

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA RELACIÓN FA/MA SOBRE LAS
PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$
CRECIDO CON ESTRUCTURA PEROVSKITA PARA SER USADA COMO CAPA
ACTIVA EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS

OPHYR VIRGÜEZ AMAYA

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA RELACIÓN FA/MA SOBRE LAS
PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$
CRECIDO CON ESTRUCTURA PEROVSKITA PARA SER USADA COMO CAPA
ACTIVA EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS

OPHYR VIRGÜEZ AMAYA

Proyecto Integral de Grado para optar al título
de INGENIERO QUÍMICO

Director
César Augusto Quiñones Segura
Doctor en ciencias

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019

Nota de aceptación:

Firma del jurado

Firma del jurado

Bogotá D.C. Mayo de 2019

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

Decano General de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

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 primero que todo a Dios porque sin la voluntad de él no hubiera podido concluir con esta etapa de mi vida.

A mis padres, por ser quienes me brindan día a día sus enseñanzas y su ejemplo, pero, sobre todo el amor infinito de los padres hacia sus hijos.

A mis hermanos, por el cariño y los consejos que me han dado para ser una mejor persona, quienes me han visto crecer y además compartir risas y muchos momentos

Y a toda mi familia, porque son un lazo muy grande que siempre he llevado en mi corazón, por la dicha de encontrarnos para compartir y disfrutar todos juntos.

Con todo mi cariño, Ophyr Virgüez Amaya.

AGRADECIMIENTOS

Al Gran Padre de todo que cada día me dio vida y una nueva oportunidad para continuar y alcanzar mis metas y a la Divina Madre por cubrirme con su manto de luz y brindarme la sabiduría y fuerza necesaria para culminar este camino.

A mis padres Danilo Virgüez e Isabel Amaya por el infinito amor y el sacrificio que me han dado para guiar mi camino ante las adversidades y que han hecho de mí una persona con valores y virtudes, quienes me han visto crecer y han estado brindándome su apoyo incondicional.

A mis hermanos Andrea, Danilo y Valkyria por compartir las alegrías, las tristezas y todos los momentos más bonitos en mi vida, por sus consejos, el cariño y el apoyo que me han brindado, por lo que sé que contaré con ellos siempre.

A mi director, el Dr. Sc. César Quiñones quien me impartió sus experiencias y conocimientos para el desarrollo de este trabajo y por los consejos que me dio en todo momento, porque sé que son con todo el corazón y que me hicieron ver las fallas para permitirme crecer como profesional.

Al Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar de la Universidad Nacional y a su director, el Dr. Rer. Nat. Gerardo Gordillo, por su profesionalismo y su guía durante la elaboración de este trabajo y por la confianza que me brindó para abrirme sus puertas. A Camilo Otálora y a Francisco Peña quienes con su experiencia me colaboraron y apoyaron para hacer este proyecto posible.

A mis amigas Juana, Andrea y Katherine por compartir esta amistad tan bonita durante todos estos años, por los momentos de risas, por escucharme en los momentos difíciles y hasta por las peleas, pero sobre todo por el cariño y el apoyo.

Un agradecimiento a mi compañera Leidy Herrera por su ayuda que me prestó durante todo este proceso.

Y finalmente, al Grupo de Materiales Fotoactivos por permitirme ser parte de su formación, por enseñarme a que las metas se logran trabajando arduamente y por las personas que conocí y con las que establecí un gran lazo de amistad.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
OBJETIVOS	19
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
1.1 PEROVSKITAS	20
1.1.1 Generalidades.	20
1.1.2 Estructura de las Perovskitas.	20
1.1.3 Perovskitas Complejas.	22
1.2 DISTORSIONES CRISTALINAS	22
1.2.1 Efecto Jahn-Teller de primer orden.	22
1.2.2 Desplazamiento de cationes.	22
1.2.3 Inclinación octaédrica.	23
1.3 FACTOR DE TOLERANCIA	23
1.4 FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS SOLARES TIPO PEROVSKITA	25
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$	27
2.1.1 Establecimiento de los parámetros de síntesis.	28
2.2 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	34
3.1 ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS PELICULAS DEL COMPUESTO $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$	34
3.2 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ANTISOLVENTE SOBRE LA MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS DE $MAPbI_3$ Y $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$	35
3.2.1 Influencia del tipo de solvente usado en el tratamiento antisolvente y del tiempo de adicción sobre la morfología de películas delgadas de $MAPbI_3$.	35
3.2.2 Influencia de la relación FA/MA sobre las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de películas delgadas del compuesto bicación $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$.	36
3.3 COMPARACIÓN ENTRE LOS MATERIALES PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES	48
4. CONCLUSIONES	51
5. RECOMENDACIONES	52
BIBLIOGRAFÍA	53
ANEXOS	59

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Perovskita de fórmula CaTiO_3	20
Figura 2. Estructura de la perovskita tipo ABX_3	21
Figura 3. Fases cristalinas de las perovskitas: a). cúbica, b). tetragonal, c). ortorrómbica	24
Figura 4. a). Estructura de una celda solar tipo perovskita y b). diagrama de bandas de energía	26
Figura 5. Esquema de la ruta de crecimiento de películas delgadas de perovskita por spin coating, seguido de tratamiento antisolvente y recocido	30
Figura 6. Esquema del proceso de crecimiento de películas por spin coating	32
Figura 7. Imágenes de SEM de $2 \mu\text{m}$ de las películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$, correspondientes a: a). $x=0$; b). $x=0.2$; c). $x=0.4$; d). $x=0.6$; e). $x=0.8$ y f). $x=1$	34
Figura 8. Imágenes SEM películas de MAPbI_3 sometidas a tratamiento antisolvente con: a). Tolueno, b). Acetato de Etilo y c). Diclorometano con tiempos de adición de 5s, 15s y 40s respectivamente	35
Figura 9. Fotografías de películas de Perovskitas bicación $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas variando las concentraciones de FA desde $x=0$ hasta $x=1$	37
Figura 10. Esquema de la Ley de Bragg	40
Figura 11. Imágenes SEM de las películas delgadas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas con relaciones FA/MA correspondientes a: a). $x=0$; b). $x=0.2$; c). $x=0.4$; d). $x=0.6$; e). $x=0.8$ y f). $x=1$	42
Figura 12. Imágenes AFM de las películas delgadas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas con relaciones FA/MA correspondientes a: a). $x=0$; b). $x=0.2$; c). $x=0.4$; d). $x=0.6$; e). $x=0.8$ y f). $x=1$	43

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Difractogramas obtenidos para películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con variación de la relación FA/MA.	38
Gráfica 2. Difractograma de las películas $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con un barrido alrededor de los picos en $2\Theta=14.14^\circ$, 28.47° y 31.89°	39
Gráfica 3. Distancia interplanar de los planos (110), (220) y (310).	41
Gráfica 4. Espectros de a). Transmitancia y b). Reflectancia de las películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas variando su composición ($0 \leq x \leq 1$)	45
Gráfica 5. Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de las muestras $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$	46
Gráfica 6. Variación de E_g en función del contenido de FA	47

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Factor de tolerancia, rangos de validez y variantes de perovskita correspondientes	24
Tabla 2. Técnicas de deposición de películas delgadas	27
Tabla 3. Parámetros para la deposición de películas de perovskita	28
Tabla 4. Parámetros usados en la deposición de las películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$	29
Tabla 5. Matriz del tipo de anti solvente y el tiempo de adición	31
Tabla 6. Relaciones molares FAI/MAI	31
Tabla 7. Tamaño de grano de las películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ obtenidas a partir de las imágenes AFM con ayuda del software WSxM Develop 9.1	43
Tabla 8. Comparación de costos de manufactura de dispositivos fotovoltaicos basados tecnologías correspondientes a primera, segunda y tercera generación	49
Tabla 9. Estimado del costo de manufactura de celdas prototipo de c-Si y perovskita a nivel laboratorio	50

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Factor de tolerancia de Goldschmidt	23
Ecuación 2. Ley de Bragg	39
Ecuación 3. Coeficiente de absorción	46
Ecuación 4. Ecuación de la gráfica Tauc	46

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Protocolo de lavado de vidrios FTO	pág. 60
Anexo B. Preparación de la solución de Yoduro de Metilamonio MAI	61
Anexo C. Preparación del precursor Yoduro de Formamidinio FAI	62
Anexo D. Preparación de la Solución de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$	63
Anexo E. Elaboración de películas de perovskita $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$	64

SIMBOLOGÍA

α	Coeficiente de absorción
A	Catión orgánico
<i>A</i>	Absorbancia
B	Metal divalente
<i>d</i>	Distancia
<i>E_g</i>	Gap de energía
ETL	Capa transportadora de electrones
ETM	Material de transporte de electrones
FA	Catión Formamidinio
FAI	Yoduro de Formamidinio
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>hν</i>	Energía del fotón incidente
HTL	Capa transportadora de huecos
HTM	Material de transporte de huecos
λ	Longitud de onda
MA	Catión Metilamonio
MAI	Yoduro de Metilamonio
PCE	Eficiencia de conversión de energía
PCS	Celdas solares de perovskita
r_A	Radio iónico de A
r_B	Radio iónico de B
r_X	Radio iónico de X
<i>R</i>	Reflectancia
τ	Factor de tolerancia
<i>T</i>	Transmitancia
x	Porcentaje de FA
X	Haluro o anión
<i>z</i>	Espesor

GLOSARIO

ABSORBANCIA: es cantidad de energía radiante absorbida por una sustancia pura o en solución.

BANDA DE CONDUCCIÓN: es la banda superior de estados permitidos que por lo general está vacía o tiene pocos o ningún electrón.

BANDA DE VALENCIA: es la banda inferior de estados permitidos la cual está casi completamente lleno de electrones.

CELDA SOLAR HÍBRIDA: tienen la capacidad de producir energía eléctrica y térmica simultáneamente en una única celda.

COEFICIENTE DE ABSORCIÓN: determina hasta qué punto una luz de una longitud de onda particular puede penetrar en el material antes de ser absorbido.

DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO: es una tecnología que consiste en la conversión directa de la luz solar en electricidad.

EXCITÓN: es un par electrón-hueco ligado por la atracción electrostática, se da e semiconductores y aislantes.

FOTÓN: considerada la partícula elemental portadora de todas las formas de radiación electromagnética, tiene masa cero y viaja en el vacío con una velocidad de la luz constante.

GAP DE ENERGÍA: es un intervalo que determina la cantidad mínima de energía necesaria para excitar un electrón desde su estado ligado a un estado libre que le permita participar en la conducción.

REFLECTANCIA: es la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra.

TRANSMITANCIA: es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra y la cantidad de luz que incidió sobre ella.

RESUMEN

En este trabajo se evalúa la relación de Formamidinio (FA)/ Metilamonio (MA) para determinar los parámetros para el adecuado crecimiento de películas con estructura cristalina tipo perovskita, para ello se sintetizó películas delgadas de perovskita del compuesto bicación $FA_x(MA_{1-x})PbI_3$ variando la concentración de Formamidinio entre $x=0$ y $x=1$ depositadas por la técnica de spin coating. Se realizó un estudio preliminar del crecimiento de grano y el recubrimiento sobre las películas, razón por la cual se necesita emplear un tratamiento con un antisolvente y que otros autores han reportado que es eficiente para mejorar las propiedades morfológicas de las películas de perovskita.

El respectivo análisis de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de las películas se hicieron por medio de Difracción de Rayos X (XRD) para observar su composición estructural y se obtuvo una interacción entre los cationes FA y MA. A través de SEM y AFM se observa un mayor recubrimiento en la película a medida que aumenta el tamaño de los granos compactos. A partir de reflectancia difusa se encontró la disminución del gap de energía al aumentar la concentración de FA. También se comparan los costos de materias primas y de fabricación para las celdas solares tipo perovskita y las de silicio a escala laboratorio para observar sus diferencias.

Palabras clave: Estructura cristalina, spin coating, Perovskita, compuesto bicación, gap de energía.

INTRODUCCIÓN

Los materiales de perovskita híbridos orgánico-inorgánicos han atraído un gran interés en los campos de investigación relacionados con materiales y dispositivos fotovoltaicos.¹ Comenzó a desarrollarse hacia el año 2012 y ha logrado alcanzar una eficiencia del 23,3% en un corto tiempo.² Las perovskitas se han utilizado como un absorbente de luz en celdas solares debido a ciertas ventajas significativas: precursores económicos, métodos de fabricación simples, eficiencia de conversión de potencia (PCE) notablemente altos, un gran coeficiente de absorción en la región visible, alta movilidad de portadores de carga, brecha de banda de energía ajustable y facilidad de uso.^{3,4} La estructura general de un material tipo perovskita corresponde a la fórmula ABX_3 , compuesto por un catión orgánico o inorgánico (A), un metal divalente (B) y un anión (X).⁵

Los compuestos de perovskitas de $MAPbX_3$ y $FAPbX_3$ (donde $X = Br$ o I)⁶ han sido las más estudiadas para su desarrollo en celdas solares, pero estos compuestos poseen varias desventajas, por ejemplo, con el compuesto $MAPbI_3$ tiene una naturaleza higroscópica por lo que tiende a degradarse con la humedad. El compuesto $FAPbI_3$ en su estado puro carece de estabilidad estructural a temperatura ambiente pudiendo cristalizarse debido a una fase foto inactiva (hexagonal δ - $FAPbI_3$) correspondiente a una fase no perovskita, para $FAPbI_3$ la fase ideal es la foto activa donde está la fase negra la cual es estable a altas temperaturas,^{7,8} por ende son inestables en su forma pura.

¹ XIE,Wanying; WANG,Yimeng and Zhang. Synthesizing conditions for organic-inorganic hybrid perovskite using methylammonium lead iodide. En: JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS. 2017. vol. 105, p. 16-22

² NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Best Research-Cell Efficiencies. 2018. Disponible en: https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/cell_efficiency_explanatory_notes.pdf

³ ZHANG,Fei, et al. Over 20% PCE perovskite solar cells with superior stability achieved by novel and low-cost hole-transporting materials. En: NANO ENERGY. 2017. vol. 41, p. 469-475

⁴ MOZAFFARI,Mahnaz; BEHJAT,Abbas and MIRJALILI,BiBi Fatemeh. The effect of solution process control on the formation of the α - $FAPbI_3$ perovskite: $FAPbI_3$ versus $MAPbI_3$ solar cells. En: SOLAR ENERGY. 2018. vol. 174, p. 780-785

⁵ FAN,Jiandong; JIA,Baohua and GU,Min. Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells. En: PHOTONICS RESEARCH. 2014.vol. 2, no. 5, p. 111-120.

⁶ YANG,Jinli, et al. Investigation of $CH_3NH_3PbI_3$ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques. En: ACS NANO. 2015.vol. 9, no. 2, p. 1955-1963.

⁷ CONINGS,Bert, et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. 2015.vol. 5, no. 15, p. n/a

⁸ STOUMPOS,Constantinos C.; MALLIAKAS,Christos D. and KANATZIDIS,Mercouri G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. En: INORGANIC CHEMISTRY. 2013.vol. 52, no. 15, p. 9019-9038

En los últimos años, se han realizado algunas investigaciones sobre estructuras de perovskita y de celdas solares y diversas técnicas para la deposición de capas activas. La caracterización de los materiales de perovskita ha conducido a una mejor comprensión de sus arquitecturas y los fenómenos eléctricos y ópticos dentro de la celda fabricada.⁹

Por las circunstancias descritas anteriormente y teniendo en cuenta el auge que han tomado este tipo de materiales, con esta propuesta se busca contribuir a mejorar las propiedades y estabilidad de los materiales con estructura cristalina perovskita, donde se evalúa el efecto que puede tener la relación de dos cationes orgánicos, incorporando concentraciones de Formamidinio a la estructura de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3), sintetizando películas delgadas de perovskita de catión mixto $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ analizando sus propiedades morfológicas, estructurales y ópticas con el fin de adquirir una buena estructura cristalina, una estabilidad térmica mejorada y buena absorción óptica para su reproducibilidad. También se hizo una contribución al estimar los costos de manufactura de celdas solares a escala laboratorio para comparar el silicio (el material más usado para la fabricación de las celdas solares) con las perovskitas.

⁹ MOZAFFARIA. Op. cit., p. 780-785.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la relación de Formamidinio (FA)/Metilamina (MA) sobre las propiedades de las películas del compuesto organometálico $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ con estructura perovskita depositadas por la técnica de spin coating.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer los parámetros de síntesis adecuados para el crecimiento de películas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ con estructura cristalina perovskita.
- Sintetizar películas delgadas del compuesto bicación $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ variando la proporción Formamidinio /Metilamina entre $x=0$ y $x=1$.
- Analizar mediante la caracterización de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de las películas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ a través de las técnicas de reflectancia difusa, difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Comparar los costos de la implementación de las perovskitas con los materiales actuales para la fabricación de celdas solares.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 PEROVSKITAS

1.1.1 Generalidades. El mineral perovskita (CaTiO_3) fue descubierto en 1839 en los montes Urales de Rusia por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose, pero fue nombrado en honor al dignatario, mineralogista y oficial militar ruso Lev Alexeievich Perovski.¹⁰ Las perovskitas son materiales cerámicos, formados por elementos metálicos y no metálicos constituidos principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes. Usualmente se comportan como buenos aislantes térmicos y eléctricos, así como una estabilidad relativamente alta en la mayoría de los medios agresivos debido a la estabilidad de sus enlaces fuertes.¹¹

Figura 1. Perovskita de fórmula CaTiO_3 .



Fuente: EINDHOVEN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Ultrathin protective layer brings quite a bit more stability to perovskite solar cell. [0]. Disponible en: <https://phys.org/news/2016-12-ultrathin-layer-bit-stability-perovskite.html>

1.1.2 Estructura de las Perovskitas. Las perovskitas son materiales orgánico-inorgánico que tienen fórmula general ABX_3 , donde A es un catión orgánico, es el componente más importante de la molécula ya que determina la estructura y el tamaño del cristal, para este catión por lo general se usan metilamonio (MA^+), formamidinio (FA^+), Cesio (Cs^+) y/o Rubidio (Rb^+); B es un metal divalente típicamente Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} o Ge^{2+} ; y X es un anión o haluro como Cloro (Cl^-), Bromo (Br^-) o Yodo (I^-).^{12,13,14,15} El catión más grande o el catión A,

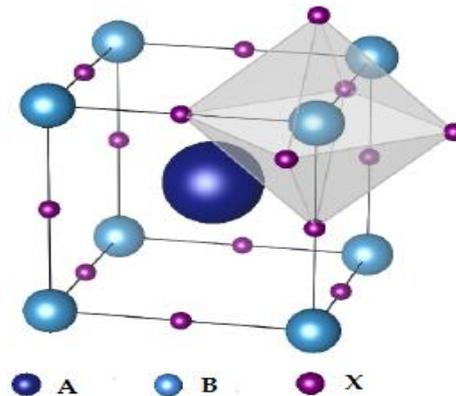
¹⁰ ALVARADO FLORES, José Juan. Análisis de la estructura perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. En: BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO. 2017. vol. 56, no. 2, p. 73-82

¹¹ CUERVO FARFÁN, Javier Alonso. Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita ($\text{Ba,Sr}\text{SnO}_3$). Bogotá.: Universidad Nacional de Colombia, 2011. p. 1-113.

¹² WANG, Dian, et al. Stability of perovskite solar cells. En: SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELLS. 2016. p. 255-275

ocupa un lugar de cubo octaédrico compartido con doce aniones X, ubicado entre ocho unidades octaédricas BX_6 , mientras que el catión más pequeño, el catión B, se estabiliza en un sitio octaédrico compartido con seis aniones X.¹⁶ Los cationes A y aniones X forman una red cúbica de tipo FCC,¹⁷ como se muestra en la figura 2:

Figura 2. Estructura de la perovskita tipo ABX_3 .



Fuente: BUSTOS GARNICA, Karol Yanilud. Análisis Estructural y Electrónico del Sistema de Doble Perovskita Ferroica Dy_2BiFeO_6 . Universidad Nacional de Colombia, 2016. p. 110.

Este tipo de material ha hecho que crezca de manera rápida su desarrollo gracias a las propiedades que poseen, como su alta estabilidad, son materiales superconductores pues facilitan el paso de electrones, disponen una banda de energía ajustable, gracias a su versatilidad estructural tiene la capacidad para combinar en su estructura diversos elementos, altos coeficientes de absorción y difusión de portadores a grandes longitudes.^{18,19}

¹³ SALIBA, Michael, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. 2016. vol. 9, no. 6, p. 1989-1997

¹⁴ VIVO, Paola; SALUNKE, Jagadish K. and PRIIMAGI, Arri. Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells. En: MATERIALS (BASEL, SWITZERLAND). 2017. vol. 10, no. 9, p. 1087

¹⁵ BAKR, Zinab H., et al. Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells. En: NANO ENERGY. 2017. vol. 34, p. 271-305

¹⁶ RAPHAEL, Ellen, et al. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA EMERGENTE. En: QUIMICA NOVA. 2018. vol. 41, no. 1, p. 61-74

¹⁷ CHIANG, Yet-Ming; BIRNIE, Dunbar P. and KINGERY, W. David. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. Chichester, New York: Wiley, 1996. 544 p.

¹⁸ LUIS RINCON, Liliana Carolina. Evaluación de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas delgadas del compuesto $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$ para su uso como capa activa en celdas solares híbridas con estructura tipo perovskita. Bogotá, Colombia.: Universidad Nacional de Colombia, 2017. p. 58.

1.1.3 Perovskitas Complejas. Las distorsiones que puede presentar la estructura ABX_3 dan lugar a otro tipo de perovskita llamadas complejas, donde los lugares A o B pueden ocuparse con dos o más tipos de cationes. La estructura de estas perovskitas tienen formula general $A_{1-n}A'_nBX_3$ o $AB_{1-n}B'_nX_3$, donde los elementos que se usan pueden tener diferentes estados de oxidación y se pueden distinguir cuatro clases:²⁰

- Tipo $A(B'_{1/2}B''_{1/3})X_3$, ambos con un estado de valencia menor que el elemento de valencia mayor.
- Tipo $A(B'_{1/3}B''_{2/3})X_3$, ambos con un estado de valencia mayor que el elemento de valencia menor.
- Tipo $A(B'_{1/2}B''_{1/2})X_{3-\sigma}$, B en cantidades iguales
- Tipo $A_nB_{n-1}X_{3n}$, son perovskitas hexagonales.

1.2 DISTORSIONES CRISTALINAS

Cuando el catión A es demasiado pequeño con respecto a los cationes B, estos octaedros cuyos ejes están de forma alineada en una perovskita ideal, se inclinan y giran provocando que la estructura colapse alrededor de los cationes A bajando la simetría, alterando las propiedades ópticas, elásticas, eléctricas, entre otras.²¹ Existen tres diferentes tipos:

1.2.1 Efecto Jahn-Teller de primer orden. Tiene como objetivo romper la degeneración de los orbitales e_g de los cationes del sitio B dentro de un campo cristalino y así se disminuye la energía de la red. Debido a la estabilidad energética del efecto Jahn-Teller da lugar a la distorsión del octaedro, mediante la elongación y la compresión de los enlaces.²²

1.2.2 Desplazamiento de cationes. También llamado efecto Jahn-Teller de segundo orden, se dan por el desplazamiento de los cationes de sus posiciones centrales. Estos desplazamientos pueden ser paralelos, por ejemplo, el catión A, tiene desplazamientos raros ya que la unión con los aniones es de carácter iónico con una superposición orbital de electrones de

¹⁹ DELGADO RAMOS, Juan Carlos. Síntesis y caracterización de perovskitas $LaTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido. Universidad de Nariño, 2007. p. 9

²⁰ BUSTOS GARNICA, Karol Yanilud. Análisis Estructural y Electrónico del Sistema de Doble Perovskita Ferroica Dy_2BiFeO_6 . Universidad Nacional de Colombia, 2016. p. 110.

²¹ LUO, Shiqiang and DAOUD, Walid A. Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A. 2015. p. 8992-9010

²² GONZALEZ, Paula. Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura. Madrid.: Universidad Complutense de Madrid, 2014. P.293.

valencia más baja. Los cationes del sitio B presentan un enlace covalente con los aniones vecinos, por lo que se polarizan con facilidad.²³

1.2.3 Inclinación octaédrica. Se produce cuando no hay coincidencia entre los tamaños de los cationes de los sitios A y B. Cuando el catión A es demasiado pequeño para la coordinación de las 12 veces los enlaces A-X, se coloca bajo tensión alterándose y el número de coordinaciones disminuye y los enlaces B-X están bajo compresión, estas tensiones producidas son minimizadas por el octaedro BX₆ que sufren una inclinación correlacionada alrededor de los ejes cristalinos ortorrómbicos.²⁴

1.3 FACTOR DE TOLERANCIA

El factor de tolerancia fue ideado por Goldschmidt, el cual indica si un conjunto de iones puede acomodarse para formar una perovskita cúbica ideal. Y está determinado por la siguiente ecuación:

Ecuación 1. Factor de Tolerancia de Goldsch

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

Fuente: CUERVO FARFÁN, Javier Alonso. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA DEL ESTANATO TIPO PEROVSKITA (Ba,Sr)SnO₃. Bogotá.: Universidad Nacional de Colombia, 2011. p. 113.

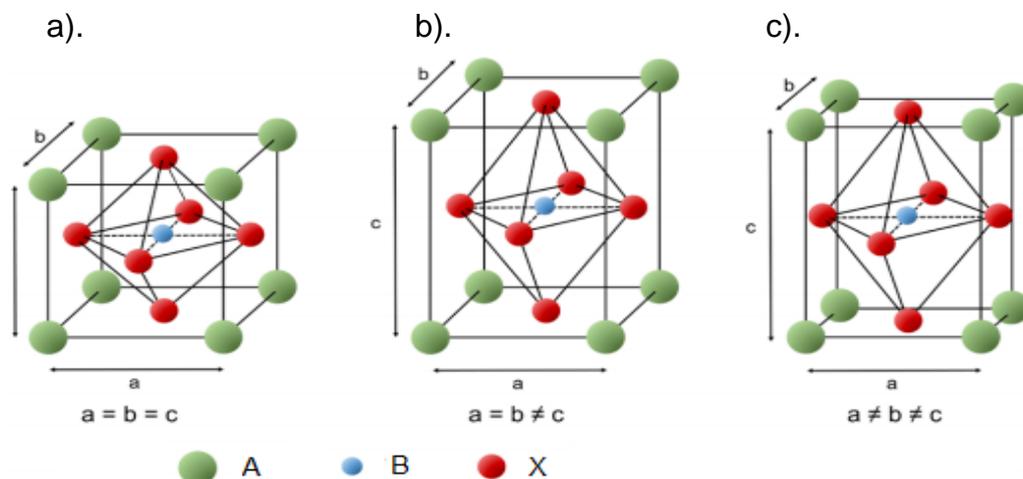
Donde r_A y r_B son los radios iónicos de los cationes A y B y r_X es el radio iónico del anión. La perovskita puede adoptar tres fases: cúbica, tetragonal y ortorrómbica, las cuales se controlan mediante la temperatura. A temperaturas altas se encuentra en la fase cúbica puesto que el catión A encaja dentro de las cavidades del marco BX₃ para mantener la estructura cúbica de alta simetría, cuyo factor de tolerancia (τ) debe ser cercano a 1 y puede estar entre el rango $0,8 \leq \tau \leq 1$ para formar la estructura perovskita cúbica. Para una baja temperatura presenta distorsiones debido a la inclinación de los octaedros BX₆ disminuyendo la simetría y adopta la estructura ortorrómbica con un rango menor de $\tau < 0,8$ indicando que la estructura y el catión A es demasiado pequeño, y a temperatura ambiente forma la estructura tetragonal, si $\tau > 1$ el catión A es demasiado grande. Tanto la estructura tetragonal y ortorrómbica no

²³ WILLIAM DANIELS, Luke Mark. Structures and Properties of Perovskites and Pyrochlores from Hydrothermal Synthesis. University of Warwick, 2015. p. 231.

²⁴ EINDHOVEN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Ultrathin protective layer brings quite a bit more stability to perovskite solar cell. [0]. Disponible en: <https://phys.org/news/2016-12-ultrathin-layer-bit-stability-perovskite.html>

forman perovskita.^{25,26} En la fig. 3 se muestran las diferentes fases de las perovskitas.

Figura 3. Fases cristalinas de las perovskitas: a). cúbica, b). tetragonal, c). ortorrómbica.



Fuente: ANONYMOUS. Observing Phase Transitions in a Halide Perovskite Using Temperature Dependent Photoluminescence Spectroscopy. [0]. Disponible en: <http://trends.directindustry.es/edinburgh-instruments/project-25178-185124.html>. Modificado por la autora

Y la Tabla 1 explica los valores para diferentes factores de tolerancia y su estructura correspondiente:

Tabla 1. Factor de tolerancia, rangos de validez y variantes de perovskita correspondientes.

Factor de Tolerancia	Efecto	Posibles Estructuras
> 1	Los cationes A son demasiado grandes para caber en sus intersticios.	Poli tipos de perovskita hexagonal.
0,9 – 1	Condiciones ideales.	Perovskitas cúbicas.
0,71 – 0,9	Los cationes A son demasiado pequeños para caber en sus intersticios.	Varias estructuras posibles: Perovskitas ortorrómbicas y variantes romboédricas.
< 0,71	Los cationes A son del mismo tamaño que los cationes B.	Estructuras cerradas: Corindon y ilmenita .

Fuente: SCHINZER, Carsten. Distortion of Perovskites. Disponible en: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html

²⁵ WANG, Yong, et al. A mixed-cation lead iodide MA_{1-x}EA_xPbI₃ absorber for perovskite solar cells. En: JOURNAL OF ENERGY CHEMISTRY. 2017. vol. 27, no. 1, p. 215-218.

²⁶ ANONYMOUS. Observing Phase Transitions in a Halide Perovskite Using Temperature Dependent Photoluminescence Spectroscopy. [0]. Disponible en: <http://trends.directindustry.es/edinburgh-instruments/project-25178-185124.html>.

1.4 FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS SOLARES TIPO PEROVSKITA

Las celdas solares basadas en perovskitas tienen una estructura tipo p-i-n. Donde el semiconductor tipo p es una capa transportadora de huecos (HTL), el semiconductor n es una capa transportadora de electrones (ETL) y el semiconductor i o intrínseco es la capa compuesta de perovskita.²⁷

En un proceso fotovoltaico típico, el portador de carga foto excitado sigue tres pasos: generación, transporte y recolección. En el proceso de generación de portadores se producen electrones y huecos cuando los fotones que inciden son absorbidos por la película fotoactiva de la perovskita, aquellos fotones que superen el intervalo de banda son absorbidos para convertirse en portadores de carga. Para el transporte de carga, se requiere de una mayor longitud de difusión de carga en la perovskita para que los portadores no sufran una recombinación en el proceso, para evitar dicha recombinación se busca que los granos de la capa de perovskita sean grandes y compactos.²⁸ En la etapa de recolección de transportadores, los electrones son llevados a los contactos eléctricos para convertirlos en corriente eléctrica, por medio de los contactos HTL y ETL,²⁹ para evitar barreras de potencial tanto de los electrones hacia el cátodo como de huecos hacia el ánodo.³⁰ La Figura 4a muestra la estructura de una celda solar tipo perovskita y la Figura 4b se observa un diagrama de bandas de energía.

²⁷ CHIANG. Op. cit., p. 544.

²⁸ LIU, Tanghao, et al. Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. vol. 6, no. 17, p. 17.

²⁹ LUIS RINCON. Op. cit., p. 58.

³⁰ CAMACHO HERNÁNDEZ, Ronal Eliecer. Diseño e implementación de sistema automático de control del proceso de producción de películas delgadas de compuestos híbridos orgánico/inorgánico con estructura perovskita. Universidad Nacional de Colombia, 2017. p. 69.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$

Las propiedades que poseen las películas delgadas son controladas por las condiciones de deposición y el método empleado, tales como la tasa y la temperatura de crecimiento, el sustrato, el tiempo de depósito, entre otros, los cuales dan resultados a propiedades excepcionales del material.^{31,32} En la tabla 2 se muestran las diversas técnicas de deposición.

Tabla 2. Técnicas de deposición de películas delgadas

	Evaporación	Sputtering	Spin Coating
Disponibilidad	No	Si	Si
Temperatura	Baja	Baja	Baja
Facilidad	Alta	Media	Alta
Costos	Alto	Medio	Bajo

Fuente: elaboración propia.

Se selecciona la técnica de deposición de “spin coating” puesto que es un equipo que está disponible en el laboratorio, opera a bajas temperaturas lo cual influye en un bajo costo y es de fácil uso. Las películas delgadas de los compuestos $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ con estructura perovskita fueron sintetizadas por la técnica de “spin coating” de un paso, usando un equipo Laurell, Modelo WS-400-6NPP-LITE.

La técnica de spin coating consiste en la adición de una solución en la superficie del sustrato el cual se hace rotar, y por medio de la fuerza centrífuga la solución depositada fluye radialmente de tal manera que el exceso de la solución se desprende por los bordes del sustrato para que este quede recubierto uniformemente. Especial énfasis fue puesto en la evaluación del efecto de la relación de FA/MA y de los parámetros de crecimiento sobre las propiedades estructurales, morfológica y ópticas.

Las muestras se depositaron sobre sustratos de vidrio recubiertos con una capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), los cuales fueron sometidos a un protocolo de limpieza (Ver Anexo A) y deben ser usados el mismo día en que se les aplica la limpieza.

La solución preparada para la síntesis de las películas delgadas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ se utilizó como precursores yoduro de plomo (PbI_2), yoduro de

³¹ MENDIVIL REYNOSO, Temistocles. Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de Zinc. Mexico.: Universidad de Sonora. División de Ciencias Exactas y Naturales. 2010. p. 67.

³² NIETO, E., et al. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. En: BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO. 1994. vol. 33, no. 5, p. 245-258

metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), en adelante representado como MAI y yoduro de formamidinio ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$), en adelante representado como FAI. Se usó PbI_2 comercial del 99% de la firma Sigma Aldrich mientras que el MAI y el FAI usados fueron sintetizados en el laboratorio.

El MAI se sintetizó mezclando cantidades equimolares de metilamina (CH_3NH_2) y ácido yodhídrico (HI), agitándose a 0°C durante 2 h. Después el disolvente se evaporó generando el yoduro de metilamonio en forma de polvo blanco. El precipitado se lavó con éter dietílico por tres veces y se secó a 60°C en un horno durante 24 horas.³³

El FAI se sintetizó mezclando acetato de formamidinio con ácido yodhídrico al 47% dejándolos reaccionar a 50°C por 10 minutos. Posteriormente, la solución resultante se seca a 100°C hasta obtener un sólido blanco amarillo el cual se lava con éter etílico varias veces hasta obtener un sólido blanco.³⁴

En los Anexos B y C se dan detalles de la síntesis de los precursores MAI y FAI

2.1.1 Establecimiento de los parámetros de síntesis. Para establecer las mejores condiciones de síntesis de películas delgadas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ y que puedan ser usadas como capa activa en celdas solares, se hizo inicialmente una revisión bibliográfica, encontrando los parámetros usados por otros autores^{35,36} (Ver Tabla 3), para obtener las condiciones de síntesis de las películas delgadas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

Tabla 3. Parámetros para la deposición de películas de perovskita.

Velocidad de rotación (rpm)	Tiempo de rotación (s)	Tiempo de recocido (min)	Temperatura de recocido ($^\circ\text{C}$)
1500		10	
2000	60	20	100
3000		30	
4000		40	

Fuente: elaboración propia.

³³ JENG, Jun-Yuan, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. En: *ADVANCED MATERIALS*. 2013. vol. 25, no. 27, p. 3727

³⁴ EPERON, Giles E., et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. En: *ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE*. 2014. p. 982-988

³⁵ MANCERA HERNÁNDEZ, Hugo Esteban. Desarrollo de Celdas Solares de Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con capa mesoporosa de TiO_2 . Universidad de los Andes, p. 53.

³⁶ BUITRAGO GUTIERREZ, Jenny Paola. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CsI SOBRE LA MORFOLOGÍA DE PEROVSKITAS BICACIÓN $\text{Cs}_x(\text{MA}_{1-x})\text{Pb(I)}_3$ SINTETIZADAS PARA EL USO COMO CAPA ACTIVA EN CELDAS SOLARES FOTOVOLTAICAS. Universidad de América, 2018. p. 71.

La velocidad de rotación y el tiempo en que el sustrato se encuentre girando con la solución, influye sobre el espesor de la película, ya que, para obtener altas eficiencias en celdas solares, la capa de perovskita debe absorber una gran cantidad de fotones. Según *Mozaffari, et al*³⁷ recomiendan usar una velocidad de 4000 rpm durante 60s, puesto que son los parámetros que mejor dan resultado. Posterior a la deposición de la capa delgada, esta se somete a un recocido a una temperatura cercana a los 100°C por lo que no es posible tomar una mayor temperatura porque la metilamina (MA) se degrada a una temperatura cercana a los 160°C y el tiempo de recocido por 10 minutos, ayuda a terminar de evaporar el solvente y favorece la formación de los cristales de perovskita.³⁸ La selección de los parámetros usados para síntesis de películas delgadas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ se muestran tabla 4:

Tabla 4. Parámetros usados en la deposición de las películas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$.

Parámetro	Rango
Velocidad de rotación (rpm)	4000
Tiempo de giro (s)	60
Temperatura de recocido (°C)	110
Tiempo de recocido (min)	10

Fuente: elaboración propia.

También se encontró que en los últimos años se han realizado avances en la eficiencia de las celdas solares basadas en perovskita para mejorar la morfología de la película mediante la manipulación exitosa de la nucleación y la cinética de crecimiento³⁹, con ayuda de la "ingeniería de solventes" donde se utiliza un agente externo para introducir super saturación en la solución depositada que fomenta la formación de una alta cantidad de núcleos y una cristalización rápida de los cristales⁴⁰. Al ser un proceso rápido, el cristal no tiene tiempo de reorganizar su estructura para minimizar el área superficial y se forman estructuras uniformes.⁴¹

Mediante esta ruta las películas se depositan por spin coating, donde se pone la solución precursora sobre el sustrato y este se hace girar durante un tiempo determinado; luego se agrega un segundo solvente (tratamiento antisolvente)

³⁷ MOZAFFARI. Op. cit., p. 780-785.

³⁸ ZHOU, Yuanyuan, et al. Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A. 2015. vol. 3, no. 15, p. 8178-8184

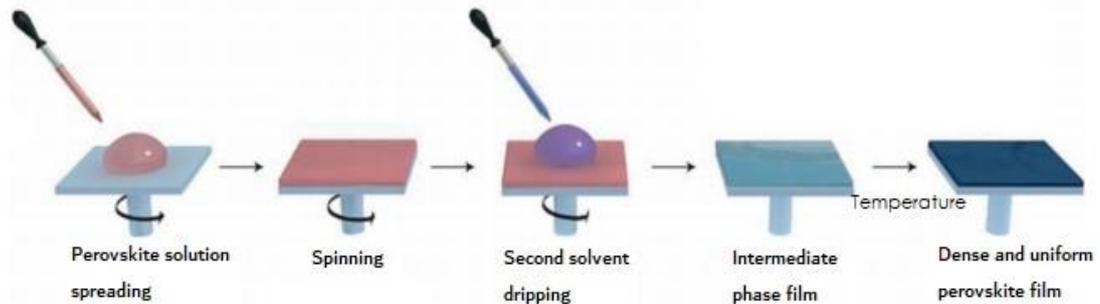
³⁹ STRANKS, Samuel D., et al. Formation of Thin Films of Organic-Inorganic Perovskites for High-Efficiency Solar Cells. En: ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION. 2015. vol. 54, no. 11, p. 3240-3248

⁴⁰ ZHANG. Op. cit., p. 469-475

⁴¹ CASTILLO, Daniel. Estudio de la deposición de perovskitas $CH_3NH_3PbI_3$ para la fabricación de celdas solares. Bogotá.: Universidad de los Andes, 2015. p. 14

creando una fase intermedia altamente cristalina. La perovskita final se consigue a través del proceso de recocido. En la Fig. 5 se muestra las diferentes etapas de este proceso.

Figura 5. Esquema de la ruta de crecimiento de películas delgadas de perovskita por spin coating, seguido de tratamiento antisolvente y recocido.



Fuente: CUERVO FARFÁN, Javier Alonso. Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO₃. Bogotá.: Universidad Nacional de Colombia, 2011. p. 113. Modificado por la autora.

Para el estudio de anti solvente se utilizan tres solventes: Diclorometano, Acetato de Etilo y Tolueno, cuyos puntos de ebullición son bajos, 39.6 °C, 77.1 °C, 110.6 °C respectivamente, puesto que varios autores reportan que al usar bajos puntos de ebullición el solvente se volatiliza rápidamente, mientras que el uso de solventes con altos puntos de ebullición permanece en la película después del recocido causando que en la superficie de las películas de perovskita, los granos se separen y no forme una estructura compacta.⁴²

El estudio de los parámetros del proceso de tratamiento antisolvente se logró a través de un diseño factorial mixto para dos factores A y B, con 3 niveles cada uno. Donde A=Tipo de solvente y B=tiempo de adición del antisolvente, resultando una matriz con 3 niveles cada factor, que al combinarlos se tiene 9 ensayos (3 x 3 = 9). En la tabla 4 se muestra los solventes usados y el rango de variación del tiempo de adición para muestras de MAPbI₃. En este caso se usó una solución de MAPbI₃ (o MAPI) recocido a 110°C durante 10 min.

Este estudio no constituye un diseño de experimentos si no que es un arreglo de experimentos, por lo cual fue suficiente realizar una evaluación de la interacción de los factores y niveles para suministrar los resultados de interés para la obtención de los datos, por lo que no fue necesario emplear modelos estadísticos, puesto que estos no eran objeto de estudio debido a que son modelos tomados de referencias bibliográficas para enfocar la búsqueda de los parámetros que mejor se ajustan.

⁴² KIM, Jin Young, et al. Fast vaporizing anti-solvent for high crystalline perovskite to achieve high performance perovskite solar cells. En: THIN SOLID FILMS. 2018, vol. 661, p. 122-127

Tabla 5. Matriz del tipo de anti solvente y el tiempo de adición.

Solvente	Tiempo de adición (s)		
	5	15	40
Tolueno	MAPI-01	MAPI-04	MAPI-07
Acetato de Etilo	MAPI-02	MAPI-05	MAPI-08
Diclorometano	MAPI-03	MAPI-06	MAPI-09

Fuente: elaboración propia

Para el estudio de anti solvente se utilizan tres solventes: Diclorometano, Acetato de Etilo y Tolueno, cuyos puntos de ebullición son bajos, 39.6 °C, 77.1 °C, 110.6 °C respectivamente, puesto que varios autores reportan que al usar bajos puntos de ebullición el solvente se volatiliza rápidamente en la película de perovskita, mientras que el uso de solventes con altos puntos de ebullición permanece en la película después del recocido causando que en la superficie de estas películas los granos se separen y no forme una estructura compacta.⁴³

Para evaluar el efecto de la relación de FA/MA en las propiedades de las películas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$, se prepararon seis soluciones variando las relaciones molares de FAI/MAI entre un rango de 0 y 1 (ver Tabla 6), los cuales tienen un delta de 0.20 con el fin de obtener la mayor cantidad de información que permitiera observar el comportamiento que se presenta al ir aumentando la proporción de ambos compuestos dentro de la red cristalina, la densidad de poros y la formación de los granos.

Tabla 6. Relaciones molares FAI/MAI.

FAI (CH ₃ NH ₂ I)	MAI (CH ₃ NH ₃ I)
0	1
0.2	0.8
0.4	0.6
0.6	0.4
0.8	0.2
1	0

Fuente: elaboración propia.

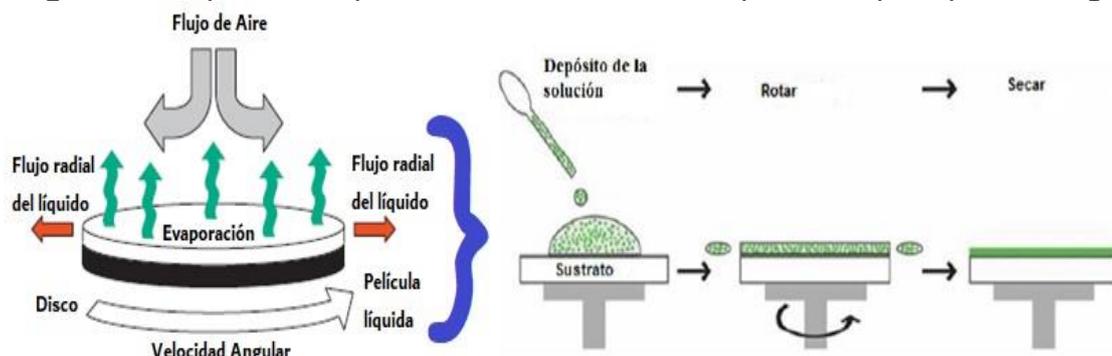
A estas soluciones precursoras preparadas usando MAI y FAI 1M disueltas en γ -butirolactona se le adicionó PbI_2 a 1M, obteniendo la composición de catión doble deseada. (Ver detalles en Anexo D).

Películas delgadas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ (con $0 \leq x \leq 1$) fueron depositadas por spin coating, técnica que permite la formación de películas homogéneas y altamente

⁴³ Ibid., p. 122-127

reproducibles⁴⁴. Consiste en depositar la solución precursora sobre un sustrato, el cual posteriormente se hace girar a altas velocidades (Ver Anexo E), para lograr la distribución uniforme del material, gracias a la acción de la fuerza centrífuga. El procedimiento involucra 4 pasos los cuales se muestran esquemáticamente en la Fig. 6.

Figura 6. Esquema del proceso de crecimiento de películas por spin coating.



Fuente: STRANKS, Samuel D., et al. Formation of Thin Films of Organic–Inorganic Perovskites for High-Efficiency Solar Cells. En: ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION. 2015. vol. 54, no. 11, p. 3240-3248 y MONTOYA, Diana Marcela. Películas Orgánico-Inorgánicas con Estructura Perovskita como Capa Activa en Dispositivos Fotovoltaicos. León, Guanajuato, México.: Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., 2016. p. 1-62.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$

Las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de películas de catión mixto $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ se evaluaron mediante caracterización utilizando técnicas de espectrofotometría, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-x, equipos que pertenecen al Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá,⁴⁵ los cuales cuentan con el adecuado mantenimiento y calibración para asegurar que las medidas sean confiables.

El estudio de las propiedades estructurales realizadas para determinar la estructura cristalina de las películas se hizo a través de difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro *Philips X'Pert ProPANalytical* con una radiación Cu-K α en el cual se realizó un barrido en el rango 2 θ de 10° a 60°.

El estudio de las propiedades morfológicas se realizó usando dos equipos, el microscopio electrónico de barrido (SEM) *Tescan Vega 3 SB* que opera con un filamento de tungsteno desde 200V a 300V en el cual se obtuvo imágenes para determinar el porcentaje de recubrimiento de las películas sintetizadas y el

⁴⁴ KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. 2009. vol. 93, no. 4, p. 394-412

⁴⁵ UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Departamento de Física, Equipos de Laboratorio. [0]. Disponible en: <http://ciencias.bogota.unal.edu.co/index.php?id=54>

microscopio de fuerza atómica (AFM) *Autoprobe CP5* de *Park Scientific Instruments*, en el cual se obtuvieron imágenes las cuales permiten determinar el tamaño de grano en las películas de perovskita obtenidas.

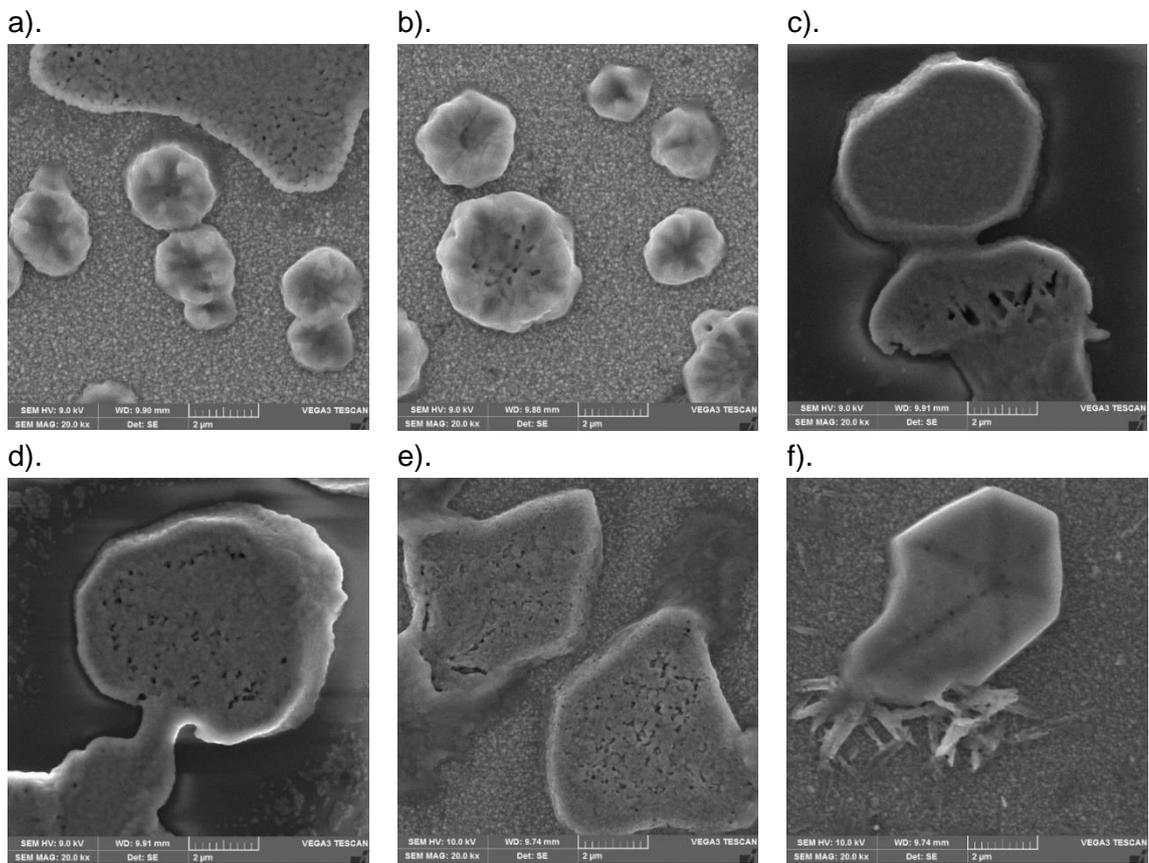
El estudio de las propiedades ópticas se realizó a través de medidas de reflectancia y transmitancia utilizando un espectrofotómetro *UV/Vis/NIR Cary Serie 5000* en el cual se realizó un barrido de 400 a 1400 nm y se estimaron los valores de band gap de cada película de perovskita $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS PELICULAS DEL COMPUESTO $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$

Se realizaron seis películas empleando diferentes relaciones molares de FA/MA desde $x=0$ hasta $x=1$, las cuales se evaluaron las propiedades morfológicas a través de imágenes en SEM para observar su comportamiento, las cuales se muestran en la figura 7.

Figura 7. Imágenes de SEM de $2\ \mu\text{m}$ de las películas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$, correspondientes a: a). $x=0$; b). $x=0.2$; c). $x=0.4$; d). $x=0.6$; e). $x=0.8$ y f). $x=1$



Fuente: elaboración propia.

Con el resultado obtenido con estas imágenes de SEM se puede observar que no hay un recubrimiento uniforme en la superficie de la película, siendo una desventaja puesto que es necesario que la estructura del material sea compacta y uniforme para que puedan ser aptas para la elaboración de celdas solares tipo perovskita. Por ello, es necesario evaluar la influencia del tratamiento con antisolvente para mejorar sus propiedades morfológicas.

3.2 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ANTISOLVENTE SOBRE LA MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS DE MAPbI₃ Y FA_xMA_(1-x)PbI₃

3.2.1 Influencia del tipo de solvente usado en el tratamiento antisolvente y del tiempo de adición sobre la morfología de películas delgadas de MAPbI₃. El impacto del tipo de solvente usado en el tratamiento antisolvente y del tiempo de adición sobre la morfología de películas delgadas de MAPbI₃ fue evaluado a través de medidas de microscopía SEM. En particular se evaluaron tres solventes: tolueno, acetato de etilo y diclorometano y tres diferentes tiempos de adición. La figura 8 muestra imágenes SEM de muestras de MAPbI₃ sometidas a tratamiento antisolvente con tres solventes diferentes y 3 tiempos de adición.

Figura 8. Imágenes SEM películas de MAPbI₃ sometidas a tratamiento antisolvente con: a). Tolueno, b). Acetato de Etilo y c). Diclorometano con tiempos de adición de 5s, 15s y 40s respectivamente.

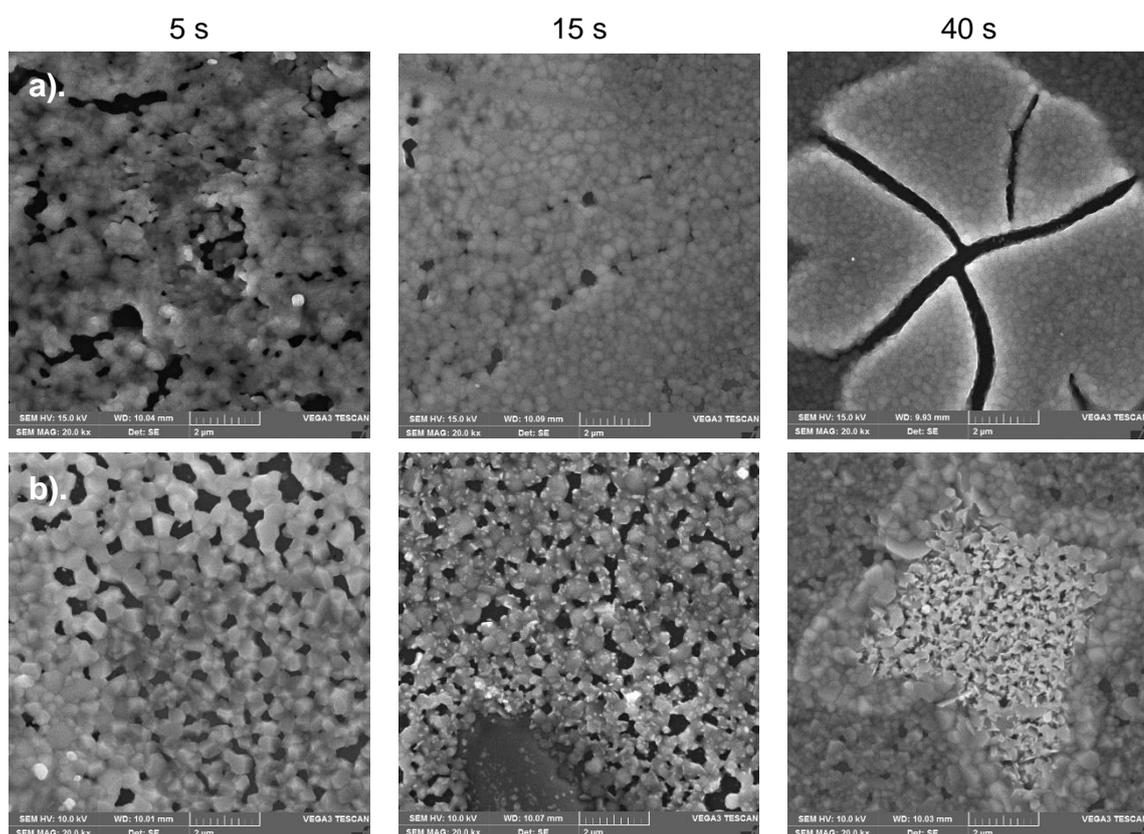
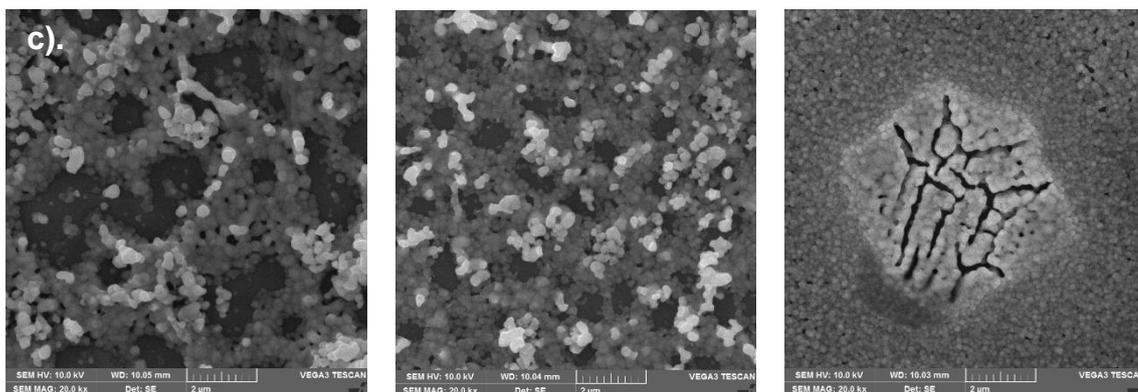


Figura 8. (Continuación)



Fuente: elaboración propia.

El propósito del tratamiento antisolvente es reducir la solubilidad de MAPbI_3 para promover la rápida nucleación y obtener el crecimiento de los cristales en la película.⁴⁶ El análisis de estas películas por SEM muestra que la morfología es afectada de manera diferente tanto por el solvente como por el tiempo de adición; en particular, el tipo de solvente y el tiempo de adición del segundo solvente afecta la cristalización de las películas. Estos resultados revelan que el tratamiento antisolvente usando acetato de etilo y diclorometano dan lugar a muestras con alta densidad de poros lo cual conduce a bajo cubrimiento de sustrato. De otro lado el tratamiento antisolvente con tolueno y tiempos de adición de 15s da lugar a muestras con baja densidad de poros y buen cubrimiento de sustrato, siendo este tipo de muestras las que presentan mejor morfología. También se observa que tiempos de adición prolongados (40s) induce la formación de islas grandes constituidas de granos muy pequeños con presencia de zonas porosas lineales.

Teniendo en cuenta que los mejores resultados fueron obtenidos usando tolueno como solución antisolvente, se eligió este tipo de tratamiento antisolvente para la preparación de películas delgadas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$.

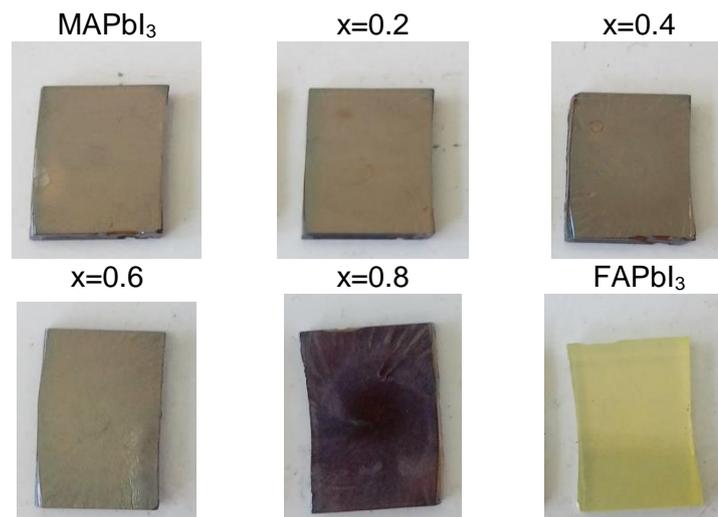
3.2.2 Influencia de la relación FA/MA sobre las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de películas delgadas del compuesto bicación $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$. Se prepararon películas delgadas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ variando la relación FA/MA hasta obtener composiciones correspondientes a valores x variando entre $x=0$ hasta $x=1$. La idea de incorporar FA^+ en la estructura del MAPbI_3 es con el propósito de aumentar su estabilidad, ya que este catión que es más grande que el catión MA^+ que es más pequeño, lo cual

⁴⁶ XIAO, Manda, et al. A Fast Deposition - Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. En: ANGEWANDTE CHEMIE. vol. 126, no. 37, p. 10056-10061

disminuye el factor de tolerancia e induce la formación de una fase estable de perovskita cúbica.⁴⁷

Se encontró que las películas sintetizadas con composición correspondiente a $x=1$, (FAPbI_3) presentan un color amarillo (Ver Figura 9) indicando que estas crecen en la denominada fase amarilla del FAPbI_3 que corresponde a un polimorfo con estructura hexagonal que no corresponde a la estructura perovskita; esta es una fase no deseada porque no presenta propiedades fotoactivas.^{48,49} De otro lado se encontró que muestras preparadas con composiciones correspondientes a $x \leq 0.6$ presentan un color café oscuro que corresponden generalmente a la denominada fase negra de perovskita (MAPbI_3 o $\alpha\text{-FAPbI}_3$) con estructura tetragonal que es la usada en la fabricación de celdas de alta eficiencia

Figura 9. Fotografías de películas de Perovskitas bication $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas variando las concentraciones de FA desde $x=0$ hasta $x=1$.



Fuente: elaboración propia.

3.2.2.1 Propiedades estructurales de las películas $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$. Se sintetizaron películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ por spin coating con diferentes relaciones FA/MA ($0 \leq x \leq 1$) sometidas a tratamiento antisolvente y al día siguiente se realizaron medidas de difracción de rayos X. La gráfica 1 muestra los espectros de difracción de rayos-x resultantes de estas medidas; se

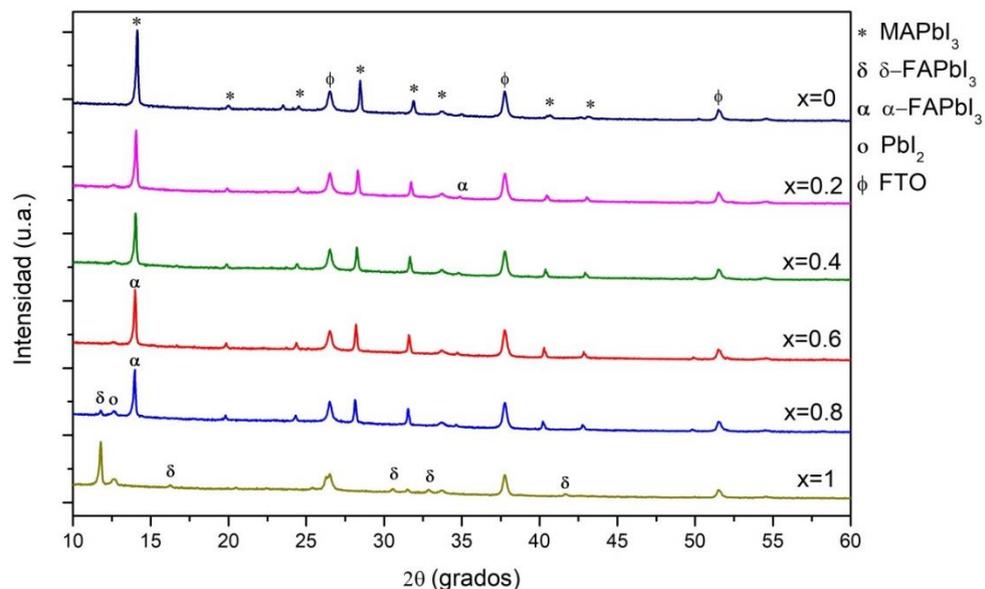
⁴⁷ ZHANG, Yi, et al. Optimization of Stable Quasi-Cubic; $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ Perovskite Structure for Solar Cells with Efficiency beyond 20%. En: ACS ENERGY LETTERS. 2017. p. 1-16

⁴⁸ HE, Xin, et al. Hybrid perovskite by mixing formamidinium and methylammonium lead iodides for high-performance planar solar cells with efficiency of 19.41. En: SOLAR ENERGY. 2017. vol. 157, p. 853-859

⁴⁹ JUNG, Kyungeun, et al. Efficient composition tuning via cation exchange and improved reproducibility of photovoltaic performance in $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells fabricated by a two-step dynamic spin-coating process. En: NANO ENERGY. 2018. vol. 54, p. 251-263

observa que muestras de MAPbI₃ (x=0) exhiben picos de difracción en 2Θ= 14.14°, 20.02°, 24.51, 28.47° 31.89°, 33.7°, 40.61° y 43.15° correspondientes a los planos de reflexión (110), (112), (211), (202), (220), (310), (224) y (330) que han sido asignados a la fase negra de perovskita con estructura cristalina tetragonal (grupo espacial I4 / mcm, a = 8.896 Å, c = 12.698 Å).^{50,51,52,53} Las muestras preparadas con composición correspondientes a 0.2≤x≤0.6 presentan una reflexión intensa adicional alrededor de 2Θ=13.9° que ha sido asignada a la fase α-FAPbI₃,⁵⁴ indicando que este tipo de muestras crecen con una mezcla de las fases MAPbI₃ y α-FAPbI₃. Se observa también que muestras preparadas con composición correspondientes a x≥0.8 presentan nuevas reflexiones que han sido asignadas a la fase PbI₂ y a la fase amarilla δ-FAPbI₃.⁵⁵

Gráfica 1. Difractogramas obtenidos para películas de FA_xMA_(1-x)PbI₃ con variación de la relación FA/MA.



⁵⁰ MONTOYA, Diana Marcela. Películas Orgánico-Inorgánicas con Estructura Perovskita como Capa Activa en Dispositivos Fotovoltaicos. León, Guanajuato, México.: Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. 2016. p. 62.

⁵¹ CHOI, Hyosung, et al. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. En: NANO ENERGY. 2014. vol. 7, p. 80-85

⁵² ABDELMAGEED, Ghada, et al. Effect of temperature on light induced degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films and solar cells. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. 2018. vol. 174, p. 566-571

⁵³ SUN, Xu-Guang, et al. Effect of CH₃NH₃I concentration on the physical properties of solution-processed organometal halide perovskite CH₃NH₃PbI₃. En: JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. 2017. vol. 706, p. 274-279

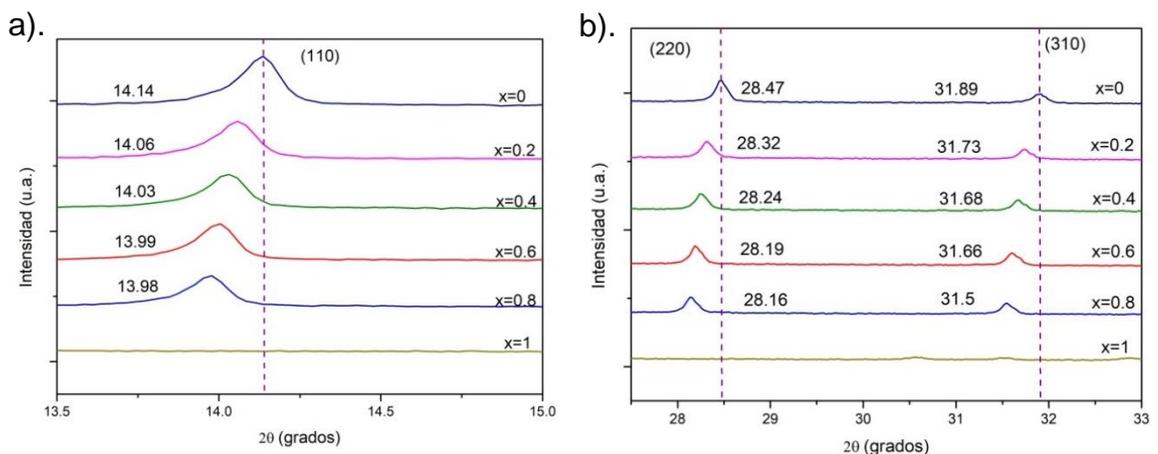
⁵⁴ ZHANG. Op. cit., p. 1-16.

⁵⁵ KUMARI, Nitu, et al. Superior efficiency achievement for FAPbI₃-perovskite thin film solar cell by optimization with response surface methodology technique and partial replacement of Pb by Sn. En: OPTIK. 2019. p. 50

Estos resultados indican que la fase FAPbI_3 tiene dos polimorfos; un polimorfo pseudocúbico de tipo perovskita negro correspondiente a una fase α - FAPbI_3 y un polimorfo hexagonal no perovskita amarillo correspondiente a la fase δ - FAPbI_3 . Por la facilidad de cristalización del polimorfo amarillo a baja temperatura, se puede utilizar como un cristal semilla para inducir el crecimiento de los cristales de Perovskita de catión mixto $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$.⁵⁶

La gráfica 2 (a) y (b) muestran una ampliación de los picos 14.14° , 28.47° y 31.89° , donde se observa un desplazamiento de estos picos hacia valores menores de 2θ a medida que aumenta la relación del catión FA/MA, indicando un aumento de la constante de red inducido por la incorporación del catión FA que es de mayor tamaño que el del catión MA, confirmando que en la mezcla $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ los dos cationes están co-presentes en la red de perovskita debido a el reemplazo gradual de los cationes MA por los cationes FA, estabilizándola en la fase cúbica.^{57,58}

Gráfica 2. Difractograma de las películas $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con un barrido alrededor de los picos en $2\theta=14.14^\circ$, 28.47° y 31.89°



Con el propósito de comprobar el aumento de la constante de red de las muestras de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ al aumentar la relación FA/MA se calculó la distancia interplanar en dependencia de la concentración de FA, usando la Ley de Bragg:

Ecuación 2. Ley de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Fuente: GRUPO CRISTAL. Medición de distancias interplanares mediante difracción de ondas sonoras: Universidad Nacional Autónoma de México: 2015.

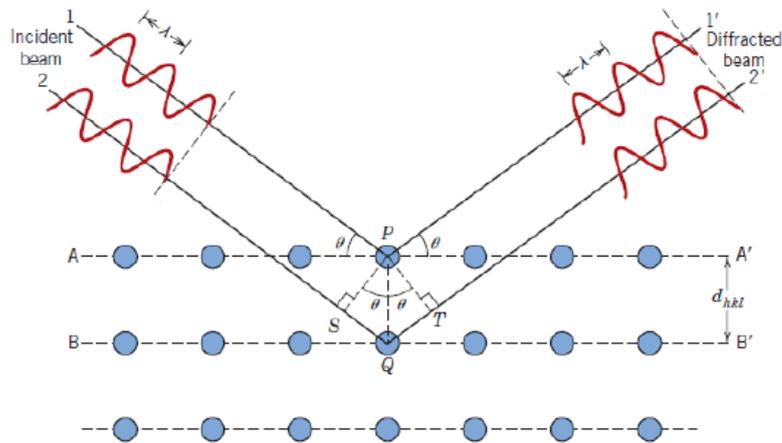
⁵⁶ HE. Op. cit., p. 853-859.

⁵⁷ JUNG. Op. cit., p. 251-263

⁵⁸ ZHANG. Op. cit., p. 1-16

Donde d corresponde a la distancia interplanar, n es el orden de difracción y λ es la longitud de onda de los rayos X; si no se cumple esta ley la interferencia observada es de naturaleza destructiva y el haz difractado es de muy baja intensidad.⁵⁹ Esta teoría considera que un cristal está formado por planos paralelos de átomos desde los cuales se refleja la radiación incidente. La interferencia constructiva de los rayos X dispersos conduce a la difracción,⁶⁰ como se muestra en la siguiente figura:

Figura 10. Esquema de la Ley de Bragg.⁶¹



Fuente: BUSTOS GARNICA, Karol Yanilud. Análisis Estructural y Electrónico del Sistema de Doble Perovskita Ferroica Dy₂BiFeO₆. Universidad Nacional de Colombia, 2016. p. 110

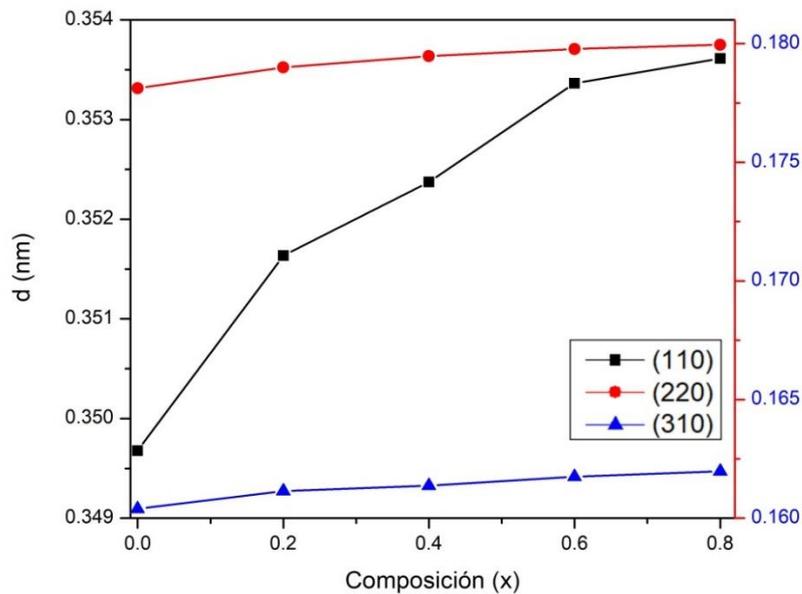
La gráfica 3 muestra las curvas de distancia interplanar d en dependencia de la de la cantidad de FA incorporada en la red del MAPbI₃ (dada por el valor x), donde se observa que a medida que aumenta el valor de x (relación FA/MA) aumenta el valor de la distancia interplanar; esto confirma un aumento en la constante de red al aumentar el valor de x atribuido al hecho de que el catión FA es más grande que el catión metilamonio.

⁵⁹ CARDONA VASQUEZ, Jorge Andres. Producción y Caracterización de Nuevos Materiales Multiferróicos de la Familia RMn_{1-x}Fe_xO₃ (R = Ho, Dy, Gd). Universidad Nacional de Colombia, 2014. p. 1-127.

⁶⁰ WILLIAM DANIELS. Op. cit., p. 231.

⁶¹ BUSTOS GARNICA. Op. cit., p. 110.

Gráfica 3. Distancia interplanar de los planos (110), (220) y (310).



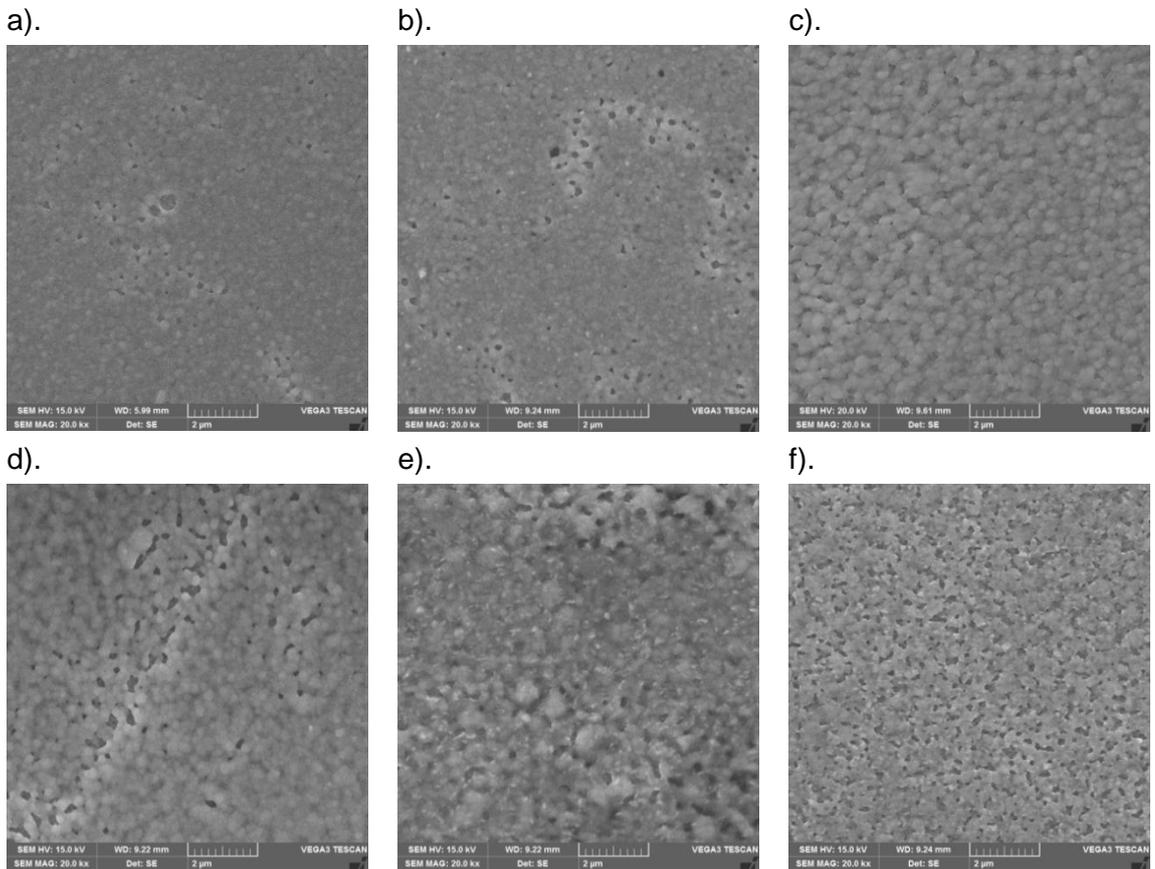
3.2.2.2 Propiedades morfológicas de las películas $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$. La influencia de la relación FA/MA sobre la morfología de películas delgadas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ fueron estudiadas usando las técnicas de microscopia SEM y microscopia AFM.

La fig. 11 muestra imágenes SEM de películas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ preparadas variando la relación FA/MA. De este estudio se puede resaltar los siguientes hechos:

i) En general, todas las muestras estudiadas presentan una estructura compacta conformada por granos de tamaño nanométrico, que aumentan su tamaño de grano al aumentar el valor de x (ver tabla 6).

ii) Las películas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$ están caracterizadas por presentar una baja densidad de poros muy pequeños, siendo las muestras preparadas con composición correspondiente a $x=0.4$ las que presentan la más baja densidad de poros, indicando que son las que presentan la mejor morfología. Por el contrario, las películas preparadas con composición correspondiente a $x \geq 0.8$ presentan la más alta densidad de poros.

Figura 11. Imágenes SEM de las películas delgadas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas con relaciones FA/MA correspondientes a: a). $x=0$; b). $x=0.2$; c). $x=0.4$; d). $x=0.6$; e). $x=0.8$ y f). $x=1$

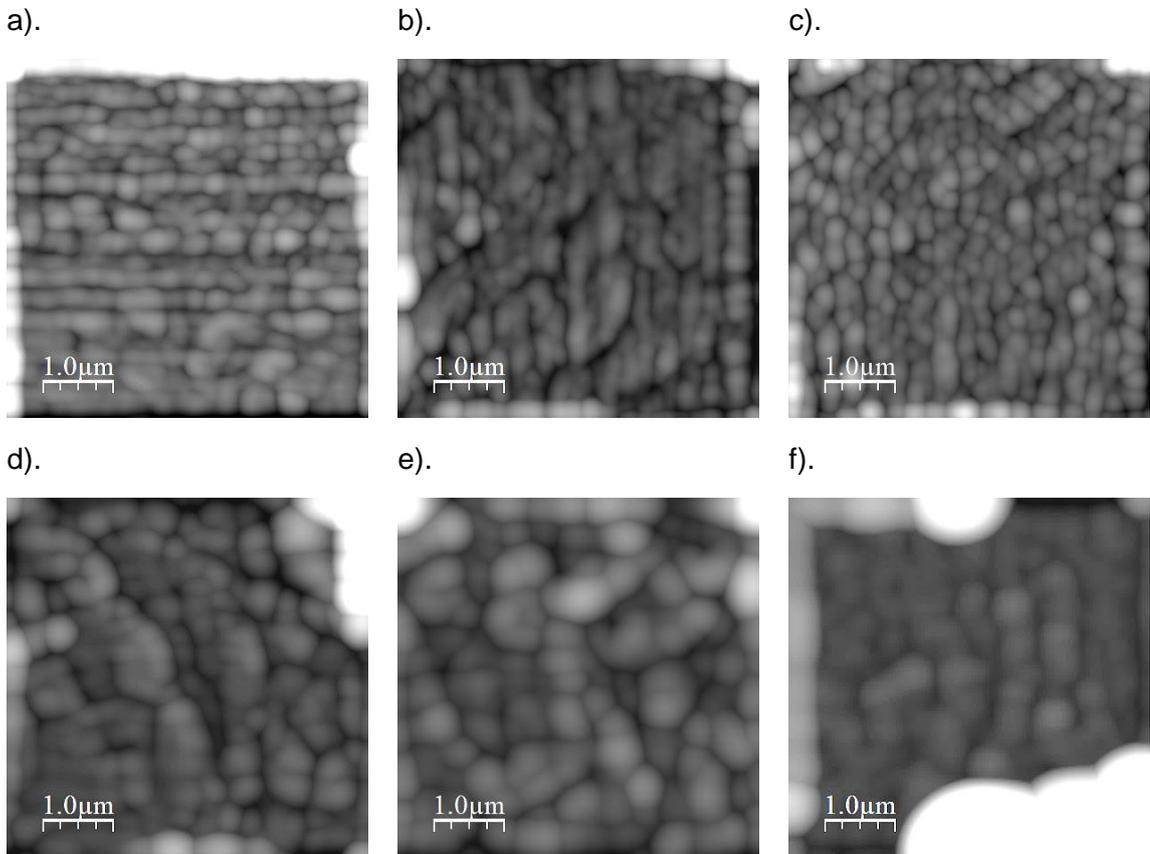


Fuente: elaboración propia.

La Fig. 12 muestra imágenes AFM de películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas variando la relación FA/MA ; esta técnica permitió determinar los tamaños de grano de las muestras estudiadas con ayuda del software WSxM Develop 9.1,⁶² encontrando que las películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ presentan valores promedio de tamaño de grano entre 221.37 nm para la muestra con $X=0$ y 438.5 para la muestra con $X=1$ (ver Tabla 6). También se encontró que en general los resultados obtenidos con microscopia AFM concuerdan con los obtenidos a través de imágenes SEM.

⁶² FERNANDEZ, Horcas, R., *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 78, 013705 (2007)

Figura 12. Imágenes AFM de las películas delgadas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas con relaciones FA/MA correspondientes a: a). $x=0$; b). $x=0.2$; c). $x=0.4$; d). $x=0.6$; e). $x=0.8$ y f). $x=1$



Fuente: elaboración propia.

Tabla 7. Tamaño de grano de las películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ obtenidas a partir de las imágenes AFM con ayuda del software WSxM Develop 9.1

X	Tamaño (nm)
0	221.37
0.2	245.95
0.4	310.5
0.6	380.05
0.8	396.85
1	438.5

Fuente: elaboración propia.

3.2.2.3 Propiedades ópticas de las películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$. Las propiedades ópticas de películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con concentraciones de FA variando entre $x=0$ y $x=0.1$ fueron evaluadas a través de medidas de

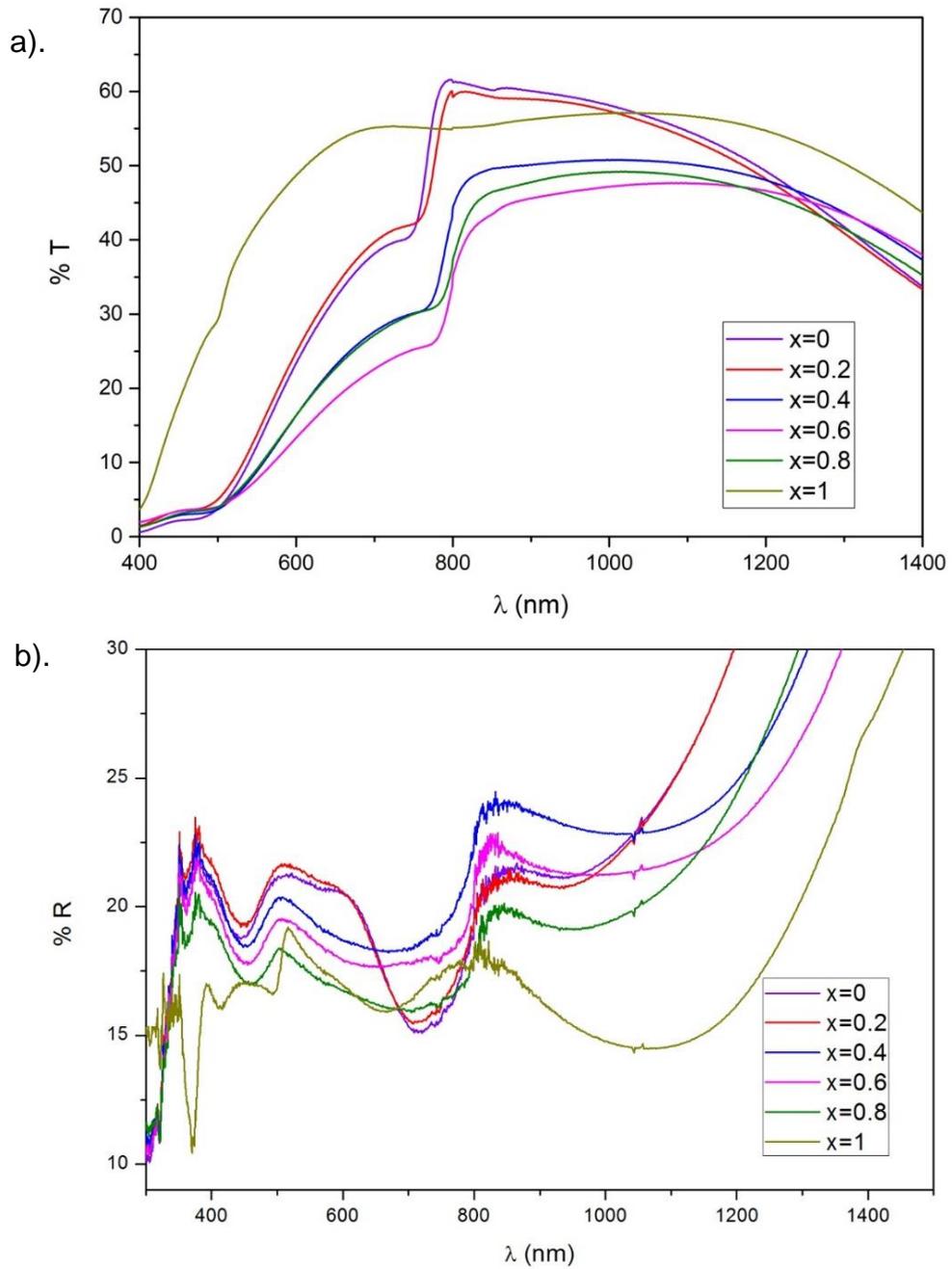
reflectancia y transmitancia, con el propósito de determinar el efecto de la concentración de FA sobre el coeficiente de absorción α y el gap óptico E_g .

La gráfica 4 muestra el efecto de la relación FA/MA sobre los espectros de Transmitancia y Reflectancia de películas delgadas de $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$.

De estos resultados se resaltan los siguientes hechos:

- i) Alrededor de $\lambda=800$ nm se observa una caída brusca de la transmitancia y reflectancia asociada a absorción fundamental de fotones que induce excitación de portadores entre la banda de valencia y banda de conducción.
- ii) A longitudes de onda menores que 800 nm se observa la formación de un hombro en las curvas de transmitancia causada al parecer a absorción en fases secundarias presentes.
- iii) En la región espectral del infrarrojo cercano la transmitancia decrece significativamente probablemente debido a absorción en estados generados por impurezas nativas y migración iónica.

Gráfica 4. Espectros de a). Transmitancia y b). Reflectancia de las películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas variando su composición ($0 \leq x \leq 1$).



Con los valores obtenidos de transmitancia y reflectancia se calcularon los valores del coeficiente de absorción α usando la Ecuación 3.

Ecuación 3. Coeficiente de absorción.

$$\alpha = -\frac{1}{z} \left[\ln \left(\frac{T(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \right) \right]$$

Fuente: PANKOVE, J. I. Optical processes in Semiconductors, New York: Dover Publications, Inc., 1971.

Dado que esta clase de perovskitas son semiconductores de gap directo, se cumple que:

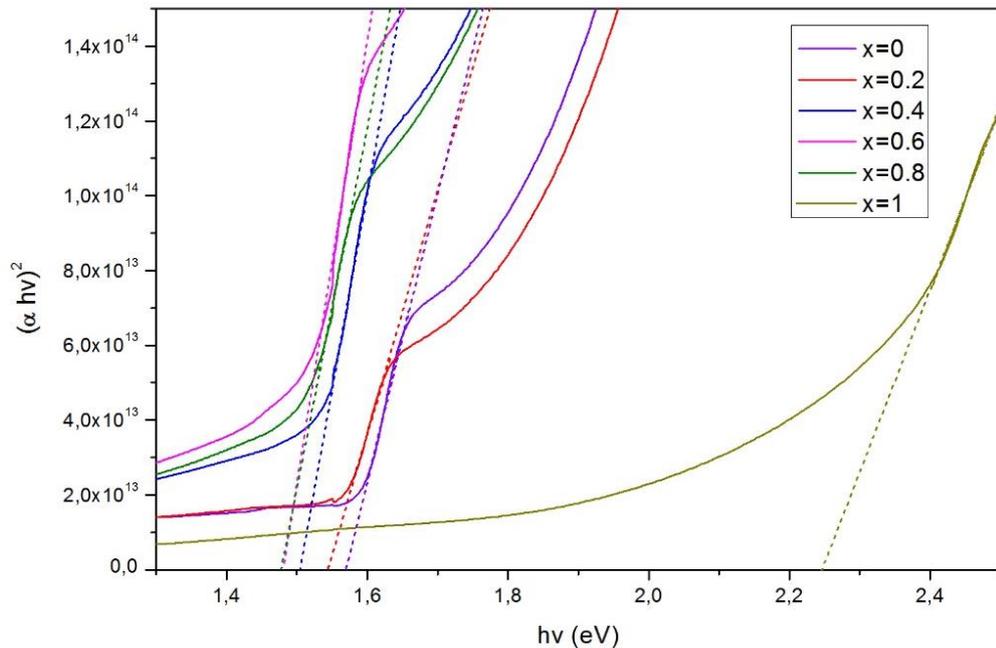
Ecuación 4. Ecuación de la gráfica Tauc.

$$(\alpha h\nu)^2 = A_n (h\nu - E_g)$$

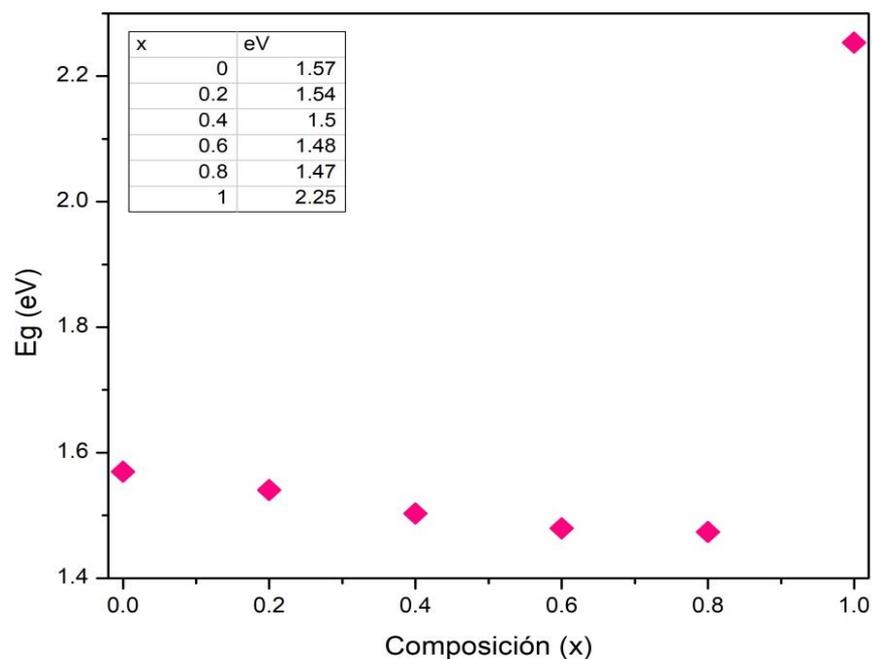
Fuente: KATO, M. *et al.* Universal rules for visible-light absorption in hybrid perovskite materials. En: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2017. vol. 121, p. 115501.

A partir de la Ecuación 4 es posible determinar el valor del gap de energía E_g , realizando una gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, y el intercepto con el eje horizontal de la tangente de la curva (cerca al borde de la banda de conducción) corresponde al gap de energía E_g . En la gráfica 5 se presentan curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ realizadas a películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ preparadas variando su composición ($0 \leq x \leq 1$).

Gráfica 5. Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de las muestras $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$



Gráfica 6. Variación de E_g en función del contenido de FA



Los resultados de la gráfica 6 revelan que aumentando el contenido de FA en la estructura del MAPbI_3 , el gap de energía va disminuyendo en muestras con $x \leq 0.8$; sin embargo la muestra de FAPbI_3 ($x=1$), presenta un gap de energía de 2.25 eV, lo cual indica que está por fuera del rango de banda ideal debido a que se forma la fase δ -hexagonal, es decir, la fase amarilla que corresponde a la no perovskita.

La sustitución del catión MA por el de FA, da lugar a la disminución de E_g desde 1.57 eV para $x=0$ hasta 1.47 eV para $x=0.8$; estos son valores óptimos para la conversión fotovoltaica de electricidad.

Estos resultados indican que la sustitución del catión MA por el catión FA dan lugar a un cambio en la estructura de bandas del compuesto bicatiónico tipo perovskita; resultados similares han sido reportados por otros autores que reportan que entre mayor sea el tamaño del catión, menor será el gap de energía.^{63,64} El catión FA es más grande que el de MA y al reemplazar un catión orgánico, la estructura cristalina sería más simétrica por lo que es probable producir una mejor estabilidad.⁶⁵

⁶³ MOZAFFARI, Mahnaz. Op. cit., p. 780-785.

⁶⁴ DUAN, Junjie, et al. Planar perovskite $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ solar cell by two-step deposition method in air ambient. En: OPTICAL MATERIALS. 2018. vol. 85, p. 55-60

⁶⁵ TARGHI, Farhad Fouladi; JALILI, Yousef Seyed and KANJOURI, Faramarz. MAPbI_3 and FAPbI_3 perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties. En: RESULTS IN PHYSICS. 2018. vol. 10, p. 616-627

3.3 COMPARACIÓN ENTRE LOS MATERIALES PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES

Las celdas solares son dispositivos que permiten generar energía eléctrica mediante absorción de la radiación solar, las cuales han dado lugar a varias tecnologías clasificadas como de primera y segunda generación y recientemente apareció una tecnología de tercera generación denominada también tecnología basada en nuevos materiales emergentes.⁶⁶

La tecnología de primera generación corresponde a las celdas de silicio y actualmente son las más empleadas alrededor del mundo; a nivel de laboratorio las celdas de silicio cristalino (c-Si) han alcanzado eficiencias del 26,1% y las de silicio policristalino (*mc-Si*) han alcanzado eficiencias del 22,3%.⁶⁷ Las celdas de segunda generación están basadas en películas delgadas fabricadas a partir de selenurio de galio e indio de cobre (*CIGS*), telurio de cadmio (*CdTe*) y silicio amorfo hidrogenado (*Si:H*), con eficiencias alcanzadas de 22,9%, 22,1% y 14% respectivamente, limitadas por ser elementos tóxicos y poco abundantes.^{68,69} Las celdas de tercera generación, caracterizadas por ser de bajo costo y fabricadas a partir de materiales precursores no tóxicos y abundantes en la naturaleza ha dado lugar a diferentes tipos de dispositivos fotovoltaicos entre los que se encuentran: dispositivos basados en compuestos inorgánicos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (*CZTS*) con estructura kesteritas con eficiencias del 12,6%, las celdas de puntos cuánticos (*QDs*) con eficiencias del 13,4% y las celdas basadas en compuestos con estructura perovskita (*PSC*) que en muy corto tiempo alcanzaron eficiencias del 23,3%.^{70,71}

En la tabla 8 se comparan los costos de manufactura de celdas solares fabricadas con las tres tecnologías mencionadas.

⁶⁶ LUIS RINCON. Op. cit., p. 58.

⁶⁷ BUITRAGO GUTIERREZ. Op. cit., p. 71.

⁶⁸ JACKSON, Philip, et al. New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20. En: PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS. 2011. vol. 19, no. 7, p. 894-897

⁶⁹ KRUM, Steve; BRADY, David and HAYMORE, Stephen. First Solar Builds the Highest Efficiency Thin Film PV Cell on Record. En: BUSINESS WIRE. New York. 2014. p. 2

⁷⁰ SANCHEZ SOLIS, Ana Isabel. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE PbSe CON APLICACIONES EN CELDAS FOTOVOLTAICAS CON CONFIGURACIÓN FTO/TiO₂/CdS/PbSe/ZnS. Centro de Investigaciones en Óptica A.C., 2016. p. 70.

⁷¹ National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies. [0]. Disponible en: https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/cell_efficiency_explanatory_notes.pdf

Tabla 8. Comparación de costos de manufactura de dispositivos fotovoltaicos basados tecnologías correspondientes a primera, segunda y tercera generación.

Characteristics	Generation Technologies			
	I	II		III
	c-Si	CIGS	CdTe	Perovskite
Raw Material Cost	LOW	MEDIUM	LOW	LOW
Finished Material Cost	HIGH	HIGH	LOW	LOW
Fabrication Cost	HIGH	MEDIUM	MEDIUM	LOW
Efficiency	HIGH	MEDIUM	MEDIUM	HIGH

Fuente: DIXIT,Himanshu. Perovskite Solar Cell. Disponible en: <https://www.slideshare.net/HimanshuDixit7/perovskite-solar-cell>. Modificado por la autora.

La tabla 8 muestra las diferentes tecnologías en celdas solares y su impacto en cuanto a costos en materias primas, material terminado, fabricación y la eficiencia de cada una, donde se observa un mayor potencial en las perovskitas por representar bajos costos y alta eficiencias. Aunque en la actualidad la mayor producción de energía fotovoltaica está dominado por las celdas solares de silicio, se ve limitada por barreras de costos. Por lo que remplazar el silicio cristalino por semiconductores orgánicos es una forma de reducir significativamente el costo y el tiempo de recuperación de la energía.⁷²

Con un aumento rápido de la eficiencia hasta un 23,3% en estos últimos años las perovskitas han despertado mayor interés en la investigación de materiales, pues muestran varias ventajas entre ellas posee una banda ampliamente ajustable con gran potencial de absorción de luz, y su costo de manufactura es muy bajo en comparación con las celdas de Si,⁷³ (ver tabla 9).

⁷² WANG. Op. cit., p. 255-275.

⁷³ SHI,Zhengqi and JAYATISSA,Ahalapitiya H. Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods. En: MATERIALS RESEARCH DATABASE. 2018. vol. 11, no. 729, p. 34

Tabla 9. Estimado del costo de manufactura de celdas prototipo de c-Si y perovskita a nivel laboratorio.

	c-Si	Perovskita
Costo de materiales precursores	US\$ 5/W	US\$ 1/W
Costos de procesos de manufactura	US\$ 10/W	US\$ 0,5/W
Total	US\$ 15/W	US\$ 1,5/W

Fuente: GORDILLO, Gerardo. Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Se comparan los costos por unidad de potencia de materiales precursores y los procesos de manufactura para las celdas solares de silicio cristalino y de perovskitas a escala laboratorio. En la tabla anterior se observa que las celdas de Si generan mayores costos para su fabricación, obteniendo un total de US\$15/W, estos costos se deben a que el silicio debe pasar por varios procesos de tratamientos para obtener material apto para elaborar los dispositivos fotovoltaicos, además que los procesos de manufactura poseen altos costos por los equipos que se deben utilizar y la fabricación está compuesta de varios pasos para tener el producto terminado, es decir, las celdas solares.

Para el caso de las celdas de perovskita tan solo alcanza un costo total de US\$1,5/W, porque los materiales usados se encuentran fácilmente en la naturaleza y la fabricación de las celdas tiene menor dificultad en cuanto a la cantidad de procesos por los cuales debe pasar para obtener una celda solar.

4. CONCLUSIONES

- Se encontró que películas delgadas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ depositadas por spin coating, seguida de un tratamiento antisolvente con tolueno presentan una mejor morfología con un alto grado de recubrimiento del sustrato y buena uniformidad y cristalización.
- El estudio realizado a través de medidas de difracción de rayos-x permitió confirmar que las películas $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ presentan en su estructura coexistencia de cationes Metilamonio y Formamidinio de forma intercalada y no presentan picos de degradación causados por presencia de PbI_2 , lo que conduce a una mayor estabilidad a la estructura cristalina.
- A través de medidas de SEM y AFM se evaluó la influencia de la relación FA/MA sobre las propiedades morfológicas de películas de $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$, encontrándose que en las composiciones estudiadas existe una relación entre el tamaño de los granos y la concentración de FA, ya que las películas se forman por granos compactos y su tamaño crece al incrementar el porcentaje de FA.
- Un estudio de las propiedades ópticas realizado a través de medidas de transmitancia y reflectancia difusa reveló que al sustituir el catión FA por el catión MA, se obtiene una disminución en la banda de energía (E_g), pasando de un valor de 1,47 eV en muestras de FAPbI_3 ($x=0$) a 1,53 eV para películas con composición $\text{FA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$. Películas que contiene solo formamidinio (FAPbI_3) tienen un gap de energía de 2,25 eV debido a que presentan una fase amarilla (no perovskita) que no presenta fotoactividad.
- Una comparación de costos de manufactura entre celdas solares a escala laboratorio, reveló que las celdas basadas en perovskitas se fabrican a un bajo costo, puesto que cuesta 10 veces menos a comparación de las celdas de c-Si que es el material que domina actualmente el mercado de módulos solares, lo cual nos abre una posibilidad de adquirir este tipo de tecnología con mayor facilidad, recuperando la inversión hecha puesto que, disminuye los costos tanto de fabricación como de materias primas y en un futuro proyectar las celdas solares de perovskita a gran escala.

5. RECOMENDACIONES

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

- Probar el uso de mezclas de solventes para la síntesis de películas delgadas como GBL:DMFO y DMSO:DMF. Se recomienda no usar sólo DMSO con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAI) debido a que otros autores en trabajos anteriores han indicado que el solvente forma un complejo con MAI, el cual no es beneficioso para el material
- Realizar estudios en los que además de evaluar los cationes formamidinio y metilamonio se haga un cambio en los halógenos de la estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por Br o Cl o se hagan mezcla de haluros.
- Probar otros solventes para ser el tratamiento de solventes como cloroformo, dietiléter o clorobenceno, que ayuden a obtener un mayor recubrimiento en las películas delgadas de perovskita con granos compactos.
- Desarrollar celdas fotovoltaicas a escala laboratorio usando la combinación de cationes de perovskita que mejores propiedades se obtuvieron para realizar estudios de resistencia a las diferentes condiciones en las que están presentes estos dispositivos como el contacto con la luz, el aire y la humedad durante el tiempo evaluando su estabilidad y que en un futuro se pueda fabricar dispositivos a gran escala generando energía eficiente y de bajo costo.

BIBLIOGRAFÍA

ABDELMAGEED,Ghada, et al. Effect of temperature on light induced degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films and solar cells. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. 2018. vol. 174, p. 566-571

ALONSO ABELLA,Miguel. Sistemas Fotovoltaicos. [0]:Madrid, España. Disponible en: http://api.eoi.es/api_v1_dev.php/fedora/asset/eoi:45337/componente45335.pdf

ALVARADO FLORES,José Juan. Análisis de la estructura perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. En: BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO. 2017. vol. 56, no. 2, p. 73-82

ANONYMOUS. Observing Phase Transitions in a Halide Perovskite Using Temperature Dependent Photoluminescence Spectroscopy. [0]. Disponible en: <http://trends.directindustry.es/edinburgh-instruments/project-25178-185124.html>.

Anonymus. Propiedades ópticas. [0]: Disponible en: http://www4.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Opticasv2.pdf

BAKR,Zinab H., et al. Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells. En: NANO ENERGY. 2017. vol. 34, p. 271-305

BUITRAGO GUTIERREZ,Jenny Paola. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CsI SOBRE LA MORFOLOGÍA DE PEROVSKITAS BICACIÓN $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{Pb}(\text{I})_3$ SINTETIZADAS PARA EL USO COMO CAPA ACTIVA EN CELDAS SOLARES FOTOVOLTAICAS. Universidad de América, 2018. p. 71.

BUSTOS GARNICA,Karol Yanilud. Análisis Estructural y Electrónico del Sistema de Doble Perovskita Ferroica $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$. Universidad Nacional de Colombia, 2016. p. 110.

CAMACHO HERNÁNDEZ,Ronal Eliecer. Diseño e implementación de sistema automático de control del proceso de producción de películas delgadas de compuestos híbridos orgánico/inorgánico con estructura perovskita. Universidad Nacional de Colombia, 2017. p. 69.

CARDONA VASQUEZ,Jorge Andres. Producción y Caracterización de Nuevos Materiales Multiferróicos de la Familia $\text{RMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (R = Ho, Dy, Gd). Universidad Nacional de Colombia, 2014. p. 1-127.

CASTILLO, Daniel. Estudio de la deposición de perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para la fabricación de celdas solares. Bogotá.: Universidad de los Andes, 2015. p. 14

CHIANG, Yet-Ming; BIRNIE, Dunbar P. and KINGERY, W. David. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. Chichester, New York: Wiley, 1996. 544 p.

CHOI, Hyosung, et al. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. En: NANO ENERGY. 2014. vol. 7, p. 80-85

CONINGS, Bert, et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. 2015. vol. 5, no. 15, p. n/a

CUERVO FARFÁN, Javier Alonso. Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita ($\text{Ba,Sr}\text{SnO}_3$). Bogotá.: Universidad Nacional de Colombia, 2011. p. 113.

DELGADO RAMOS, Juan Carlos. Síntesis y caracterización de perovskitas $\text{LaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido. Universidad de Nariño, 2007. p. 9

DIXIT, Himanshu. Perovskite Solar Cell. Disponible en: <https://www.slideshare.net/HimanshuDixit7/perovskite-solar-cell>

DUAN, Junjie, et al. Planar perovskite $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ solar cell by two-step deposition method in air ambient. En: OPTICAL MATERIALS. 2018. vol. 85, p. 55-60

EINDHOVEN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Ultrathin protective layer brings quite a bit more stability to perovskite solar cell. [0]. Disponible en: <https://phys.org/news/2016-12-ultrathin-layer-bit-stability-perovskite.html>

ENDEF ENGINEERING S. L. Panel Solar Híbrido. [0]: Zaragoza, España: 2015. Disponible en: <http://ecomesh.es/pdf/CTG-ecomesh.pdf>

EPERON, Giles E., et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. 2014. p. 982-988

FAN, Jiandong; JIA, Baohua and GU, Min. Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells. En: PHOTONICS RESEARCH. 2014. vol. 2, no. 5, p. 111-120.

FERNANDEZ, Horcas, R., et al., Rev. Sci. Instrum. 78, 013705 (2007)

GONZALEZ,Paula. Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura. Madrid.: Universidad Complutense de Madrid, 2014. P.293.

GRUPO CRISTAL. Medición de distancias interplanares mediante difracción de ondas sonoras: Universidad Nacional Autónoma de México: 2015.

HE,Xin, et al. Hybrid perovskite by mixing formamidinium and methylammonium lead iodides for high-performance planar solar cells with efficiency of 19.41. En: SOLAR ENERGY. 2017.vol. 157, p. 853-859

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C.: El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

Introducción Teórica. Fundamentos de Espectrofotometría. En: Anonymous. Guia TP 2 Química II. 2010. 6-11 p.

JACKSON,Philip, et al. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂thin-film solar cells beyond 20. En: PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS. 2011. vol. 19, no. 7, p. 894-897

JENG,Jun-Yuan, et al. CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. En: ADVANCED MATERIALS. 2013. vol. 25, no. 27, p. 3727

JUNG,Kyungeun, et al. Efficient composition tuning via cation exchange and improved reproducibility of photovoltaic performance in FA_xMA_{1-x}PbI₃ planar heterojunction solar cells fabricated by a two-step dynamic spin-coating process. En: NANO ENERGY. 2018. vol. 54, p. 251-263

KATO,M. *et al.* Universal rules for visible-light absorption in hybrid perovskite materials. En: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2017. vol. 121, p. 115501.

KIM,Jin Young, et al. Fast vaporizing anti-solvent for high crystalline perovskite to achieve high performance perovskite solar cells. En: THIN SOLID FILMS. 2018,.vol. 661, p. 122-127

KORNIC,Steve. Conduction Band. [0]. Disponible en: <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/band/cod.htm>

KORNIC,Steve. The Valence Band. [0]. Disponible en: <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/band/val1.htm>

KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. 2009. vol. 93, no. 4, p. 394-412

KRUM, Steve; BRADY, David and HAYMORE, Stephen. First Solar Builds the Highest Efficiency Thin Film PV Cell on Record. En: BUSINESS WIRE. New York. 2014. p. 2

KUMARI, Nitu, et al. Superior efficiency achievement for FAPbI₃-perovskite thin film solar cell by optimization with response surface methodology technique and partial replacement of Pb by Sn. En: OPTIK. 2019. p. 50

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

LOUISELL, William H. Quantum statistical properties of radiation. John Wiley & Sons ed. 1973. 544 p.

LUIS RINCON, Liliana Carolina. Evaluación de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas delgadas del compuesto Cs_xMA_(1-x)PbI₃ para su uso como capa activa en celdas solares híbridas con estructura tipo perovskita. Bogotá, Colombia.: Universidad Nacional de Colombia, 2017. p. 58.

LUO, Shiqiang and DAOUD, Walid A. Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A. 2015. p. 8992-9010

MANCERA HERNÁNDEZ, Hugo Esteban. Desarrollo de Celdas Solares de Perovskita CH₃NH₃PbI₃ con capa mesoporosa de TiO₂. Universidad de los Andes, p. 53.

MANJUNATH, Vishesh, et al. Chapter 4 - Perovskite Solar Cell Architectures. En: Anonymous Perovskite Photovoltaics Basic to Advanced Concepts and Implementation. 2018. 89-121 p.

MENDIVIL REYNOSO, Temistocles. Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de Zinc. Mexico.: Universidad de Sonora. División de Ciencias Exactas y Naturales. 2010. p. 67.

MONTOYA, Diana Marcela. Películas Orgánico-Inorgánicas con Estructura Perovskita como Capa Activa en Dispositivos Fotovoltaicos. León, Guanajuato, México.: Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. 2016. p. 62.

MOZAFFARI, Mahnaz; BEHJAT, Abbas and MIRJALILI, BiBi Fatemeh. The effect of solution process control on the formation of the α -FAPbI₃ perovskite: FAPbI₃ versus MAPbI₃ solar cells. En: SOLAR ENERGY. 2018. vol. 174, p. 780-785

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Best Research-Cell Efficiencies. 2018. Disponible en: http://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/cell_efficiency_explanatory_notes.pdf

NIETO,E., et al. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. En: BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO. 1994. vol. 33, no. 5, p. 245-258

PANKOVE,J. I. Optical processes in Semiconductors, New York: Dover Publications, Inc., 1971.

PV Education. Banda Prohibida. [0]. Disponible en: <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivos-semiconductores/banda-prohibida>

PV Education. Coeficiente de absorción. [0]. Disponible en: <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/coeficiente-de-absorci%C3%B3n>

RAPHAEL,Ellen, et al. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA EMERGENTE. En: QUIMICA NOVA. 2018. vol. 41, no. 1, p. 61-74

SALIBA,Michael, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. 2016. vol. 9, no. 6, p. 1989-1997

SANCHEZ SOLIS,Ana Isabel. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE PbSe CON APLICACIONES EN CELDAS FOTOVOLTAICAS CON CONFIGURACIÓN FTO/TiO₂/CdS/PbSe/ZnS. Centro de Investigaciones en Óptica A.C., 2016. p. 70.

SCHINZER,Carsten. Distortion of Perovskites. Disponible en: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html

SHI,Zhengqi and JAYATISSA,Ahalapitiya H. Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods. En: MATERIALS RESEARCH DATABASE. 2018. vol. 11, no. 729, p. 34

STOUMPOS,Constantinos C.; MALLIAKAS,Christos D. and KANATZIDIS,Mercouri G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. En: INORGANIC CHEMISTRY. 2013.vol. 52, no. 15, p. 9019-9038

STRANKS,Samuel D., et al. Formation of Thin Films of Organic–Inorganic Perovskites for High-Efficiency Solar Cells. En: ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION. 2015. vol. 54, no. 11, p. 3240-3248

SUN,Xu-Guang, et al. Effect of CH₃NH₃I concentration on the physical properties of solution-processed organometal halide perovskite CH₃NH₃PbI₃. En: JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. 2017. vol. 706, p. 274-279

TARGHI, Farhad Fouladi; JALILI, Yousef Seyed and KANJOURI, Faramarz. MAPbI₃ and FAPbI₃ perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties. En: RESULTS IN PHYSICS. 2018. vol. 10, p. 616-627

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Departamento de Física, Equipos de Laboratorio. [0]. Disponible en: <http://ciencias.bogota.unal.edu.co/index.php?id=54>

VARGAS, William E. Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk. En: ÓPTICA PURA Y APLICADA. 2011. vol. 44, no. 1, p. 163-183

VIVO, Paola; SALUNKE, Jagadish K. and PRIIMAGI, Arri. Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells. En: MATERIALS (BASEL, SWITZERLAND). 2017. vol. 10, no. 9, p. 1087

WANG, Dian, et al. Stability of perovskite solar cells. En: SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELLS. 2016. p. 255-275

WANG, Yong, et al. A mixed-cation lead iodide MA_{1-x}EAxPbI₃ absorber for perovskite solar cells. En: JOURNAL OF ENERGY CHEMISTRY. 2017. vol. 27, no. 1, p. 215-218.

WILLIAM DANIELS, Luke Mark. Structures and Properties of Perovskites and Pyrochlores from Hydrothermal Synthesis. University of Warwick, 2015. p. 231.

XIAO, Manda, et al. A Fast Deposition - Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. En: ANGEWANDTE CHEMIE. vol. 126, no. 37, p. 10056-10061

XIE, Wanying; WANG, Yimeng and Zhang. Synthesizing conditions for organic-inorganic hybrid perovskite using methylammonium lead iodide. En: JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS. 2017. vol. 105, p. 16-22

YANG, Jinli, et al. Investigation of CH₃NH₃PbI₃ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques. En: ACS NANO. 2015. vol. 9, no. 2, p. 1955-1963.

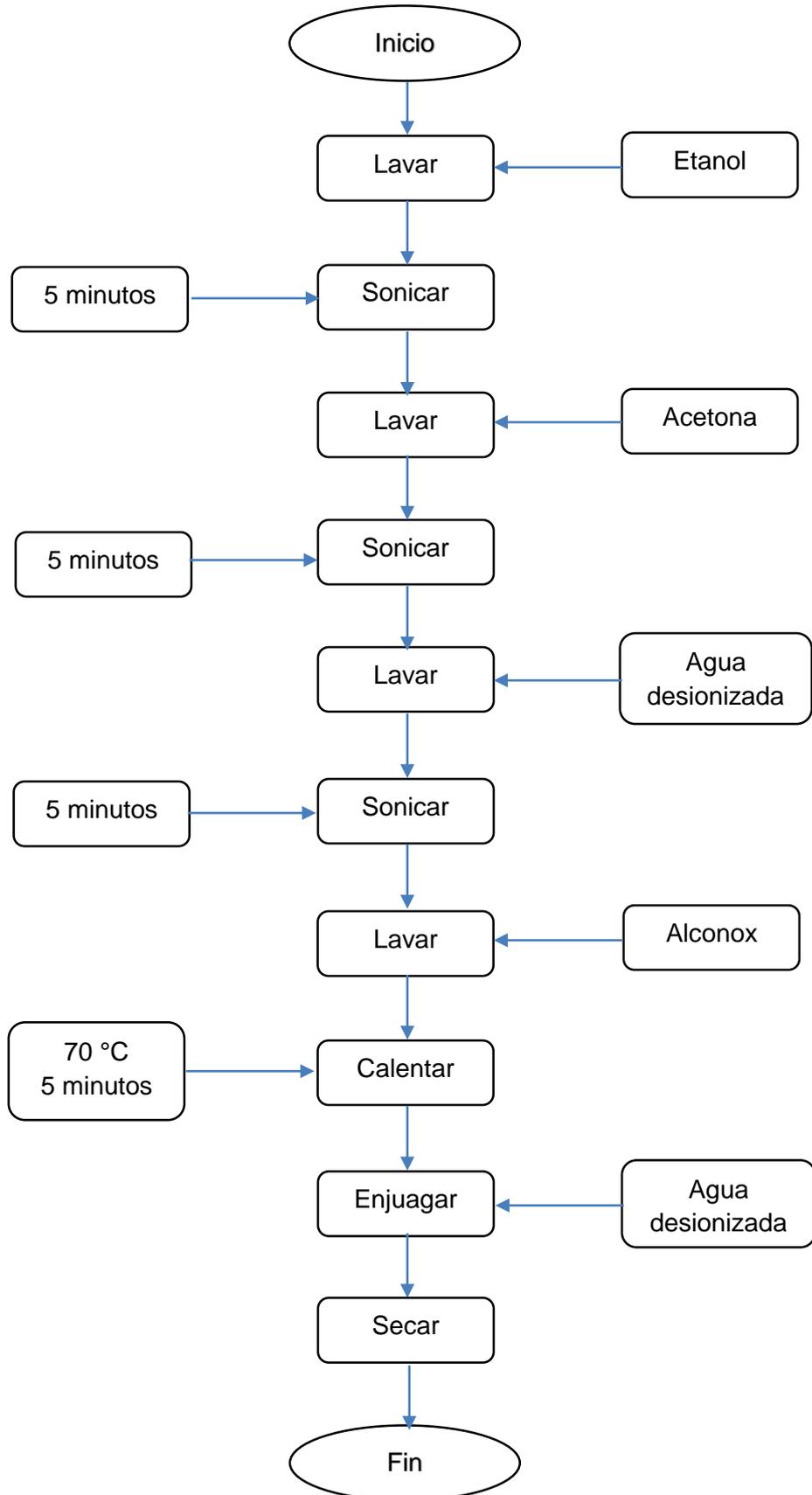
ZHANG, Fei, et al. Over 20% PCE perovskite solar cells with superior stability achieved by novel and low-cost hole-transporting materials. En: NANO ENERGY. 2017. vol. 41, p. 469-475

ZHANG, Yi, et al. Optimization of Stable Quasi-Cubic; FA_xMA_{1-x}PbI₃ Perovskite Structure for Solar Cells with Efficiency beyond 20%. En: ACS ENERGY LETTERS. 2017. p. 1-16

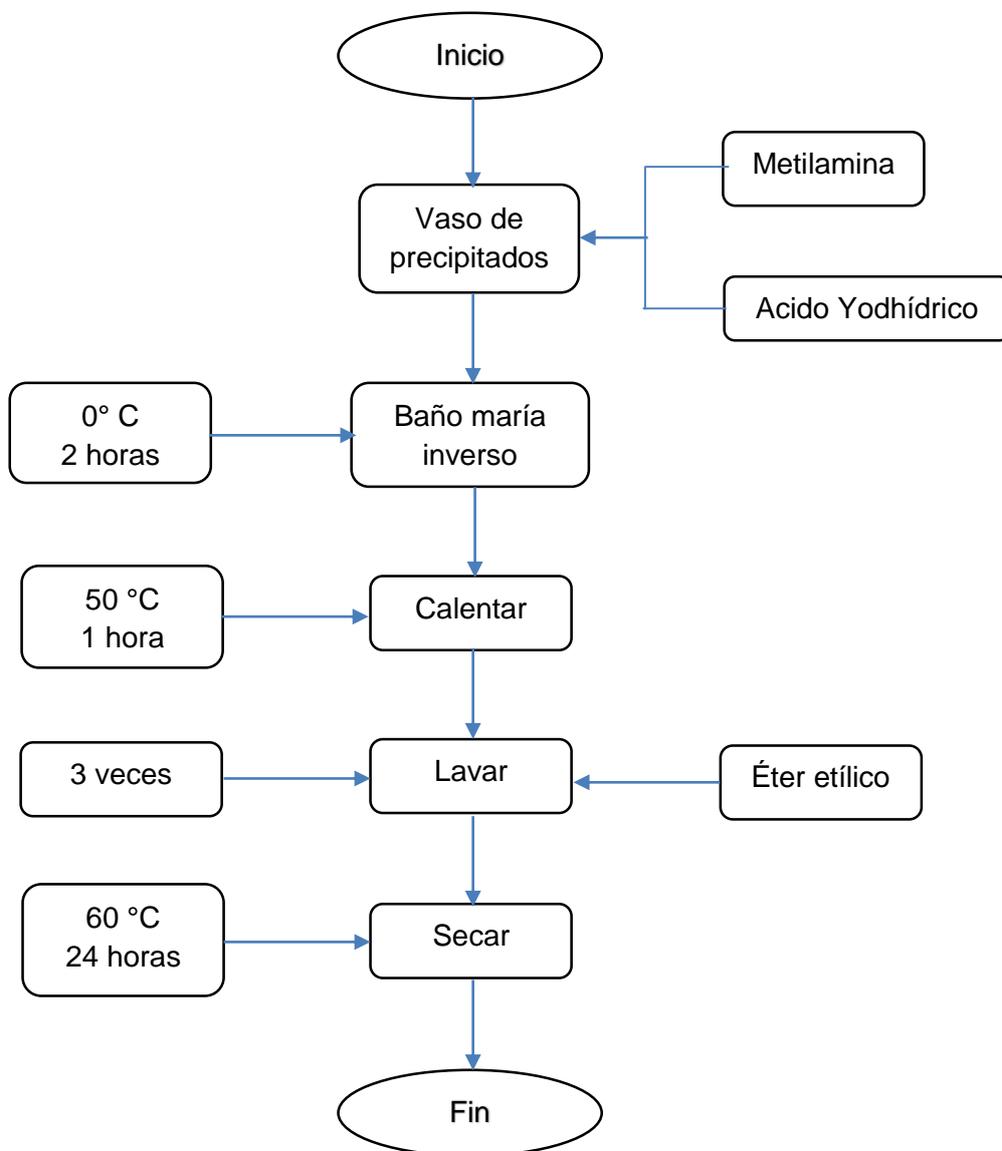
ZHOU, Yuanyuan, et al. Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A. 2015. vol. 3, no. 15, p. 8178-8184

ANEXOS

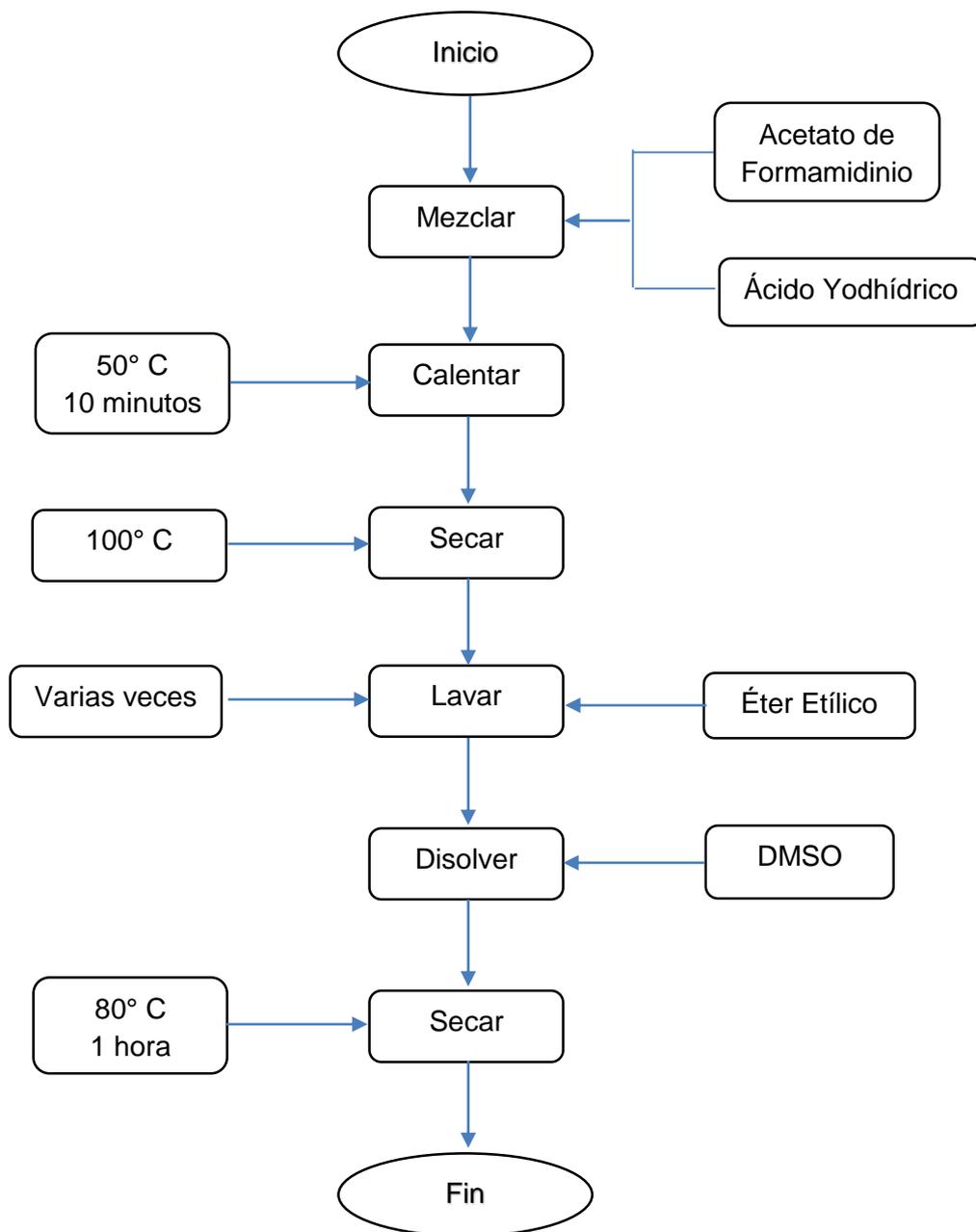
ANEXO A
PROTOCOLO DE LAVADO DE VIDRIOS FTO.



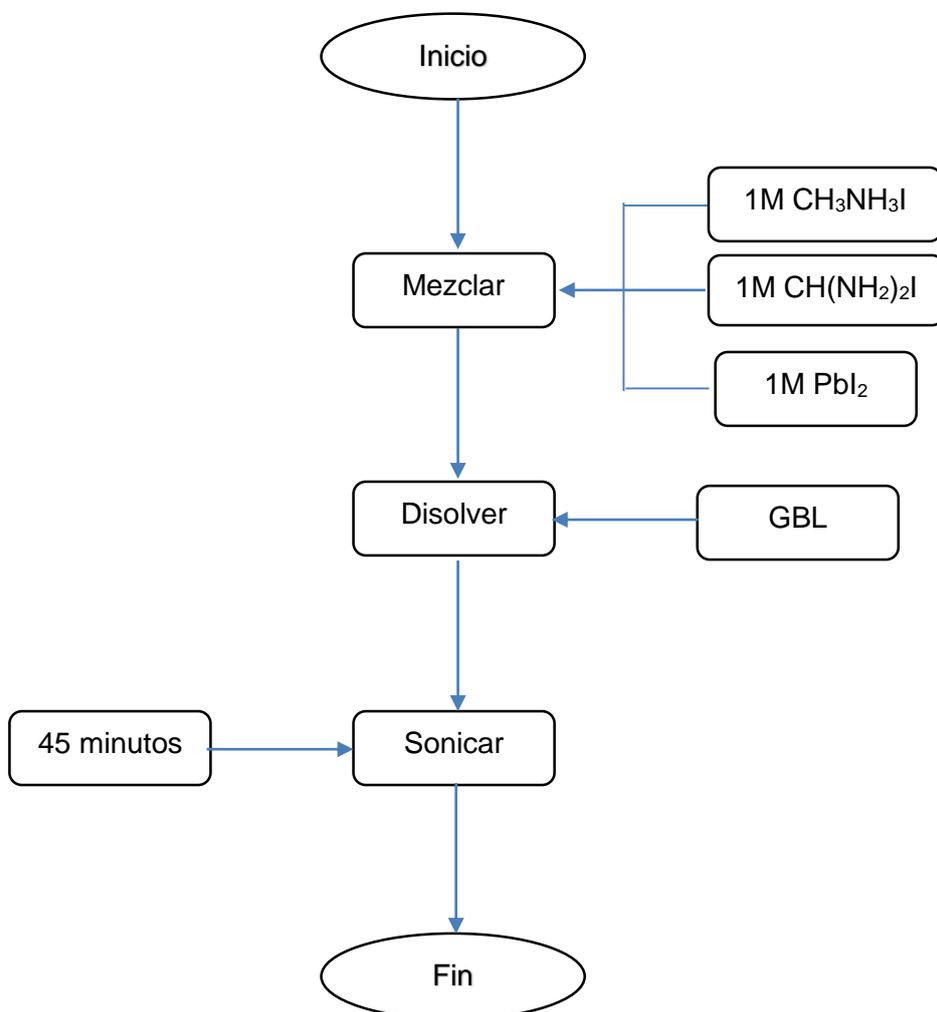
ANEXO B.
PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE YODURO DE METILAMONIO MAI



ANEXO C.
PREPARACIÓN DEL PRECURSOR YODURO DE FORMAMIDINIO FAI



ANEXO D.
PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE $\text{FA}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$



ANEXO E.
ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE PEROVSKITA $FA_xMA_{(1-x)}PbI_3$

