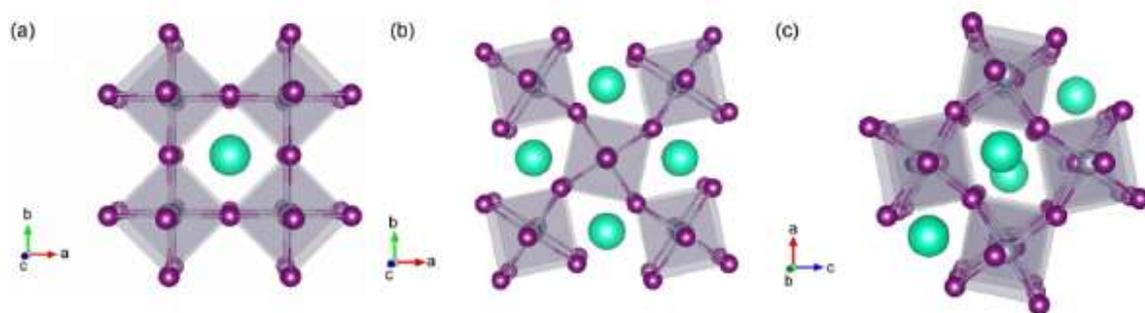
⁴¹ ONODA-YAMAMURO, Noriko, *et al.* p-T phase relations of $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Cl, Br, I) crystals. [1]:1992. 277-281

⁴² SEMENOVA, O. I., *et al.* Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ crystals and films. Synthesis and characterization. [1]:2017. 45-49.

⁴³ BAIKIE, Tom, *et al.* Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. En: J.MATER.CHEM.A. vol. 1, no. 18, p. 5628-5641

⁴⁴ FROST, Jarvist and WALSH, Aron. Molecular Motion and Dynamic Crystal Structures of Hybrid Halide Perovskites. 2016. 1 p.

Figura 5. Fases cristalinas de la Perovskita MAPbI₃: a) cúbica, b) tetragonal, c) ortorrómbica.



LEIJTENS, Tomas, et al. Towards enabling stable lead halide perovskite solar cells; interplay between structural, environmental, and thermal stability. En: J.MATER.CHEM.A. vol. 5, no. 23, p. 11483-11500

La estructura de la Perovskita ABX₃ es susceptible de realizar variaciones en los cationes A y B. Lo anterior se ve representado como A_{1-x}A'_xBX₃, AB_{1-x}B'_xX₃ o A_xB_{1-x}BX₃⁴⁵ y constituye a la llamada Perovskita compleja⁴⁶.

Estas Perovskitas suelen exhibir propiedades muy particulares derivadas de la interacción de los dos cationes ubicados en posición octaédrica. Además de propiedades sobresalientes como el alto valor del voltaje de circuito abierto (VOC) que se puede obtener con respecto a la banda de semiconductores⁴⁷.

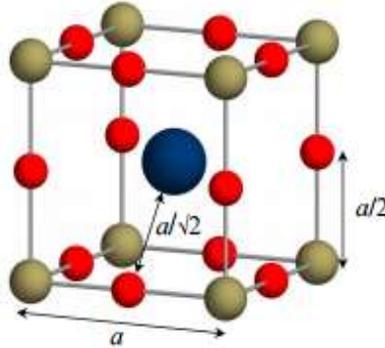
⁴⁵ XU, Lei, et al. Synthesis, surface structure and optical properties of double perovskite Sr₂NiMoO₆ nanoparticles. [1]:2016. 849-857

⁴⁶ ALARCÓN, Carlos. Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr₂TiMoO₆ utilizando el método de reacción de estado sólido. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia. 2011

⁴⁷ KULBAK, Michael; CAHEN, David and HODES, Gary. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. 2015. 150610174239009 p.

1.2.2 Factor de tolerancia.

Figura 6. Estructura cúbica de Perovskita ideal. El sitio A es de color azul, sitio B de color beige y los aniones X de color rojo.



LUKE, Daniels. *Structures and properties of perovskites and pyrochlores from hydrothermal synthesis*. PhD thesis, University of Warwick. 2015.

La distancia B-X es igual a la mitad de la longitud de la celda unitaria, $a/2$ (Ver Figura 6), donde a es el parámetro de la red cúbica. La distancia A-X, diagonalmente a través de la cara de la celda unitaria, es más larga y es igual a $a/\sqrt{2}$, produciendo la siguiente relación entre los radios iónicos de los cationes de sitio A y B^{48,49}.

Ecuación 1. Relación entre las distancias de enlace.

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

donde r_A , r_B y r_X corresponden a los radios cristalinos para los cationes A y B y el anión X, respectivamente y, para los cuales se encuentran valores reportados en tablas.

Goldschmidt⁵⁰, se dio cuenta de que tomando la relación entre los dos, era posible usar sólo los radios iónicos de los dos cationes para cuantificar la desviación de la

⁴⁸ ISHIHARA, Tatsumi. Structure and Properties of Perovskite Oxides. En: ISHIHARA, Tatsumi ed. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. Boston, MA: Springer US, 2009. 1-16 p.

⁴⁹ LUKE, Daniels. *Structures and properties of perovskites and pyrochlores from hydrothermal synthesis*. PhD thesis, University of Warwick. 2015.

⁵⁰ BECKER, Markus; KLUNER, Thorsten and WARK, Michael. Formation of hybrid ABX_3 perovskite compounds for solar cell application: first-principles calculations of effective ionic radio and determination of tolerance factors. En: DALTON TRANS. vol. 46, no. 11, p. 3500-3509

estructura ideal. Esta relación, conocida como el factor de tolerancia, se muestra mediante la siguiente ecuación ^{51,52,53}

Ecuación 2. Relación de Goldschmidt

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

La estructura de Perovskita tiene los siguientes factores de tolerancia ^{54,55,56,57}.

Tabla 2. Diferentes tipos de estructura en función del factor de tolerancia.

Factor de tolerancia de Goldschmidt	Estructura	Explicación
<0,75	Ilmenita	Los iones A y B tienen radios iónicos similares.
0,75 - 0,9	Ortorrónica	Los cationes A por tener un tamaño pequeño, caben en los intersticios de los iones B
0,9 – 1	Cúbica	Los iones A y B tienen el tamaño ideal
>1	Hexagonal o Tetragonal	Los cationes A tienen un tamaño grande y los iones B un tamaño pequeño

Goldschmidt Tolerance Factor. En: Anonymous Wikipedia. 2016.

⁵¹ MUCCILLO, Reginaldo. Properties and applications of perovskite proton conductors. vol. 13, p. 385-394g

⁵² CUERVO, Javier. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA DEL ESTANATO TIPO PEROVSKITA (Ba,Sr)SnO₃. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2011.

⁵³ TAILOR, Hamel Navinchandra. Synthesis and characterization of complex perovskite solid solutions. [1]:Department of Chemistry - Simon Fraser University, 2010.

⁵⁴ CLARK, Lucy Mary and LIGHTFOOT, Philip. Magnetic Properties of Transition Metal Fluoride Perovskites. En: Anonymous Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials. Elsevier, 2016. 261-284 p.

⁵⁵ PARK, Nam-Gyu. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. [1]:2015. 65-72

⁵⁶ ALARCÓN, Carlos. Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr₂TiMoO₆ utilizando el método de reacción de estado sólido. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia. 2011.

⁵⁷ Goldschmidt Tolerance Factor. En: Anonymous Wikipedia. 2016.

1.2.3 Distorsiones geométricas.

1.2.3.1 Inclinaciones octaédricas: Cuando el catión A es demasiado pequeño con relación a los cationes B, los octaedros, cuyos ejes están alineados en una Perovskita ideal, se inclinan, giran y la estructura colapsa alrededor de los cationes A bajando la simetría⁴⁵.

1.2.3.2 Efecto Jahn-Teller de primer orden: Este efecto se presenta con el objetivo de romper la degeneración de los orbitales de los cationes situados en los sitios B dentro de un campo cristalino y disminuir la energía de la red. La estabilización energética que supone este efecto, da lugar a la distorsión del octaedro a lo largo de los ejes de simetría de orden cuatro, mediante la elongación y la compresión de los enlaces⁵⁸.

1.2.3.3 Desplazamiento de los cationes: Los cationes de sitio B exhiben una unión covalente con sus aniones vecinos y por lo tanto están más fácilmente polarizados, especialmente cuando el metal es subdimensionado y lleva una carga alta. Los desplazamientos de cationes están íntimamente ligados con propiedades a granel tales como la ferroelectricidad⁵⁹.

1.2.4 Propiedades fisicoquímicas.

1.2.4.1 Propiedades optoelectrónicas: Las Perovskitas tienen propiedades de transporte de carga ambipolar, es decir conducen tanto electrones como huecos, son de gap de energía directo variando en un rango de 1,1 a 2,3 eV, dependiendo de su composición. El gap de energía es posible modificarlo para ampliar la absorción a longitudes de onda más largas, por ejemplo, si se cambia el catión orgánico de MA por FA éste se reducirá alrededor de 0,07 eV⁶⁰ o bien, si el de Pb es sustituido por Sn, el gap de energía se reduce a 1,17 eV⁶¹ (ver Figura 7).

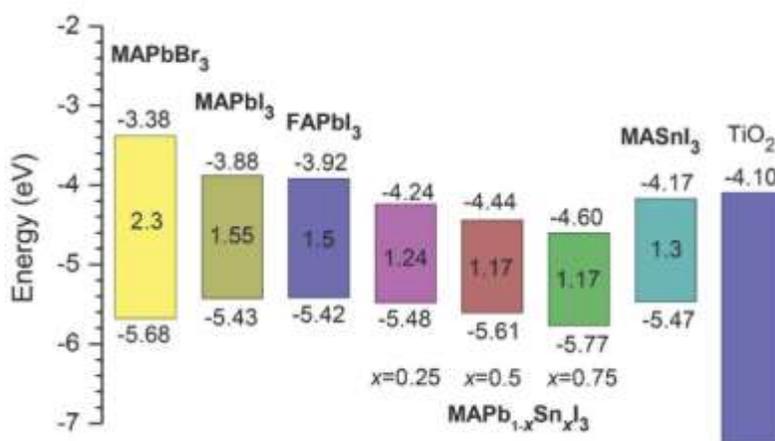
⁵⁸ GONZÁLEZ, Paula. *Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura*, Madrid: UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID , 2014.

⁵⁹ LUKE, Daniels. *Structures and properties of perovskites and pyrochlores from hydrothermal synthesis*. PhD thesis, University of Warwick. 2015.

⁶⁰ XIAO, Zhengguo, *et al.* Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells. [1]:2016. 1-38

⁶¹ MONTOYA, Diana. *Películas Orgánico-Inorgánicas con Estructura Perovskita como Capa Activa en Dispositivos Fotovoltaicos*, León, Guanajuato, 2016.

Figura 7. Diagrama esquemático de niveles de energía para diferentes Perovskitas.



JUNG, Hyun Suk and PARK, Nam-Gyu. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. En: SMALL. vol. 11, no. 1, p. 10-25

1.3 FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE CELDAS SOLARES TIPO PEROVSKITA

El funcionamiento general de una celda solar híbrida con estructura tipo Perovskita incluye tres etapas: la primera corresponde a la generación de portadores de carga, la segunda es la separación de dichos portadores y la tercera su recolección.

El proceso de generación de portadores se lleva a cabo en la capa absorbente, que corresponde, en este caso, a la Perovskita; allí, los fotones, provenientes de la luz solar, que tienen una energía mayor al gap de energía de la Perovskita (que varía entre 1,5 y 1,64 eV), son absorbidos y generan pares electrón-hueco. Entre mayor sea el gap de energía menor será la cantidad de fotones absorbidos.

Posteriormente, en la etapa de separación de portadores, éstos por procesos de difusión viajan hacia los contactos selectivos. Es necesario que la longitud de difusión sea lo suficientemente grande para que los portadores de carga sean efectivamente recolectados y puedan viajar sin sufrir procesos de recombinación en el camino. Para obtener grandes longitudes de difusión, es necesario que la capa de Perovskita sea compacta y con tamaños de grano grandes, lo que evita la recombinación en los bordes de grano⁶².

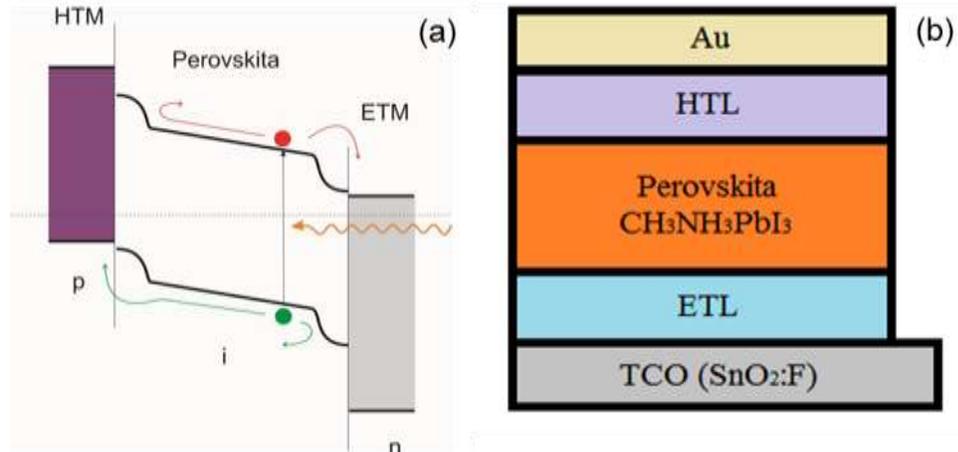
Por último, la tercera etapa, como se mencionó anteriormente, corresponde a la recolección de portadores. A través de contactos selectivos (denominados capa

⁶² LIU, Tanghao, *et al.* Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. vol. 6, no. 17, p. n/a

transportadora de huecos (HTL) y capa transportadora de electrones, (ETL)) los portadores son llevados a los contactos eléctricos para ser convertidos en corriente eléctrica.

El funcionamiento descrito anteriormente corresponde a una estructura tipo juntura p-i-n (semiconductor tipo p – semiconductor intrínseco – semiconductor tipo n), cuyo diagrama de bandas general se muestra en la Figura 8a. En este tipo de estructura, la Perovskita actúa como capa intrínseca y los contactos selectivos HTM y ETM como materiales tipo p y n respectivamente. La arquitectura más usada en este tipo de dispositivos se muestra en la Figura 8b.

Figura 8. (a) Diagrama de bandas de energía y (b) arquitectura típica de una celda solar híbrida tipo perovskita con estructura p-i-n.



EDRI, Eran, *et al.* Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells. En: NATURE COMMUNICATIONS. vol. 5.

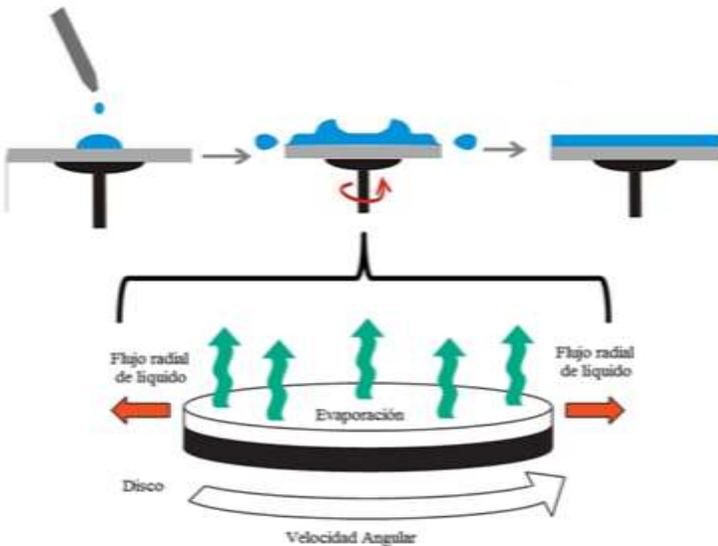
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El estudio del efecto de la concentración de CsI sobre las propiedades morfológicas y ópticas de películas delgadas $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ involucra procedimientos que abarcan desde una revisión bibliográfica extensa hasta la caracterización de las películas sintetizadas. En este trabajo se planteó una metodología que agrupa todo el rango de procedimientos y dirige la investigación hacia el cumplimiento de los objetivos.

Las películas delgadas de compuestos híbridos orgánico/inorgánico investigadas fueron sintetizadas por *spin coating* (Ver anexo A). Esta técnica consiste en la aplicación de un compuesto en solución sobre un sustrato, el cual por medio de la acción de la fuerza centrífuga, será dispersado a través de éste, formando así una capa delgada de solución. Finalmente, por efecto de la rotación, los componentes volátiles se evaporan y los no volátiles forman una película delgada sólida. El procedimiento anteriormente descrito se encuentra esquematizado en la Figura 9a. Este método es muy usado debido a su alta homogeneidad y reproducibilidad⁶³ del proceso, importante en el resultado que se quiera obtener. En la Figura 9b se observan imágenes del spin coater utilizado en la síntesis de películas delgadas.

⁶³ KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. [1]:2009. 394-412

Figura 9. Procedimiento para sintetizar películas delgadas por *spin coating*; consta de 4 etapas: deposición, spin up, spin off y evaporación

<p>a)</p>  <p>El diagrama ilustra el proceso de spin coating en cuatro etapas. En la primera etapa, se deposita una gota de líquido sobre un disco. En la segunda etapa, el disco comienza a girar, extendiendo el líquido. En la tercera etapa, el disco gira más rápido, formando una película delgada. En la cuarta etapa, el disco se detiene, dejando una película uniforme. Una sección ampliada muestra un disco girando con 'Velocidad Angular' (indicada por una flecha curva). Se observan 'Flujo radial de líquido' (flechas rojas hacia afuera) y 'Evaporación' (flechas verdes hacia arriba) desde la superficie del disco.</p>	<p>b)</p>  <p>La fotografía muestra un equipo de laboratorio para spin coating. En la parte superior, se ve un motor con dos medidores de velocidad. En la parte inferior, se ve un plato giratorio con un disco de sustrato en el centro, todo dentro de un recipiente metálico.</p>
<p>KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. [1]:2009. 394-412</p>	<p>GORDILLO, Gerardo. Grupo de materiales semiconductores y energía solar, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.</p>

2.1 ASENTAMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS

Con el objeto de establecer las mejores condiciones de síntesis para obtener la fase Perovskita deseada de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$, se hizo un estudio previo de la velocidad de rotación como parámetro de ajuste de los equipos de revestimiento por centrifugación, para establecer rutinas de deposición que garanticen buenos espesores en las muestras. Adicional a ello, a fin de favorecer la cristalización de la Perovskita por medio de la evaporación del solvente, se estudió el efecto del tiempo de recocido sobre películas de Perovskita $MAPbI_3$.

La metodología aquí desarrollada, propuso un diseño factorial mixto para dos factores (A, B), con 4 y 3 niveles, respectivamente. Así, la velocidad de rotación es

representada por “A” con niveles a1, a2, a3 y a4, y la concentración de MAPbI₃ es representada por “B” con niveles b1, b2 y b3. Al combinar ambos factores se tiene 12 (4 x 3 = 12) tratamientos para ser evaluados (Ver Tabla 3). Así mismo, se programó un ensayo para la prueba del tiempo de recocido (Ver Tabla 4).

Los experimentos factoriales constituyen un arreglo de tratamientos y no un diseño de experimentos. La planeación de un experimento tiene en cuenta los siguientes principios básicos: obtención de réplicas, aleatoriedad y análisis por bloques. En este trabajo fue suficiente evaluar experimentalmente los efectos de las interacciones entre factores y niveles para proporcionar resultados generales de interés para el experimentador, mas no fue necesario considerar emplear modelos estadísticos para experimentaciones en donde estos tres principios no eran objeto de estudio, ya que se tienen estándares tomados de referentes bibliográficos que enfocan la investigación hacia la visión buscada.

2.1.1 Serie de síntesis.

2.1.1.1 Serie 1. Variación de la velocidad de rotación y la concentración de solución MAPbI₃.

Tabla 3. Matriz de concentración y velocidad de rotación.

Concentración (M)	Velocidad de rotación (rpm)			
	1000	1500	2000	3000
0,8	MAPbI ₃₋₀₁	MAPbI ₃₋₀₂	MAPbI ₃₋₀₃	MAPbI ₃₋₀₄
1,0	MAPbI ₃₋₀₅	MAPbI ₃₋₀₆	MAPbI ₃₋₀₇	MAPbI ₃₋₀₈
1,2	MAPbI ₃₋₀₉	MAPbI ₃₋₁₀	MAPbI ₃₋₁₁	MAPbI ₃₋₁₂

2.1.1.2 Serie 2. Variación del tiempo de recocido de películas delgadas de Perovskita MAPbI₃.

Tabla 4. Variación del tiempo de recocido de películas de Perovskita MAPbI₃.

Película	[MAPbI ₃]	t _{recocido} (min)	T _{recocido}	Velocidad de rotación	t _{aceleración}
MAPbI ₃₋₂₀	1,2 M	10	100 °C	1000 rpm	1 s
MAPbI ₃₋₂₁		15			
MAPbI ₃₋₂₂		25			
MAPbI ₃₋₂₃		40			

2.2 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS

Se trabajó con sustratos de vidrio común (boro silicato) sometidos cuidadosamente a un protocolo de limpieza (Ver Anexo B).

2.3 SOLUCIÓN PRECURSORA DE MAI (CH₃NH₃I)

El yoduro de metilamonio (CH₃NH₃I) se sintetizó de acuerdo a un método previamente informado⁶⁴ (Ver anexo C). Se mezclaron cantidades equimolares de metilamina (CH₃NH₂) (Sigma Aldrich 30% en etanol) y ácido yodhídrico (HI) (Sigma Aldrich 99 %) en un baño a 0 °C por 2 horas con agitación constante. Después de la evaporación a 50° C por 1 h, el precipitado resultante se lavó tres veces con éter etílico y se secó a vacío a 60°C durante 24 horas.

2.4 SOLUCIÓN PRECURSORA DE PbI₂

Los cristales de PbI₂ se obtuvieron mezclando de forma aproximada dos disoluciones: Nitrato de plomo (en exceso), y yoduro de potasio, KI. Pasadas dos horas de mezcla, el sólido resultante se lavó varias veces con agua desionizada en un papel filtro y se secó a vacío a 80°C por 12 horas (Ver anexo D).

2.5 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE PEROVSKITA Cs_xMA_(1-x)PbI₃

Para evaluar el efecto de la concentración de CsI en películas delgadas de Cs_xMA_(1-x)PbI₃, se prepararon nueve soluciones empleando relaciones molares de CsI/CH₃NH₃I = 0/100, 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 30/70, 50/50, 70/30, 100/0. Las soluciones precursoras de Perovskita mixta se prepararon disolviendo CH₃NH₃I y PbI₂ en un solvente de mezcla aprótico (DMSO) a una concentración de 1,2M. A continuación, se añadió CsI, predisoluto como una solución madre de 1,5 M en DMSO, al precursor de Perovskita para conseguir la composición doble catión deseada (Ver anexo E). Las soluciones resultantes se depositaron por medio de spin coating a 1000 rpm durante 120 s, adicionando 200 uL de la solución precursora sobre el sustrato boro silicato giratorio. Posteriormente, los sustratos se recoció a 100 °C durante 40 minutos para evaporar el disolvente y lograr una mejor cobertura (Ver anexo F).

2.6 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cs_xMA_(1-x)PbI₃

Para evaluar el efecto de la concentración de CsI sobre las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de catión mixto Cs_xMA_(1-x)PbI₃, se hizo uso de las siguientes técnicas de caracterización:

2.6.1 Propiedades morfológicas: Usando un microscopio de fuerza atómica Autoprobe CP5 de Park Scientific Instruments operado en modo de No Contacto, se obtuvieron imágenes de la morfología superficial y tamaño de grano de las películas sintetizadas.

⁶⁴ JENG, Jun-Yuan, *et al.* CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. En: ADVANCED MATERIALS. vol. 25, no. 27, p. 3727-3732

2.6.2 Propiedades ópticas: Las mediciones espectrales de reflectancia y transmitancia difusa de películas delgadas de catión mixto $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$, se realizaron a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR Cary Serie 5000 equipado con una esfera integradora que operaba en el rango de 300-2500 nm. La transmitancia se corrigió por reflexión utilizando $T_{\text{corregida}} = T/(1 - R)$. Los datos de reflectancia versus longitud de onda generados se usaron para estimar el band gap del material bajo el modelo de Kubelka-Munk: $F(R_\infty) = (1 - R)^2 / 2R = \alpha / s$.

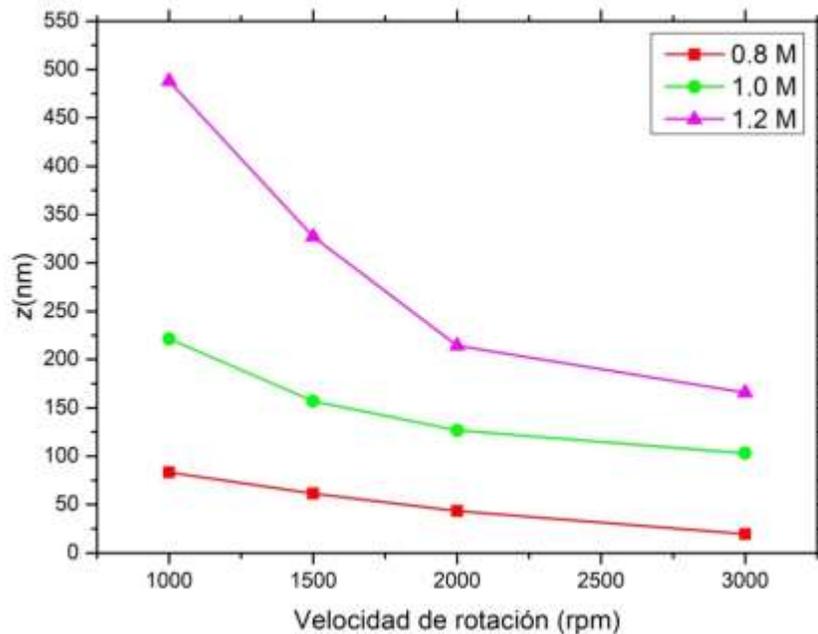
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

3.1 ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS MAPbI_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)

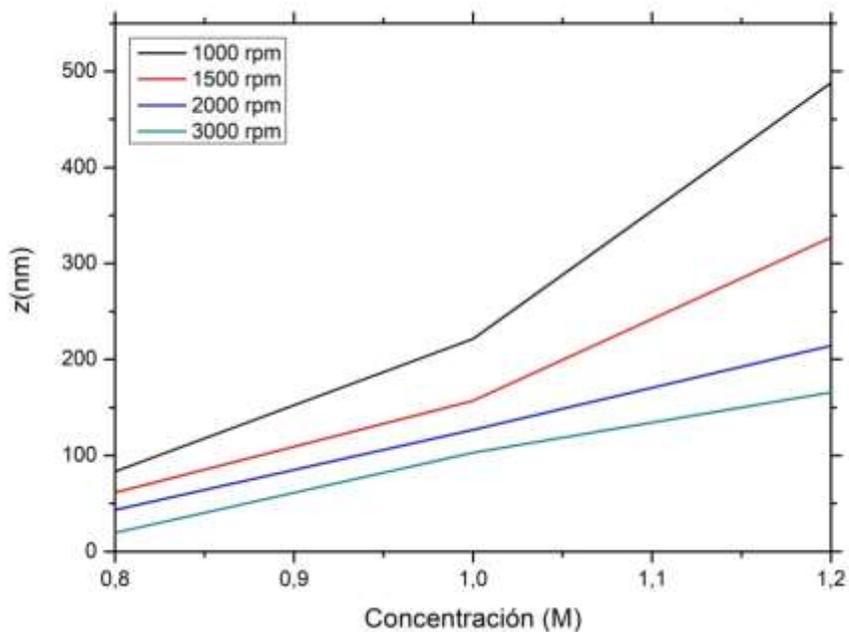
3.1.1 Influencia de velocidad de rotación y concentración molar sobre la velocidad de crecimiento de películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3): La medición de los espesores se realizó con un perfilómetro *Veeco Dektak 150*. El papel de la velocidad de rotación como parámetro de deposición en función del espesor de películas MAPbI_3 (alcanzado en un determinado tiempo) a diferentes valores de concentración, se observa en la Gráfica 1a. La variación del espesor de las películas en función de la velocidad de giro muestra un comportamiento decreciente en el rango de 1000-3000 rpm, corroborando la proporcionalidad inversa entre estas dos variables. En particular, esta disminución se traduce a que etapas elevadas de velocidad de giro dan como resultado películas más finas, en donde la alta intensidad de fuerza centrífuga aplicada a la solución líquida de MAPbI_3 , que depende tanto de la velocidad del sustrato (rpm) como de la velocidad y turbulencia característica del aire sobre el mismo, además de la alta velocidad de secado y viscosidad de la solución prevalecen en esta medida de espesor. Se observan variaciones del orden de +/- 50 rpm que ocasionan cambios de espesor de aproximadamente un 30%.

Gráfica 1. Variación del espesor de películas de MAPbI₃ en función de a) velocidad de rotación y b) concentración molar

a)



b)



Para lograr dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia, la capa absorbente de Perovskita debe ser lo suficientemente gruesa para absorber una gran cantidad de fotones. Además, su longitud de difusión debe ser lo suficientemente grande para que los portadores de carga sean efectivamente recolectados. Jeon, et al⁶⁵, afirman que valores de espesor de películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ entre 350 y 600 nm, permiten el equilibrio entre la longitud de absorción óptica y la longitud de difusión de electrones y huecos. De acuerdo con esto, de la Gráfica 1a se infiere que a la velocidad de rotación del sustrato de 1000 rpm a una concentración de 1,2 M, el espesor resultante es de 490,1 nm, valor que se encuentra dentro del rango óptimo de espesores. Por otra parte, valores de espesor mayores al reportado en literatura, crean más centros de recombinación (alta densidad) que limitan el transporte de portadores de carga fotogenerados. Por tanto, deben ser descartados, caso que se presenta a concentraciones (M) y velocidades de giro (rpm) de 0,8/(1000, 1500, 2000, 3000), 1,0/(1000, 1500, 2000, 3000) y 1,2/ (1500, 2000, 3000).

Por otra parte, la Gráfica 1b muestra la variación del espesor a diferentes valores de concentración de solución $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Como es de esperarse, si se aumenta la concentración de las sustancias precursoras que participan en la reacción ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2), aumenta el espesor de la capa de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Este mismo comportamiento se vio reflejado para cada una de las velocidades de rotación estudiadas en la Gráfica 1a.

Con base al estudio anteriormente realizado y de acuerdo a lo reportado en la base de datos del Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá⁶⁶, se estableció que los parámetros listados en el Cuadro 1 dan lugar a películas de Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con buenas propiedades para su aplicación específica en celdas solares.

⁶⁵SEMENOVA, O. I., et al. Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals and films. Synthesis and characterization. [1]:2017. 45-49

⁶⁶ GORDILLO, Gerardo. Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar. [1]. [Consultado el /01/21/16:39:572018]. Disponible en: <http://scienti.colciencias.gov.co:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=00000000000288>

Cuadro 1. Parámetros de síntesis recomendados para la deposición de películas delgadas de MAPbI₃.

Parámetro	Rango de Variación
Velocidad de rotación (rpm)	1000
Tiempo de aceleración (s)	1
Tiempo de recocido (min)	10
Temperatura de recocido (°C)	100
Concentración (M)	1,2
Calentamiento de sustrato (°C)	101-103
En presencia	Aire (Presión atmosférica)

3.1.2 Caracterización estructural de películas MAPbI₃: La fase y estructura cristalina presentes en las muestras de MAPbI₃, fueron identificadas a través de medidas de XRD. Los patrones de difracción de la Perovskita se midieron en un difractómetro *Philips X'Pert ProPANalytical* usando radiación Cu-K α ($\lambda=1,540598$ Å), a una velocidad de barrido (2θ) de $0,0167$ ° S⁻¹. El voltaje de aceleración y la corriente aplicada fueron de 40 KV y 40 mA, respectivamente.

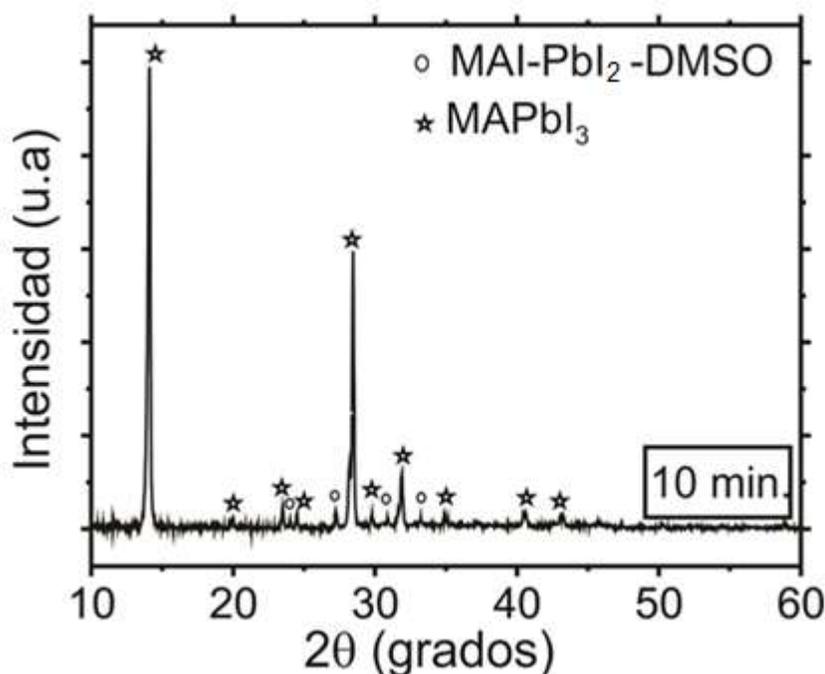
La Gráfica 2 muestra el espectro de difracción de rayos-x de una película delgada de MAPbI₃ depositada usando los parámetros listados en el Cuadro 1. En ella, los picos de difracción a $2\theta = 14,12^\circ, 20,04^\circ, 23,52^\circ, 24,52^\circ, 28,45^\circ, 31,90^\circ, 40,68^\circ$ y $43,33^\circ$, corresponden a los planos de reflexión de (110), (112), (211), (202), (220), (310), (224) y (330), respectivamente, de la fase α -MAPbI₃ con estructura tetragonal tipo Perovskita (grupo espacial I4/mcm, lat. const. $A = 8,8743$ Å, $c = 12,6708$ Å)^{67,68,69}. No se observan picos de PbI₂ y CH₃NH₃I. La película exhibió una estructura cristalina altamente orientada a lo largo de los planos (110) y (220). Sin embargo, debido a la fuerte coordinación del solvente DMSO, se observaron picos débiles que podrían indexarse a la fase intermedia MAI-PbI₂-DMSO.

⁶⁷ SUN,Xu-Guang, *et al.* Effect of CH₃NH₃I concentration on the physical properties of solution-processed organometal halide perovskite CH₃NH₃PbI₃. [1]:2017. 274-279

⁶⁸ HAN,Fei, *et al.* Cesium Iodide Interface Modification for High Efficiency, High Stability and Low Hysteresis Perovskite Solar Cells. [1]:2017. 122-130

⁶⁹ IM,Jeong-Hyeok, *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. En: NANOSCALE. vol. 3, no. 10, p. 4088-4093

Gráfica 2. Espectro de difracción de rayos-x de película delgada de MAPbI₃ depositada usando los parámetros listados en el Cuadro 1.

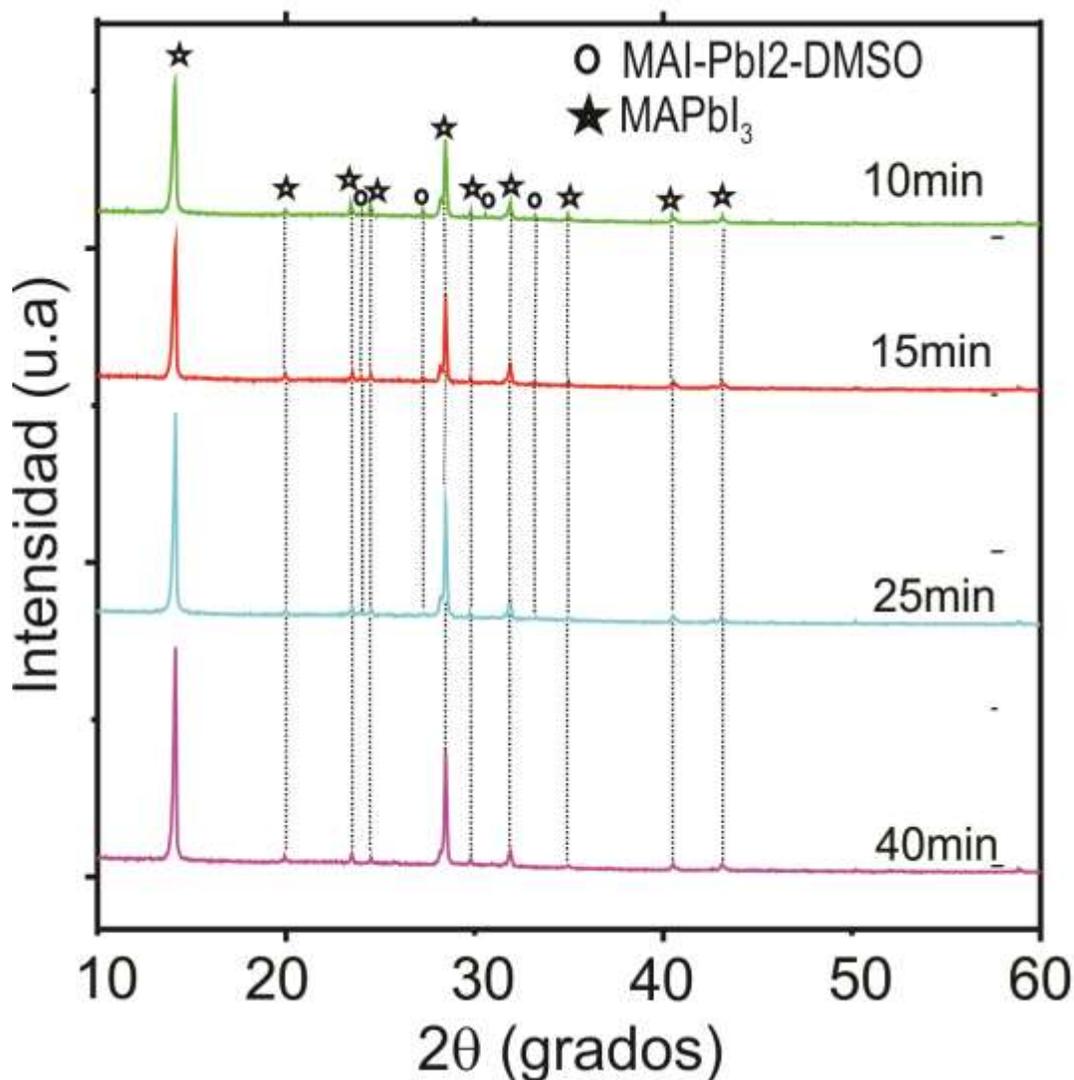


Para eliminar la presencia de la fase asociada a MAI-PbI₂-DMSO, fue necesario aumentar el tiempo de recocido sobre las películas de Perovskita MAPbI₃ manteniendo los demás parámetros listados en el Cuadro 1 constantes. La Gráfica 3 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de películas de Perovskita preparadas a diferentes tiempos de recocido. De ella se infiere que a medida que aumenta el tiempo de recocido disminuye la intensidad de los picos de la fase MAI-PbI₂-DMSO y aumenta la orientación cristalina a lo largo de los planos más termodinámicamente estables. Esto último se traduce a que la libre orientación molecular de CH₃NH₃PbI₃ ocasiona que a lo largo de estos planos preferencialmente coexista un estado de equilibrio termodinámico^{70,71} con un mínimo de entalpía y energía libre de Gibbs y por ende, con un máximo de entropía del universo (fase cristalina ocupa más espacio). Así mismo, en la Gráfica 3 se observa que todos los picos de difracción de la muestra recocida a un tiempo de 40 minutos, corresponden únicamente a la Perovskita MAPbI₃, indicando que bajo estas condiciones se obtienen películas con la estructura cristalina y pureza de fase deseada.

⁷⁰ Estado De Equilibrio Termodinámico. En: Anonymous Wikipedia, la enciclopedia libre. 2017.

⁷¹ WANG, Baohua, et al. Elucidating the Reaction Pathways in the Synthesis of Organolead Trihalide Perovskite for High-Performance Solar Cells. En: SCIENTIFIC REPORTS. vol. 5,

Gráfica 3. Espectros de difracción de rayos-x de películas delgadas de MAPbI₃, recocidas a 100 °C, durante tiempos que varían entre 10 y 40 min.

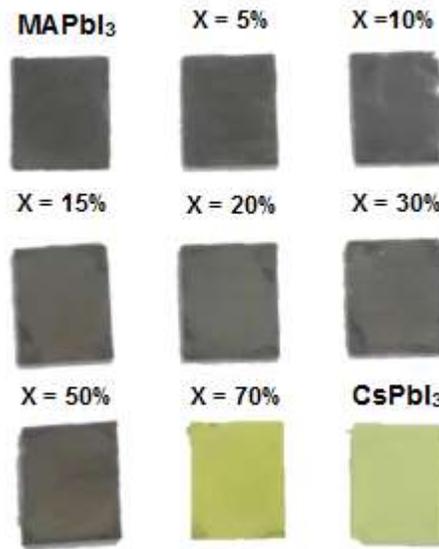


3.2 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE PEROVSKITA BICATIÓN Cs_xMA_(1-x)PbI₃

Inicialmente, se prepararon películas delgadas de Cs_xMA_(1-x)PbI₃ con concentraciones de Cs variadas desde x=0 (MAPbI₃) hasta x=100% (CsPbI₃) y se encontró que cuando el contenido de Cs es alto (x ≥ 70%), a condiciones de temperatura ambiente, el CsPbI₃ segrega y cambia de la fase fotoactiva tetragonal denominada Perovskita negra a la fase amarilla ortorrómbica de no Perovskita, evidencia que se corrobora por el color de la película (Ver Figura 10). Esto ocurre debido a que CsPbI₃ solo es estable a elevadas temperaturas. Estudios realizados previamente indican que la fase amarilla presenta malas propiedades ópticas y de transporte eléctrico y por ende, da lugar a dispositivos fotovoltaicos de baja

eficiencia. Por otra parte, aparentemente la tonalidad oscura que tienen las películas de Perovskita de catión mixto $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ para valores de x entre 0 y 50%, indica la supresión de la fase amarilla y, por ende, la formación de una estructura de red cristalina similar a una fase negra. Por ello, con base a lo anterior, se seleccionaron muestras con espesores del orden de 500 nm y concentraciones de Cs variando entre $x=0$ y $x=50\%$ para estudiar sus propiedades ópticas y morfológicas.

Figura 10. Películas obtenidas de Perovskita de catión mixto $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con concentraciones de Cs variadas desde $x=0$ hasta $x=100\%$.



Se investigó las Perovskitas de catión mixto de la forma genérica $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ abreviadas por conveniencia como Cs_xM (x está en porcentaje). Cs_0M , es decir, sin Cs, es la composición básica de los materiales más ampliamente estudiados en los últimos años.

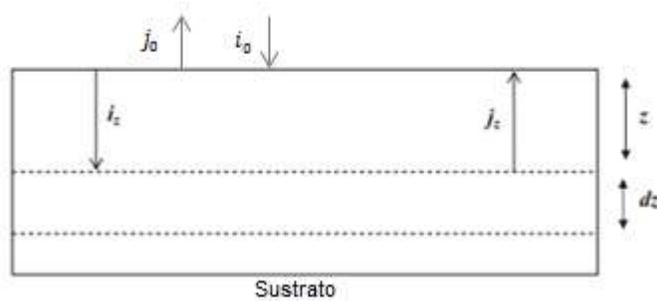
3.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

3.3.1 Estudio de propiedades ópticas de películas $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$: En general, las películas delgadas de Cs_xM preparadas por spin coating crecen con una morfología muy particular que da lugar a una dispersión pronunciada de la luz que interactúa con este tipo de compuestos. Se usó espectroscopia UV-Vis para determinar el coeficiente de absorción y el gap de energía (E_g) para cada una de las composiciones estudiadas; este último se obtuvo aplicando la teoría de Kubelka-Munk^{72,73}. Esta teoría se basa en un modelo continuo (ver Figura 11) que

⁷² MURPHY, Anthony B. Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements. vol. 46, no. 16, p. 3133-3143

describe la reflectancia resultante de la transferencia de la radiación de dos flujos en una sección delgada de espesor dz a una distancia z :

Figura 11. Representación de las radiaciones que intervienen en la reflectancia difusa en el modelo de Kubelka-Munk



ABOULIATIM, Y., *et al.* Study of borosilicate glaze opacification by phosphates using Kubelka-Munk model. [1]:2017. 5862-5869

Las letras i y j representan la radiación hacia abajo y hacia arriba, respectivamente. Las ecuaciones diferenciales para ambos flujos se dan a continuación⁷⁴:

Ecuación 3. Radiación hacia abajo.

$$\frac{di_z}{dz} = -(s+\alpha)i_z + sj_z,$$

Ecuación 4. Radiación hacia arriba.

$$\frac{dj_z}{dz} = (s+\alpha)j_z - si_z$$

Donde α es el coeficiente de absorción y s es el coeficiente de dispersión.

Sustituyendo $a_T = \frac{(s+\alpha)}{s}$, las ecuaciones anteriores se reducen a la forma

Ecuación 5. Radiación hacia abajo sustituida.

$$\frac{di_z}{sdz} = -a_T i_z + j_z,$$

⁷³ CHRISTY, Alfred A.; KVALHEIM, Olav M. and VELAPOLDI, Rance A. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. [1]:1995. 19-27

⁷⁴ ABOULIATIM, Y., *et al.* Study of borosilicate glaze opacification by phosphates using Kubelka-Munk model. [1]:2017. 5862-5869

Ecuación 6. Radiación hacia arriba sustituida.

$$\frac{dj_z}{sdz} = a_T j_z - i_z$$

La reflectancia de la muestra es análoga a la transmitancia en la ecuación de Lambert Beer y se define por

Ecuación 7. Reflectancia de la muestra

$$R(z) = \frac{j_z}{i_z}$$

Por tanto, las Ecuaciones 6 y 7 pueden ser escritas como una ecuación diferencial simple

$$\frac{dR}{(R^2 - 2 a_T R + 1)} = sdz$$

Lo anterior se integra usando los límites $z = 0$ a $z = z$, obteniéndose

$$sz = \left[\left\{ \frac{1}{p - q} \right\} \ln \left\{ \frac{(R - p)}{(R - q)} \right\} \right]_0^z$$

Donde

$$p = a_T + \sqrt{a_T^2 - 1}$$

$$q = a_T - \sqrt{a_T^2 - 1}$$

Cuando el espesor de la muestra es infinito ($z \sim \infty$), la reflectancia se aproxima a $q = a_T - \sqrt{a_T^2 - 1}$ ⁷⁵ y, por tanto, el modelo se convierte en

Ecuación 8. Función de Kubelka-Munk

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

Donde R es la reflectancia en cada longitud de onda. Esta ecuación se aplica regularmente a materiales dispersores de luz y partículas absorbentes en una matriz⁷⁶. Generalmente, el coeficiente de absorción α es proporcional a la función

⁷⁵ CHRISTY, Alfred A.; KVALHEIM, Olav M. and VELAPOLDI, Rance A. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. [1]:1995. 19-27

⁷⁶ LÓPEZ, Rosendo and GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. En: JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY. vol. 61, no. 1, p. 1-7

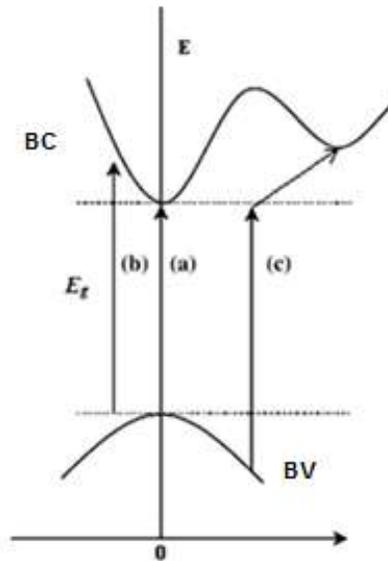
$F(R_\infty)$. Ghobadi⁷⁷, informó que la relación experimental del α con la energía de fotón incidente se obtiene de la siguiente ecuación

Ecuación 9. Ecuación de Tauc, David y Mott

$$\alpha(h\nu) = D(h\nu - E_g)^n$$

En donde D es una constante, $h\nu$ es la energía de fotón incidente y n es un coeficiente asociado a una transición electrónica ($n = 1/2$ para directa permitida, $n = 2$ para indirecta permitida, $n = 3/2$ para directa prohibida y $n = 3$ para indirecta prohibida (Ver Figura 12)). En general, existen diferentes formulaciones asociadas a diversas transiciones. Sin embargo, es muy difícil establecer el tipo de transición a usar en el cálculo experimental del E_g .

Figura 12. Representación de las transiciones electrónicas: (a) directa permitida (b) directa prohibida (c) gap indirecto.



LÓPEZ, Rosendo and GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. En: JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY. vol. 61, no. 1, p. 1-7

⁷⁷ GHOBADI, Nader. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. En: INTERNATIONAL NANO LETTERS. vol. 3, no. 1,

Por otra parte, resolviendo las Ecuaciones 3 y 4, se obtiene una expresión hiperbólica para la transmitancia en términos de espesor de recubrimiento z , coeficiente de absorción (α) y dispersión (s) de la muestra⁷⁸:

Ecuación 10. Transmitancia de la muestra.

$$T = \frac{b}{a_T \sinh(bsz) + b \cosh(bsz)}$$

donde,

$$b = \sqrt{a_T^2 - 1}$$

Las mediciones de transmitancia difusa aquí obtenidas tienen en cuenta la atenuación de la luz incidente en un factor de $(1 - R)$. Por lo tanto, la transmitancia real de la capa de muestra podría obtenerse después de la corrección adecuada del valor medido.

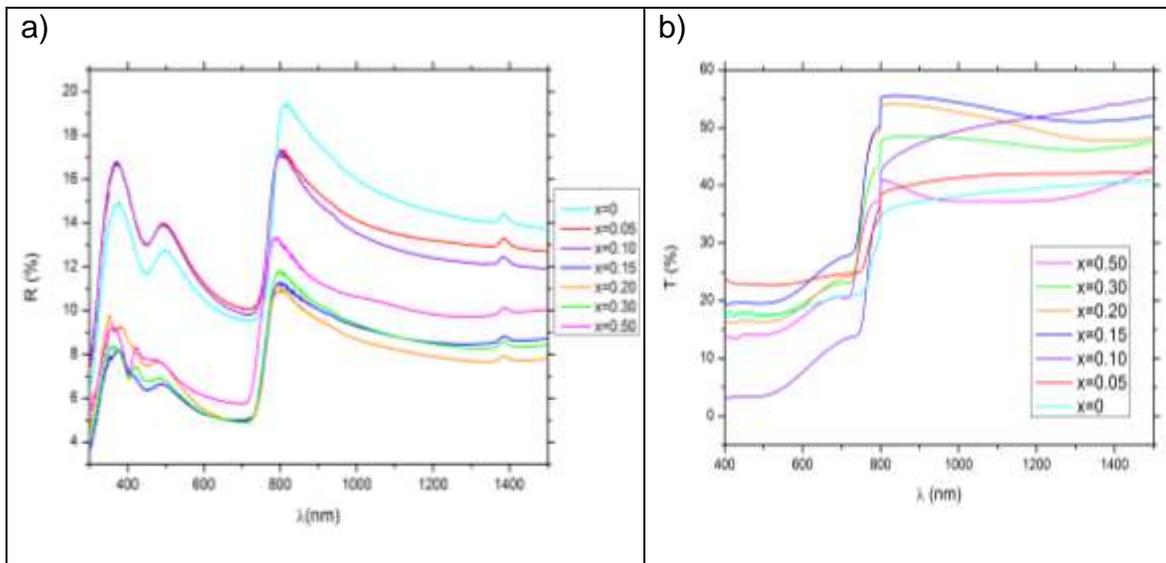
Ecuación 11. Transmitancia real de la muestra.

$$T_{\text{corregida}} = T \times (1 - R)^{-1}$$

La Gráfica 4 muestra los espectros de reflectancia difusa y transmitancia obtenidos para películas delgadas de Cs_xM preparadas con concentraciones de Cs variadas desde $x=0$ hasta $x=50\%$.

⁷⁸ BOROUMAND, Farnaz; MOSER, Jacques E. and BERGH, Hubert van den. Quantitative Diffuse Reflectance and Transmittance Infrared Spectroscopy of Nondiluted Powders. vol. 46, no. 12, p. 1874-1886

Gráfica 4. Influencia de la concentración de Cs sobre a) reflectancia difusa y b) transmitancia de películas delgadas de Cs_xM preparadas con concentraciones de Cs variadas desde $x=0$ hasta $x=50\%$.



Los datos de la Gráfica 4 son consistentes con la sustitución del catión Cs por el catión MA, en la estructura del compuesto $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ tipo Perovskita. Los iones de Cs se sustituyen y coexisten con los iones MA en los sitios cubo-octaédricos 'A' de la celda unitaria sin cambiar fundamentalmente la estructura cristalina. En la Gráfica 4a, se observan cambios ópticos alrededor de los 430 nm, donde el pico de absorción aumenta al aumentar el contenido de Cs, que encoge la red cristalina. A esta longitud de onda, el pico exhibido ($x \geq 15\%$) corresponde a la formación de la fase $CsPbI_3$ (fase δ -hexagonal no-Perovskita, "yellow phase"). Se indica que una fase pura de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$, para $5\% \leq x < 15\%$, cristalizó en la que los dos cationes se fusionaron en la misma estructura reticular. Las películas de Perovskita $Cs_{15}M$, $Cs_{20}M$, $Cs_{30}M$ y $Cs_{50}M$, mostraron una intensidad de absorción menor, debido a la baja cobertura superficial de la película. Por otra parte, en el gráfico se observa que a rangos de longitud de onda de 300 a 370 nm y de 450 a 740 nm, el espectro de reflectancia difusa aumenta y disminuye respectivamente para todo el rango de composiciones, comportamiento que se ajusta al patrón estandarizado de reflectancia de toda Perovskita con estructura cristalina tipo $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ ⁷⁹. La Gráfica 4b muestra los espectros de transmitancia como una función de la longitud de onda. A medida que el contenido de Cs aumenta, la transmitancia disminuye en el rango visible para $15\% \leq x \leq 50\%$.

⁷⁹ CHOI, Hyosung, *et al.* Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. [1]:2014. 80-85

Por otro lado, el aumento en la transmitancia de 700 a 840 nm sugiere una falta de reflexión de la luz para longitudes de onda largas.

3.3.1.1 Coeficiente de absorción: De acuerdo con *Schünemann, et al*⁸⁰, la luz que no se refleja ni transmite, se absorbe⁸¹. Por tanto, la absorbancia (A_λ) viene dada por

Ecuación 12. Absorbancia total de la muestra.

$$A_\lambda = 1 - R - T_{\text{corregida}}$$

Por otro lado, su relación con el coeficiente de absorción (α) se define por

Ecuación 13. Relación del coeficiente de absorción con la absorbancia.

$$\alpha = \frac{A_\lambda}{z}$$

Donde z es la longitud del camino que la luz recorrió a través del material (espesor) en cm.

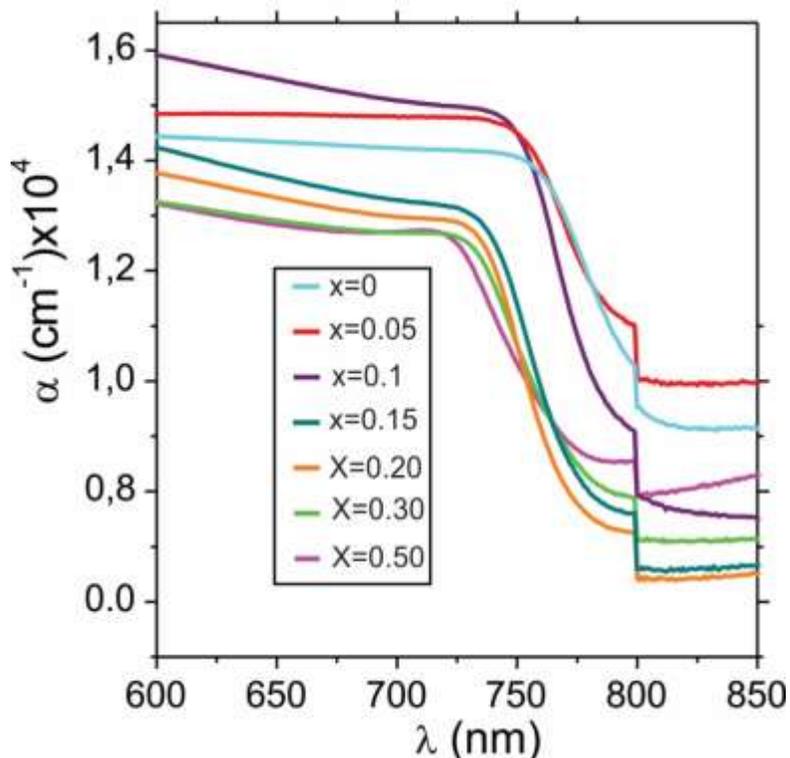
Combinando las mediciones obtenidas de transmitancia y reflectancia difusa de las películas de diferentes espesores, se obtuvo los espectros del coeficiente de absorción mostrados en la Gráfica 5. Estos cambian ligeramente al aumentar el contenido de Cs en Cs_xM de 0 a 50%. Todas las composiciones de Perovskita de catión mixto tienen coeficientes de absorción del orden de 10^4 cm^{-1} (para λ mayor que la longitud de onda de corte), valores que son deseables para compuestos usados como capa absorbente en celdas solares. La muestra con concentración de Cs del 10%, comprende valores que van desde 10^3 cm^{-1} para energías bajas y longitudes altas hasta el máximo reportado de $1,56 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ cerca de la energía mínima de la banda de conducción. En muestras donde $x > 10\%$, los valores bajos de coeficiente de absorción son probablemente causados por el comienzo de la presencia de la fase amarilla, CsPbI_3 . Por otra parte, se observa que las muestras de MAPbI_3 ($x=0$) y Cs_5M ($x=5\%$) presentan menor coeficiente de absorción que la muestra con composición del 10% al parecer debido a que ésta tiene una menor densidad de estados en la banda de conducción. Así mismo, de esta gráfica también se infiere que a la longitud de onda de 800 nm, todas las muestras exhiben un pico característico de absorción excitónica que se observa usualmente

⁸⁰ SCHÜNEMANN, Stefan, et al. Preparation of Organometal Halide Perovskite Photonic Crystal Films for Potential Optoelectronic Applications. En: ACS APPL.MATER.INTERFACES. vol. 8, no. 38, p. 25489-25495

⁸¹ MURPHY, Anthony B. Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements. vol. 46, no. 16, p. 3133-3143

a bajas temperaturas y está cerca del borde de banda fundamental⁸², en donde ocurre la absorción banda a banda de los fotones que excitan electrones desde la BV hasta la BC.

Gráfica 5. Influencia de la concentración de Cs sobre el coeficiente de absorción de películas delgadas de Cs_xM preparadas con concentraciones de Cs variadas desde $x=0$ hasta $x=50\%$.



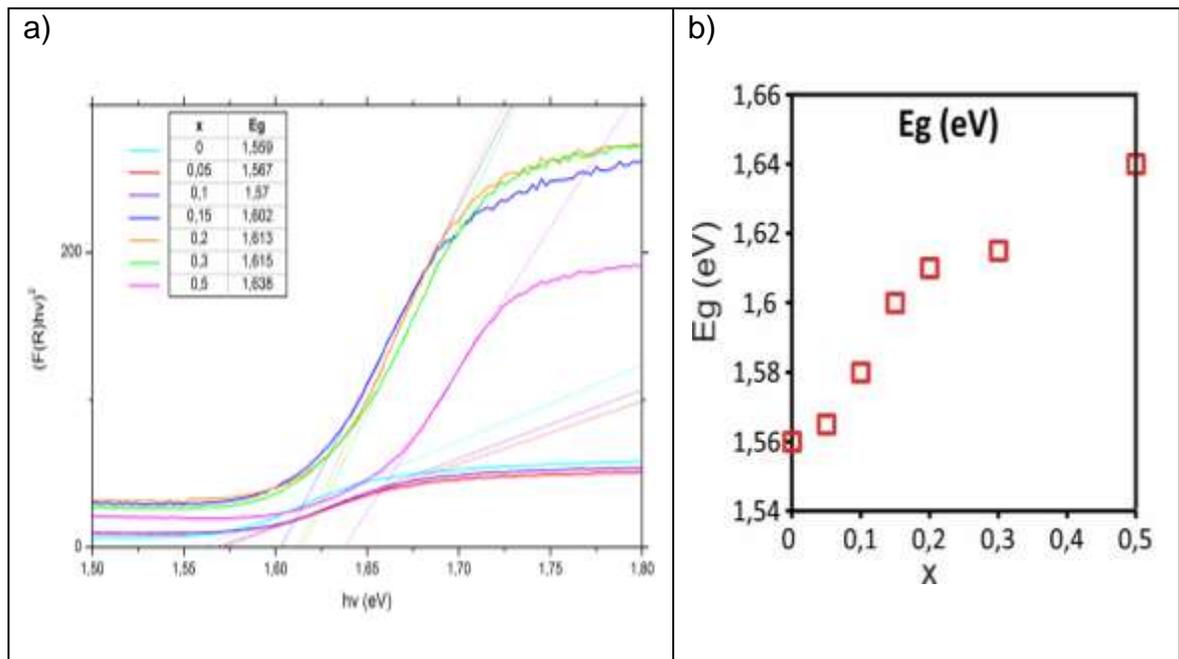
3.3.1.2 Gap de energía, E_g : El gap de energía es la propiedad física más importante que determina el potencial de los semiconductores para ser usados en aplicaciones fotovoltaicas (PV)⁸³. Para lograr dispositivos solares tipo Perovskita altamente eficientes, su gap de energía debe oscilar de 1,1 eV a 1,75 eV. A estas anchuras de banda resulta fácil excitar térmicamente los electrones de la BV a la BC. Un E_g mayor al límite causa la no absorción de una gran parte de fotones del espectro solar. Por el contrario, emite fotones cuando el diodo semiconductor es activado (dispositivos emisores de luz). Mientras que si la capa de Perovskita tiene un E_g menor al reportado, la mayoría de los fotones tienen mucha más energía de

⁸² KASAP, Safa. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Science & Business Media, 2006. 1409 p.

⁸³ BOLINK, Hendrik and SESSOLO, Michele. Hybrid perovskites for light -emitting and photovoltaic devices. [1]:Valencia: Universidad de Valencia, 2017. 129

la necesaria para excitar electrones a través del gap, lo que resulta en una absorción ineficiente de la luz solar⁸⁴. Con aras de saber si el gap de energía de la Perovskita Cs_xM es el adecuado y se ubica dentro del intervalo, pese a que los espacios de banda de la Perovskita $MAPbI_3$ y $CsPbI_3$ (en estado puro) son de 1,5 eV y 1,73 eV respectivamente, se calculó su valor para las diferentes composiciones de Cs. Este valor fue determinado mediante la construcción de una gráfica de $[F(R)hv]^2$ en función de hv (gap directo), donde el corte con el eje x de la recta extrapolada que ajusta a la región lineal de la curva, da el valor de E_g . La Gráfica 6a y 6b muestra curvas de $[F(R)hv]^2$ vs hv y de E_g en función de x , respectivamente para muestras de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ con concentración de Cs variada desde $x=0$ hasta $x=50\%$.

Gráfica 6. a) Curvas de $[F(R)hv]^2$ vs hv correspondientes a muestras de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ con concentración de Cs variada desde $x=0$ hasta $x=50\%$ y b) variación de E_g en función del contenido de Cesio



Como se observa en la Gráfica 6a y 6b, el aumento del contenido de Cs en la estructura de Perovskita Cs_xM da lugar a un aumento de E_g . Estos resultados concuerdan con los reportados por otros autores para películas delgadas de catión mixto $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ ⁸⁵. De acuerdo con *Dobrovolsky, et al*⁸⁶ y *Zhou, et al*⁸⁷, el gap

⁸⁴ XIAO, Zewen, et al. Bandgap Optimization of Perovskite Semiconductors for Photovoltaic Applications. En: CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL. p. n/a

⁸⁵ CHEN, Qi, et al. Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. [1]:2015. 355-396

de energía de las Perovskitas aumenta con la transición de fase de tetragonal a ortorrómbica. Así mismo, *Fang et al*⁸⁸ también afirmaron que este aumento del gap se daba en la medida que avanzaba la transición a una simetría inferior. Esta baja simetría era resultado de una inclinación octaédrica generada cuando el catión A, es decir, la proporción Cs/MA es más pequeña con relación a los cationes B. Hecho que corroboró *Tian et al*⁸⁹, quienes ratificaron que el octaedro rige las bandas de conducción inferiores y las bandas de valencia superiores.

La sustitución de ion Metilamonio por ion cesio dio lugar a un aumento de gap de energía del material desde un valor de 1,559 eV para muestras x=0 hasta un valor de 1,638 eV para muestras x=50%, valores que se encuentran dentro del rango óptimo de banda prohibida de la Perovskita descrito al inicio de esta sección. Por consiguiente, se dice que las Perovskitas $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ con concentración de Cs variada de x=0 a x=50% al tener un gap ideal son aptas para aplicaciones fotovoltaicas. Sin embargo, se requiere del estudio detallado de otras de sus propiedades físicas que determinen cuál de ellas es la mejor candidata para garantizar que su uso como capa activa sea prometedor para alcanzar buenas eficiencias de conversión energética (PCE).

3.3.2 Estudio de las propiedades morfológicas de películas $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$: El efecto de la concentración de CsI sobre la morfología de Perovskitas $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$, se estudió a través de medidas de microscopía de fuerza atómica (AFM). En la Gráfica 7 se muestran imágenes AFM típicas de películas delgadas de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ depositadas por spin coating con diferentes concentraciones de Cs, donde se observa que su morfología superficial está constituida por granos compactos de tamaño submicrométrico. Se observa claramente que el tamaño de grano de las películas de Cs_xM decrece al aumentar la concentración de cesio; en muestras donde la sustitución de Metilamonio por Cesio en la estructura del compuesto Cs_xM es mayor o igual al 15%, se forman clústeres grandes conformados por la agrupación de granos muy pequeños.

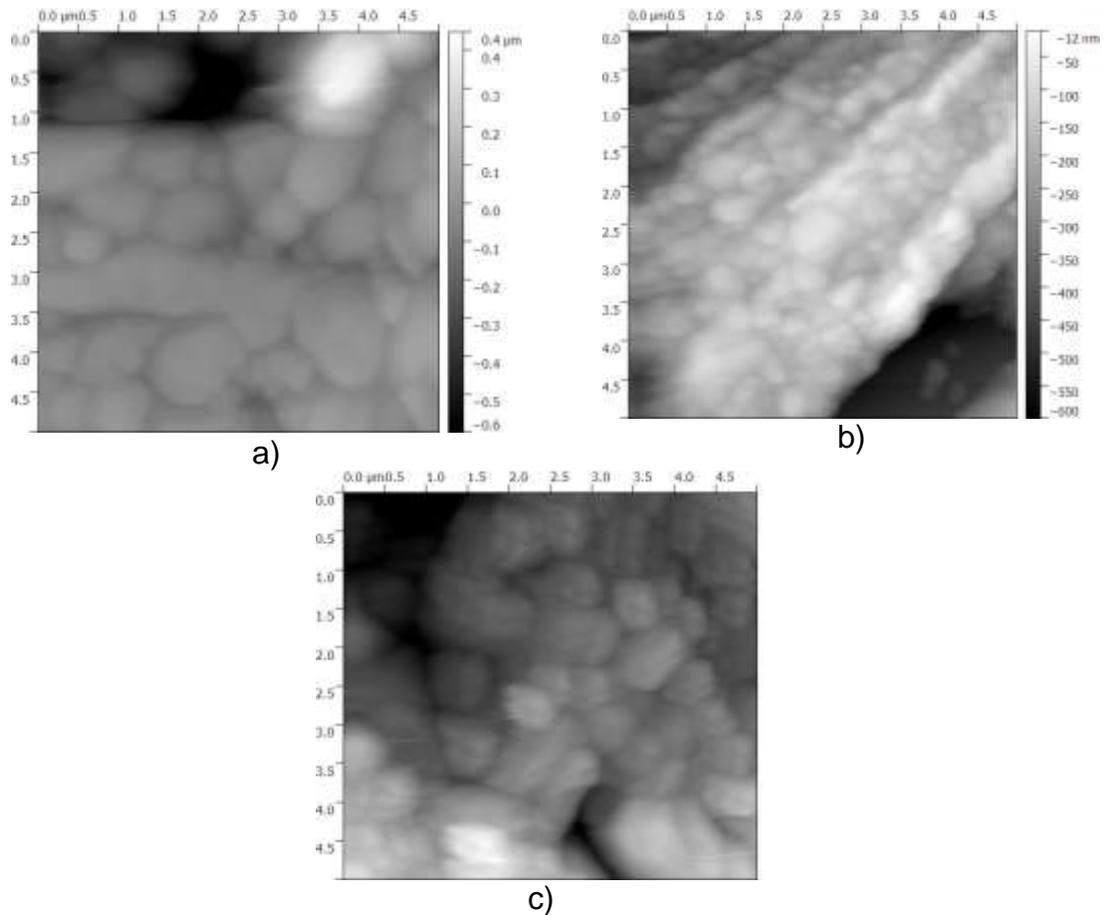
⁸⁶ DOBROVOLSKY, Alexander, *et al.* Defect-induced local variation of crystal phase transition temperature in metal-halide perovskites. En: NATURE COMMUNICATIONS. vol. 8, no. 1,

⁸⁷ YU, Lu, *et al.* Structural characteristics and optical properties of lead-free $Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ - $BaTiO_3$ ceramics. [1]:2017. 6175-6179

⁸⁸ BAIKIE, Tom, *et al.* Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. En: J.MATER.CHEM.A. vol. 1, no. 18, p. 5628-5641

⁸⁹ TIAN, H.Y., *et al.* Determination of the optical properties of sol-gel-derived $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin film by spectroscopic ellipsometry. vol. 13, no. 18,

Gráfica 7. Imágenes AFM típicas de las muestras de $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$, preparadas con concentración de Cs de: a) $x=0$, b) $x=15\%$ y c) $x=30\%$.



El tamaño de grano de muestras de MAPbI_3 ($x=0$) es del orden de 500 nm. Este valor decrece al aumentar la concentración de Cs incorporado en la estructura del $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ hasta valores cerca de 250 nm cuando se incorpora Cs en una concentración de $x=15\%$. En muestras con concentraciones de Cs correspondientes al 30% los clústeres formados son del orden de 1 μm y están conformados por granos del orden de 100 nm. Este comportamiento sugiere que conforme se va a sustituyendo el ion Metilamonio por Cesio, la red cristalina se encoge, en consonancia con el radio iónico considerablemente más pequeño de Cs^+ (1,81 Å) en comparación con MA^+ (2,70 Å)⁹⁰, lo que se manifiesta en una reducción del tamaño de grano.

⁹⁰ SALIBA, Michael, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. En: ENERGY ENVIRON.SCI. vol. 9, no. 6, p. 1989-1997

4. CONCLUSIONES

- En este trabajo se hicieron aportes relacionados con la síntesis y caracterización de películas delgadas del compuesto organometálico con estructura tipo Perovskita $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ crecido por medio de la técnica de deposición spin coating. Se evaluó el efecto de la sustitución del ion Metilamonio por el ion cesio en el compuesto $CH_3NH_3PbI_3$, sobre las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de $Cs_xMA_{1-x}PbI_3$. Se encontraron condiciones de síntesis que permiten crecer este material con buenas propiedades en términos de gap de energía, espesor de película y coeficiente de absorción.
- Estudios de XRD revelaron que en general las películas de $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ no presentan fases secundarias de PbI_2 y CH_3NH_3I ; sin embargo, debido a la fuerte coordinación del solvente DMSO, los difractogramas mostraron reflexiones débiles que podrían asociarse a la fase MAI- PbI_2 -DMSO. Éstas pudieron ser eliminadas mediante recocido a $100^{\circ}C$ durante 40 min.
- Se evaluó el efecto de la sustitución del ion Metilamonio por el ion cesio sobre las propiedades morfológicas de las películas sintetizadas y se encontró que en todo el rango de composición estudiado las películas crecen con una morfología superficial constituida por granos compactos de tamaño submicrométrico, el cual decrece al aumentar la concentración de cesio.
- Se observó que la sustitución de ion Metilamonio por ion cesio da lugar a un aumento del gap de energía (E_g) del material desde un valor de 1,559 eV, cuando no se ha incorporado cesio en la estructura (muestras de composición $CH_3NH_3PbI_3$), hasta un valor de 1,638 eV para muestras de composición $Cs_{50}MA_{50}PbI_3$. Por ende, es válido afirmar que el valor del gap puede ajustarse fácilmente controlando la cantidad de Cs en películas $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$. Todas las muestras al tener un gap de energía ajustable dentro del límite teórico, son aptas para aplicaciones fotovoltaicas.

5. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de grado, se recomienda para trabajos posteriores lo siguiente:

- Probar el uso de mezclas de solventes como DMF:GBL, DMF:DMSO o DMSO:GBL.
- Realizar estudios en los que se incorpore, además del Cesio otros cationes como el Formamidinio en búsqueda de la estabilización de la estructura.
- Realizar estudios en los que, además de la incorporación de Cesio, se haga un cambio de halógeno en la estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ya sea por Br o Cl o por mezclas de estos.
- Usar una pequeña cantidad de Cs ($x = 10\%$) en una celda solar de Perovskita $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, la cual se prevé que mejore significativamente estos dispositivos fotovoltaicos.

BIBLIOGRAFÍA

ABOULIATIM, Y., *et al.* Study of borosilicate glaze opacification by phosphates using Kubelka-Munk model. [1]:2017. 5862-5869

ACCIONA. ¿Qué beneficios tiene la energía solar? | ACCIONA. [1]. [Consultado el /01/21/21:14:042018]. Disponible en: <https://www.acciona.com/es/energias-renovables/energia-solar/>

ALARCÓN, Carlos. Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr₂TiMoO₆ utilizando el método de reacción de estado sólido. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia. 2011.

BAI, Yang, *et al.* A pure and stable intermediate phase is key to growing aligned and vertically monolithic perovskite crystals for efficient PIN planar perovskite solar cells with high processibility and stability. [1]:2017. 58-68

BAIKIE, Tom, *et al.* Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. En: J.MATER.CHEM.A. vol. 1, no. 18, p. 5628-5641

BECKER, Markus; KLUNER, Thorsten and WARK, Michael. Formation of hybrid ABX₃ perovskite compounds for solar cell application: first-principles calculations of effective ionic radio and determination of tolerance factors. En: DALTON TRANS. vol. 46, no. 11, p. 3500-3509

BOLINK, Hendrik and SESSOLO, Michele. Hybrid perovskites for light -emitting and photovoltaic devices. [1]:Valencia: Universidad de Valencia, 2017. 129

BOROUMAND, Farnaz; MOSER, Jacques E. and BERGH, Hubert van den. Quantitative Diffuse Reflectance and Transmittance Infrared Spectroscopy of Nondiluted Powders. vol. 46, no. 12, p. 1874-1886

CHEN, Bai-Xue, *et al.* Large-grained perovskite films via FA_xMA_{1-x}Pb(I_xBr_{1-x})₃ single crystal precursor for efficient solar cells. [1]:2017. 264-270

CHEN, Qi, *et al.* Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. [1]:2015. 355-396

CHERGUI, Majed. Localized holes and delocalized electrons in photoexcited inorganic perovskites: Watching each atomic actor by picosecond X-ray absorption spectroscopy Localized holes and delocalized electrons in photoexcited inorganic perovskites: Watching each atomic actor by picosecond X-ray absorption spectroscopy. 2017. 044002 p.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P. and KINGERY, W. D. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. Wiley, 1996.

CHOI, Hyosung, *et al.* Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. [1]:2014. 80-85

CHRISTY, Alfred A.; KVALHEIM, Olav M. and VELAPOLDI, Rance A. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. [1]:1995. 19-27

CLARK, Lucy Mary and LIGHTFOOT, Philip. Magnetic Properties of Transition Metal Fluoride Perovskites. En: Anonymous Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials. Elsevier, 2016. 261-284 p.

CONINGS, Bert, *et al.* Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. vol. 5, no. 15, p. n/

COORDINACIÓN DE ENERGÍAS RENOVABLES; DIRECCIÓN NACIONAL DE PROMOCIÓN and SUBSECRETARÍA DE ENERGÍA ELÉCTRICA. Energías Renovables 2008 - Energía Solar. 2008. 14 p.

CUERVO, Javier. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA DEL ESTANATO TIPO PEROVSKITA (Ba,Sr)SnO₃. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2011.

DOBROVOLSKY, Alexander, *et al.* Defect-induced local variation of crystal phase transition temperature in metal-halide perovskites. En: NATURE COMMUNICATIONS. vol. 8, no. 1,

EDRI, Eran, *et al.* Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskite solar cells. En: NATURE COMMUNICATIONS. vol. 5.

ESCO-TEL SISTEMAS DE ENERGÍA SOLAR. 3 GENERACIONES DE CELDAS FOTOVOLTAICAS. [1]. [Consultado el /01/22/04:35:412018]. Disponible en: http://www.esco-tel.com/3_generaciones_de_celdas_fotovoltaicas.html

Estado De Equilibrio Termodinámico. En: Anonymous Wikipedia, la enciclopedia libre. 2017.

FAN, Jiandong; JIA, Baohua and GU, Min. Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells. 2014. 111 p.

FROST, Jarvist and WALSH, Aron. Molecular Motion and Dynamic Crystal Structures of Hybrid Halide Perovskites. 2016. 1 p.

GHOBADI, Nader. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. En: INTERNATIONAL NANO LETTERS. vol. 3, no. 1,

GINLEY, David and CAHEN, David. Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability. Cambridge University Press, 2011. 773 p.

Goldschmidt Tolerance Factor. En: Anonymous Wikipedia. 2016

GONZÁLEZ, Paula. *Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura*, Madrid: UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID , 2014.

GORDILLO, Gerardo. Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar. [1]. [Consultado el /01/21/16:39:572018]. Disponible en: <http://scienti.colciencias.gov.co:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=000000000288>

HAN, Fei, *et al.* Cesium Iodide Interface Modification for High Efficiency, High Stability and Low Hysteresis Perovskite Solar Cells. [1]:2017. 122-130

HEO, Sung, *et al.* Deep level trapped defect analysis in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy. En: ENERGY ENVIRON.SCI. vol. 10, no. 5, p. 1128-1133

HUANG, Jiahao, *et al.* Sequential Introduction of Cations Deriving Large-Grain Cs_xFA_{1-x}PbI₃ Thin Film for Planar Hybrid Solar Cells: Insight into Phase-Segregation and Thermal-Healing Behavior. En: SMALL. vol. 13, no. 10, p. n/a

IM, Jeong-Hyeok, *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. En: NANOSCALE. vol. 3, no. 10, p. 4088-4093

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Referencias bibliográficas. Contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá D.C.: El instituto, 2008. 33p. c.

_____. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Bogotá D.C.: El instituto, 2008. 36p. 2008.

_____. Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. NTC 4490. Bogotá D.C.: El instituto, 1998. 23p.

ISHIHARA, Tatsumi. Structure and Properties of Perovskite Oxides. En: ISHIHARA, Tatsumi ed. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. Boston, MA: Springer US, 2009. 1-16 p.

JACKSON, Philip, *et al.* New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. En: PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS. vol. 19, no. 7, p. 894-897

JENG, Jun-Yuan, *et al.* CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. En: ADVANCED MATERIALS. vol. 25, no. 27, p. 3727-3732

JUNG, Jae Woong; CHUEH, Chu-Chen and JEN, Alex K. -Y. High-Performance Semitransparent Perovskite Solar Cells with 10% Power Conversion Efficiency and 25% Average Visible Transmittance Based on Transparent CuSCN as the Hole-Transporting Material. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. vol. 5, no. 17, p. n/a

JUNG, Hyun Suk and PARK, Nam-Gyu. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. En: SMALL. vol. 11, no. 1, p. 10-25

KASAP, Safa. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Science & Business Media, 2006. 1409 p.

KOJIMA, Akihiro, *et al.* Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. En: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. vol. 131, no. 17, p. 6050-6051

KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. [1]:2009. 394-412

KRUM, Steve, *et al.* First Solar Builds The Highest Efficiency Thin Film Pv Cell On Record. First Solar Press Release. [En línea] 2014 [Citado el: 6 de Noviembre de 2016.] <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=864426>

KULBAK, Michael; CAHEN, David and HODES, Gary. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. 2015. 150610174239009 p.

LEIJTENS, Tomas, *et al.* Towards enabling stable lead halide perovskite solar cells; interplay between structural, environmental, and thermal stability. En: J.MATER.CHEM.A. vol. 5, no. 23, p. 11483-11500

Límite De Shockley–Queisser. En: Anonymous Wikipedia, la enciclopedia libre. 2017.

LI, Nannan, *et al.* Tunable Br-doping CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x thin films for efficient planar perovskite solar cells. [1]:2017. 445-450

LIU, Tanghao, *et al.* Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. vol. 6, no. 17, p. n/a

LIU, Yanliang, *et al.* Effective hot-air annealing for improving the performance of perovskite solar cells. [1]:2017. 359-367

LOAIZA, Andrés. Preparación de materiales fotovoltaicos orgánicos y estudio de propiedades de transporte eléctrico usando espectroscopia de impedancia. Maestría thesis, Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá. 2015. 92 p.

LÓPEZ, Rosendo and GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. En: JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY. vol. 61, no. 1, p. 1-7

LUKE, Daniels. *Structures and properties of perovskites and pyrochlores from hydrothermal synthesis*. PhD thesis, University of Warwick. 2015.

MITCHELL, R. H. Perovskites: Modern and Ancient. Almaz Press, 2002.

MONTOYA, Diana. *Películas Orgánico-Inorgánicas con Estructura Perovskita como Capa Activa en Dispositivos Fotovoltaicos*, León, Guanajuato, 2016.

MUCCILLO, Reginaldo. Properties and applications of perovskite proton conductors. vol. 13, p. 385-394g

MULLASSERY, Dawn John. Perovskite solar cells, All you need to know. [1]: [Consultado el /01/24/12:06:012018]. Disponible en: <https://www.slideshare.net/DawnJohnMullassery/perovskite-solar-cells-all-you-need-to-know-dawn-john-mullassery>

MURPHY, Anthony B. Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements. vol. 46, no. 16, p. 3133-3143

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Photovoltaic Research | NREL. [1]. [Consultado el /01/21/22:06:592018]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/>

NAVROTSKY, A. and WEIDNER, D. J. Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science. American Geophysical Union, 1989.

ONODA-YAMAMURO, Noriko, *et al.* p-T phase relations of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) crystals. [1]:1992. 277-281

PARK, Nam-Gyu. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. [1]:2015. 65-72

Perovskite. En: Anonymous Wikipedia. 2018.

Rahul, *et al.* Effect of crystal and powder of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ on the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ based perovskite sensitized solar cell. [1]:2017. 292-296

SALIBA, Michael, *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. En: ENERGY ENVIRON.SCI. vol. 9, no. 6, p. 1989-1997

SAPIÑA, Fernando. El reto energético: Gestionando el legado de Prometeo. Universitat de València, 2006. 148 p.

SCHÜNEMANN, Stefan, *et al.* Preparation of Organometal Halide Perovskite Photonic Crystal Films for Potential Optoelectronic Applications. En: ACS APPL.MATER.INTERFACES. vol. 8, no. 38, p. 25489-25495

SEMENOVA, O. I., *et al.* Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals and films. Synthesis and characterization. [1]:2017. 45-49.

SOHRABI, Foozieh; NIKNIAZI, Arash and MOVLA, Hossein. Optimization of Third Generation Nanostructured Silicon- Based Solar Cells.

SUN, Xu-Guang, *et al.* Effect of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentration on the physical properties of solution-processed organometal halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. [1]:2017. 274-279

TAILOR, Hamel Navinchandra. Synthesis and characterization of complex perovskite solid solutions. [1]:Department of Chemistry - Simon Fraser University, 2010.

TIAN, H.Y., *et al.* Determination of the optical properties of sol-gel-derived $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin film by spectroscopic ellipsometry. vol. 13, no. 18,

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. Revista Digital Universitaria. [1]. [Consultado el /01/22/04:47:262018]. Disponible en: <http://www.revista.unam.mx/vol.8/num12/art89/int89.htm>

VILCHES, Anna. Desarrollo de tecnologías de baja temperatura para la fabricación de células solares de heterounión de silicio. [1]: Universitat Politècnica de Catalunya, 2015.

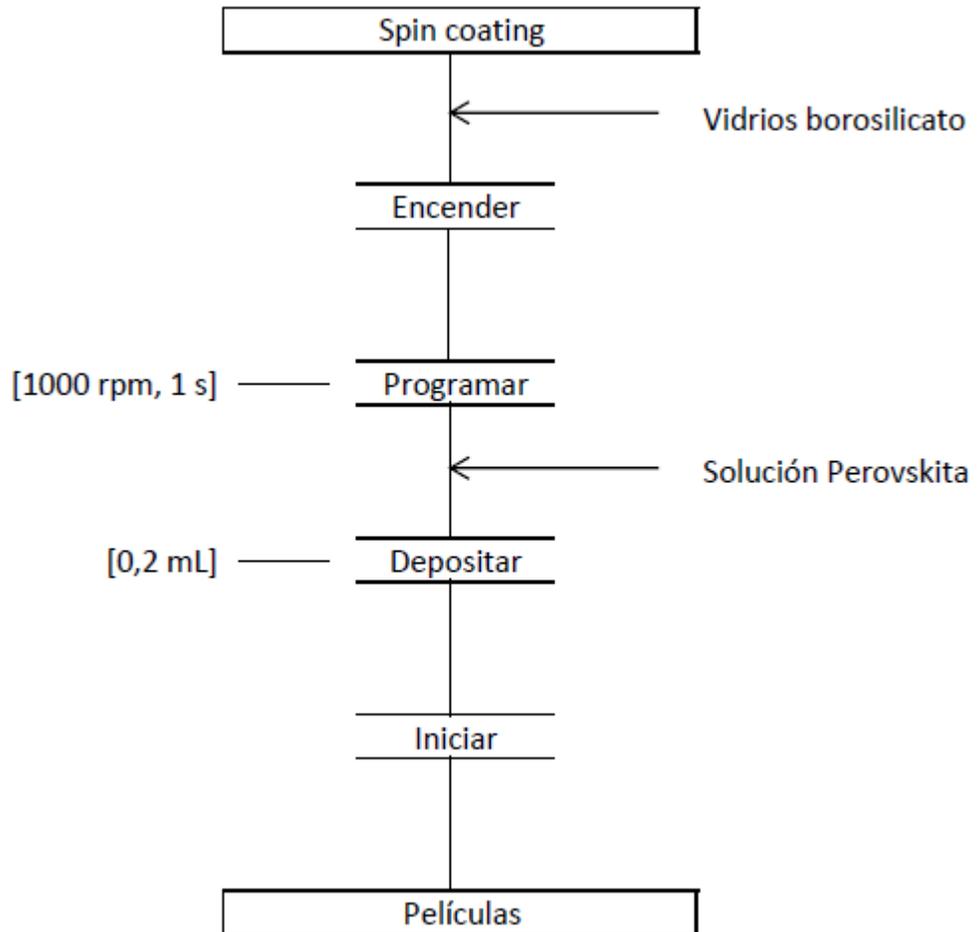
WANG, Baohua, *et al.* Elucidating the Reaction Pathways in the Synthesis of Organolead Trihalide Perovskite for High-Performance Solar Cells. En: SCIENTIFIC REPORTS. vol. 5,

- WANG, Dian, *et al.* Stability of perovskite solar cells. [1]:2016. 255-275
- XIAO, Zewen, *et al.* Bandgap Optimization of Perovskite Semiconductors for Photovoltaic Applications. En: CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL. p. n/a
- XIAO, Zhengguo, *et al.* Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells. [1]:2016. 1-38
- XIE, Wanying; WANG, Yimeng and ZHANG, Xinping. Synthesizing conditions for organic-inorganic hybrid perovskite using methylammonium lead iodide. [1]:2017. 16-22
- XU, Lei, *et al.* Synthesis, surface structure and optical properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ nanoparticles. [1]:2016. 849-857
- YANG, Woon Seok, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. En: SCIENCE. vol. 348, no. 6240
- YU, Lu, *et al.* Structural characteristics and optical properties of lead-free $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. [1]:2017. 6175-6179
- ZHENG, Lingling, *et al.* Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. En: DALTON TRANS. vol. 44, no. 23, p. 10582-10593

ANEXOS

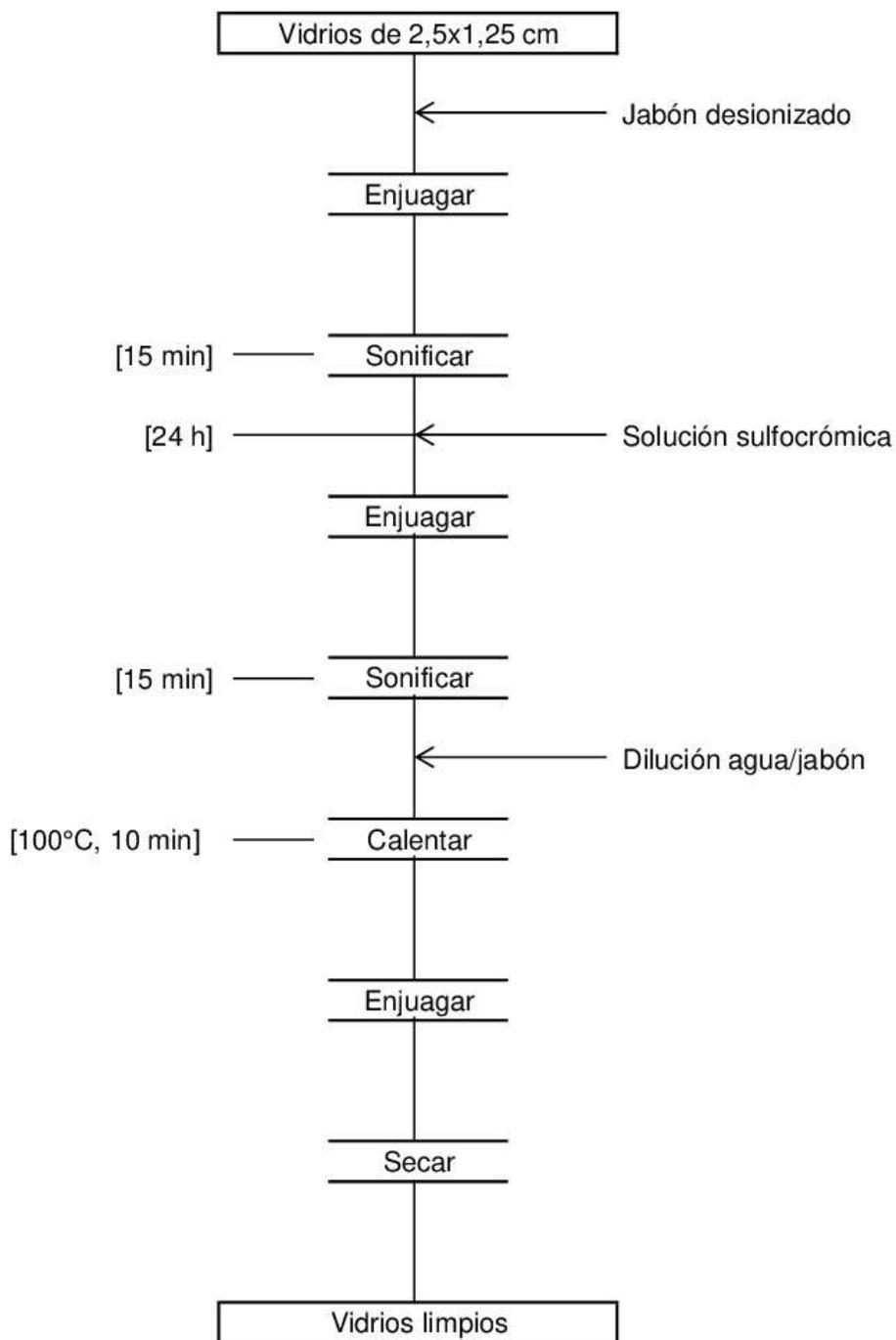
ANEXO A.

PROTOCOLO DE DEPOSICIÓN POR LA TÉCNICA DE SPIN COATING



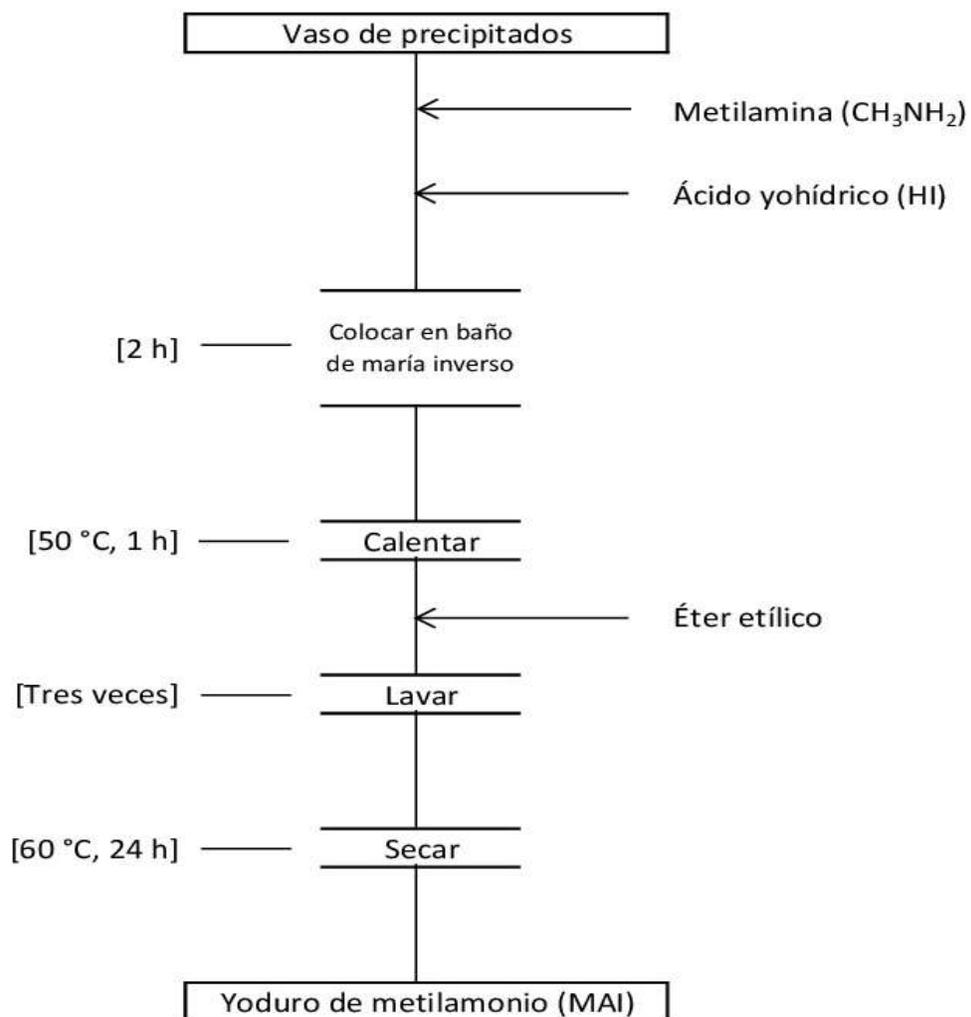
ANEXO B.

PROTOCOLO DE LAVADO DE VIDRIOS



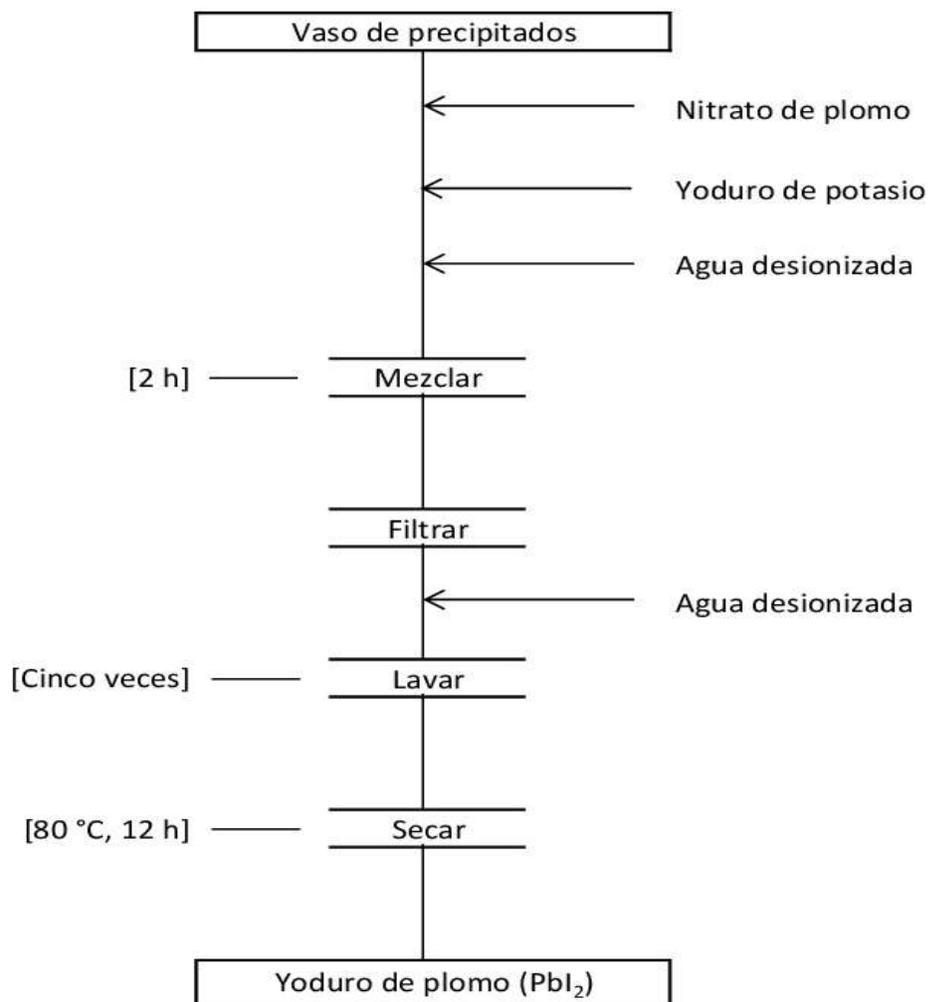
ANEXO C.

PREPARACIÓN DEL PRECURSOR YODURO DE METILAMONIO



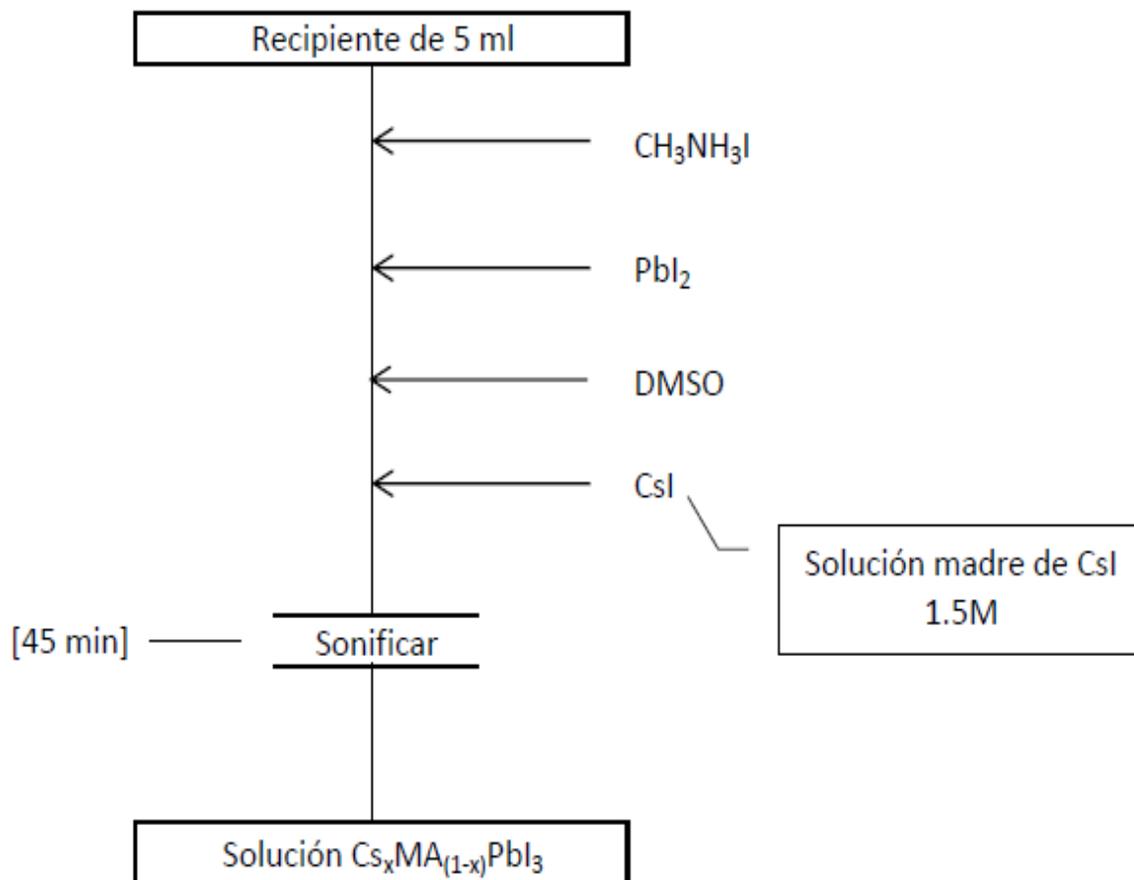
ANEXO D.

PREPARACIÓN DEL PRECURSOR YODURO DE PLOMO



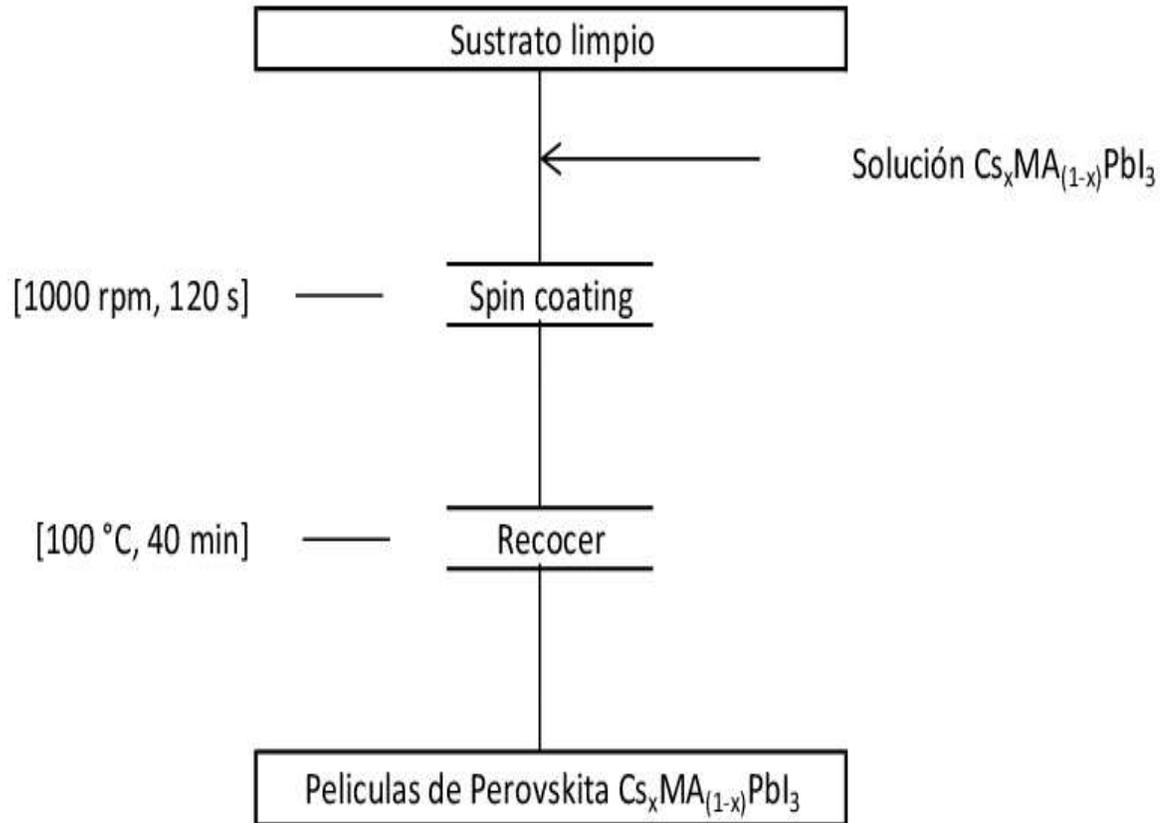
ANEXO E.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$



ANEXO F.

ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE PEROVSKITA $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$



 Fundación Universidad de América	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL LUMIERES

Yo **Jenny Paola Buitrago Gutiérrez** en calidad de titular de la obra **Evaluación del efecto de la concentración de CsI sobre la morfología de Perovskitas bicatión $Cs_x(MA_{1-x})Pb(I)_3$ sintetizadas para el uso como capa activa en celdas solares fotovoltaicas**, elaborada en el año 2017, autorizo al **Sistema de Bibliotecas de la Fundación Universidad América** para que incluya una copia, indexe y divulgue en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres, la obra mencionada con el fin de facilitar los procesos de visibilidad e impacto de la misma, conforme a los derechos patrimoniales que me corresponde y que incluyen: la reproducción, comunicación pública, distribución al público, transformación, en conformidad con la normatividad vigente sobre derechos de autor y derechos conexos (Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, entre otras).

Al respecto como Autor manifiesto conocer que:

- La autorización es de carácter no exclusiva y limitada, esto implica que la licencia tiene una vigencia, que no es perpetua y que el autor puede publicar o difundir su obra en cualquier otro medio, así como llevar a cabo cualquier tipo de acción sobre el documento.
- La autorización tendrá una vigencia de cinco años a partir del momento de la inclusión de la obra en el repositorio, prorrogable indefinidamente por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales del autor y podrá darse por terminada una vez el autor lo manifieste por escrito a la institución, con la salvedad de que la obra es difundida globalmente y cosechada por diferentes buscadores y/o repositorios en Internet, lo que no garantiza que la obra pueda ser retirada de manera inmediata de otros sistemas de información en los que se haya indexado, diferentes al Repositorio Digital Institucional – Lumieres de la Fundación Universidad América.
- La autorización de publicación comprende el formato original de la obra y todos los demás que se requiera, para su publicación en el repositorio. Igualmente, la autorización permite a la institución el cambio de soporte de la obra con fines de preservación (impreso, electrónico, digital, Internet, intranet, o cualquier otro formato conocido o por conocer).
- La autorización es gratuita y se renuncia a recibir cualquier remuneración por los usos de la obra, de acuerdo con la licencia establecida en esta autorización.
- Al firmar esta autorización, se manifiesta que la obra es original y no existe en ella ninguna violación a los derechos de autor de terceros. En caso de que el trabajo haya sido financiado por terceros, el autor asume la responsabilidad del cumplimiento de los acuerdos establecidos sobre los derechos patrimoniales de la obra.
- Frente a cualquier reclamación por terceros, el autor será el responsable. En ningún caso la responsabilidad será asumida por la Fundación Universidad de América.
- Con la autorización, la Universidad puede difundir la obra en índices, buscadores y otros sistemas de información que favorezcan su visibilidad.

Conforme a las condiciones anteriormente expuestas, como autor establezco las siguientes condiciones de uso de mi obra de acuerdo con la **licencia Creative Commons** que se señala a continuación:

 Fundación Universidad de América	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

	Atribución- no comercial- sin derivar: permite distribuir, sin fines comerciales, sin obras derivadas, con reconocimiento del autor.	
	Atribución – no comercial: permite distribuir, crear obras derivadas, sin fines comerciales con reconocimiento del autor.	X
	Atribución – no comercial – compartir igual: permite distribuir, modificar, crear obras derivadas, sin fines económicos, siempre y cuando las obras derivadas estén licenciadas de la misma forma.	

Licencias completas: http://co.creativecommons.org/?page_id=13

Siempre y cuando se haga alusión de alguna parte o nota del trabajo, se debe tener en cuenta la correspondiente citación bibliográfica para darle crédito al trabajo y a su autor.

De igual forma como autor autorizo la consulta de los medios físicos del presente trabajo de grado así:

AUTORIZO	SI	NO
La consulta física (sólo en las instalaciones de la Biblioteca) del CD-ROM y/o Impreso	X	
La reproducción por cualquier formato conocido o por conocer para efectos de preservación	X	

Información Confidencial: este Trabajo de Grado contiene información privilegiada, estratégica o secreta o se ha pedido su confidencialidad por parte del tercero, sobre quien se desarrolló la investigación. En caso afirmativo expresamente indicaré, en carta adjunta, tal situación con el fin de que se respete la restricción de acceso.	SI	NO
		X

Para constancia se firma el presente documento en la ciudad de Bogotá D.C, a los 13 días del mes de Febrero del año 2018.

EL AUTOR:

Autor

Nombres	Apellidos
Jenny Paola	Buitrago Gutiérrez
Documento de identificación No	Firma
C.C. 1'018.475.907	