

Desarrollo de celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas de dos tipos: polimérico-inorgánicas y basadas en perovskitas

Loengrid Karina Bethencourt Ramos

Programa de Doctorado en Química Facultad de Química Universidad de la República PEDECIBA

> Montevideo-Uruguay Junio de 2020



Desarrollo de celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas de dos tipos: polimérico-inorgánicas y basadas en perovskitas

Loengrid Karina Bethencourt Ramos

Tesis de Doctorado presentada al Programa de Doctorado en Química, Facultad de Química de la Universidad de la República y PEDECIBA, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Doctora en Química.

Directora: Prof. Titular Dra. Laura Fornaro Bordolli

Montevideo-Uruguay Junio de 2020

Agradecimientos

- A la ANII, PEDECIBA y CSIC por el financiamiento y apoyo económico.
- A Laura Fornaro por recibirme en su grupo de investigación, aceptar ser mi directora de tesis y por las experiencias que me fue posible realizar en el GDMEA.
- A mis compañeros del GDMEA: a Heinkel por el apoyo técnico y sus aportes en cuanto a infraestructura y equipamiento; a Heinkel y Daiana por los difractogramas y a Álvaro por las imágenes de TEM; a Ivana, Isabel, Daniela y María Eugenia por la síntesis y caracterización de las nanopartículas empleadas en este trabajo, así como Maia, Emiliano, Soledad y quienes directa o indirectamente colaboraron con este ítem; a Isabel por compartir la experiencia de su pasantía en San Carlos; a Heinkel, Ana, Daiana y Daniela por el alojamiento, en especial a Daiana por recibirme en su hogar y por todo su apoyo; a Daiana y Daniela por sus contribuciones y compañerismo, así como Cristina y Mauricio, quienes siempre tuvieron disposición para colaborar en lo que fuera necesario; a Andrés, quien indirectamente a través de su gestión me permitió un aprovechamiento más efectivo del tiempo en las últimas etapas de este trabajo.
- A los integrantes del INAM: a su director, Juan Bisquert, por la oportunidad de trabajar en el grupo; a Francisco Fabregat y Elena Mas por las discusiones; a Iván Mora y Antonio Guerrero por sus distintas contribuciones; a Clara, Osbel, Valero y Ramón por compartir parte de sus conocimientos y por el *feed-back*; a Zahra por la experiencia en conjunto; a Ramón y Andrés por su gran compañerismo y por todos los buenos momentos compartidos; a Loles por su ayuda en todos los asuntos administrativos.
- A la Unidad de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias y a Carl Zeiss Microscopy Research Solutions por las imágenes de SEM, SEM-EDS y espectros de EDS. Al Servicio de Microscopía de Fuerza Atómica del IIBCE por las imágenes de AFM.
- A mi esposo, Klessheim, por su inefable apoyo durante todo este proceso. Por sus aportes técnicos y las soluciones que proveyó, por las valiosas discusiones académicas y toda su ayuda en las distintas etapas de este trabajo. Además por ayudarme en lo personal, por alentarme y ser el soporte durante todos los momentos difíciles, por todo el amor, cuidado y preocupación, por sobrellevar todo el tiempo de separación que fue necesario para realizar este trabajo y los sacrificios que tuvimos que hacer.
- A mis padres por todo lo que me dieron y me siguen dando, por esa entrega y amor absoluto que no conoce barreras de tiempo ni distancia, por los altos valores familiares que han guiado mi vida, por todo su apoyo y por estar siempre presentes.
- A Katrin y demás integrantes de mi familia de origen por la unión, el soporte y todo aquello que nos caracteriza. A todos los miembros de mi "nueva" familia, la familia Bentos Pereira, que me han apoyado de una u otra forma durante esta etapa.
- A Marcos, Claudia, Roberto y Luis por su amistad verdadera e incondicional (con todo lo que eso conlleva), que se mantiene firme a través de los años, independientemente de la distancia física. A mis amigos de la UPEL, Daniel, Caritza, Arismar, Yanetti y Margareth; de Meditron, Andrés, David y Rossana; de la USB, Johnny, Luis Miguel, Gustavo y Ronald; y a Rómel; por el apoyo y los buenos momentos.

- A Dios por todo lo (mucho) que me da, por su presencia en mi vida, por ser mi sustento y mi guía, por sostenerme en los momentos difíciles y acompañarme siempre.
- A mi *alma mater*, la Universidad Simón Bolívar, por la sólida formación y por darme parte de las herramientas necesarias para enfrentar algunos de los desafíos que se me presentaron en el camino.
- A Carlota Margarita, Florencia, Simón Roberto, Lacho y Jese por la experiencia adquirida, por todos los momentos de risas que nos proporcionaron, por hacerme más fuerte, por permitir resaltar aún más la ética y profesionalismo que nos caracteriza a otros y hacer que la diferencia sea más evidente para esas nuevas generaciones que están bien encaminadas. A Carlota Margarita además por toda la fantasía, que se tradujo en un filtro maravilloso y contribuyó al conocimiento real de ella misma y del entorno.

Resumen

Se hizo un estudio sobre el desarrollo de celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas de dos tipos: polimérico-inorgánicas y basadas en perovskitas. En el primer caso se analizó el posible uso de nanopartículas (NP) de HgS, SnS₂ y BiI₃ (sintetizadas en el GDMEA, cada una con distintos agentes estabilizantes) como aceptores de electrones en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT regiorregular como donador de electrones. Para ello se sintetizaron y caracterizaron mezclas de capas activas de P3HT:NP no reportadas en la literatura, que fueron procesadas en solución por *spin coating* y se estudiaron por espectroscopía UV-vis, SEM, EDS, TEM, STEM, AFM y XRD. Con estas mezclas finalmente se construyeron dispositivos con la configuración ITO/PEDOT:PSS/P3HT:NP/metal y se caracterizaron mediante curvas J-V. Se demostró que las NP empleadas podrían ser buenas candidatas para su uso como aceptores de electrones en celdas con la configuración señalada, pues se suspenden en un solvente en el cual el polímero es soluble, dan origen a suspensiones estables de mezclas e interactúan con el polímero mejorando el ordenamiento cristalino de las capas. No obstante, no se logró la obtención de celdas solares. Para ello se debe optimizar la síntesis de las NP, de modo de tener tamaños, distribuciones de tamaños y propiedades adecuadas.

Por su parte, las celdas basadas en perovskitas se hicieron con CH₃NH₃PbI₃, sintetizado mediante deposición en un paso por *spin coating*, y se fabricaron celdas con diversas arquitecturas: celdas mesoporosas normales (de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/HSL/Au) y celdas planas invertidas (de ITO/ HSL/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au). Se hizo énfasis en el estudio de diferentes factores relacionados con la estabilidad de los dispositivos (nuevos materiales como contactos selectivos de huecos, efecto del dopante de contactos selectivos y del porcentaje de humedad relativa –%HR), así como en el uso de un colector solar *half-CPP* como medio extrínseco para mejorar absorción de luz.

Para las celdas mesoporosas normales de referencia se empleó spiro-OMeTAD como HSL y para las planas invertidas se utilizó PEDOT:PSS. En ambos casos se obtuvieron dispositivos de alta calidad: la celda normal de mejor desempeño fabricada en condiciones ambientales tuvo baja histéresis (HI de 0.03) y valores de Jsc, Voc, FF y PCE de 22.03 mA/cm², 1.095 V, 76.3% y 18.4%, respectivamente; y la mejor celda invertida tuvo histéresis despreciable y valores de Jsc, Voc, FF y PCE de 20.71 mA/cm², 0.964 V, 74.2% y 14.8%, respectivamente. En lo referente a los nuevos materiales como HSL, se analizó el uso de TPD en celdas mesoporosas normales, y de V_2O_5 , NiO y NiO/ V_2O_5 en celdas planas invertidas. En el primer caso se demostró el potencial del TPD, con PCE de 7.3% y valores de Jsc muy similares a los obtenidos con spiro-OMeTAD, y se observó que este material mejora la resistencia en serie, disminuye la resistencia para el transporte de carga y la resistencia de transferencia de carga en la interfaz con el oro. En el segundo caso se encontró que las celdas con V_2O_5 tuvieron un desempeño pobre, pero al incorporar el NiO sobre capas de V_2O_5 de 50 nm el desempeño mejoró significativamente, con valores promedio de Jsc, Voc, FF y PCE de 18.18 mA/cm², 0.878 V, 46.5% y 7.43%, respectivamente. De igual forma, al emplear solo el NiO se obtuvieron dispositivos de calidad, con valores de Jsc, Voc, FF y PCE de 23.04 mA/cm², 1.025 V, 47.1% y 11.12%, respectivamente.

Por otro lado, se evidenció que la fabricación de las celdas a 0% de HR origina dispositivos de menor rendimiento, en comparación con los obtenidos a 45-52% de HR. Además se encontró que a medida que aumenta la humedad, el desempeño disminuye; y para las celdas mesoporosas normales se observó que la histéresis pasa de normal a invertida. Así, para mejorar el rendimiento es necesario que exista un balance en las condiciones de humedad ambiental durante la fabricación y almacenamiento de los dispositivos, pues el aumento de la humedad tiene dos efectos: un aumento en la conductividad de la perovskita y una disminución en la capacitancia asociada a la aparición de una inductancia.

Por otra parte, se demostró que los dispositivos en los cuales se empleó litio como dopante en ambos contactos selectivos tuvieron el mejor desempeño y menor histéresis, seguidos de las celdas con litio solamente en la capa de spiro-OMeTAD, luego las celdas con litio solamente en la capa mesoporosa y finalmente las celdas sin litio. Para los dispositivos de mejor rendimiento los valores de Jsc, Voc, FF y PCE fueron 22.82 mA/cm², 1.140 V, 77.4% y 20.1%, respectivamente, con HI de 0.01. Los resultados además permiten contribuir a la comprensión de los factores que originan la histéresis, pues se demostró que esta puede reducirse mediante el uso de un electrodo de mp-TiO₂ tratado con litio, lo que está en concordancia con que el origen de este fenómeno se asocia con el flujo desequilibrado de electrones y huecos, así como trampas en el sistema mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD.

Finalmente, se demostró que al emplear el colector se tiene una mejora en el desempeño de las celdas a distintos ángulos de incidencia de la luz solar, observada a través de una ganancia en Jsc. Los valores de Jsc normalizados pusieron de manifiesto que esta ganancia es mayor a ángulos mayores y además dichos valores están mejor posicionados con respecto a la ley del coseno en comparación con los de las celdas sin el colector, lo que es altamente deseable para la aplicación práctica. En el caso de celdas de silicio analizadas por razones comparativas también se tuvo una ganancia en las Jsc normalizadas al emplear el colector, aunque esta fue menor que la obtenida para las celdas de perovskita. Esto se asocia con el hecho de que el colector permite una propagación ergódica de la luz, que se traduce en una mayor absorción de luz por parte de las celdas.

Palabras clave: celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas, nanomateriales, perovskitas.

A study on the development of organic-inorganic hybrid solar cells of two types –polymericinorganic and based on perovskites, was made. In the first case, mixtures of active layers not reported in the literature were synthesized and characterized, with P3HT as electron donor polymer, and nanoparticles (NP) of HgS, SnS₂ and BiI₃ (with different stabilizing agents) synthesized at GDMEA as electron acceptors. The layers were processed in solution by spin coating and were characterized by UV-vis spectroscopy, SEM and SEM-EDS as well as by TEM, STEM, AFM and XRD for selected cases. These mixtures were used to fabricate devices with configuration ITO/PEDOT:PSS/P3HT:NP/metal that were characterized by J-V curves. It was shown that analyzed NP could be good candidates as electron acceptors in cells with the indicated configuration, since they are suspended in a solvent in which the polymer is soluble, give rise to stable suspensions of mixtures and interact with the polymer in the mixtures improving the crystalline arrangement of the layers. However, it was not possible to obtain solar cells. This desired application demands that the synthesis of the NP be optimized in order to have adequate sizes, size distributions, morphologies and properties.

Meanwhile, perovskite-based cells were made with $CH_3NH_3PbI_3$ synthesized by one step spin coating, and several devices architectures were tested: normal mesoporous cells (of FTO/cl-TiO₂/ mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/HSL/Au) and inverted flat cells (of ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/ BCP/Au). Emphasis was placed on the study of different factors related to the stability of the devices (new materials as holes selective contacts, the effect of selective contacts doping and the percentage of relative humidity -% RH), as well as the use of a half-CPP solar collector as an extrinsic medium to improve light absorption.

Spiro-OMeTAD was used as HSL for normal reference mesoporous cells, and PEDOT: PSS was used for inverted reference flat cells. In both cases high quality devices were obtained: best performance normal cell manufactured in environmental conditions had low hysteresis (HI of 0.03) and values of Jsc, Voc, FF and PCE were 22.03 mA/cm², 1.095 V, 76.3% and 18.4%, respectively; best performance inverted cell had negligible hysteresis and values of Jsc, Voc, FF and PCE were 20.71 mA/cm², 0.964 V, 74.2% and 14.8%, respectively. Regarding the new materials as HTM, the use of TPD in normal mesoporous cells in replacement of spiro-OMeTAD, and V₂O₅, NiO or NiO/V₂O₅ in inverted flat cells in replacement of PEDOT:PSS was analyzed. In the first case the potential of TPD was demonstrated, with PCE of 7.3% and Jsc values very similar to those obtained with spiro-OMeTAD. It was seen that TPD improves series resistance and decreases charge transport resistance and charge transfer resistance at gold interface. In the second case it was found that cells with V₂O₅ had poor performance, but when incorporating NiO onto 50 nm thickness V₂O₅ layers the performance improved significantly, with average Jsc, Voc, FF and PCE values of 18.18 mA/cm², 0.878 V, 46.5% and 7.43%, respectively. Similarly, when using only NiO it was possible to obtain quality devices, with Jsc, Voc, FF and PCE of 23.04 mA/cm², 1.025 V, 47.1% and 11.12%, respectively.

On the other hand, both for inverted flat cells and for normal mesoporous cells it was demonstrated that their manufacture at 0% RH gives rise to lower performance devices, compared to those obtained at 45-52% RH. It was also found that performance decreases as humidity increases; and for normal cells it was observed that hysteresis goes from normal to inverted one. It was shown that to improve performance a balance in the conditions of environmental humidity during the manufacture and storage of the devices is necessary, since the increase in humidity has two effects: an increase in conductivity of perovskite and a decrease in the capacitance associated with the appearance of an inductance.

In addition, it was shown that lithium has a significant effect as selective contacts dopant, since cells with lithium treatment in both selective contacts had the best performance and lowest hysteresis, followed by cells with lithium only in spiro-OMeTAD layer, then the cells with lithium only in mesoporous layer and finally cells without lithium. For the best performance devices the values of Jsc, Voc, FF and PCE were 22.82 mA/cm², 1.140 V, 77.4% and 20.1%, respectively, with HI of 0.01. The results also contribute to the understanding of factors that cause hysteresis, as it was shown that it can be reduced by using a lithium-treated mp-TiO₂ electrode, which is consistent with the origin of this phenomenon being associated with the unbalanced flow of electrons and holes, as well as traps in the mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD system.

Finally, it was demonstrated that when using the collector there is a significant improvement in the performance of normal cells at different angles of incident light, observed through an increase in Jsc. Normalized Jsc values showed that this gain is greater at greater angles, and in addition these values are better positioned with respect to cosine law if compared to those corresponding to cells without collector, which is highly desirable for practice applications. In the case of silicon cells analyzed for comparative reasons, there was also a gain in normalized Jsc when using the collector, although this was lower than that obtained for perovskite cells. This is associated with the fact that the collector allows an ergodic propagation of light, which results in a greater absorption of light by the cells.

Keywords: organic-inorganic hybrid solar cells, nanomaterials, perovskites.

Lista de símbolos y abreviaturas

AFM	Microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy)
AM 1.5G	Air Mass 1.5 Global
ani	Anilina
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (<i>American Society for Tes-</i> <i>ting and Materials</i>)
BCP	Batocuproína
BT	Butanotiol
CDA	Aire limpio y seco (Clean Dry Air)
CIGS	Diseleniuro de cobre indio y galio (Copper Indium Gallium Selenide)
cl	Capa compacta (compact layer)
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
ESL	Capa selectiva a electrones (Electrons Selective Layer)
ETL	Capa transportadora de electrones (Electrons Transport Layer)
ETM	Material transportador de electrones (Electron Transport Material)
FF	Factor de llenado (Fill Factor)
FIB	Haz de iones focalizado (Focused Ion Beam)
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor (Fluorine doped Tin Oxide)
FT-IR	Infrarroja por transformada de Fourier (Fourier transform-Infrared)
HSL	Capa selectiva a huecos (Holes Selective Layer)
HTL	Capa transportadora de huecos (Holes Transport Layer)
HDT	Hexadecanotiol
HI	Índice de histéresis (Hysteresis Index)
hi	Hot injection
HR	Humedad relativa
ht	Hidrotérmico
HTL	Capa transportadora de huecos (Holes Transport Layer)
HTM	Material transportador de huecos (Hole Transport Material)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ITO	Óxido de indio y estaño (Indium Tin Oxide)
IPCE	Eficiencia de conversión de fotones incidentes (<i>Incident Photon-to-Current Efficiency</i>)
Jsc	Densidad de corriente en cortocircuito (short-circuit current density)
J-V	Densidad de corriente-Voltaje
LiTFSI	Bis(trifluorometano)sulfonimida de litio
NP	Nanopartículas

	v	iii

MDMO-PPV	poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenvinileno]
MEH-PPV	poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno]
mp	Mesoporosa
РЗНТ	Poli(3-hexiltiofeno)
PCBM	Éster metílico del ácido [6,6]-fenil-butírico
PC60BM	Éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C ₆₁ -butírico
PC70BM	Éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C71-butírico
PCE	Eficiencia de conversión de potencia (Power Conversion Efficiency)
PCDTBT	Poli(N-9'-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotidiazol)
PCPDTBT	Poli[(4,40-bis(2-etilhexil)ditieno[3,2- <i>b</i> :20,30- <i>d</i>]silol)-2,6-diil-alt-(4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol)-5,50-diilo]
PDS	Densidad espectral de potencia (Power Spectral Density)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato)
PL	Fotoluminiscencia (Photoluminescence)
PSC	Celdas solares de perovskita (Perovskite Solar Cells)
PVP	Polivinilpirrolidona
ру	Piridina
sae	Sin agente estabilizante
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido (<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
TC	Coeficiente de textura (Texture Coefficient)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
tBP	4- <i>terc</i> -butilpiridina
ТМО	Óxidos de metales de transición (Transition Metal Oxides)
TPD	<i>N</i> , <i>N</i> '-bis(3-metilfenil)- <i>N</i> , <i>N</i> '-difenilbencidina
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visible
Voc	Voltaje en circuito abierto (open-circuit voltage)
XRD	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)

Lista de siglas

ANII	Agencia Nacional de Investigación e Innovación
CSIC	Comisión Sectorial de Investigación Científica
CURE	Centro Universitario Regional del Este
GDMEA	Grupo de Desarrollo de Materiales y Estudios Ambientales
IFSC	Instituto de Física de São Carlos (Universidade de São Paulo, Brasil)
IIBCE	Instituto de Investigaciones Biológicas Clemente Estable
INAM	Institute of Advanced Materials (Universidad Jaume I, España)
NREL	National Renewable Energy Laboratory (Colorado, EEUU)
PEDECIBA	Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas
Udelar	Universidad de la República

Tabla de contenidos

Agradecimientos	
Resumen	
Abstract	
Lista de símbolos y abreviaturas	
Lista de siglas	
Lista de figuras y tablas	
Capítulo 1. Introducción	
Objetivo General	
Objetivos Específicos	
Capítulo 2. Fundamentos teóricos	
1. Conceptos básicos sobre la radiación sol	ar y el espectro solar
1.1. Radiación solar y masa de aire	e
1.2. Espectro solar estandarizado	
2. Descripción general del principio de fun	cionamiento de las celdas solares
3. Parámetros eléctricos de desempeño de u	ına celda solar
4. Características eléctricas de celdas solare	es no ideales
5. Celdas solares híbridas orgánico-inorgán	licas
5.1. Celdas solares híbridas polime	érico-inorgánicas
5.1.1. Estructura general	
5.1.2. Principios de funcio	onamiento
5.1.3. Requerimientos de	niveles de energía
5.1.4. Materiales estudiad	los para las capas activas de este trabajo
5.1.4.1. Polímero	o donador: P3HT
5.1.4.2. Material	es aceptores
5.1.4.2.	1. Calcogenuros
	5.1.4.2.1(a) Sulfuro de mercurio
	5.1.4.2.1(b) Disulfuro de estaño
5.1.4.2.1	2. Triioduro de bismuto
5.2. Celdas solares híbridas basada	as en perovskitas
5.2.1. Estructura general	y materiales
5.2.1.1. Celdas n	nesoporosas normales
5.2.1.2. Celdas p	lanas invertidas
5.2.2. Principios de funcio	onamiento
5.2.3. Otras opciones de I	HTM considerados en este trabajo
5.2.3.1. TPD	
5.2.3.2. Óxidos o	le metales de transición
5.2.3.2.	1. Óxido de níquel
5.2.3.2.1	2. Pentóxido de divanadio

5.2.4. Histéresis	
Capítulo 3. Celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas	
1. Procedimiento experimental	,
1.1. Aspectos generales	
1.2. Ensayos de estabilidad de nanopartículas en suspensión	
1.2.1. Análisis cualitativo	
1.2.2. Análisis cuantitativo	,
1.3. Preparación de suspensiones de P3HT:NP	
1.4. Estudios del comportamiento de suspensiones de P3HT:NP	,
1.4.1. Análisis cualitativo	
1.4.2. Análisis cuantitativo	
1.5. Acondicionamiento de sustratos	
1.5.1. Patrón de sustratos	
1.5.2. Limpieza de sustratos	
1.6. Depósito de capas por <i>spin coating</i>	
1.6.1. Depósitos de capas de PEDOT:PSS	
1.6.2. Depósito de capas de P3HT:NP	
1.7. Análisis de capas de P3HT:NP	
1.7.1. Análisis por espectroscopía UV-visible	
1.7.2. Análisis por SEM y SEM-EDS	
1.7.3. Análisis por TEM y STEM	
1.7.4. Análisis por AFM	
1.7.5. Análisis por XRD	
1.8. Construcción de las celdas solares	
1.8.1. Depósito del cátodo metálico	
1.8.2. Tratamiento final de las celdas	
1.9. Caracterización eléctrica de los dispositivos construidos	
2. Resultados y discusión	
2.1. Estudios con HgS	
2.1.1. Experimentos con polivinilpirrolidona y hexadecanotiol como agentes estabilizantes	3
2.1.1.1. Características de las nanopartículas utilizadas	
2.1.1.2. Análisis cualitativo del comportamiento de suspensiones de P3HT:HgS	
2.1.1.3. Análisis de capas de P3HT:HgS por espectroscopía UV-vis	sible
2.1.1.4. Análisis de capas de P3HT:HgS por SEM y SEM-EDS	
2.1.1.5. Análisis de capas de P3HT:HgS por AFM	
2.1.1.6. Caracterización eléctrica de los dispositivos construidos	
2.1.1.7. Utilidad de los resultados y perspectivas derivadas	
2.1.2. Experimentos con butanotiol como agente estabilizante	
2.1.2.1. Características de las nanopartículas utilizadas	

2.2.1. Características de las nanopartículas utilizadas	8
2.2.2. Análisis del comportamiento de suspensiones y de capas de P3HT:SnS $_2$ por espectroscopía UV-visible	9
2.2.3. Análisis de capas de P3HT:SnS ₂ por SEM y SEM-EDS	ç
2.2.4. Análisis de capas de P3HT:SnS ₂ por TEM y STEM	ç
2.2.5. Utilidad de los resultados y perspectivas derivadas	1
2.3. Estudios con BiI_3	
2.3.1. Características de las nanopartículas utilizadas	1
2.3.2. Análisis cualitativo del comportamiento de suspensiones de P3HT:BiI3	1
2.3.3. Análisis del comportamiento de suspensiones y de capas de P3HT:BiI ₃ por espectroscopía UV-visible	1
2.3.4. Análisis de capas de P3HT:BiI ₃ por SEM y SEM-EDS	1
2.3.5. Análisis de capas de P3HT:BiI ₃ por AFM	1
2.3.6. Análisis de capas de P3HT:BiI ₃ por XRD	1
2.3.7. Caracterización eléctrica de los dispositivos construidos	1
Capítulo 4. Celdas solares híbridas basadas en perovskitas	
1. Procedimiento experimental	
1.1. Aspectos generales	1
1.2. Síntesis de capas de CH ₃ NH ₃ PbI ₃	1
1.3. Caracterización de capas de CH ₃ NH ₃ PbI ₃	1
1.4. Celdas de referencia	
1.4.1. Fabricación de celdas mesoporosas normales	1
1.4.1.1. Acondicionamiento de sustratos	1
1.4.1.2. Depósito de la capa de $cl-TiO_2$	1
1.4.1.3. Depósito de la capa de mp-TiO ₂	1
1.4.1.4. Depósito de la capa de perovskita	1
1.4.1.5. Depósito de la capa de spiro-OMeTAD	1
1.4.1.6. Depósito del contacto metálico	1
1.4.2. Fabricación de celdas planas invertidas	1
1.4.2.1. Acondicionamiento de sustratos	1
1.4.2.2. Depósito de la capa de PEDOT:PSS	1
1.4.2.3. Depósito de la capa de perovskita	1
1.4.2.4. Depósito de la capa de PCBM	1
1.4.2.5. Depósito de la capa de BCP	1
1.4.2.6. Depósito del contacto metálico	1
1.4.3. Caracterización eléctrica de celdas	1
1.4.4. Análisis por SEM	1
1.5. Estudio de diferentes materiales como HTL	
1.5.1. TPD en celdas mesoporosas normales	
1.5.1.1. Fabricación de celdas	1

1.5.1.2. Caracterización de celdas
1.5.2. V ₂ O ₅ , NiO y V ₂ O ₅ /NiO en celdas planas invertidas
1.5.2.1. Fabricación de celdas
1.5.2.2. Caracterización de celdas
1.6. Estudio del efecto de la humedad en celdas de referencia
1.6.1. Fabricación de celdas
1.6.2. Medidas eléctricas de celdas
1.7. Estudio del efecto del litio como dopante de contactos selectivos
1.7.1. Fabricación de celdas
1.7.2. Medidas eléctricas de celdas
1.8. Estudio del efecto de un colector solar en el desempeño de celdas mesoporosas130normales a diferentes ángulos de incidencia de la luz
2. Resultados y discusión
2.1. Caracterización de capas de $CH_3NH_3PbI_3$
2.2. Celdas de referencia
2.2.1. Celdas mesoporosas normales
2.2.1.1. Caracterización eléctrica
2.2.1.2. Caracterización por SEM 14
2.2.1.3. Celdas fabricadas con patrones interdigitados
2.2.2. Celdas planas invertidas
2.2.2.1. Ensayos preliminares
2.2.2.2. Ensayos posteriores
2.2.2.2.1. Caracterización eléctrica
2.2.2.2.2. Caracterización por SEM 15
2.3. Estudio de diferentes materiales como HTL
2.3.1. TPD en celdas mesoporosas normales
2.3.2. V_2O_5 , NiO y V_2O_5 /NiO en celdas planas invertidas
2.4. Estudio del efecto de la humedad en celdas de referencia
2.4.1. Ensayos de condiciones para la fabricación de las celdas
2.4.2. Análisis en celdas planas invertidas
2.4.3. Análisis en celdas mesoporosas normales
2.5. Estudio del efecto del litio como dopante de contactos selectivos
2.6. Estudio del efecto de un colector solar en el desempeño de celdas mesoporosas normales a diferentes ángulos de incidencia de la luz
2.6.1. Estudios preliminares: optimización de condiciones
2.6.2. Estudios posteriores
2.6.2.1. Celdas de perovskita
2.6.2.2. Celda de silicio
2.6.2.3. Análisis de resultados
Capítulo 5. Conclusiones y trabajos futuros
Celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas

xiv

Celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas basadas en perovskitas	192
General	195
Trabajos publicados en revistas arbitradas y presentados en congresos y eventos académicos	
1. Trabajos relacionados con el posible uso de nanopartículas de HgS como aceptores de electrones en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT	196
2. Trabajos relacionados con el posible uso de nanopartículas de SnS ₂ como aceptores de electrones en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT	196
3. Trabajos relacionados con el posible uso de nanopartículas de BiI3 como aceptores de electrones en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT	196
4. Trabajos relacionados con los estudios sobre celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas basadas en perovskitas	197
Referencias bibiográficas	198
Apéndices	
1. Optimización de las distintas etapas necesarias para las síntesis de capas activas y construcción de celdas solares en el GDMEA	
1.1. Estudio de las condiciones de deposición de las capas de PEDOT: PSS por spin coating	213
1.2. Estudio de las condiciones de deposición de las capas de P3HT:NPs	
1.2.1. Capas de P3HT:HgS	215
1.2.2. Capas de P3HT:SnS ₂	217
1.2.3. Capas de P3HT:BiI ₃	218
1.3. Estudio de las condiciones de metalizado	219
1.4. Contactos eléctricos y medidas eléctricas de celdas	221
2. Curvas J-V y parámetros obtenidos de la caracterización eléctrica de las celdas empleadas en el estudio del efecto de la humedad (sección 2.4 del Capítulo 4)	224
3. Curvas J-V (en sentido directo e inverso) de celdas mesoporosas normales bajo condiciones de oscuridad a diferentes porcentajes de humedad relativa (sección 2.4 del Capítulo 4)	225
4. Parámetros eléctricos correspondientes a una celda mesoporosa normal en función del ángulo de incidencia de la luz obtenidos en la primera etapa de optimización de procesos y sistema de medidas (sección 2.6. del Capítulo 4)	227

Lista de figuras y tablas

Figura 1. Consumo de energía mundial (histórico y predicho hasta el año 2030)	1
Figura 2. Avances recientes en materia de transformación energética	4
Figura 3. Comportamiento de la capacidad instalada de generación de energía por tipo a nivel mundial (histórico y proyectado a 2040)	4
Figura 4. Capacidad de energía fotovoltaica global instalada en la década 2005-2015	5
Figura 5. Superior: Irradiación directa normalizada. Inferior: Potencial de energía fotovoltaicaa nivel mundial	6
Figura 6. Área de superficie requerida para satisfacer la demanda mundial de energía solo con paneles solares	8
Figura 7. Celda solar, módulo, panel y matriz fotovoltaica	9
Figura 8. Clasificación de las celdas solares basada en el material activo principal	10
Figura 9. Evolución de los precios de la tecnología fotovoltaica	11
Figura 10. Mayores eficiencias de conversión de potencia confirmadas para celdas solares en etapa de investigación, desde 1976 hasta el presente	11
Figura 11. Representación esquemática general de una celda híbrida orgánico-inorgánica del tipo polimérico-inorgánica	14
Tabla 1. Algunos materiales usados en las capas activas de distintas celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas reportadas en la literatura	14
Figura 12. Evolución del número de publicaciones en celdas solares de perovskita (PSC) en los últimos años	15
Figura 13. Estructuras cristalinas de perovskita: (a) fase cúbica y (b) fase ortorrómbica, menos simétrica	16
Figura 14. Ejemplos de configuraciones más comunes de PSC. (a) Configuración mesoporosanormal. (b) Configuración plana invertida	17
Tabla 2. Ejemplos de PSC con alto rendimiento reportados en la literatura para las configura- ciones mesoporosa normal y plana invertida	18
Figura 15. Ilustración del concepto de masa de aire y valores de interés: AM0, AM1.0 y AM1.5	25
Figura 16. Espectros estándar de referencia AM1.5 y AM0	25
Figura 17. Representación esquemática de una unión <i>p-n</i>	27
Figura 18. Representación esquemática del principio de funcionamiento de una celda convencional	28
Figura 19. Circuito equivalente de una celda solar ideal (modelo del diodo ideal)	29
Figura 20. Curva I-V (rojo) y curva P-V (azul) de una celda solar ideal	29
Figura 21. Principio de superposición de una celda solar ideal	30
Figura 22. Ilustración del concepto de FF	31
Figura 23. (a) Potencia eléctrica suministrada en función del voltaje para una celda solar ideal	31
Figura 24. Modelo de un diodo no ideal	32
Figura 25. Efecto de las resistencias en serie (a) y en paralelo (b) en la curva I-V de una celda solar	32
Figura 26. Comportamiento J-V según el modelo de un diodo, considerando distintos valores de R _s	33
Figura 27. Estructura del PEDOT:PSS	33

Figura 28. Diagrama esquemático de capas activas en forma de (a) heterounión de bicapa y
Figura 29. Diagrama de energía simplificado y pasos principales del proceso fotovoltaico35en una celda solar híbrida polimérico-inorgánica. (a) Fotogeneración en el material donador.(b) Fotogeneración en el material aceptor
Figura 30. Diagrama simplificado de niveles de energía de la heterounión de una celda 30 híbrida polimérico-inorgánica 30
Figura 31. (a) Estructura general del P3HT. (b) Orientaciones posibles entre dos anillos de
Figura 32. Esquema del P3HT (a) regiorregular; (b) regioirregular
Figura 33. Dos disposiciones esquemáticas de cadenas de P3HT regiorregular caracterizadas38por una cantidad diferente de interdigitación de las cadenas laterales de alquilo38
Figura 34. Representaciones esquemáticas de la orientaciones (a) <i>edge</i>
Figura 35. (a) Representación esquemática de una celda híbrida polimérico
Figura 36. (a) Representación esquemática de una celda híbrida polimérico
Figura 37. (a) Representación esquemática de una celda híbrida polimérico-inorgánica con43una capa activa de P3HT:Bil ₃ . (b) Diagrama de niveles de energía correspondientes43
Figura 38. Representación esquemática de una PSC de referencia: (a) Celda mesoporosa
Figura 39. Estructura del spiro-OMeTAD 45
Figura 40. Estructura del PCBM. (a) PC60BM. (b) PC70BM
Figura 41. Esquema general del principio de funcionamiento de las PSC. (a) Celda meso-48porosa normal. (b) Celda plana invertida48
Figura 42. Esquema de los niveles de energía de los diferentes componentes de la celda
Figura 43. Esquema de los niveles de energía de los diferentes componentes de la celda
Figura 44. Esquema de los niveles de energía de los diferentes componentes de las celdas
Figura 45. (a) Histéresis normal con mayor FF en sentido inverso. (b) Histéresis invertida50con mayor FF en sentido directo y comportamiento tipo S en sentido inverso. (c) Histéresis invertida con mayor Voc en sentido directo50
Tabla 3. Nanopartículas utilizadas en este trabajo de investigación 58
Figura 46. Esquema general del diseño experimental empleado en el estudio de las celdas
Tabla 4. Proporciones de polímero:nanopartículas (en masa) empleadas en distintos trabajos 64 reportados en la literatura relacionados con la fabricación y estudio de propiedades de celdas 64 solares híbridas polimérico-inorgánicas 64
Figura 47. Patrón de sustrato (a) de celda única, sin píxeles diferenciados; (b) de 8 píxeles
Tabla 5. Ensayos de remoción de ITO de los sustratos por ataque ácido a 55 °C67
Figura 48. Representación esquemática del proceso de recubrimiento por <i>spin coating</i>
Figura 49. Ejemplo de curva espesor-velocidad angular para una capa depositada por
Figura 50. Representación esquemática de las distintas áreas de capas activas analizadas
Figura 51. Representación esquemática de dos superficies con la misma rugosidad prome

xvii

Figura 52. Imágenes de TEM de nanopartículas e histogramas de distribuciones de tama- ños: HgS_PVP (superior) y HgS_HDT (inferior)	78
Tabla 6. Comportamiento en suspensión de mezclas de P3HT:HgS en cloroformo y clorobenceno	79
Figura 53. Comportamiento de suspensiones de P3HT:HgS_PVP en cloroformo (izquierda) y clorobenceno (derecha)	79
Figura 54. Espectros de absorción UV-visi¬ble (normalizados) de capas de: (a) P3HT:HgS_PVP, P3HT puro y HgS_PVP; (b) P3HT:HgS_HDT, P3HT puro y HgS_HDT	80
Tabla 7. Longitudes de onda máximas de las señales más importantes de los espectros UV-visde la Figura 54	80
Tabla 8. Resultados del cálculo del ancho de banda de los excitones libres dentro de los dominios cristalinos (W) y comparación P3HT puro versus P3HT:NP	82
Figura 55. Ejemplos de imágenes topográficas de SEM para capas de (a) P3HT:HgS_PVP y (b) P3HT:HgS_HDT, con detección mediante electrones secundarios. (c) Ejemplo de imagen de SEM con detección mediante electrones retrodispersados, y espectro de EDS para una capa de P3HT:HgS_HDT.	83
Figura 56. Ejemplos de imágenes de AFM de capas de: (a) P3HT:HgS_HDT y (b) P3HT puro	85
Tabla 9. Valores de rugosidad promedio (Ra) obtenidos para cada una de las capas analizadas	86
Figura 57. Ejemplo de curva I-V oscura (a) y curva I-V bajo iluminación directa equivalente a	86
Figura 58. Imágenes de TEM de nanopartículas de HgS_BT con el correspondiente histogra ma de distribuciones de tamaños	88
Figura 59. Imágenes de TEM de nanopartículas de HgS_BT luego de filtrar la suspensión mediante filtro de 0.45 µm	89
Figura 60. Imágenes de TEM de SnS2_py del material tal y como se obtuvo de la síntesis correspondiente	90
Figura 61. Imágenes de TEM de SnS ₂ _py con los correspondientes histogramas de distri buciones de tamaños para el material luego de sonicar	91
Figura 62. Resultados del análisis cualitativo de estabilidad de suspensiones de SnS ₂ _py en cloroformo (CF) y clorobenceno (CB)	91
Figura 63. Curva de calibración correspondiente a la primera etapa del análisis cuantitativo de suspensiones de SnS ₂ _py	92
Tabla 10. Resultados del estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de SnS_2_py en cloroformo y clorobenceno	92
Figura 64. Resultados del estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de SnS ₂ _py en cloroformo y clorobenceno	92
Tabla 11. Resultados del estudio cuantitativo de la solubilidad de las muestras de SnS_2_py en cloroformo y clorobenceno	93
Figura 65. Resultados del estudio cuantitativo de la solubilidad de las muestras de SnS_2 _py en cloroformo y clorobenceno	93
Figura 66. Espectros de absorción UV-visi¬ble (normalizados) de capas de P3HT:SnS ₂ _py, P3HT puro y SnS ₂ _py puro	94
Figura 67. Espectros de absorción UV-visi¬ble de suspensiones (líneas punteadas) y capas	94
Figura 68. Espectros de absorción UV-visi¬ble (normalizados) de las capas de P3HT:SnS ₂ _py de la Figura 67	96
Tabla 12. Longitudes de onda máximas de las señales más importantes de los espectros UV-vis de la Figura 68	96
Tabla 13. Resultados del cálculo del ancho de banda de los excitones libres dentro de los dominios cristalinos (<i>W</i>)	97

xviii

Figura 69. Ejemplos de imágenes de SEM y espectros EDS para capas de P3HT:SnS ₂ _py:
Figura 70. Ejemplos de imágenes de TEM de capas de P3HT:SnS ₂ _py depositadas direc
Figura 71. Ejemplos de resultados del análisis por STEM de capas de P3HT:SnS ₂ _py depo
sitadas directamente sobre una grilla para TEM. Superior: imagen con mapeo general (izquierda)
y mapeo a lo largo de un vector (derecha). Inferior: espectros EDS correspondientes a las imágenes superiores
Figura 72. Imágenes de TEM de partículas de BiI3 e histogramas de distribuciones de
Figura 73. Resultados del análisis cualitativo de estabilidad de suspensiones de BiI ₃ _ani_ht
Figura 74. Curvas de calibración correspondientes a la primera etapa del análisis cuanti
Tabla 14. Resultados del estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de BiI3_ani_ht10y BiI3_sae_ht en cloroformo10
Figura 75. Resultados del estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de
Tabla 15. Resultados del estudio cuantitativo de la solubilidad de las muestras de BiI3_ani_ht10y BiI3_sae_ht en cloroformo10
Figura 76. Resultados del estudio cuantitativo de la solubilidad de las muestras de
Tabla 16. Comportamiento en suspensión de mezclas de P3HT:Bil3 en cloroformo10
Figura 77. Ejemplo de los resultados no satisfactorios para mezclas de P3HT:BiI ₃ en cloro 10 formo señalados en la Tabla 16
Figura 78. Espectros de absorción UV-visi¬ble de suspensiones de P3HT:BiI ₃ , con la mis 10 ma concentración de P3HT y distintas concentraciones de BiI ₃
Figura 79. Espectros de absorción UV-visi¬ble (normalizados) de capas de P3HT:BiI ₃ 10
Tabla 17. Longitudes de onda máximas de las señales más importantes de los espectros10UV-vis de la Figura 7910
Figura 80. Espectros de absorción UV-visi¬ble de capas de P3HT:BiI ₃ _ani_ht, con la mis
Tabla 18. Resultados del cálculo del ancho de banda de los excitones libres dentro de los10dominios cristalinos (W) y comparación P3HT puro versus P3HT: BiI310
Figura 81. Ejemplos de imágenes de SEM y espectros EDS para capas de:
Figura 82. Ejemplos de imágenes morfológicas de SEM de una capa de P3HT: BiI _{3_} sae_ht
Figura 83. Ejemplo de imagen de FIB-SEM de sección transversal de una capa de
Figura 84. Ejemplos de imágenes de FIB-SEM de sección transversal correspondientes
Figura 85. Ejemplos de imágenes de AFM de capas de: (a) P3HT:BiI ₃ _ani_ht,
Tabla 19. Valores de rugosidad promedio (Ra) obtenidos para cada una de las capas analizadas 11
Tabla 20. Valores de rugosidad de cada una de las capas analizadas, calculados mediante la función PDS 11
Figura 86. Difractogramas de polvo de capas de P3HT, P3HT:BiI3_ani_ht,

Tabla 21. Distancias interplanares correspondientes a señales representativas de los difractogramas de mezclas de P3HT:BiI ₃ y de BiI ₃ puro	1
Tabla 22. Intensidades relativas correspondientes a señales representativas de los difractogramas de mezclas de P3HT:BiI ₃ y de BiI ₃ puro	1
Tabla 23. Coeficientes de textura correspondientes a señales representativas de los difractogramas de mezclas de P3HT:BiI ₃ y de BiI ₃ puro	1
Figura 87. Difractogramas de polvo de capas de P3HT y de mezclas de P3HT:BiI ₃ _ani_ht y P3HT:BiI ₃ _sae_ht	1
Figura 88. Modelo esquemático para el empaquetamiento cristalino del P3HT puro	1
Tabla 24. Comparación de los ángulos y distancias interplanares correspondientes a la difracción [1 0 0] para el P3HT puro y las mezclas de P3HT:BiI ₃	1
Tabla 25(a). Cristalinidad relativa de capas de P3HT y de mezclas de P3HT:BiI ₃	1
Tabla 25(b). Cristalinidad relativa de capas de P3HT y de mezclas de P3HT:BiI ₃	1
Figura 89. Ejemplo de curva I-V bajo iluminación directa equivalente a 1 <i>sun</i> del espectro AM 1.5G (1000 W/m ²), obtenida para un dispositivo fabricado con BiI ₃ _ani_ht	1
Figura 90. Representación esquemática de la síntesis de una capa de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ por <i>spin</i> <i>coating</i> a través del método de deposición en un paso, con dietiléter como antisolvente	1
Figura 91. Ejemplo del primer paso de acondicionamiento de sustratos de FTO sobre vidrio	1
Figura 92. (a) Montaje experimental para la deposición de la capa de cl-TiO ₂ por <i>spray pyrolysis</i> manual. (b) Ejemplo de depósito obtenido	1
Figura 93. (a) Porta muestra de la cámara de vacío para el depósito de los contactos metá- licos con las máscaras más comúnmente empleadas en este trabajo, y patrón final de la ma- yoría de las celdas fabricadas en este trabajo. (b) Otras máscaras ensayadas (tres modelos distintos), con patrones interdigitados para futuras celdas tándem, y patrones finales generados	1
Tabla 26. Área de cada píxel para las máscaras de sombra usadas en este trabajo	1
Tabla 27. Condiciones ensayadas para la deposición de la capa de TPD mediante spin coating	1
Tabla 28. Información sobre el tratamiento con UV/ozono de distintas HSL	1
Tabla 29. Información sobre la presencia/ausencia de litio en los contactos selectivos de las celdas empleadas en este estudio	1
Figura 94. Montajes experimentales utilizados para el estudio a diferentes ángulos de inci- dencia de la luz. Superior: montaje empleado inicialmente; inferior: segundo montaje empleado	1
Figura 95. Superior: Diagrama del colector usado en este estudio sobre la superficie de una celda mesoporosa normal de referencia (izquierda) y una celda de silicio (derecha). Inferior: Representación del colector sobre la celda destacando el ángulo de incidencia de la luz	1
Figura 96. Diagrama de los dos tipos de máscara de sombra utilizados para la celda solar de silicio. Izquierda: modelo horizontal con ventana perpendicular al eje de los semicilin- dros. Derecha: modelo vertical con ventana paralela al eje de los semicilindros	1
Figura 97. Ilustración de la forma de un colector PFP reportado en la literatura y esque ma de la incidencia de luz y atrapamiento de la misma en el colector	1
Figura 98. Difractograma de polvo de una capa de: CH ₃ NH ₃ PbI ₃ depositada sobre vidrio/ITO/PEDOT:PSS y PEDOT:PSS depositado sobre vidrio/ITO	1
Figura 99. Difractograma de polvo de una capa de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ depositada sobre vidrio/ITO/PEDOT:PSS. Rojo: adquirido inmediatamente después del depósito de la capa. Azul: de la misma capa 4 meses después, habiendo dejado la muestra bajo condiciones de humedad ambiental (50% de HR, protegida de la luz)	1
Figura 100. Espectro UV-vis (izquierda) e imagen morfológica de SEM (derecha) de una capa de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ depositada sobre vidrio/ITO/PEDOT:PSS	1
Tabla 30. Parámetros eléctricos de la celda mesoporosa normal de referencia de mejor desempeño	1

Tabla 30. Parámetros eléctricos de la celda mesoporosa normal de referencia de mejor desempeño1obtenida en la etapa de regulación de los distintos procesos de fabricación de las PSC y valores promedio1

Figura 102. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes143a otra celda mesoporosa normal de referencia fabricada en esta etapa del trabajo
Tabla 31. Parámetros eléctricos correspondientes a las celdas mesoporosas normales de144referencia cuyas curvas J-V son las de la Figura 102144
Figura 103. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a
Tabla 32. Parámetros eléctricos correspondientes a una celda mesoporosa normal de145referencia adquiridos inmediatamente después de su fabricación y después de 3 días de fabricada145
Figura 104. Imágenes de SEM de sección transversal de una celda mesoporosa nor-146mal (izquierda) y de morfología de una capa de cl-TiO2 (derecha)146
Figura 105. Curvas J-V (en sentido de barrido inverso) correspondientes a celdas146mesoporosas normales de referencia de mejor desempeño fabricadas con los patrones146interdigitados presentados en la Figura 93(b)146
Tabla 33. Parámetros eléctricos correspondientes a celdas mesoporosas normales de referencia147de mejor desempeño fabricadas con los patrones interdigitados presentados en la Figura 93(b)147
Figura 106. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a la
Tabla 34. Parámetros eléctricos correspondientes a la celda plana invertida148ITO/PEDOT:PSS/CH3NH3PbI3/PCBM/Ag de mejor desempeño obtenida en148la primera etapa de optimización de los distintos procesos de fabricación de las PSC y valores promedio148
Tabla 35. Condiciones optimizadas para la fabricación de celdas planas invertidas de referencia 150
Figura 107. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a las150celdas planas invertidas ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/Au de mejor desempeño.12quierda: Celda fabricada con las condiciones n° 1 de la Tabla 35. Derecha: Celda fabricada fabricada con las condiciones n° 2 de la Tabla 35150
Tabla 36. Parámetros eléctricos correspondientes a las celdas planas invertidas151ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/Au de mejor desempeño obtenidas con las condiciones de la Tabla 35 y valores promedio151
Figura 108. Imágenes de SEM de sección transversal (izquierda) de una celda plana invertida
Figura 109. Curva J-V (en sentido de barrido directo) correspondiente a la celda de
Tabla 37. Parámetros eléctricos correspondientes a la celda de153FTO/cl-TiO2/mp-TiO2/CH3NH3PbI3/TPD/Au de mejor desempeño fabricada con las condiciones nº 6153
Figura 110. Imagen de SEM de sección transversal de una celda de153FTO/cl-TiO2/mp-TiO2/CH3NH3PbI3/TPD/Au fabricada con las condiciones nº 7153
Figura 111. Curva J-V (en sentido de barrido directo) correspondiente a la celda de154FTO/cl-TiO2/mp-TiO2/CH3NH3PbI3/TPD/Au de mejor desempeño fabricada con las condiciones nº 7154
Tabla 38. Parámetros eléctricos correspondientes a la celda de154FTO/cl-TiO2/mp-TiO2/ CH3NH3PbI3/TPD/Au de mejor desempeño fabricada con las condiciones nº 7154
Figura 112. Espectros de IPCE de una PSC con spiro-OMeTAD (azul) y TPD (rojo) como HTM 155
Figura 113. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia de los

Figura 114. (a) Resistencia en serie R_s , (b) resistencia debida al contacto selectivo R_{cs} ,	157
Figura 115. (a) Capacitancia debida al contacto selectivo C_{cs} , (b) capacitancia dieléctri ca de la perovskita C_{dl} y (c) capacitancia interfacial C_{int} para dispositivos con spiro- OMeTAD (azul) y TPD (rojo) a diferentes voltajes aplicados, bajo condiciones de oscu- ridad (cuadrados) y bajo iluminación (triángulos) a 1000 W m ⁻²	158
Figura 116. Curvas J-V promedio (en sentido de barrido inverso) correspondientes a celdas de ITO/V ₂ O ₅ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V ₂ O ₅	159
Tabla 39. Parámetros eléctricos promedio correspondientes a celdas de $_{\rm ITO/V_2O_5/CH_3NH_3PbI_3/}$ PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V_2O_5	159
Figura 117. Capas de NiO (capas sin franja amarillenta) y de V ₂ O ₅ /NiO (capas con franja amarillenta) antes (a) y después (b) del tratamiento con UV/ozono	160
Figura 118. Curvas J-V (en sentido de barrido inverso) correspondientes a algunas celdas de ITO/NiO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au y de ITO/V ₂ O ₅ /NiO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au hechas con tratamiento UV/ozono en las capas de ambos HTM	160
Figura 119. Curvas J-V (en sentido de barrido inverso) correspondientes a celdas de ITO/NiO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au y ITO/NiO/V ₂ O ₅ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V ₂ O ₅ . Izquierda: Curvas J-V obtenidas para las celdas de me- jor desempeño. Derecha: Curvas J-V promedio	161
Tabla 40. Parámetros eléctricos correspondientes al mejor desempeño de celdas de ITO/NiO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au y ITO/NiO/V ₂ O ₅ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V ₂ O ₅	161
Tabla 41. Parámetros eléctricos promedio correspondientes a celdas de ITO/NiO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au y ITO/NiO/V ₂ O ₅ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V ₂ O ₅	161
Tabla 42. Condiciones para la fabricación de las celdas mesoporosas normales correspondientes I al estudio del efecto de la humedad y parámetros eléctricos promedio obtenidos I	163
Tabla 43. Condiciones para la fabricación de las celdas planas invertidas correspondientes al estudio del efecto de la humedad y parámetros eléctricos promedio obtenidos	164
Figura 120. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a 0 y 30% de HR correspondientes a una celda plana invertida hecha con las condiciones nº 1 de la Tabla 43	165
Figura 121. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a distintos porcentajes de HR correspondientes a una celda plana invertida hecha con las condiciones nº 2 de la Tabla 43	166
Tabla 44. Condiciones y resultados del efecto de la humedad en el desempeño de celdas planas invertidas	166
Figura 122. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a 0% de HR correspondientes a dos celdas mesoporosas normales hechas con las condiciones n° 1 de la Tabla 42, calentando (izquierda) y sin calentar (derecha) los sustratos con FTO/cl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ a 100 °C durante 30 minutos justo antes del de- pósito de la capa de perovskita	167
Figura 123. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de	168
Figura 124. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de	168
Figura 125. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a 0% de HR correspondientes a una celda mesoporosa normal sin/con calentamiento previo a 70 °C durante 3 horas	169

Figura 126. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de
Figura 127. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los datos de impedancia de
Figura 128. (a) Resistencia de transporte de carga en la perovskita R_{tr} , (b) capacitan
Figura 129. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a celdas de
Tabla 45. Parámetros eléctricos de celdas de FTO/cl-TiO2/mp-TiO2/CH3NH3PbI3/spiro-OMeTAD/Au1con/sin litio en los distintos contactos selectivos1
Tabla 46. Condiciones ensayadas para la optimización del sistema de medición de la respuesta1de celdas a diferentes ángulos de incidencia de la luz
Figura 130. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes
Figura 131. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes
Figura 132. J Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes
Figura 133. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes
Figura 134. Izquierda: Curvas J-V correspondientes a una celda mesoporosa nor- mal de referencia bajo irradiación continua a 1000 W m ⁻² en función del tiempo de irradiación. De-recha: Curvas J-V correspondientes a la misma celda analiza- da luego de dejarla en reposo bajo condiciones de oscuridad durante al menos 10 minutos
Tabla 47. Parámetros eléctricos correspondientes a una celda mesoporosa normal de1referencia bajo irradiación continua a 1000 W m^{-2} en función del tiempo de irradiación1
Tabla 48. Diferencia de los parámetros eléctricos correspondientes a la Tabla 47 al1comparar el desempeño inicial (0 min) con el final (60 min)1
Figura 135. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes
Figura 136. Valores de Jsc y Jsc normalizados (con respecto a Jsc_{0°) en función del
Figura 137. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes
Figura 138. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes
Figura 139. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes

a la celda de silicio a distintos ángulos de incidencia de la luz para las segundas condiciones ensayadas en esta sección

xxiii

Figura 140. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) corres- pondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de in- cidencia de la luz, sin y con un colector <i>half-CPP</i> , para las terceras condiciones ensayadas en esta sección. Derecha: Valores Jsc normalizados (con respecto a Jsc _{0°}) en función del ángulo de incidencia obtenidos	186
Figura 141. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) corres- pondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de in- cidencia de la luz, sin y con un colector <i>half-CPP</i> , para las cuartas condiciones en- sayadas en esta sección. Derecha: Valores Jsc normalizados (con respecto a Jsc ₀ °) en función del ángulo de incidencia obtenidos	186
Figura 142. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) corres- pondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de in- cidencia de la luz, sin y con un colector <i>half-CPP</i> , para las quintas condiciones en- sayadas en esta sección. Derecha: Valores Jsc normalizados (con respecto a Jsc ₀ °) en función del ángulo de incidencia obtenidos	187
Figura 143. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) corres pondientes a la celda de silicio a distintos ángulos de incidencia de la luz, sin y con un colector <i>half-CPP</i> , para las terceras condiciones ensayadas a partir de la sección anterior. Derecha: Valores Jsc normalizados (con respecto a Jsc _{0°}) en función del án- gulo de incidencia obtenidos	188
Figura 144. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) corres- pondientes a la celda de silicio a distintos ángulos de incidencia de la luz, sin el co- lector <i>half-CPP</i> , para las cuartas condiciones ensayadas a partir de la sección ante- rior. Derecha: Valores Jsc normalizados (con respecto a Jsc ₀ °) en función del ángulo de incidencia obtenidos	188
Figura 145. Valores de Jsc normalizados (con respecto a Jsc _{0°}) en función del ángulo de incidencia obtenidos para una celda mesoporosa normal de referencia y una celda de silicio, sin/con un colector solar <i>half-CPP</i>	189

Capítulo 1 Introducción

La energía es de gran importancia en la sociedad actual por su influencia en la calidad de vida de la población, como insumo fundamental ampliamente difundido sobre todo el aparato productivo y por ser destino de una gran parte de las inversiones requeridas por el sistema de abastecimiento de los países de todo el mundo, entre otros aspectos. Además presenta una fuerte interacción con el medio ambiente, debido al uso intensivo de los recursos naturales y a los impactos derivados de su producción, transporte, almacenamiento y utilización.

La relevancia de la energía en la vida moderna se ve reflejada en el hecho de que la demanda energética ha estado aumentando a nivel mundial, principalmente debido al incremento de la población y al desarrollo económico y tecnológico. En la Figura 1 se observa el aumento antedicho y la proyección de que se mantenga este comportamiento en los años venideros. Por ejemplo, se ve que el consumo mundial proyectado al año 2030 es un 44% mayor si se le compara con el que se tuvo en 2005.



Figura 1. Consumo de energía mundial (histórico y predicho hasta el año 2030). Tomado de [1].

Tradicionalmente, la generación de energía a nivel mundial ha estado basada en gran medida en las fuentes de energía convencionales, consistentes en la quema de combustibles fósiles: petróleo, gas natural, carbón, etc. Esto ha tenido un impacto severo en las condiciones ambientales en virtud de la emisión de gases de efecto invernadero, y ha contribuido al desarrollo de una serie de problemas, como el cambio climático, el calentamiento global, la contaminación del aire, la lluvia ácida, etc. Asimismo, se afecta la seguridad energética debido al agotamiento de los combustibles fósiles, lo cual constituye además un desafío económico y político a superar [1][2].

Este panorama se advirtió ya desde la década de los 80, cuando la difusión del *Informe Brundtland* puso en debate mundial el problema del cambio climático y la relación entre el consumo de combustibles fósiles y el efecto invernadero. Esto produjo una reanimación de los programas de conservación de la energía y la sustitución de fuentes energéticas. Adicionalmente, la preocupación ambiental conllevó a que los temas asociados con la conservación de la energía tuviesen un lugar importante en las agen-

das políticas de muchos países, como medio para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Así, la Unión Europea se comprometió en la reducción de las emisiones de los gases acordados en el *Protocolo de Kyoto*, lo cual derivó en una intensificación de las políticas de reducción de las emisiones de este tipo de contaminantes.

A este respecto, el uso eficiente de la energía es considerado la medida más efectiva, a corto y mediano plazo, para lograr una reducción significativa de las emisiones de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, así como de otros gases contaminantes. En la mayoría de los países desarrollados la eficiencia energética ocupa un lugar importante en la agenda política, debido a su vinculación con el costo de vida de la población, la competitividad industrial y comercial, los beneficios derivados de la seguridad de abastecimiento energético y crecientemente con el objetivo de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

De este modo, el uso eficiente de los recursos energéticos por parte de los hogares implica la reducción del gasto energético en el presupuesto familiar. Asimismo, un uso eficiente de la energía implica un menor costo de esta como factor productivo, y, en consecuencia, una mejora de competitividad de las empresas. Por otra parte, la eficiencia energética reduce el gasto de divisas asociado a la importación de recursos energéticos y las necesidades de inversión en la infraestructura adecuada, lo que involucra una mayor seguridad del abastecimiento energético frente a problemas en los precios internacionales de los combustibles y de la energía eléctrica y ante el aumento de la demanda. Igualmente, desde el punto de vista ambiental, el ahorro y el mejor uso de la energía involucran una disminución del impacto sobre el ambiente local y global y una menor presión sobre los recursos energéticos no renovables [3].

Por todo lo anterior, se ha hecho evidente la necesidad de innovación para que los sistemas energéticos convencionales se transformaran en fuentes limpias, ecológicas y renovables, con el fin de hacer frente a los desafíos políticos, económicos y ambientales que intervienen en la generación de electricidad. Por lo tanto, en todo el mundo se está haciendo hincapié en el uso de fuentes de energía renovables para la producción de energía sostenible y verde para satisfacer la demanda de este recurso [1][2][4].

En este contexto, la adopción de los nuevos *Objetivos de Desarrollo Sostenible* (ODS) de las Naciones Unidas en 2015 marcó un nuevo nivel de reconocimiento político de la importancia de la energía y de sus formas de producción. Así, dentro de los objetivos generales tendientes a garantizar la prosperidad, la reducción de la pobreza y la mitigación del cambio climático, por primera vez se incluyó un objetivo para garantizar el acceso a energía asequible, confiable, sostenible y moderna para todos, conocido colectivamente como *Objetivo de Desarrollo Sostenible 7* u *ODS 7* [2][5].

Adicionalmente, varios foros de todo el mundo han estado tomando medidas y negociando la aceleración de la transformación de la energía desde el resultado de las negociaciones internacionales sobre cambio climático en 2015 que dieron lugar a la adopción del *Acuerdo de París* y la *Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible*. Un informe de la Agencia Internacional de Energía Renovable (IRE- NA), *Global Energy Transformation: A Roadmap to 2050*, estima que cumplir los objetivos del *Acuerdo de París* requeriría reducir la demanda mundial de energía a través de la eficiencia energética, incrementando la vía de electrificación para todos los sectores de uso final, y aumentar la participación de las energías renovables en la matriz energética.

En los últimos cinco años, el tema de las energías renovables, combinado con los esfuerzos para acelerar el despliegue de este tipo de energías a nivel mundial, ha ocupado un lugar destacado en las agendas del G20. En este sentido, en la cumbre de 2016 en Beijing, los ministros de energía adoptaron el *Plan de Acción Voluntario del G20 sobre Energías Renovables* con el objetivo de aumentar sustancialmente la proporción de energía renovable para 2030. Actualmente, el grupo de trabajo sobre el clima y la sostenibilidad del G20 (CSWG, *G20 Climate and Sustainability Working Group*) tiene la tarea de influir en los países de este grupo y trabajar con las partes interesadas relevantes para garantizar que las políticas del G20 promuevan el desarrollo sostenible, con un enfoque particular en aumentar las inversiones en eficiencia energíat y energías renovables [6].

Debido al contexto favorable mencionado anteriormente, la participación de las energías renovables en el consumo total de energía a nivel mundial ha estado creciendo desde la década de 2000 y alcanzó más del 10% en 2017. Según el escenario de nuevas políticas mundiales, se espera que esta participación crezca al 15% para 2030. Por su parte, la generación de electricidad basada en energías renovables representó poco más del 55% del aumento en el uso de energía renovable desde 2000 [7].

En la Figura 2 se presenta un resumen esquemático de los avances recientes en materia de transformación energética a nivel mundial, donde se recogen los hitos clave relacionados con energías renovables en los últimos 22 años. Uno de los aspectos que resalta de esta figura es el aumento de la capacidad global instalada para el caso de la energía solar fotovoltaica (o, simplemente, energía fotovoltaica), el cual es más del doble del correspondiente a la energía eólica. Así, se ve que en la energía eólica el aumento fue de aproximadamente 11% en 13 años, mientras que en la energía fotovoltaica fue de 26% en 10 años, lo que demuestra el gran potencial de esta última fuente de energía para lograr la transición energética necesaria que se mencionó con anterioridad.

Este hecho se evidencia también en la Figura 3, donde se tiene el comportamiento de la capacidad instalada de generación de energía por tipo a nivel mundial. Se presentan dos escenarios: (a) considerando que se incorporen las políticas energéticas existentes, así como una evaluación de los resultados que probablemente surjan de la implementación de las intenciones políticas anunciadas a nivel mundial; (b) considerando un enfoque integrado para lograr los objetivos acordados internacionalmente sobre cambio climático, calidad del aire y acceso universal a la energía moderna. En cualquiera de los dos casos, se nota el predominio que se proyecta para la energía fotovoltaica, siendo este más marcado para el escenario (b).



Figura 2. Avances recientes en materia de transformación energética. Tomado de [8].



Figura 3. Comportamiento de la capacidad instalada de generación de energía por tipo a nivel mundial (histórico y proyectado a 2040). (a) Considerando la incorporación de las políticas energéticas existentes y una evaluación de los resultados que surjan si se implementan las intenciones políticas anunciadas a nivel mundial.
(b) Considerando un enfoque integrado para lograr los objetivos acordados internacionalmente sobre cambio climático, calidad del aire y acceso universal a la energía moderna. Tomado y adaptado de [9].

Por su parte, la Figura 4 permite observar el aumento de la capacidad de energía fotovoltaica global instalada en la década 2005-2015.



Figura 4. Capacidad de energía fotovoltaica global instalada en la década 2005-2015. Tomado de [2].

De todo lo anterior se deriva que, desde su primer desarrollo, la energía fotovoltaica se ha enfrentado a un crecimiento progresivo y se está convirtiendo en un elemento importante en el mercado de la energía de hoy. Así, el aprovechamiento de la energía del Sol para producir electricidad ha demostrado ser una de las soluciones más prometedoras para la crisis energética mundial y se considera uno de los mercados más promisorios en el campo de las energías renovables. Debido a su perspectiva de rápido crecimiento y los altos niveles de inversión involucrados, el mercado fotovoltaico está siendo muy disputado en todo el mundo, especialmente en Europa, China y los Estados Unidos [2][10].

Esta tecnología ofrece un amplio espectro de aplicaciones, que va del extremo de plantas de gran potencia para fábricas, hasta el de los teléfonos celulares y dispositivos electrónicos, entre otros. Las aplicaciones principales han estado dominadas por las telecomunicaciones, bombeo de agua, alumbrado público, BIPV (*Building Integrated Photovoltaics*, energía fotovoltaica integrada en edificios), agricultura, desalinización de agua, vehículos espaciales y satélites, entre otros. Esta flexibilidad es un punto fuerte que la energía fotovoltaica no comparte con ninguna otra fuente de energía. Además, esta tecnología permite que la energía se produzca muy cerca del consumidor, reduciendo los costos de transporte y de almacenamiento, y reduciendo también la dispersión de energía típica de estos procesos [2].

Dicha tecnología representa, en comparación con otras fuentes de energía más convencionales, una forma cercana a la ideal para explotar la naturaleza. No sólo porque el Sol es una fuente de energía barata, renovable, prácticamente ilimitada y libre de ruido, contaminantes, gases u otros subproductos de reacción, sino también porque a nivel mundial está cambiando radicalmente el concepto de producción de energía, desde grandes centrales eléctricas hechas por los gobiernos nacionales o las grandes empresas, a pequeñas unidades de producción asequibles para los ciudadanos individuales.

El principal beneficio de la energía solar sobre otros generadores de energía convencionales es que la luz solar se puede aprovechar directamente para su transformación en energía y, además, no necesita ser extraída, refinada o transportada al sitio de generación, que está cerca de la carga. Además, la energía solar requiere gastos de mano de obra considerablemente más bajos que la tecnología de producción de energía convencional [2][11]. Este desarrollo de la energía fotovoltaica ha sido posible, entre otras cosas, debido a que más del 70% de la población mundial está en la llamada franja solar, definida por los paralelos 40°N y 35°S, y que tiene la peculiaridad de recibir la mayor cantidad de energía solar del planeta. En la Figura 5 se puede observar la distribución de la irradiación¹ directa normalizada (figura superior), que está directamente relacionada con el potencial de la energía fotovoltaica a nivel mundial (figura inferior).



Figura 5. Superior: Irradiación directa normalizada. Inferior: Potencial de energía fotovoltaica a nivel mundial. Tomado de [12].

De lo anterior se percibe además que Uruguay posee un gran potencial energético solar. Así, el país está ubicado en un rango de latitud geográfica donde la irradiación diaria incidente es aproximadamente de 1700 Wh/m² y la variación espacial del promedio anual de irradiación global diaria está entre 4.0 y 4.8 kWh/m² [13][14a]. Esto fue aprovechado ya desde el año 1992, en el que se instalaron los primeros equipos solares fotovoltaicos a nivel nacional en escuelas públicas, destacamentos policiales y policlínicas rurales, las cuales se encontraban carentes de conexión a la red de distribución por su lejanía a las mismas. Por su parte, en el año 2004 se realizó un convenio con el Banco Mundial para la

¹ La irradiación solar representa la cantidad de energía solar incidente por unidad de superficie terrestre (expresada usualmente en kJ/m^2 o MJ/m^2).

compra e instalación de 1000 equipos, bajo el *Plan de 1000 equipos*, llegando a cubrir la totalidad de escuelas rurales, destacamentos policiales y viviendas aisladas ubicadas en pequeños poblados [15]. Es así que en 2010 se llegaron a generar en Uruguay cerca de 200 MWh de energía solar fotovoltaica [16].

Adicionalmente, Uruguay, que se adhirió al *Protocolo de Kyoto*, posee un marco político y legal favorable para la inclusión de la energía solar fotovoltaica en la matriz energética nacional, como se evidencia, entre otras cosas, en el proyecto de *Política Energética 2005-2030* [17] y en algunas normativas concretas referidas a energía solar fotovoltaica que se recogen en el Decreto 173/010, junto con las Resoluciones 1895/010, 1896/010 y 163/010 del mismo [15].

Además, existen varios instrumentos que se han venido desarrollando en el país, tanto del sector público como privado, que también contribuyen al desarrollo de la tecnología solar fotovoltaica. Uno de ellos es el *Fondo Sectorial de Energía* de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII), que abarca también otro tipo de tecnologías. Otros ejemplos concretos son la *Mesa Solar*, así como la *Cámara Solar del Uruguay*, que agrupa a muchas de las empresas involucradas en la instalación de parques y equipos fotovoltaicos en el país [14a][15].

Actualmente, en Uruguay existen al menos ocho plantas fotovoltaicas que vuelcan su energía a la red eléctrica y hay otras más en etapa de construcción. En los últimos 5 años las instalaciones de energía solar fotovoltaica han tenido un crecimiento exponencial, tanto a pequeña escala como a gran escala y se pasó de tener prácticamente 0 MW en 2012 a 242 MW instalados en 2017. Por su parte, la información más actualizada disponible al respecto indica que la micro generación conectada a la red pasó de 0.04 MW en 2011 a 5.39 MW en 2015 [14].

Todo lo anterior pone de manifiesto que el despliegue de la energía fotovoltaica ha estado ganando popularidad, no solo en Uruguay sino principalmente en muchos otros países alrededor del planeta, gracias a la facilidad de instalación, disponibilidad y costo competitivo. Entre todas las fuentes de energía renovables, esta energía está ganando un gran interés, porque el Sol es la fuente de energía más abundante, segura y limpia capaz de satisfacer la demanda energética de todo el mundo. Así, se estima que para el año 2030 se necesitarían 496805 km² de superficie cubierta con paneles solares para satisfacer la demanda mundial de energía exclusivamente con energía fotovoltaica. La Figura 6 permite evidenciar que si se analiza este número en perspectiva, el resultado es muy alentador [2][4].



Figura 6. Àrea de superficie requerida para satisfacer la demanda mundial de energía solo con paneles solares. Tomado de [18].

Otro de los aspectos positivos de la energía fotovoltaica en relación con otras fuentes renovables, es que presenta una menor incidencia de daños al medio ambiente donde se está generando, lo que no ocurre, por ejemplo, con la energía producida por las centrales hidroeléctricas, donde para la construcción de plantas hidroeléctricas se cambia el curso de los ríos y se inundan extensas áreas de producción de alimentos y bosques. Adicionalmente, los dispositivos de bombeo de gran potencia producen una contaminación acústica considerable y, por lo tanto, son muy perturbadores para la sociedad. Otro factor importante es el costo de operación, que para la generación de energía hidráulica es alto en comparación con el costo de operación de una planta solar. A pesar de la disminución en la generación durante los días nublados, la energía del Sol es abundante, mientras que el volumen de agua en las presas durante los períodos de seguía es limitado. Si se compara con la energía eólica, la energía solar fotovoltaica es silenciosa y puede generarse en áreas urbanas ya que los paneles se pueden instalar en el techo. Adicionalmente, los sistemas de generación de energía fotovoltaica permiten la instalación de una planta de energía a corto plazo, con la posibilidad de generar varios MW en menos de un año. Como los impactos ambientales son mínimos, los sistemas fotovoltaicos eliminan la necesidad de estudios preliminares que requieren una evaluación a largo plazo, a diferencia de los sistemas altamente contaminantes [2][11].

La aplicación fotovoltaica a gran escala se produce a través de plantas fotovoltaicas instaladas tanto en tierra como en agua. En lo referente a los sistemas en tierra, el desierto puede ser uno de los lugares más adecuados para la instalación de plantas fotovoltaicas debido a los altos niveles de radiación solar. Con respecto a los sistemas en agua, la instalación de plantas fotovoltaicas en océanos, lagos, embalses, estanques de riego, plantas de tratamiento de aguas residuales, bodegas, granjas de peces, presas y canales puede ser una opción atractiva. Los paneles solares fotovoltaicos de tipo flotante tienen numerosas ventajas en comparación con los paneles solares con conexión a tierra, incluidos menos obstáculos que bloqueen la luz solar, eficiencia energética conveniente y mayor eficiencia de generación de energía debido a su temperatura más baja debajo de los paneles. Además, la instalación solar brinda beneficios para el medio ambiente acuático porque el sombreado de la planta evita la evaporación excesiva del agua, limita el crecimiento de algas y potencialmente mejora la calidad del agua [2].

Aunque la energía solar está disponible gratuitamente, todavía hay un gasto inicial en el equipamiento necesario para poder aprovecharla. En un sistema completo de generación de energía fotovoltaica, se tiene un conjunto de paneles fotovoltaicos dispuestos convenientemente. Estos paneles, a su vez, incluyen uno o más módulos fotovoltaicos ensamblados como una unidad pre-cableada compuesta por un conjunto de celdas solares (también llamadas celdas fotovoltaicas). Estas celdas son los componentes básicos de un sistema fotovoltaico y son las unidades estructurales encargadas de captar la luz del Sol y transformarla en energía eléctrica. La Figura 7 permite visualizar estos conceptos [11][19].



Figura 7. Celda solar, módulo, panel y matriz fotovoltaica. Adaptado de [19].

Para aumentar la participación de la energía fotovoltaica en el mercado de las energías y lograr así un uso efectivo y una mayor penetración en la sociedad moderna, resulta evidente la necesidad de adquirir conocimientos y aumentar la investigación y el desarrollo de distintas tecnologías, para obtener celdas solares más baratas y más eficientes, lo cual es fundamental para lograr el objetivo antedicho [1][2][10].

Hasta mediados de la década de 2000, la investigación en celdas solares despertó relativamente poco interés por parte de la comunidad académica, teniendo en cuenta la cantidad de artículos publicados sobre este tema. Sin embargo, este escenario de interés científico ha cambiado desde la segunda mitad de la década de 2000, con un aumento significativo en el número de artículos publicados. En este sentido, los nuevos desarrollos han aumentado en lo que respecta al uso de materiales, el diseño de dispositivos, las tecnologías de producción, así como nuevos conceptos para disminuir los costos de producción de las celdas y mejorar la eficiencia global de las mismas. En las primeras etapas del desarrollo de las celdas solares, el costo de producción era muy alto, pero a medida que continuó la investigación, el rendimiento de las celdas mejoró y los costos se redujeron considerablemente [1][2].

Tradicionalmente, las tecnologías de celdas solares se clasifican en tecnologías fotovoltaicas de primera a cuarta generación, y consisten en tecnología de silicio cristalino, tecnología de película delgada, celdas solares orgánicas y de polímeros, celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, dyesensitized solar cells), celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas, entre otras. Sin embargo, en la actualidad también se suelen clasificar en función del material activo principal, como puede observarse en la Figura 8 [1][2].



Figura 8. Clasificación de las celdas solares basada en el material activo principal. CZTS = sulfuro de cobre, zinc y estaño (*copper zinc tin sulfide*); CIGS = seleniuro de cobre, indio y galio (*copper indium gallium selenide*). Adaptado de [20].

Las celdas de silicio cristalino (celdas de primera generación) han tenido mucho éxito desde el laboratorio hacia la integración comercial, y representan hasta el 90% del mercado global de energía fotovoltaica. Parte de las razones para ser una tecnología tan atractiva son la abundancia de silicio en la Tierra y los avances en los procesos de producción. Esto último fue lo que permitió que se disminuyeran los costos, que inicialmente eran significativos. Por su parte, las celdas de silicio amorfo, CdTe y CIGS (celdas de segunda generación) surgieron con la intención de abaratar costos, pues son celdas solares de capa delgada (también conocidas como celdas de película delgada) y, por ende, requieren hasta un 99% menos de material que las celdas solares cristalinas. Estas celdas de segunda generación

En la Figura 9 se evidencia una reducción significativa de los costos de las celdas solares comerciales, derivada de una combinación de innovación tecnológica, investigación y aumento del conocimiento asociado a las distintas tecnologías [2].



Figura 9. Evolución de los precios de la tecnología fotovoltaica. Tomado de [2].

A pesar de la ventaja del menor costo de producción de las celdas de capa delgada, estos dispositivos tienen eficiencias sustancialmente más bajas. En promedio, estas celdas convierten del 5% al 13% de la radiación solar en electricidad, en comparación con el 11-20% de las celdas de silicio cristalino. Sin embargo, dado que las capas delgadas son relativamente nuevas, pueden ofrecer mayores oportunidades de mejora tecnológica [2].

En la Figura 10 se presentan las eficiencias de conversión de potencia (PCE) más altas confirmadas para celdas de distintas tecnologías fotovoltaicas en etapa de investigación, trazadas desde 1976 hasta el presente, lo cual permite visualizar cómo ha sido la evolución a lo largo de los años.



Figura 10. Mayores eficiencias de conversión de potencia confirmadas para celdas solares en etapa de investigación, desde 1976 hasta el presente. Los resultados se proporcionan para distintas familias de semiconductores. El récord mundial más reciente para cada tecnología se destaca a lo largo del borde derecho en una bandera que contiene la eficiencia y el símbolo de la tecnología. El grupo de investigación o la compañía que fabricó el dispositivo para cada registro más reciente está escrito dentro del gráfico. PV se refiere a *photovoltaic*. Tomado de [21].

En esta figura se ve que las tecnologías de silicio cristalino presentan eficiencias que ya están muy cerca del límite máximo teóricamente posible dado por el límite de Shockley-Queisser (31%). A esto
debe sumársele el hecho de que, si bien los costos han disminuido, aún las celdas de silicio cristalino siguen siendo más caras en comparación con otras tecnologías, como se dijo anteriormente. Por esta razón, los científicos de todo el mundo han seguido abocados al desarrollo de tecnologías que sean capaces de competir efectivamente con las celdas de silicio cristalino [2][22].

Como etapa siguiente para lograr una alta relación costo/eficiencia surgieron las tecnologías fotovoltaicas de tercera generación, lideradas por las celdas orgánicas/poliméricas. Estas celdas nacieron gracias al descubrimiento de los polímeros conductores, donde los politiofenos funcionalizados son los materiales donadores más estudiados. Como todos los otros polímeros conductores, el politiofeno puro (no sustituido) es difícil de procesar, pero su procesabilidad puede mejorarse mediante la funcionalización, principalmente por cadenas laterales de alquilo, como lo es el caso del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), el material que ha sido más ampliamente utilizado en este contexto [13].

Las celdas poliméricas obtuvieron popularidad debido a su procesamiento de bajo costo y alto volumen, que son propiedades muy atractivas desde el punto de vista industrial. Además, los altos coeficientes de absorción óptica de los polímeros conductores, en comparación con el silicio, ofrecen la posibilidad de preparar celdas muy delgadas (100-200 nm). A esto se le sumaron otras propiedades como la escalabilidad, la posibilidad de usar procesos de impresión y de obtener paneles solares flexibles. Así, durante las últimas décadas, se han publicado muchos artículos de investigación sobre este tipo de dispositivos y las PCE aumentaron desde 1% a 11.5% (con el concepto de heterounión en *bulk*).

No obstante, estos valores de PCE hacen que estas celdas estén por debajo de su contraparte inorgánica. Además, la fotocorriente está limitada por la capacidad de captación de luz de los polímeros utilizados en la capa activa del dispositivo. A esto se suman otras desventajas como la inestabilidad a altas temperaturas y una corta vida útil operativa [23][24].

Para superar algunos de los inconvenientes mencionados, se han investigado diferentes tipos de materiales aceptores en la capa activa de las celdas poliméricas. Una de las posibilidades que cobró mucho auge fue el de remplazar uno de los componentes del dispositivo por una contraparte inorgánica nanoestructurada, con lo que se dio origen a las *celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas*. Como se vio en la Figura 8, estas celdas pertenecen a la tecnología de capas delgadas y son un tipo de *celdas orgánico-inorgánicas* dentro de las tecnologías calificadas como *celdas solares emergentes*. Algunas de las características que hacen que sean de muy promisorio futuro son la compatibilidad con sustratos de vidrio o plástico, el bajo peso y alta flexibilidad mecánica, lo que facilita el transporte y la instalación. Además podrían, por ejemplo, ser enrolladas o pintadas con diferentes colores y diseños sobre paredes y ventanas de edificios o diversos productos.

Todo lo anterior es así gracias a que los componentes orgánicos e inorgánicos combinan sus propiedades físicas inherentes y aportan algunas características novedosas, con lo que se tiene un mayor rango de propiedades eléctricas y morfológicas que los que se obtendrían usando estos materiales por separado. De este modo, generalmente, las moléculas orgánicas mejoran las propiedades optoelectrónicas de los materiales inorgánicos y proporcionan una capacidad de procesamiento simple y de bajo costo, tales como el *spin coating*, que no siempre es compatible con materiales inorgánicos puros. Además, poseen altos coeficientes de absorción y son las que ofrecen esa posibilidad de crear dispositivos flexibles y de bajo peso que se mencionó anteriormente. Por su parte, los componentes inorgánicos ofrecen propiedades optoelectrónicas útiles, dureza mecánica sustancial, resistencia al calor y propiedades ópticas favorables [25][26].

Específicamente, el uso de nanopartículas inorgánicas en estos dispositivos tiene algunas ventajas, principalmente relacionadas con la versatilidad de estos materiales, que pueden sintetizarse en una gran variedad de tamaños y formas, de acuerdo con las propiedades deseadas. Estas nanoestructuras inorgánicas presentan al menos una dimensión con un tamaño entre 1 y 100 nm². Debido al tamaño en la escala nanométrica, las propiedades de estos materiales, tales como la absorción/emisión óptica, afinidad electrónica, etc., dependen del tamaño de la nanopartícula. Por ejemplo, a medida que este último disminuye, el máximo de absorción se desplaza hacia el azul, como resultado de un cambio en el *band gap* debido al efecto de confinamiento cuántico. Además de esto, las nanopartículas inorgánicas ofrecen como ventaja la posibilidad de ser sintetizadas con formas de esferas, varillas, prismas, alambres, tetrápodos, nanocristales hiperramificados, entre otros, con lo que no solo se pueden controlar las propiedades ópticas sino también, por ejemplo, la solubilidad [24].

Todas estas razones han hecho que estas celdas sean prometedoras para lograr buenas eficiencias y prestaciones singulares, y las ubicó como uno de los campos de mayor investigación en los ejes energía-ambiente a nivel mundial. De este modo, el tremendo aumento en el número de publicaciones, reportes y patentes que aparecieron durante los últimos años relacionados con el diseño, síntesis, propiedades y aplicaciones de híbridos de polímeros-nanoestructuras inorgánicas, demuestra el gran interés de la comunidad científica y del sector industrial hacia este campo emergente. La cantidad de publicaciones desde el año 2000 al 2014 llegó a exceder los 85000 [27][28].

Una de las posibilidades que cobró mucho auge fue la investigación de celdas híbridas con mezclas de polímeros conjugados (como el P3HT mencionado antes, que se convirtió en el material favorito debido a su absorción óptica mejorada, mejor estabilidad ambiental y una mayor movilidad de huecos, en comparación con algunos otros polímeros estudiados) y nanocristales inorgánicos, que ofrecen alta movilidad de portadores de carga o cobertura espectral mejorada para aplicaciones fotovoltaicas [29][30].

En la Figura 11 se muestra una representación esquemática de este tipo de celdas. El ITO (óxido de indio y estaño) cumple la función de ánodo y contacto transparente de la celda, permitiendo el paso de la luz, el PEDOT:PSS [poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poliestireno sulfonato] es el contacto selectivo a huecos (portador de huecos), la capa activa (o capa fotoactiva, es decir, la parte de la celda en la que ocurre la absorción de la luz) es la mezcla del polímero con las nanopartículas y el metal es el cátodo

² Este límite no es fijo y hay autores que clasifican a las nanopartículas, según su tamaño, en partículas de ultra dispersión (1-50 nm), partículas de alta dispersión (50-100 nm) o partículas sedimentables (100-1000 nm).

de la celda [31].



Figura 11. Representación esquemática general de una celda híbrida orgánico-inorgánica del tipo polimérico-inorgánica

Por su parte, en la Tabla 1 se presentan algunos ejemplos de los numerosos estudios de celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas reportados con distintos tipos de polímeros y nanoestructuras.

Polímero	Nanoestructura	Referencia	
РЗНТ	CdS (quantum dots de 4 nm)	[32]	
РЗНТ	CdSe/ZnS	[33]	
РЗНТ	CdSe (quantum dots de 6.7 nm)	[34]	
РЗНТ	CdSe (nanorods de (15x30-100 nm)	[35]	
РЗНТ	CdSe (hiperramificado)	[36]	
РЗНТ	CdSe (quantum dots de 5.5 nm)	[37]	
РЗНТ	CdSe (quantum dots de 6 nm)	[38]	
PCPDTBT ³	CdSe (tetrápodos)	[39]	
PCPDTBT	CdSe (nanorods/quantum dots de 4.7 nm)	[40]	
MDMO-PPV ⁴	CdSe (tetrápodos)	[41]	
MEH-PPV ⁵	CdSe (tetrápodos)	[42]	
РЗНТ	PbS (quantum dots de 2.4 nm)	[43]	
РЗНТ	PbS (nanocristales)	[44]	
РЗНТ	ZnO (nanocristales)	[45]	
РЗНТ	Bi_2S_3 (nanocristales)	[46]	

Tabla 1. Algunos materiales usados en las capas activas de distintas celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas reportadas en la literatura

Otro tipo de celdas híbridas orgánico-inorgánicas que surgieron como parte de todo este desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas son las *celdas solares de perovskita* (PSC, *perovskite solar cells*), que

³ poli[(4,40-bis(2-etilhexil)ditieno[3,2-*b*:20,30-*d*]silol)-2,6-diil-alt-(4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol)-5,50-diilo]

⁴ poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenvinileno]

⁵ poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno]

también se observan en la Figura 8. Estas celdas se han convertido en el prodigio de la tecnología fotovoltaica en los últimos seis años y son hoy en día uno de los *hot topics* en ciencia de materiales, con menos de 10 publicaciones en 2012 pero un crecimiento explosivo de casi 7000 publicaciones en 2018, como se ve en la Figura 12.



Figura 12. Evolución del número de publicaciones en celdas solares de perovskita (PSC) en los últimos años. Tomado de [47].

Todo este tremendo impulso, dado por la investigación exhaustiva en el área, ha llevado a un aumento impresionante de las PCE de estas celdas durante un período de tiempo relativamente corto, con valores de PCE que evolucionaron desde 3.8% en 2009 hasta más de 23% en la actualidad [47][48]. En la Figura 10 se observa la rápida evolución de los valores de PCE certificados para celdas de perovskita.

Aunque se podría argumentar que en los últimos años existen más recursos y mejor infraestructura para la investigación en celdas solares, el dramático aumento de la eficiencia sigue siendo muy significativo, y los valores de PCE alcanzados están a la par de los competidores más establecidos y comercializados, como el silicio policristalino, CIGS y CdTe, y no muy lejos del silicio monocristalino. Es así que, por primera vez en la historia del desarrollo de la energía fotovoltaica, se tiene una tecnología que podría competir con aquellas que aún siguen dominando el mercado fotovoltaico mundial.

Esto ha dado origen al surgimiento de una creciente actividad comercial, ilustrada si se hace una revisión de la literatura de patentes. Así, hay más de 300 patentes concedidas en PSC y unas 2.000 patentes archivadas. De los diez principales beneficiarios de patentes, seis son entidades comerciales (una mezcla de nuevas empresas y grandes corporaciones) y el resto son universidades o institutos de investigación, y están distribuidos entre Europa, EEUU, Japón, China, Corea y Australia [49].

Las PSC deben su nombre al material que absorbe la luz y es transportador de cargas en la capa activa de este tipo de dispositivos. Técnicamente, la perovskita es en realidad un tipo de mineral, de fórmula CaTiO₃, que se encontró por primera vez en los montes Urales y recibió su nombre de Lev Perovski, quien fue un minerólogo fundador de la Sociedad Geográfica Rusa. En el contexto de las celdas solares, el término perovskita se refiere a compuestos con la estructura cristalina distintiva que se muestra en la Figura 13 (la misma estructura cristalográfica del mineral perovskita), adoptada por un subconjunto de compuestos con la fórmula ABX_3 . En esta estructura, $A ext{ y } B$ son cationes 12- y 8- coordinados, respectivamente. A es un catión atómico o molecular de mayor tamaño que B, y se encuentra en el centro de un cubo. Por su parte, B es un catión atómico que ocupa los vértices del cubo y X es un anión pequeño que está en las caras del cubo [50][51].



Figura 13. Estructuras cristalinas de perovskita: (a) fase cúbica y (b) fase ortorrómbica, menos simétrica. Las líneas discontinuas blancas en (b) definen dos ángulos de enlace B–X– B en los planos casi vertical (azimutal) y casi horizontal (ecuatorial), que se pueden utilizar para caracterizar las desviaciones de la geometría cúbica más simétrica. Adaptado de [50] y [51].

Muchos compuestos con la estequiometría ABX_3 tienen esta estructura. No obstante, de los muchos compuestos con esta fórmula general, sólo unos pocos son apropiados para actuar como especies que absorban la luz y transporten la carga de manera eficiente dentro de una celda solar de perovskita, debido a requerimientos tales como *band gap* apropiado para una buena capacidad de captar la luz, alineación de los niveles de energía/bandas de energía con los materiales de contacto, larga vida de los portadores de carga y alta movilidad. Dentro de esta familia, las perovskitas de halogenuros organometálicos con $A = CH_3NH_3^+$ (ion metilamonio) o $CH(NH_2)_2^+$ (ion formamidinio), $B = Pb^{2+}$ o Sn^{2+} y $X = \Gamma$ y/o Br⁻, han fascinado a la comunidad investigadora en los últimos seis años, en gran parte debido a una combinación de sus propiedades optoelectrónicas de alta calidad, inesperadas para los materiales procesados a partir de la solución y a baja temperatura, y la aparente facilidad con la que pueden emplearse en capas activas de dispositivos fotovoltaicos altamente eficientes [52][53].

Entre las propiedades favorables de este tipo de compuestos se encuentran las siguientes: (1) fuerte absorción óptica, debido al acoplamiento s-p de orbitales de antienlace; (2) altas movilidades de electrones y huecos, y longitudes de difusión; (3) altos tiempos de vida de los portadores de carga; (3) ambipolaridad, es decir, pueden comportarse como semiconductores tipo p o tipo n; (4) tolerancia superior a defectos estructurales y defectos en puntos poco profundos; (5) baja velocidad de recombinación superficial; y (6) límites de grano favorables, ya que no promueven la recombinación de huecos y electrones. De hecho, en comparación con los sistemas fotovoltaicos más comunes, los semiconductores de perovskita mostraron un *band gap* sintonizable, transporte equilibrado de electrones/huecos, baja tasa de recombinación, vida útil de portadores de más de 100 ns y una longitud de difusión de más de 1000 nm. Además, el alto coeficiente de absorción de los nanocristales de perovskita permite que la capa de este material sea muy delgada, aproximadamente en el rango de 400 nm [49][52]-[54].

En las PSC, la capa de perovskita se intercala entre dos contactos selectivos: una capa de tipo p, llamada HSL (*Holes Selective Layer*, capa selectiva a huecos), y una capa de tipo n, conocida como ESL (*Electrons Selective Layer*, capa selectiva a electrones). En general, estas capas sirven para (1) ajustar la función de trabajo del electrodo para promover el contacto óhmico en la capa absorbente y la interfaz del electrodo; (2) determinar la polaridad del dispositivo; (3) mejorar la selectividad hacia huecos o electrones mientras se bloquea el otro portador de carga y se minimiza la recombinación de portadores en la interfaz; (4) mejorar la recolección de luz; y (5) mejorar la estabilidad del dispositivo [54][55].

Estas celdas se han construido con diferentes configuraciones (también designadas como morfologías o arquitecturas), que permiten clasificarlas, en primer lugar, como *mesoporosas* o *planas*. En las primeras, al menos uno de los componentes de los contactos selectivos (HSL o ESL) es una capa mesoporosa, mientras que en las segundas, tanto el HSL como el ESL podrían considerarse películas planas. Las celdas planas tienen ventajas sobre las mesoporosas debido a la posibilidad de procesamiento a baja temperatura, a que no se necesitan dopantes en la HSL y a la compatibilidad con los procesos de fabricación de dispositivos fotovoltaicos orgánicos [54].

Además, también puede hacerse una clasificación basada en la secuencia de capas funcionales en el dispositivo a partir de la capa sobre la cual incide la luz. Así, se tiene la clásica *configuración nor-mal* o *n-i-p*, y la *configuración invertida* o *p-i-n*. En este contexto *n* y *p* son las regiones que se vuelven negativas o positivas, respectivamente, bajo la iluminación, e *i* hace referencia a la región no dopada intencionalmente (semiconductor intrínseco) [48][51].

Si se combinan los dos criterios usados anteriormente, se tienen entonces cuatro configuraciones de PSC: mesoporosa normal (o n-i-p), plana normal (o n-i-p), mesoporosa invertida (o p-i-n), plana invertida (o p-i-n). En la Figura 14 se muestra una representación esquemática de las dos configuraciones más habituales en este tipo de celdas, a saber, la configuración mesoporosa normal (a) y la configuración plana invertida (b) [54].



Figura 14. Ejemplos de configuraciones más comunes de PSC: (a) Configuración mesoporosa normal y (b) Configuración plana invertida

En ambas configuraciones presentadas en la Figura 14, se tienen características comunes a las celdas híbridas polimérico-inorgánicas de la Figura 11. Así, el lado iluminable consiste en un sustrato de vidrio recubierto con un óxido conductor transparente, que puede ser ITO o FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*, óxido de estaño dopado con flúor) y el contacto superior es una capa de metal altamente conductora para la extracción y colección de los portadores correspondientes. Por su parte, en la configuración mesoporosa normal, el ESL generalmente es una capa compacta de TiO₂ (cl-TiO₂), seguida de una capa de TiO₂ mesoporoso (mp-TiO₂) que cumple las funciones de andamio y en la cual se infiltra la capa de perovskita. A su vez, el HSL que se ha usado más comúnmente es el spiro-OMeTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno]. Por otro lado, en la configuración plana invertida una combinación de contactos selectivos de uso frecuente son el PEDOT:PSS como HSL y PCBM (éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-butírico, designado como PC61BM, o éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C 71-butírico, designado como PC71BM) como ESL [52][56]. En la Tabla 2 se presentan algunos ejemplos de PSC reportadas en la literatura.

	Celda	PCE (%)	Referencia
Configuración mesoporosa normal	$FTO/cl-TiO_2/mp-TiO_2/CH_3NH_3PbI_3/spiro-OMeTAD/Au$	18.4	[57]
	$FTO/cl-TiO_2/mp-TiO_2/CH_3NH_3PbI_3/spiro-OMeTAD/Ag$	19.7	[58]
	FTO/cl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH(NH) ₂ PbI ₃ /PTAA ⁶ /Au	20.1	[59]
	FTO/cl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /(CH ₃ NH ₃)(CH(NH ₂) ₂)Pb(I)(Br)/ spiro-OMeTAD/Au	20.8	[60]
Configuración plana invertida	ITO/PEDOT:PSS/CH3NH3PbI3/PCBM/BCP7/Au	15.0	[61]
	ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ -CH ₃ NH ₃ PbCl ₃ / PCBM/BCP/Au	15.6	[62]
	ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/Ca-Al	18.0	[63]
	ITO/Cu:NiO _x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/surfactante/Ag	15.4	[64]

 Tabla 2. Ejemplos de PSC con alto rendimiento reportados en la literatura para las configuraciones mesoporosa normal y plana invertida

Con cualquiera de las configuraciones descritas anteriormente se han obtenido resultados sumamente satisfactorios en términos de eficiencia y, como se dijo antes, se ha demostrado que las PSC son capaces de convertir la luz solar en electricidad con valores de PCE comparables a los de las tecnologías convencionales. Por lo tanto, el próximo desafío obvio es fabricar celdas tan estables como las obtenidas con otras tecnologías, pues es evidente que para una aplicación práctica, las tecnologías fotovoltaicas deben ser no solo eficientes sino también estables. Aunque los aumentos en los valores de PCE de la Figura 10 han sido impresionantes, todas las celdas de perovskita que se muestran en esa figura son inestables, con una durabilidad probable de meses en el mejor de los casos (algunas de las celdas incluso se degradan en menos de 10 minutos, durante el procedimiento de medición en sí) [51][65].

La estabilidad de las celdas de perovskita depende de una serie de posibles factores de degradación

⁶ poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenyl)amina

⁷ batocuproína, usada como capa *buffer*

y se ha demostrado que la humedad es la causa más agresiva de pérdida de rendimiento. Este es uno de los llamados factores extrínsecos y puede activar varios mecanismos de degradación, que involucran a la perovskita en sí y/o a otros materiales en el dispositivo, principalmente los HSL. Sin embargo, se ha demostrado que diferentes procedimientos de encapsulado son bastante efectivos para aislar el dispositivo de estas fuentes externas de degradación. Más alarmantes son las inestabilidades intrínsecas potenciales, es decir, aquellas que están activas también en condiciones inertes y que pueden afectar la perovskita y/o a los otros materiales en el dispositivo [48].

Lo anterior ha llevado a que el progreso durante el último año de investigación en celdas solares híbridas de perovskita se haya centrado más en mejorar la estabilidad de los dispositivos en lugar de la eficiencia [51][65]. Existen diversos enfoques para lograr este cometido, además del encapsulado de los dispositivos, como el uso de formulaciones de perovskita más estables, lo que ha representado también un paso muy importante para mejorar la vida útil de las celdas [51][66]-[68].

Otro de los enfoques interesantes se basa en el estudio de nuevos contactos selectivos, pues se tiene la ventaja de que no solo se puede mejorar la estabilidad sino también, posiblemente, la eficiencia de las celdas, además de disminuir los costos de producción. Por ejemplo, para el caso de celdas mesoporosas normales se ha reportado que el spiro-OMeTAD modifica sus propiedades ópticas y eléctricas tanto en ausencia como en presencia de oxígeno o luz, y que sufre una oxidación fotoinducida que es el mecanismo principal que disminuye la estabilidad de las celdas solares en las que se usa este material como HSL [69]. De igual forma, se sabe que el PEDOT:PSS usado como HSL en celdas planas invertidas tiene algunas desventajas, como lo son la inestabilidad química, tendencia a la fotodegradación, higroscopicidad y alta acidez, por lo que no es bueno para la estabilidad a largo plazo de los dispositivos [70]. Estos dos compuestos tienen además la limitante de ser costosos (principalmente el spiro-OMeTAD, que es diez veces más caro que el platino), por lo que son otro obstáculo a superar para poder allanar el camino hacia la comercialización de este tipo de tecnologías [20].

Por último, es necesario mencionar que la baja estabilidad de las PSC no solo es un reflejo de la vulnerabilidad de su estructura/diseño, sino que también se materializa en la dificultad para lograr evaluaciones confiables del desempeño de los dispositivos debido a la ocurrencia del fenómeno de *histéresis*. Este fenómeno se refiere a las diferencias en las formas de las curvas I-V (corriente-voltaje) o J-V (densidad de corriente-voltaje) usadas para caracterizar eléctricamente a las celdas, dependiendo de las condiciones de medida, por ejemplo, del sentido en el que se haga el barrido de voltaje⁸. La razón exacta de este hecho aún no está totalmente clara, por lo que su comprensión sigue siendo muy limitada. Sin embargo, se reconoce que este es un tema importante que debe resolverse urgentemente, ya que la eficiencia y la confiabilidad de las PSC deben determinarse con precisión antes de pasar a la siguiente etapa de aplicación. Es por ello que parte de los esfuerzos de investigación en el área se ha abocado al estudio de la histéresis y ya se tiene plena conciencia de los efectos negativos de este problema.

⁸ Siempre que se hable de histéresis en este trabajo se referirá es este caso.

Además se sugiere que las figuras clave de mérito eficiencia, estabilidad e histéresis están correlacionadas, por lo que se han hecho grandes esfuerzos para reducir la histéresis a un nivel insignificante, como una estrategia para mejorar el rendimiento de los dispositivos.

En este trabajo se propuso inicialmente contribuir al desarrollo de celdas solares híbridas orgánicoinorgánicas del tipo polimérico-inorgánicas, sintetizando y caracterizando mezclas de capas activas no reportadas en la literatura a la fecha. Como polímero donador de electrones se usó el clásico P3HT, y como aceptores de electrones se usaron nanopartículas de HgS, SnS₂ y BiI₃ sintetizadas en el GDMEA. Con estas mezclas se construyeron dispositivos con la misma configuración de la Figura 11 y se caracterizaron en sus parámetros mediante curvas J-V.

Además de tener como motivación todo el contexto descrito anteriormente desde el punto de vista de la relevancia del tema a nivel mundial, incluyendo a Uruguay, se tiene un escenario favorable a nivel de nuestro grupo de investigación, pues en el GDMEA se estudia desde hace años el desarrollo de nuevos materiales de interés tecnológico y sus aplicaciones. Así, se han desarrollado detectores de radiación basados en semiconductores compuestos para espectrometría e imagenología X y gamma⁹, con lo que se adquirió experiencia en la caracterización de estos dispositivos mediante medidas de propiedades eléctricas y de transporte (curvas I-V, resistividad, densidad de corriente, movilidad, entre otras). También se investigó en películas poliméricas orientadas (en especial, en virtud de la Beca de Iniciación de la ANII Síntesis y caracterización de películas orientadas de nanohilos de polianilina para su aplicación en celdas fotovoltaicas orgánicas, de Ismael Noguerol bajo la orientación de Laura Fornaro) y en la síntesis y caracterización de nanopartículas de semiconductores compuestos, principalmente ioduros y bromuros de metales pesados. Esto último tuvo su origen en dos tesis de Doctorado en Química: Nano ingeniería del compuesto laminar Bil₃ de aplicación tecnológica (Ivana Aguiar bajo la orientación de Laura Fornaro) y Síntesis, caracterización y aplicaciones tecnológicas de nanopartículas de yoduro de mercurio (María Eugenia Pérez bajo la orientación de Laura Fornaro). Esto permitió consolidar la línea de investigación Síntesis y caracterización de nanopartículas de haluros y sulfuros de metales pesados, que se continuó reforzando con las becas de iniciación de la ANII Síntesis y caracterización de nanopartículas de HgBr₂ y HgS para su aplicación en celdas solares (Isabel Galain bajo la orientación de Laura Fornaro y María Eugenia Pérez) y Control de la síntesis de nanoestructuras de yoduros de metales pesados (Maia Mombrú bajo la orientación de Laura Fornaro e Ivana Aguiar), además de los trabajos de Licenciatura en Química Fotocatálisis heterogénea con nanoestructuras de SnS₂ (Daniela Oreggioni bajo la orientación de María Eugenia Pérez) y Desarrollo de nanopartículas de SnS₂ para fotocatálisis heterogénea (Soledad Machado bajo la orientación de María Eugenia Pérez), así como con la Pasantía PEDECIBA-ANEP Obtención de nanoestructuras de SnS/SnS₂ de aplicación

⁹ Por ejemplo: (1) Aguiar, I., Kröger, S. y Fornaro, L. Bismuth tri-iodide polycrystalline films for X-ray direct and digital imagers. *Nucl. Instrum. Meth. A* 2009, 610, 332-334. (2) Saucedo, E., Corregidor, V., Fornaro, L., Cuña, A. y Diéguez, E. CdTe polycrystalline films for X-ray digital imaging application. *Thin Solid Films* 2005, 471, 304-309.

en medio ambiente (Fabiana Alonzo bajo la dirección de María Eugenia Pérez). Todo lo anterior se materializó en un conjunto de publicaciones en revistas arbitradas¹⁰.

Por todo lo expuesto hasta este punto, resulta evidente el potencial de un trabajo como el propuesto en el estudio de la presente tesis, que vincula el conocimiento y experiencia adquiridos en el GDMEA en materia de síntesis, caracterización y aplicaciones tecnológicas de nanopartículas de semiconductores compuestos, con los más recientes tópicos de investigación a nivel mundial en el área específica del desarrollo de las celdas solares.

Es necesario mencionar que uno de los aspectos relevantes de este tema tan novedoso, y que queda demostrado con lo que se ha planteado hasta ahora, es su naturaleza sumamente dinámica, lo cual hace que sea imprescindible mantenerse actualizado de manera muy activa en lo que respecta a los resultados y enfoques de otros grupos de investigación a nivel internacional. Esto motivó a que posteriormente se ampliaran los objetivos de investigación de este trabajo para así darle cabida a las celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas basadas en perovskitas.

En este sentido, en una segunda etapa de este doctorado se desarrollaron distintas PSC basadas en la típica perovskita de CH₃NH₃PbI₃, empleando diversas arquitecturas de los dispositivos y materiales como contactos selectivos. Como arquitectura de los dispositivos se utilizaron dos tipos de morfologías: celdas mesoporosas normales y celdas planas invertidas, según lo representado esquemáticamente en la Figura 14. En ambos casos se fabricaron celdas de referencia y se investigaron nuevos materiales como contactos selectivos a huecos. Para las celdas mesoporosas normales, las celdas de referencia construidas fueron del tipo FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Au y se analizó el uso de TPD [*N*,*N*'-bis(3-metilfenil)-*N*,*N*'-difenilbencidina] como HSL en sustitución del spiro-OMeTAD. Así, se fabricaron celdas con la estructura FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/TPD/Au. Por su parte, las celdas planas invertidas de referencia fueron del tipo ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au y se estudió el uso de óxidos de metales de transición como HTL en sustitución del

¹⁰(1) Fornaro, L., Aguiar, I., Pérez Barthaburu, M. y Bentos Pereira, H. Synthesis of mercuric iodide and bismuth tri-iodide nanoparticles for heavy metal iodide films nucleation. *Cryst. Res. Technol.* 2011, 46, 1317-1322. (2) Fornaro, L., Aguiar, I., Pérez Barthaburu, M., Olivera, A., Galain, I. y Mombrú, M. Crystalline nanostructures of heavy metal iodides. *J. Cryst. Growth* 2014, 401, 489-493. (3) Pérez Barthaburu, M., Galain, I., Aguiar, I., Bentos Pereira, H. y Fornaro, L. HgI₂ nanostructures obtained hydrothermally for application in ionizing radiation detection. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016, 49, 445309 1-6. (4) Galain, I., Pérez Barthaburu, M., Aguiar, I. y Fornaro, L. Hydrothermal synthesis of alpha- and beta-HgS nanostructures. *J. Cryst. Growth* 2017, 457, 227-233. (5) Pérez Barthaburu, M., Galain, I., Mombrú, M., Aguiar, I., Olivera, A., Bentos Pereira, H. y Fornaro, L. Synthesis and characterization of HgI₂ nanoparticles for films nucleation. *J. Cryst. Growth* 2017, 457, 234-238. (6) Aguiar, I., Olivera, A., Mombrú, M., Bentos Pereira, H. y Fornaro, L. Novel bismuth tri-iodide nanostructures obtained by the hydrothermal method and electron beam irradiation. *J. Cryst. Growth* 2017, 457, 244-249. (7) Oreggioni, D., Aguiar, I., Fornaro, L. y Pérez Barthaburu, M. Hydrothermal synthesis and characterization of SnS₂ nanoparticles with capping pyridine and aniline. *MRS Advances* 2018, 3, 3563-3568.

PEDOT:PSS. Los óxidos utilizados fueron V₂O₅, NiO y NiO depositado sobre V₂O₅. De este modo, se tuvieron celdas con las siguientes estructuras: ITO/V₂O₅/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au, ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au y ITO/V₂O₅/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au. Todas las celdas fueron caracterizadas en sus parámetros mediante curvas J-V.

Adicionalmente, se hizo un estudio del efecto de la humedad en el desempeño de las celdas de referencia, tanto las mesoporosas normales como las planas invertidas. Dicho estudio se realizó en condiciones de oscuridad a diferentes porcentajes de humedad relativa (HR). Esto permitió analizar también el comportamiento de la histéresis bajo las condiciones estudiadas. De igual forma, se estudió el efecto del dopante de los contactos selectivos en el desempeño de celdas mesoporosas normales del tipo FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/ Au, con lo que, una vez más, fue posible analizar la histéresis de los dispositivos.

De este modo, se analizaron distintos factores que se relacionan con la estabilidad de PSC de distintas configuraciones y que, sin duda, contribuyen al desarrollo de este tipo de tecnología, a saber: materiales para contactos selectivos a huecos, humedad, dopante de contactos selectivos e histéresis.

Finalmente, también con el mismo objetivo de contribuir al desarrollo de las celdas, se consideró un enfoque óptico donde se analizó la factibilidad de mejorar la absorción de luz mediante el uso de un colector. Para ello se hizo un estudio de la respuesta de PSC de configuración FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/ CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Au y celdas de silicio (por razones comparativas) bajo iluminación a distintos ángulos de incidencia de la luz solar, con y sin un colector solar *half-CPP*.

A continuación se plantean los objetivos de investigación del presente trabajo. Por su parte, en el Capítulo 2 se incluye una revisión de la literatura en donde se definen los conceptos relacionados con el fundamento teórico pertinente. A su vez, en el Capítulo 3 se presentan los estudios realizados en el área de celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas, comenzando con el procedimiento experimental, para pasar luego a los resultados y discusiones. Esta estructura fue utilizada también en el Capítulo 4, en donde se pueden observar los estudios relacionados con las celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas basadas en perovskita. Finalmente, en el Capítulo 5 se tienen las conclusiones y trabajos futuros derivados de esta tesis.

Objetivos de Investigación

Objetivo General

Contribuir al desarrollo de celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas mediante el estudio del efecto de un conjunto de variables (materiales, humedad, dopante, colector óptico) sobre el desempeño de estos dispositivos.

Objetivos Específicos

- Analizar el posible uso de nanopartículas de HgS, SnS₂ y BiI₃ (sintetizadas en el GDMEA) como aceptores de electrones en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT regiorregular como donador de electrones.
- Analizar el uso de TPD (*N*,*N*'-bis(3-metilfenil)-*N*,*N*'-difenilbencidina) como contacto selectivo de huecos en celdas mesoporosas normales basadas en la perovskita CH₃NH₃PbI₃.
- Analizar el uso de óxidos de metales de transición (V₂O₅, NiO y V₂O₅/NiO) como contactos selectivos de huecos en celdas planas invertidas basadas en la perovskita CH₃NH₃PbI₃.
- Estudiar el efecto de la humedad en el desempeño de celdas de referencia basadas en la perovskita CH₃NH₃PbI₃, tanto en la configuración mesoporosa normal como en la configuración plana invertida.
- Estudiar el efecto del dopante de contactos selectivos en el desempeño de celdas mesoporosas normales basadas en la perovskita CH₃NH₃PbI₃.
- Estudiar la influencia de un colector solar *half-CPP* en la respuesta de celdas mesoporosas normales basadas en la perovskita CH₃NH₃PbI₃ y de celdas de silicio, bajo iluminación a distintos ángulos de incidencia de la luz solar.

Capítulo 2 Fundamentos teóricos

En este capítulo se incluye una revisión bibliográfica donde se definen los conceptos pertinentes y se presentan algunos enfoques en los que se fundamenta el presente trabajo de investigación. Se comienza con algunos conceptos básicos sobre radiación solar y espectro solar, para pasar luego a los parámetros eléctricos de desempeño de una celda solar ideal y a las características eléctricas de celdas solares no ideales, y finalizar con el tipo de celdas objeto de esta investigación: celdas híbridas polimérico-inorgánicas y celdas híbridas basadas en perovskitas.

1. Conceptos básicos sobre la radiación solar y el espectro solar

1.1. Radiación solar y masa de aire

La radiación solar es la radiación electromagnética emitida por el Sol, cuyo comportamiento se aproxima al de un cuerpo negro a 6000 K. El flujo de radiación solar que llega al nivel del suelo depende de varios factores, como la latitud, el momento del día, la época del año, la nubosidad, el estado de la atmósfera, entre otros.

Los principales efectos de estos factores para aplicaciones fotovoltaicas son: (1) una disminución en la potencia de la radiación solar debido a la absorción, dispersión y reflexión en la atmósfera; (2) un cambio en el contenido espectral de la radiación solar debido a una mayor absorción o dispersión de algunas longitudes de onda; (3) la introducción de un componente difuso o indirecto en la radiación solar; y (4) efectos adicionales sobre la potencia solar incidente y el espectro solar, que vienen dados por variaciones locales en la atmósfera (como vapor de agua, nubes y contaminación).

Para cuantificar la reducción en la potencia de la luz solar a medida que pasa a través de la atmósfera y es absorbida por el aire y el polvo, se usa el concepto de *masa de aire* (AM, *Air Mass*). La masa de aire es la longitud del camino que atraviesa la luz a través de la atmósfera, normalizada con respecto a la longitud del camino más corto posible (es decir, cuando el Sol está directamente sobre la cabeza). Este parámetro se define como:

$$AM = \frac{L}{L_0} \approx \frac{1}{\cos \theta} \qquad (1)$$

donde *L* es la longitud del camino a través de la atmósfera, L_{θ} es la longitud del camino cenital al nivel del mar y θ es el ángulo desde la vertical (ángulo cenital) en grados [71][72].

En la Figura 15 se evidencian estos parámetros, además de los valores de interés (AM0, AM1.0 y AM1.5), dos de los cuales corresponden al espectro solar estandarizado y que serán definidos a continuación.



Figura 15. Ilustración del concepto de masa de aire y valores de interés: AM0, AM1.0 y AM1.5. Adaptado de [73].

1.2. Espectro solar estandarizado

El espectro solar se distribuye en un rango de longitudes de onda de 280 a 4000 nm. Debido a que la eficiencia de un dispositivo fotovoltaico es sensible a las variaciones tanto en la potencia como en el espectro de la luz incidente, se han definido algunos espectros estándar de referencia para facilitar una comparación precisa entre celdas solares medidas en diferentes momentos y ubicaciones, y realizadas por diferentes fabricantes o laboratorios de investigación.

Los espectros de referencia más importantes son el AM0 (código internacional ASTM E490) y el AM1.5G¹¹ (código internacional ASTM G173), que se presentan en la Figura 16. El AM0 corresponde al espectro fuera de la atmósfera terrestre, y es de interés para aplicaciones espaciales. El AM1.5G describe la radiación que llega a la superficie de la Tierra después de pasar 1.5 veces una masa de aire estándar, con el Sol a 48.2° según lo ilustrado en la Figura 15. Este espectro tiene una potencia integrada de 1000 W m⁻² (1 *sun¹²*) y un flujo de fotones integrado de 4.31x10²¹ s⁻¹m⁻².



Figura 16. Espectros estándar de referencia AM1.5 y AM0. Tomado de [71].

El espectro AM1.5G es el que se utiliza para verificar el rendimiento de las celdas solares. Es decir, estas se evalúan bajo iluminación solar simulada con una potencia integrada de 1000 W m⁻². Además, dicha verificación se hace a una temperatura de 25 °C.

¹¹ G significa global e incluye radiación directa y difusa. Existe otro espectro estándar para la superficie terrestre, el AM1.5D, que incluye radiación directa solamente.

¹² 1 *sun* se define típicamente como la intensidad nominal total de la luz solar en un día claro y brillante en la Tierra, que corresponde a una potencia de 1000 W/m^2 .

2. Descripción general del principio de funcionamiento de las celdas solares

Una celda solar es un dispositivo que convierte directamente la energía de la luz solar en energía eléctrica utilizable, a través del efecto fotovoltaico. Este proceso requiere, en primer lugar, un material en el que la absorción de la luz provoque la promoción de un electrón a un estado de mayor energía y, en segundo lugar, el movimiento de este electrón de mayor energía hacia un circuito externo. Una variedad de materiales y procesos pueden satisfacer los requisitos para la conversión de energía fotovoltaica, pero, en la práctica, casi toda esta conversión utiliza materiales semiconductores, algunas veces formando una unión p-n (en la sección 5. se verá el principio de funcionamiento de las celdas solares estudiadas en este trabajo).

Los fotones que inciden en la superficie de un semiconductor pueden sufrir tres procesos: reflejarse desde la superficie superior, transmitirse a través del material o absorberse en el material. Para los dispositivos fotovoltaicos, la reflexión y la transmisión se consideran mecanismos de pérdida, ya que los fotones que no se absorben no generan energía. Si se absorbe el fotón, es posible que se excite un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, con lo que se generan entonces portadores mayoritarios y minoritarios. Para que esto ocurra es necesario que el fotón tenga la energía (E_{fotón}) suficiente, que viene dada por el *band gap* del semiconductor (E_g). Esto permite dividir a los fotones incidentes sobre un material semiconductor en tres grupos:

- (1) $E_{fotón} < E_g$: el fotón interactúa solo débilmente con el semiconductor, pasando a través de él como si fuera transparente.
- (2) E_{fotón} = E_g: el fotón tiene la energía suficiente para crear un par electrón-hueco y se absorbe eficientemente.
- (3) $E_{foton} > E_g$: el foton se absorbe fuertemente y el excedente de energía se desperdicia en forma de calor.

Por su parte, el proceso opuesto a la generación de portadores de carga es la *recombinación*, en donde un electrón se vuelve a combinar con un hueco y cede la energía para producir calor o luz. Esto se origina porque cualquier electrón que exista en la banda de conducción está en un estado metaestable y, eventualmente, se estabilizará a una posición de menor energía en la banda de valencia. Cuando esto ocurre, debe pasar a un estado vacío de la banda de valencia, con lo cual se elimina entonces un hueco.

Un parámetro crítico en una celda solar es la velocidad a la que ocurre la recombinación, que depende del número de portadores minoritarios en exceso. Si, por ejemplo, no hay portadores minoritarios en exceso, la velocidad de recombinación es cero. Esta velocidad de recombinación se relaciona con la *vida útil* del portador minoritario y su *longitud de difusión*. El primer parámetro se refiere al tiempo promedio que puede pasar un portador en un estado excitado antes de que se recombine y el segundo parámetro es la distancia promedio que un portador puede moverse desde el punto de generación hasta que se recombina. Por lo tanto, las longitudes de difusión mayores son indicativas de portadores con una vida útil más larga y, por lo tanto, son una cualidad importante a considerar en los materiales semiconductores [71].

A temperatura ambiente, un semiconductor tipo n tiene electrones disponibles (portadores de carga negativa) para la conducción, cuyas energías se encuentran en la banda de conducción. Por el contrario, en un semiconductor de tipo p, la conducción es por huecos (vacantes debido a la falta de electrones; se comportan como portadores de carga positiva) en la banda de valencia. Cuando dos semiconductores de este tipo se unen, se forma una unión *p-n* (ver Figura 17). Dado que la región tipo *n* tiene una alta concentración de electrones y la tipo p tiene una alta concentración de huecos, los electrones se difunden desde el lado n al lado p. Del mismo modo, los huecos se difunden desde el lado p hacia el lado n. Si los electrones y los huecos fuesen especies neutras, este proceso de difusión continuaría hasta que la concentración de electrones y huecos en los dos lados fuera la misma. Sin embargo, en una unión p-n, cuando los electrones y los huecos se mueven hacia el otro lado de la unión, dejan cargas expuestas en los sitios de los átomos dopantes de los que provienen, los cuales están fijos en la red cristalina y no pueden moverse. Así, en el lado de tipo n, los iones positivos están expuestos, y en el lado tipo p son los iones negativos lo que están en esta situación. Esta difusión de portadores de carga hace que se genere una corriente de difusión. Debido a esta corriente, el lado p de la unión se carga negativamente y el lado n se carga positivamente. Esto da como resultado un fuerte campo eléctrico que apunta desde el lado n hacia el lado p, lo cual genera una diferencia de potencial. Esta región se llama la "región de agotamiento"¹³, ya que el campo eléctrico elimina rápidamente los portadores libres y, por lo tanto, en dicha zona se ve disminuida la concentración de estos portadores libres.



Figura 17. Representación esquemática de una unión p-n

El principio de funcionamiento de una celda solar convencional se puede entender considerando que este dispositivo está formado por una unión p-n, con contactos eléctricos (óhmicos) en los extremos de cada semiconductor, los cuales funcionan como electrodos que permiten el transporte de las cargas eléctricas al exterior. Los procesos que ocurren son la absorción de luz, la generación de portadores de carga (pares electrón-hueco) y la separación y recolección de portadores de carga en los electrodos respectivos. En este caso, cuando un fotón de luz incide sobre la superficie de la celda solar con la energía suficiente, se provoca que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción, con lo que se origina un hueco en la banda de valencia. Como en la unión p-n hay una barrera de po-

¹³ También se conoce como "región de carga espacial".

tencial, los portadores minoritarios (electrones que se encuentran en la capa p y huecos de la capa n) son transportados por el mecanismo de difusión antedicho hasta la región de agotamiento. En esta región son entonces separados por el campo eléctrico, que desplaza a los portadores a través de la unión. Estos portadores minoritarios que atraviesan la unión se desplazan por difusión hacia los electrodos y circulan por el circuito externo generando una corriente eléctrica, como se puede observar esquemáticamente en la Figura 18 para una celda convencional de silicio cristalino [1][4][74].



Figura 18. Representación esquemática del principio de funcionamiento de una celda convencional. Se representa además parte de la luz reflejada o trasmitida sin ser absorbida.

3. Parámetros eléctricos de desempeño de una celda solar

El método estándar para medir la PCE de una celda solar consiste en registrar una curva I-V, mientras se hace un barrido de voltaje bajo iluminación solar simulada y las condiciones específicas descritas en la sección 1.2.

Además de la PCE, otros parámetros importantes que se utilizan para representar el funcionamiento de una celda solar son la *corriente en cortocircuito, Isc* (también suele usarse la *densidad de corriente en cortocircuito, Jsc*, que es Isc por unidad de área), el *voltaje de circuito abierto, Voc*, y el *factor de llenado (fill factor), FF*. Para definir estas figuras de mérito, una de las formas más sencillas es comenzar describiendo las curvas I-V que caracterizan el comportamiento eléctrico de estos dispositivos.

Una celda solar ideal puede representarse mediante un circuito equivalente que consiste en una fuente de corriente conectada en paralelo con un diodo rectificador, como se muestra en la Figura 19. La relación I-V correspondiente se describe mediante la ecuación de Shockley de la celda solar (2) (con una expresión análoga para el caso de la relación J-V).

$$I = I_L - I_0 \left[exp\left(\frac{qV}{ak_BT}\right) - 1 \right]$$
 (2)

donde I_L es la corriente generada por la luz (también llamada fotocorriente o corriente fotogenerada, y está estrechamente relacionada con el flujo de fotones incidente en la celda), I_0 es la corriente de saturación inversa (también conocida como corriente de saturación del diodo, que sirve como recordatorio de que una celda solar en la oscuridad es simplemente un semiconductor rectificador de corriente, o diodo), *q* es la carga del electrón (1.602x10⁻¹⁹ C), *V* es el voltaje en los terminales de la celda, *a* es un factor de idealidad (igual a 1 para el caso de una celda ideal), k_B es la constante de Boltzmann (1.38 x10⁻²³ J/K) y *T* es la temperatura absoluta [1][74].



Figura 19. Circuito equivalente de una celda solar ideal (modelo del diodo ideal). Adaptado de [1].

Considerando la ecuación (2), una representación gráfica de *I* en función de *V* da como resultado la curva I-V de la Figura 20, representada en color rojo.



Figura 20. Curva I-V (rojo) y curva P-V (azul) de una celda solar ideal. Tomado de [71].

En esta figura se observa que Isc es la máxima corriente obtenida de una celda solar bajo condiciones de cortocircuito, es decir, cuando el voltaje es cero. Esta corriente se debe a la generación y recolección de portadores generados por la luz. Para una celda solar ideal, Isc e I_L son idénticas, ya que en la condición de cortocircuito todos los portadores generados en exceso contribuyen a la corriente externa, la fotocorriente de cortocircuito. Por lo tanto, Isc es la corriente más grande que puede extraerse de la celda solar. Obtenemos así una definición operativa de la cantidad I_L de la ecuación (2) [71][72].

La corriente de cortocircuito depende de los siguientes factores [71]:

- (1) El área de la celda solar. Es por ello que usualmente se usa la densidad de corriente de cortocircuito, en lugar de la corriente de cortocircuito.
- (2) El número de fotones incidentes, que se relaciona directamente con la potencia de la fuente de luz incidente. Como se vio antes, esto se vincula con el espectro de la luz incidente. Es por eso que para la mayoría de las mediciones de celdas solares, el espectro está estandarizado al AM1.5G.
- (3) Las propiedades ópticas (absorción y reflexión) de la celda solar, lo que podría conllevar a pérdidas ópticas. Esto se produce si la luz incidente se refleja desde la superficie frontal o no se absorbe en la celda solar, razón por la cual no se genera el par electrón-hueco.

(4) La probabilidad de recolección de los portadores de carga de la celda solar, que depende principalmente de la pasivación de la superficie y la vida útil de los portadores minoritarios.

Un aspecto interesante es que el comportamiento I-V de una celda solar ideal cumple con el principio de superposición: la dependencia funcional se puede obtener a partir del comportamiento correspondiente a un diodo (o una celda solar en oscuridad), desplazando hacia arriba la curva I-V a lo largo del eje de la corriente I, en el valor de Isc [72], tal y como se ve en la Figura 21(a). En la Figura 21(b) se ilustra este mismo principio pero considerando la versión de la ecuación (2) en donde se cambian los signos de I_L e I_0 , como en la ecuación (3). En este último caso se desplaza la curva I-V hacia abajo a lo largo del eje I.



Figura 21. Principio de superposición de una celda solar ideal. El comportamiento se deriva de la ecuación (2) (a) o de la ecuación (3) (b), considerando que en oscuridad $I_L = 0$.

El otro parámetro que se puede evidenciar en la Figura 20 es el Voc, que es el voltaje máximo de una celda solar, y ocurre cuando la corriente neta a través del dispositivo es cero.

En el caso ideal, Isc es igual a la corriente fotogenerada I_L , por lo que la condición de circuito abierto (I = 0) en la ecuación (2) conduce a

$$\operatorname{Voc} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{\operatorname{Isc}}{I_0}\right) \quad (4)$$

La ecuación anterior muestra que Voc depende de Isc y de I_0 . La primera generalmente varía poco, pero la segunda puede variar en varios órdenes de magnitud y depende de la recombinación en la celda solar. El Voc es entonces una medida de la cantidad de recombinación en las celdas solares no ideales [71].

Aunque Isc y Voc son la corriente y el voltaje máximos, respectivamente, que pueden derivarse de la celda solar, la potencia eléctrica del dispositivo en estas condiciones de operación (es decir, para los valores de Isc o Voc) es igual a cero. La celda genera la potencia máxima, $P_{máx}$, a un voltaje V_{mp} y corriente I_{mp} (punto mp, *maximum power*), que también se representan en la Figura 20. La potencia máxima de una celda solar se determina a partir del FF, junto con Voc e Isc, pues se cumple la relación:

$$P_{m \acute{a} x} = I_{mp} V_{mp} = \text{Isc Voc FF} \quad (5)$$

De este modo, el FF viene dado por [74]:

$$FF = \frac{I_{mp}V_{mp}}{Isc Voc} = \frac{P_{m\acute{a}x}}{Isc Voc}$$
(6)

Gráficamente, el FF es una medida de qué tan "cuadrada" es el área bajo la curva I-V y también es el área del rectángulo más grande cabría dentro de la curva IV, como se ilustra a continuación.



Figura 22. Ilustración del concepto de FF. Tomado de [71].

El FF depende de la forma de la curva I-V, determinando el mp y ejerciendo una gran influencia en la PCE de la celda solar. Si el FF es alto, la caída de la corriente a alto voltaje ocurre a voltajes mayores, y es posible extraer los electrones a alto voltaje mientras la corriente todavía está cerca de Isc. Para un buen comportamiento tipo diodo, la potencia P aumenta linealmente a bajo voltaje y disminuye abruptamente a $V > V_{mp}$. En la Figura 23(a) se puede observar este comportamiento de diodo ideal y se compara con el de una resistencia. Por su parte, en la Figura 23(b) se comparan las curvas I-V de ambos dispositivos (nótese que en este caso se usó el comportamiento J-V, que es completamente análogo). En este caso se percibe el comportamiento óhmico de la resistencia, pues la curva I-V consiste en una línea recta en el plano I-V, desplazada hacia arriba con la adición de una fotocorriente. De la ecuación (6) se tiene FF = 0.85 y FF = 0.25, para el diodo ideal y la resistencia, respectivamente. Con frecuencia se encuentra un FF bajo en las celdas solares hechas con un material pobremente conductor.



Figura 23. (a) Potencia eléctrica suministrada en función del voltaje para una celda solar ideal (verde) y una resistencia (azul). El mp se indica con un círculo. (b) Curva I-V para una celda solar ideal (verde) y una resistencia con una fotocorriente añadida (azul)

Finalmente, la PCE es el parámetro más utilizado para comparar el rendimiento de una celda solar con otra y se define como la relación entre la potencia máxima de la celda solar y potencia incidente

proveniente de la fuente de luz (P_{in} proveniente del simulador solar, igual a 1000 W/m²). Esto se representa en la ecuación (7) [72], donde además se usó la ecuación (5):

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{\text{Isc Voc FF}}{P_{in}}$$
 (7)

4. Características eléctricas de celdas solares no ideales

El comportamiento I-V (o J-V) de una celda solar en la práctica generalmente difiere en cierta medida de lo descrito por la ecuación (2), debido principalmente a pérdidas por resistencias parásitas y a la difusión y recombinación en las regiones casi neutras del seno del semiconductor y en la unión p-n[74].

Para incluir el efecto de las resistencias parásitas, el circuito equivalente de la celda solar ideal de la Figura 19 se modifica en un modelo práctico de celda solar de un diodo que considera la resistencia en serie R_s , y la resistencia en paralelo R_{sh} (*shunt*). La primera representa la resistencia interna debido a efectos de transporte interno o la resistencia externa de las capas de contactos selectivos, y su desviación de la idealidad ($R_s = 0$) debe a una conductividad pobre a través de la capa activa y una inyección reducida de los portadores de carga a los electrodos. La segunda toma en cuenta a la corriente de fuga e idealmente $R_{sh} = \infty$. La reducción en R_{sh} es causada por imperfecciones en la capa activa o corrientes de fuga en la interfaz entre capas del dispositivo [31][72].

Este modelo se muestra en la Figura 24, donde la difusión y recombinación son responsables de la corriente del diodo (I_d) .



Figura 24. Modelo de un diodo no ideal. Tomado de [1].

La ecuación matemática que representa el comportamiento I-V es la siguiente:

$$I = I_L - I_0 \left[exp\left(\frac{q(V+IR_s)}{ak_BT}\right) - 1 \right] - \frac{V+IR_s}{R_{sh}}$$
(8)

El efecto de las resistencias parasitarias sobre la curva I-V se muestra en la Figura 25.



Figura 25. Efecto de las resistencias en serie (a) y en paralelo (b) en la curva I-V de una celda solar. Adaptado de [74].

Como se observa, las resistencias parásitas producen una modificación en el FF. En la Figura 26 se

representan ejemplos de curvas I-V (análogo para curvas J-V) con diferentes valores de R_s, donde se percibe que el FF se degrada progresivamente [72].



Figura 26. Comportamiento I-V según el modelo de un diodo, considerando distintos valores de R_s

5. Celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas

5.1. Celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas

5.1.1. Estructura general

En la Figura 11 se presentó una representación esquemática general de una celda solar híbrida polimérico-inorgánica. Estos dispositivos se hacen sobre sustratos de vidrio o plástico recubiertos con un óxido conductor transparente, normalmente ITO, que cumple las funciones de ánodo y, por ende, tiene una función de trabajo alta. Su papel es permitir que pase la luz y recolectar finalmente los portadores de carga positiva (huecos), cosa que el ITO puede hacer gracias a que es un material conductor con una alta función de trabajo y transparencia óptica. Entre el ITO y la capa activa se suele insertar una capa de PEDOT:PSS, que es un polímero dopado de alta transparencia óptica y baja resistividad, cuya estructura se presenta en la Figura 27



Figura 27. Estructura del PEDOT:PSS

El PEDOT:PSS proporciona una mejor coincidencia en las funciones de trabajo, es decir, aumenta la función de trabajo del electrodo (las funciones de trabajo son ~4.8 eV y ~5.0 eV para el ITO y el PEDOT:PSS, respectivamente). Además funciona como transportador de huecos, permitiendo la extracción de los mismos y su transporte hasta el ánodo. Esto es debido a sus propiedades electrónicas, que le permiten reducir la barrera de energía para la inyección de huecos y bloquear la entrada de electrones, evitando la recombinación de la superficie. Adicionalmente, hace más uniforme la superficie previamente recubierta con ITO, lo que favorece el depósito de la capa activa, impide la difusión de oxígeno e indio del ITO hacia esta capa y modifica las propiedades de humectación de la superficie, con lo que mejora la adhesión superficial. Por último, tiene la ventaja de ser depositado fácilmente en solución y, al ser una dispersión acuosa, el disolvente es eliminado de forma sencilla mediante calentamiento.

Por su parte, la capa activa de estos dispositivos contiene a los materiales donadores y aceptores de electrones. Para celdas solares de laboratorio, esta capa se suele depositar mediante *spin coating* a partir de una solución que contiene al polímero donador y las nanopartículas inorgánicas suspendidas en un solvente (o mezcla de solventes) apropiado. Alternativamente, el aceptor inorgánico puede hacerse crecer con alguna morfología deseada a través de múltiples métodos sintéticos. Finalmente, el cátodo debe ser un metal de baja función de trabajo y debe proporcionar un contacto óhmico con el semiconductor para permitir el transporte de electrones y la inyección en el metal. Es decir, la función del cátodo es recolectar los electrones del dispositivo [24][31].

5.1.2. Principios de funcionamiento

El funcionamiento de las celdas polimérico-inorgánicas es diferente al de las celdas solares convencionales, como las de silicio, ya que las propiedades fundamentales de los semiconductores orgánicos son diferentes a las de sus contrapartes inorgánicas. En una celda solar de silicio, la formación del par electrón-hueco se debe a que un fotón incidente rompe un enlace covalente. La naturaleza cristalina de la red de silicio hace que estos portadores de carga experimenten solo una pequeña fuerza de interacción. Como resultado, la absorción en el silicio conduce a portadores de carga efectivamente libres en la red: los electrones y los huecos.

Debido a la baja constante dieléctrica relativa de los semiconductores orgánicos ($E_r \sim 3$), así como a las energías de unión de portadores de carga relativamente altas (del orden de 400 meV, en comparación con unos pocos meV observados para semiconductores inorgánicos), existe una gran fuerza electrostática entre los electrones y los huecos. Por ende, cuando la luz incide en la capa activa, se forma un estado excitado en el cual el electrón y el hueco están unidos mediante una atracción coulómbica. Es decir, los portadores de carga generados en un material orgánico fotoactivo no se disocian espontáneamente, sino que forman un par electrón-hueco unido al cual se le llama *excitón* (también conocido como excitón de Frenkel o estado excitado móvil). Esto además es una consecuencia de las funciones de onda localizadas correspondientes a electrones y huecos en semiconductores orgánicos, lo que mejora la atracción coulómbica entre ambos. Adicionalmente, las interacciones electrónicas no covalentes entre las moléculas orgánicas son débiles en comparación con las fuertes interacciones electrónicas interatómicas de materiales semiconductores inorgánicos unidos covalentemente como el silicio, por lo que la función de onda del electrón está restringida espacialmente, lo que le permite localizarse en el pozo potencial de su hueco conjugado, y viceversa.

La disociación del excitón se produce en la interfaz entre el donador y el aceptor. Esto es a causa de la pequeña longitud de difusión del excitón en los semiconductores orgánicos (alrededor de 10-20 nm), que lleva al hecho de que solo los excitones generados cerca de la interfaz pueden separarse efectivamente. Por esto, la disposición de los dos materiales en la capa activa es crucial para el funcio-namiento exitoso del dispositivo. Así, las estructuras de bicapa como la que se presentan en la Figura

28(a), donde dos capas de diferentes materiales se depositan una encima de la otra, generalmente muestran una menor eficiencia debido a la pequeña interfaz para la disociación de los excitones. El único lugar donde puede ocurrir la disociación es en la única interfaz entre los materiales, lo que implica que solo la fotoexcitación que ocurre dentro de esa pequeña longitud de difusión excitónica de la interfaz puede producir portadores de carga libres. Para aumentar el área de la interfaz y, por lo tanto, la disociación excitónica, el material donador y el aceptor suelen mezclarse íntimamente como en la Figura 28(b), formando lo que se llama una estructura de heterounión en volumen (también llamada heterounión en *bulk* o heterounión en masa). En este caso los dos materiales están organizados en una red interpenetrada, y la mezcla a nanoescala de los dos componentes permite la formación de una interfaz en toda la extensión de la capa y, por lo tanto, los excitones generados se dividen rápidamente antes de la recombinación [24][31].



Figura 28. Diagrama esquemático de capas activas en forma de (a) heterounión de bicapa y (b) heterounión en volumen. Tomado de [31].

Dado que la absorción de luz produce la formación de excitones, estos dispositivos también se conocen como celdas solares excitónicas. Los procesos que describen su funcionamiento se representan esquemáticamente en la Figura 29 y pueden ser resumidos como sigue:

- (1) Absorción de fotones y generación de excitones en el material fotoactivo.
- (2) Difusión de excitones en el material fotoactivo hacia la interfaz donador-aceptor.
- (3) Disociación del excitón y separación de los portadores de carga en la interfaz donador-aceptor.
- (4) Transporte de los huecos y electrones a los electrodos.
- (5) Colección de los huecos y electrones por los electrodos.



Figura 29. Diagrama de energía simplificado y pasos principales del proceso fotovoltaico en una celda solar híbrida polimérico-inorgánica. (a) Fotogeneración en el material donador. (b) Fotogeneración en el material aceptor

De acuerdo a la Figura 29(a), cuando se absorbe un fotón en el donador, se crea un excitón, que difunde a la interfaz donador-aceptor y se disocia. Una vez separado, el electrón puede transferirse al aceptor en la interfaz y ser transportado al cátodo para la colección de carga. A su vez, el hueco producido en el material donador se transporta a través del polímero y se recoge en el ánodo. El material aceptor inorgánico también puede contribuir con una fotocorriente útil. En la Figura 29(b) se tiene que cuando la luz se absorbe en el material aceptor, se forma un excitón que luego difunde a la interfaz donador-aceptor, donde se disocia. El hueco así separado se transfiere al donador en la interfaz y se transporta al ánodo para ser colectado, mientras que el electrón permanece en el material aceptor y viaja al cátodo para su colección [31].

5.1.3. Requerimientos de niveles de energía

Una de las particularidades de las celdas polimérico-inorgánicas es que para que se puedan generar los portadores de carga libres y ser transportados por todo el dispositivo, se requiere una energía para superar la energía de unión del excitón. Así, en la disociación de los excitones formados en el material donador, esa energía requerida es proporcionada por la diferencia de energía entre el orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO) del donador y el borde de la banda de conducción del aceptor, denotada como ΔE_{GS} (GS es *ground state*, estado fundamental) en la Figura 30. Por su parte, para la disociación de los excitones formados en el aceptor, la energía requerida viene de la diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) del donador y el borde de la banda de valencia del aceptor, que aparece como ΔE_{ES} (ES se refiere a *excited state*, estado excitado) en la Figura 30 [24][31].



Figura 30. Diagrama simplificado de niveles de energía de la heterounión de una celda híbrida polimérico-inorgánica. Este tipo de alineación se denomina "Tipo II" y también es favorable en otros tipos de celdas solares. Tomado de [31].

En resumen, la disociación del excitón es energéticamente favorable cuando las energías del HOMO y del LUMO del polímero conductor (en el caso del P3HT, son 5.2 y 3.3 eV, respectivamente [31]) se encuentran en valores más altos que el borde de las bandas de valencia y conducción del aceptor, respectivamente. Esto asegura que los electrones del polímero sean aceptados por el aceptor, mientras que los huecos permanecen en el polímero.

Es necesario mencionar que la alineación apropiada de los niveles de energía también se requiere para un buen transporte en la interfaz polímero-ánodo y aceptor-cátodo, tal y como se visualiza en la Figura 29. Así, se ha propuesto que la diferencia entre las funciones de trabajo de los electrodos colectores induce la formación de un campo eléctrico, responsable de un transporte de carga selectivo, y también se ha usado el concepto de difusión para explicar el transporte selectivo de carga. Este concepto considera que el transporte es inducido por gradientes de concentración, asociados con el uso de electrodos selectivos. Ambos conceptos tienen en común el hecho de que el transporte de carga está dirigido por la asimetría de energía de los electrodos [24].

5.1.4. Materiales estudiados para las capas activas de este trabajo 5.1.4.1. Polímero donador: P3HT

La estructura general del P3HT es la que se presenta en la Figura 31(a). En este polímero, hay tres orientaciones relativas disponibles cuando dos anillos de tiofeno se acoplan entre las posiciones 2 y 5, es decir, el sustituyente hexilo del anillo de tiofeno se puede incorporar en la cadena de polímero con tres regioespecificidades diferentes: cabeza a cola (HT, *head-to-tail*), cola a cola (TT, *tail-to-tail*) y cabeza a cabeza (HH, *head-to-head*), como se representa en la Figura 31(b).



Figura 31. (a) Estructura general del P3HT. (b) Orientaciones posibles entre dos anillos de tiofeno en el P3HT. R = ---CH₂ (CH₂)₄CH₃.

Los polímeros que contienen una mezcla de los posibles acoplamientos se designan como *regioirregulares* o no HT, mientras que los que contienen solo acoplamientos del tipo HT se denominan *regiorregulares* o HT. La Figura 32 permite evidenciar la diferencia en el P3HT regiorregular y el P3HT regioirregular.



Figura 32. Esquema del P3HT (a) regiorregular; (b) regioirregular. Los anillos de tiofeno se representan como pentágonos y los grupos hexilo como líneas.

El P3HT regiorregular se caracteriza por tener una longitud de conjugación significativamente extendida, estructura autoorganizada de la cadena de polímero y textura cristalina de autoensamblaje. Todas estas características hacen que tenga una electroconductividad de varios órdenes de magnitud más alta que el P3HT regioirregular, además de tener otras propiedades favorables como la no linealidad óptica y propiedades magnéticas. Esto se debe a que en los arreglos regioirregulares hay mayor impedimento estérico, por lo que las uniones de este tipo pueden causar defectos en la cadena de polímero conjugado y reducir las propiedades físicas deseadas del material [75].

En el P3HT regiorregular, el transporte de carga es relativamente rápido a lo largo de la cadena principal del polímero debido a la conjugación π , que da lugar a una gran dispersión de energía de los huecos y electrones a lo largo de las cadenas. Sin embargo, el transporte de carga a lo largo de esta ruta está limitado por la longitud finita del polímero. No obstante, las cadenas de polímero vecinas interactúan fuertemente a través de la interacción π - π entre los anillos de tiofeno, y por interacciones de van der Waals entre las cadenas laterales de alquilo. Estas interacciones dan lugar a láminas bidimensiona-

les con el ordenamiento de las cadenas principales de polímeros a lo largo de la dirección de apilamiento π . La deslocalización de los portadores de carga en esta dirección de apilamiento hace posible el transporte dentro de las láminas de polímero [76].

Algunos aspectos estructurales del P3HT regiorregular, que pueden observarse en la Figura 33, son los siguientes: (1) una estructura en capas formada por cadenas de politiofeno cuya columna vertebral define la dirección de conjugación c, (2) apilamiento π de cadenas de politiofeno a lo largo de la dirección b, donde se concentra la carga intercadena, (3) apilamiento de cadenas laterales de alquilo a lo largo de la dirección a, donde las cadenas laterales de alquilo actúan como separadores entre las cadenas de politiofeno [77].



Figura 33. Dos disposiciones esquemáticas de cadenas de P3HT regiorregular caracterizadas por una cantidad diferente de interdigitación de las cadenas laterales de alquilo. **a**, **b** y **c** son los bordes de la celda ortorrómbica que contiene dos hebras de cadenas P3HT apiladas a lo largo del borde **b** y desplazadas mutuamente a lo largo del borde **c**. (a) Disposición en forma de peine (interdigitación significativa); (b) disposición en forma de espina de pescado (interdigitación mínima). Tomado de [77].

A su vez, cuando el P3HT regiorregular se deposita sobre un sustrato como una película delgada, adopta una orientación relativamente bien definida con respecto al sustrato. Así, se pueden tener las tres posibilidades que se muestran en la Figura 34, en donde el apilamiento π puede ser paralelo (*face-on*) o perpendicular al sustrato (*edge-on* y *end-on*).



Figura 34. Representaciones esquemáticas de la orientaciones (a) edge-on, (b) end-on y (c) face-on de películas delgadas de P3HT regiorregular. Por simplicidad, las cadenas laterales se representan acortadas. Adaptado de [78].

5.1.4.2. Materiales aceptores

5.1.4.2.1. Calcogenuros

Los semiconductores nanocristalinos se han convertido en materiales de gran importancia, tanto en investigación científica básica como en las posibles aplicaciones tecnológicas. Dentro de este tipo de compuestos se encuentran los calcogenuros, que son materiales promisorios debido a sus propiedades termoeléctricas, ópticas y semiconductoras únicas. Esto se debe a que presentan propiedades dependientes del tamaño y nuevas propiedades electrónicas y ópticas derivadas de los efectos de confinamiento cuántico.

Específicamente, los calcogenuros del tipo II-VI y IV-VI han sido ampliamente estudiados por sus aplicaciones fotoquímicas y optoelectrónicas en óptica no lineal, y representan sistemas ideales para propiedades dependientes de las dimensiones del material. Estos juegan un papel importante en áreas de la ciencia y la tecnología modernas, como en diodos emisores de luz, dispositivos de electroluminiscencia, fotodetectores, fotocatalizadores y celdas solares. En este último caso, los calcogenuros que más se han utilizado son CdSe, CdS, PbSe, PbS y ZnS [24][79]-[81].

Dentro de esta familia de compuestos, los sulfuros metálicos han sido ampliamente investigados debido a sus propiedades prometedoras y su uso potencial en muchos dispositivos. Se han constituido así en materiales tecnológicamente interesantes en electrónica cuántica y se han investigado ampliamente en muchos campos, como sensores infrarrojo, en materiales de imagen electrostática, láseres, dispositivos de conversión fotoeléctrica y las celdas solares mencionadas anteriormente, entre otros [82][83].

Entre otros ejemplos de sulfuros metálicos, distintos del CdS, PbS y ZnS ya nombrados, están el HgS y el SnS₂ empleados en este trabajo.

5.1.4.2.1(a) Sulfuro de mercurio

El HgS pertenece a la familia de los calcogenuros de mercurio, los cuales tienen un *band gap* y diámetros excitónicos que sugieren una emisión ampliamente sintonizable, especialmente en la región del infrarrojo cercano. Este compuesto ha atraído una atención considerable debido a su dicroísmo pronunciado, birrefringencia y propiedades fotoeléctricas y acústico-ópticas. Además, es un material que se sintetiza relativamente fácil y tiene propiedades ópticas únicas dependientes del tamaño de partícula. Por todo ello, tiene una potencial aplicación en muchos campos, como en transductores ultrasónicos, materiales de imagen electrostática, sensores de imagen, dispositivos de conversión foto-eléctrica, diodos emisores de luz, detectores infrarrojos y celdas electroquímicas [79]-[81][84]-[87].

Estas aplicaciones son el resultado de sus propiedades fisicoquímicas únicas, que dependen no solo de la fase sino también de la forma y el tamaño. El HgS se cristaliza en tres estructuras polimórficas diferentes, entre las cuales el α -HgS (*cinnabar*) y el β -HgS (*metacinnabar*) son las que se han explorado más ampliamente. El α -HgS es rojo, es la fase más estable a temperatura ambiente y presenta estructura hexagonal (grupo espacial P3₁21). Por su parte, el β -HgS es negro y tiene estructura cúbica (grupo espacial F43m) [83][88]. El α -HgS en *bulk* es un semiconductor directo de *band gap* ancho, de aproximadamente 2.0-2.2 eV, mientras que el β -HgS tiene un *band gap* estrecho del orden de 0.5 eV, y se ha reportado que a escala nanoscópica se puede ajustar en el rango de aproximadamente 1.9-2.6 eV [79][82][87][89][90]. No obstante, hay diversos reportes que evidencian que este rango se amplía des-de 1.38 eV hasta 3.96 eV [79][81][87][91]-[93].

Desde el punto de vista de aplicación en celdas solares, una de las características que hacen que el HgS sea promisorio es su absorción en el IR, ya que, además de permitir una mejor absorción y explotación más efectiva del espectro solar, la generación de fotocorriente en esta región es particularmente útil porque reduce el efecto de calentamiento atribuido a estas longitudes de onda, por lo que aumentan los valores de Jsc [72][94]. Adicionalmente, considerando los bordes de las bandas de valencia y conducción reportados para el β -HgS en *bulk* [95] y tomando en cuenta lo señalado al final del párrafo anterior, se tiene una estructura de niveles de energía que puede ser favorable para una celda solar híbrida con P3HT (ver sección 5.1.3). En la Figura 35 se presenta un esquema de diagrama de niveles de energía de dicha celda, donde se incluye al cátodo metálico de plata.



Figura 35. (a) Representación esquemática de una celda híbrida polimérico-inorgánica con una capa activa de P3HT:HgS. (b) Diagrama de niveles de energía correspondientes. Valores tomados de [31], [95] y [96].

5.1.4.2.1(b) Disulfuro de estaño

El SnS₂ es un semiconductor del tipo IV-VI que pertenece al grupo de los calcogenuros metálicos laminares (en capas), los cuales tienen una estructura en capas del tipo X-M-X (S-Sn-S para el caso del SnS₂) con débiles fuerzas de van der Waals entre capas y fuertes enlaces químicos dentro de las capas. Este tipo de compuestos han recibido atención intensiva en años recientes debido a su similitud estructural con el grafeno y a sus propiedades inesperadas para aplicaciones tecnológicas. El SnS₂, que cristaliza como una fase hexagonal (grupos espaciales P3m1 y P63/mmc), es un semiconductor químicamente estable, de tipo *n* y tipo fullereno, por lo que es fácil formar una conexión interpenetrante similar a una red entre partículas, lo cual es muy beneficioso para el transporte de electrones [97]-[100].

Adicionalmente, el SnS₂ puede ser sintetizado como nanoestructuras de dimensión cero. Esto es altamente beneficioso por lo dicho en ocasiones anteriores, pues se reconoce que los semiconductores de sulfuro metálico de dimensión cero son materiales inorgánicos avanzados con aplicaciones no convencionales debido al efecto de confinamiento cuántico. Estas nanoestructuras en particular muestran notables propiedades electrónicas, ópticas, etc., que tienen grandes aplicaciones potenciales en la próxima generación de nanodispositivos de interés tecnológico [97].

Otras de las características que hacen del SnS_2 un material promisorio es que es económico, fácil de preparar con materiales abundantes en la Tierra, no es tóxico, y es respetuoso con el medio ambiente. Por todo ello, se ha explorado en una amplia gama de aplicaciones, incluidas baterías recargables de iones de litio, fotocatalizadores sensibles a la luz visible, sensores de gas, fotodegradadores y celdas solares [97]-[99][101].

Como material fotoconductor, su estudio para la aplicación potencial en celdas solares ha sido posterior a las otras aplicaciones mencionadas pero ha cobrado auge paulatinamente. Los datos experimentales disponibles sobre algunos de los parámetros de este compuesto son interesantes: los valores de *band gap* varían de 1.82 a 2.41 eV, y el coeficiente de absorción es del orden de 10⁴-10⁵ cm⁻¹ [100]. Se ha reportado que tiene un *band gap* directo de aproximadamente 2.0-2.7 eV y uno indirecto de 2.4-2.9 eV [100][101]. En general, muchos reportes en la literatura coinciden en considerarlo como un semiconductor con un *band gap* de aproximadamente 2.2-2.35 eV, que es un poco más pequeño que el de CdS [97][99].

En cualquiera de los casos, el SnS₂ es un material con un *band gap* ancho, lo cual favorece una alta fotoconductividad. Además, como ya se ha expresado en otros casos, ese *band gap* es sintonizable a través del cambio del tamaño de partículas. Por esto y todo lo anterior, el SnS₂ es un candidato para aplicación en celdas solares y otros dispositivos optoelectrónicos. En comparación con otras nanopartículas inorgánicas que contienen Cd y Pb, este compuesto tiene las ventajas ya mencionadas de ser fácil de preparar con materiales que abundan en el planeta y es amigable con el medio ambiente [97][99][102][103].

Si se toma en cuenta los bordes de las bandas de valencia y conducción reportados en la literatura para un monocristal de SnS_2 , se observa que hay una estructura de niveles de energía favorable para una celda solar híbrida con P3HT (ver sección 5.1.3), tal y como se representa esquemáticamente en la Figura 36.



Figura 36. (a) Representación esquemática de una celda híbrida polimérico-inorgánica con una capa activa de P3HT:SnS₂. (b) Diagrama de niveles de energía correspondientes. Valores tomados de [31], [96] y [104].

5.1.4.2.2. Triioduro de bismuto

El BiI₃ pertenece a una familia de semiconductores de metales con interesantes propiedades anisotrópicas ópticas y electrónicas, que cristaliza como una fase romboédrica (grupo espacial R $\overline{3}$) y también presenta estructura cristalina laminar (en capas) [105]. Este compuesto tiene una larga historia de estudio en detectores de rayos X, en forma de películas delgadas y monocristales. Esto es debido a algunas características interesantes, tales como su *band gap* relativamente ancho, los altos números atómicos de sus elementos constituyentes y alta densidad, pocas fases competidoras en el sistema Bi-I, gran constante dieléctrica estática (aunque anisotrópica), y una alta movilidad de electrones [106].

Además, el BiI₃ se puede procesar en solución, lo que podría facilitar la fabricación de dispositivos rentables y flexibles. Por ello, recientemente ha comenzado a llamar la atención como un nuevo tipo potencial de haluro metálico fotovoltaico de película delgada y se ha pensado su posible uso como capa absorbente de una celda solar de unión simple o como celda superior en celdas de unión múltiple. Esto último es debido a que su *band gap* de aproximadamente 1.8 eV está bien posicionado para su uso como material de la celda superior, ya que es casi ideal para combinar con silicio como celda inferior. También se ha investigado como transportador de huecos en celdas solares con un fullereno como material absorbente y en celdas totalmente inorgánicas procesadas en solución [105]-[107].

El reciente interés en el BiI₃ como material fotovoltaico se vio impulsado por un trabajo en el que se desarrollaron estrategias para acelerar la fabricación y detección de nuevos compuestos de este tipo [108]. Así, se desarrolló una lista de materiales potenciales con características fotovoltaicas prometedoras, basando los criterios de diseño en el éxito reciente de la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ como material fotovoltaico, en particular, las excepcionales propiedades de transporte de este compuesto a pesar de la presencia de defectos. Esto se conoce como "tolerancia a defectos" y se define como la capacidad de los semiconductores para retener sus propiedades optoelectrónicas favorables, independientemente de la presencia de defectos, incluidos defectos puntuales y límites de grano. Se cree que su tolerancia a defectos surge del catión Pb^{2+} parcialmente oxidado, que tiene un par solitario de electrones $6s^2$. Los compuestos con cationes de bloque *p* parcialmente oxidados, como In⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, TI⁺, Pb²⁺ y Bi³⁺, tienen un par solitario de electrones alrededor del catión, lo que produce un radio iónico grande y da a la banda de valencia el máximo carácter de orbital *s*. Esta configuración electrónica hace que la banda de valencia sea más dispersa y que se tenga una alta carga efectiva de Born y constante dieléctrica alta, todo lo cual es beneficioso para la tolerancia a defectos [106][109].

Además se reportó que los materiales basados en Bi podrían tener gran potencial fotovoltaico debido a otras similitudes químicas entre los átomos de Pb y de Bi, como el hecho de que ambos tienen polarizabilidades tales que pueden formar pares ácido-base de Lewis fácilmente y que ambos son resistentes a la oxidación. Por lo tanto, se sugiere que los semiconductores basados en Bi podrían tener muchos de los beneficios de los semiconductores de Pb y se plantea que el BiI₃ es una alternativa potencial a las perovskitas híbridas basadas en Pb [105].

Otra de las propiedades que convierten al Bil₃ en un material atractivo para su uso en celdas sola-

res es que tiene el potencial de lograr altas fotocorrientes con capas relativamente delgadas, lo cual se debe a su alto coeficiente de absorción (> 10^5 cm⁻¹) en la región visible del espectro solar [105]. Además, las longitudes de difusión de portadores de carga son del orden del espesor de las capas activas de las celdas solares típicas de película delgada y se ha observado que presenta fotoluminiscencia a temperatura ambiente, lo que sugiere que las propiedades electrónicas de este compuesto pueden permitir un buen rendimiento fotovoltaico [106].

Históricamente, ha habido cierta discrepancia en los valores reportados para el *band gap* del BiI₃, los cuales abarcan un rango amplio, y la naturaleza de las transiciones involucradas también ha provocado cierta discusión [107]. Así, se han reportado valores de *band gap* indirecto de 1.67-1.8 eV y *band gap* directo de 1.96 eV [106][107]. Sin embargo, publicaciones recientes parecen haber mostrado un buen acuerdo y se plantea un *band gap* indirecto de 1.79 eV para cristales individuales BiI₃ y un *band gap* indirecto de ~1.8 eV en películas delgadas de este material [105].

Como se ve, el BiI₃ también es un semiconductor de *band gap* ancho, por lo que se presentan las mismas ventajas señaladas en la sección anterior para el caso del SnS₂. Además, el *band gap* puede ajustarse como se ha señalado antes, cambiando en tamaño de las nanopartículas y se ha reportado que se pudiera ajustar aún más a \sim 2.1 eV mediante la aleación con SbI₃ [105].

Considerando los bordes de las bandas de valencia y conducción reportados en la literatura para capas delgadas de BiI₃, se evidencia mediante la representación esquemática de la Figura 37 que la estructura de niveles de energía es favorable para una celda solar híbrida con P3HT (ver sección 5.1.3).



Figura 37. (a) Representación esquemática de una celda híbrida polimérico-inorgánica con una capa activa de P3HT:BiI₃. (b) Diagrama de niveles de energía correspondientes. Valores tomados de [31] y [107].

5.2. Celdas solares híbridas basadas en perovskitas

5.2.1. Estructura general y materiales

Como ya se mencionó en el Capítulo 1, entre la gran clase de compuestos de perovskita con características fotovoltaicas prometedoras, el CH₃NH₃PbI₃ es el que se ha investigado y usado más ampliamente, por lo que puede considerarse como una perovskita estándar y un compuesto modelo.

Dados los radios iónicos ($Pb^{2+} = 0.132 \text{ nm}$, $I^- = 0.206 \text{ y CH}_3\text{NH}^+ = 0.18 \text{ nm}$), el factor de tolerancia de Goldschmidt sugiere que este compuesto debería formar una estructura tetragonal. Esto es consistente con los datos reportados para un monocristal de CH₃NH₃PbI₃ a temperatura ambiente, donde se tiene el grupo espacial tetragonal I4cm. A medida que aumenta la temperatura, la estructura adquiere una simetría más cúbica y se produce una transición de simetría tetragonal a cúbica (o pseudocúbica) a \sim 54 °C. Esta temperatura está dentro de la ventana operativa de las celdas solares, pero la transición de fase es lenta y reversible y no parece ser problemática para las aplicaciones fotovoltaicas [48].

Parte de las características que originan los excelentes resultados del CH₃NH₃PbI₃ en las PSC son la larga vida útil y las longitudes de difusión de los portadores de carga. Además, tiene un *band gap* directo de ~1.55 eV, que corresponde a un borde de absorción de aproximadamente 800 nm, y un gran coeficiente de absorción en el rango visible ($\sim 10^5$ cm⁻¹, el mismo valor que el del material fotoactivo de las celdas CIGS). Lo anterior garantiza una recolección de luz eficiente al crear una alta densidad de cargas fotoexcitadas con pequeños espesores de la capa de perovskita [20][110].

Por otro lado, en el Capítulo 1 también se dijo que en las PSC la capa de perovskita se encuentra entre dos contactos selectivos: la capa HSL, también conocida como HTL (*Holes Transport Layer*, capa de transporte de huecos) o capa de bloqueo de electrones; y la capa ESL, a la que también se le llama ETL (*Electrons Transport Layer*, capa de transporte de electrones) o capa de bloqueo de huecos.

La función de estos contactos selectivos es facilitar la extracción y el transporte de portadores de carga desde el medio fotoactivo hacia los electrodos. Idealmente, un contacto selectivo es transparente para un tipo de portador y bloquea completamente al otro. Así, debe tender a ser óhmico para un portador, o al menos tener una impedancia insignificante, y rechazar el tipo de portador de carga opuesto. Otras consideraciones generales que representan a un buen contacto selectivo son: alta movilidad de los portadores de carga correspondientes (huecos en el caso de la HSL, y electrones en el de la ESL), niveles de energía óptimos, buena solubilidad y propiedades de formación de película; estabilidad térmica y propiedades ópticas adecuadas. Estas características vienen dadas por los semiconductores usados en las respectivas capas, designados como HTM (*Hole Transport Material*) y ETM (*Electron Transport Material*) para los materiales empleados en la HSL y ESL, respectivamente [72][111][12].

Adicionalmente, en el Capítulo 1 también se hizo una descripción de la estructura general de una celda híbrida de perovskita, haciendo énfasis en la configuración mesoporosa normal y en la configuración plana invertida (Figura 14). En la Figura 38 se muestra una representación esquemática de las celdas de referencia para estas dos morfologías.



Figura 38. Representación esquemática de una PSC de referencia: (a) Celda mesoporosa normal. (b) Celda plana invertida

A continuación se ampliará la información de dichas celdas, para lo cual conviene mantener presente las representaciones esquemáticas antedichas.

5.2.1.1. Celdas mesoporosas normales

Las celdas mesoporosas normales se derivaron de las celdas sensibilizadas por colorante en las que se usaron perovskitas como materiales que absorben luz. De ahí que la estructura sea muy similar a la de estos dispositivos y a que se incluyan en conjunto las capas de TiO_2 compacta y mesoporosa [112].

El TiO₂ es un óxido metálico semiconductor transparente de tipo *n*, que forma una unión *n-i* selectiva al paso de los electrones, y que tiene un *band gap* ancho de ~3.2 eV, alta transmitancia, alta estabilidad química y térmica y alta fotoestabilidad, además de que no es tóxico y es de bajo costo. Todo lo anterior lo hace un material óptimo para la ESL. Por su parte, la capa de TiO₂ mesoporosa sirve para conducir los electrones fotoinyectados hacia la capa de TiO₂ compacta, es decir, permite una extracción rápida de los electrones fotoinducidos desde la perovskita, acortando la longitud del transporte de electrones hacia la ESL. Esto hace que no se requiera una alta calidad de cristal de perovskita para una recolección eficiente de la luz [111][112].

Típicamente, las mejores eficiencias se han obtenido para dispositivos con andamio de TiO₂. Sin embargo, la capa mesoporosa no es esencial en la operación de las celdas y su papel sigue siendo un tema de discusión, en vista de las también altas eficiencias de los dispositivos planos (sin estructura mesoporosa). Normalmente se acepta que su función principal es servir como un andamio para la deposición de la capa de perovskita. También se ha sugerido que el andamio mesoporoso podría dificultar la migración de iones, produciendo una menor acumulación de portadores mayoritarios en la interfaz y, en consecuencia, una recombinación más baja [111][112][113].

Por otro lado, un aspecto importante de esta capa es que limita la facilidad de fabricar celdas flexibles, ya que el TiO_2 requiere un *annealing* térmico a alta temperatura. Adicionalmente, se necesita una capa superior de perovskita (conocida comúnmente como *overlayer*) para evitar el contacto entre la capa mesoporosa y la HSL, frecuentemente responsable de los cortocircuitos [111][112].

En otro orden de ideas, el spiro-OMeTAD usado en la HTL es un material tipo p que forma una unión *i-p* selectiva para el transporte de huecos. La estructura de este compuesto se puede observar en la Figura 39. Como se ve, contiene cuatro grupos de trifenilamina que pueden actuar como acepto-res/transportadores de huecos [111][112].



Figura 39. Estructura del spiro-OMeTAD

El spiro-OMeTAD ha dado origen a celdas de alto rendimiento debido a su afinidad ideal por los huecos, y desempeña un papel vital en la extracción y el transporte de estos portadores, minimizando las pérdidas por recombinación en las interfaces. No obstante, es necesario mencionar que para que esto sea así hay que usar dopantes en este material, ya que el spiro-OMeTAD sin dopar tiene una estabilidad a largo plazo limitada, baja movilidad intrínseca de huecos ($\sim 10^{-4}$ cm² V⁻¹ s⁻¹) y baja conductividad ($\sim 10^{-5}$ S cm⁻²). Los dopantes químicos más utilizados han sido la bis(trifluorometano)sulfonimida de litio (LiTFSI) y la 4-*terc*-butilpiridina (tBP), lo cuales promueven la reacción oxidativa entre el spiro-OMeTAD y el oxígeno en presencia de luz o calor [4][111][112].

5.2.1.2. Celdas planas invertidas

Las celdas planas invertidas se derivaron de las celdas solares orgánicas y, por lo general, varias de las capas de transporte de carga utilizadas en estas últimas celdas se transfirieron con éxito a las primeras. Así, en las celdas planas invertidas se emplean materiales tipo p y tipo n como HSL y ESL, respectivamente, que también se usaron con el mismo fin en las celdas solares orgánicas [112].

Algunas de las ventajas de esta morfología de celdas se derivan de lo dicho en la sección anterior: tienen una estructura más simple al no presentar el andamio mesoporoso, lo cual es particularmente interesante ya que se eliminan los problemas de infiltración de la HTM en la capa mesoporosa y además permite el uso de sustratos flexibles. Adicionalmente, tienen una arquitectura óptima para ser usadas en celdas tándem [112].

Las funciones del ITO (o del FTO) y del PEDOT:PSS son las mismas que se explicaron en el Capítulo 1 y en la sección 5.1.1. El PEDOT:PSS se ha utilizado ampliamente como HSL en PSC por las mismas razones ya señaladas en esa misma sección y se ha reportado que parte de sus ventajas en estas celdas son: su excelente uniformidad de película, transparencia al paso de la luz y alta función de trabajo, además de que puede mejorar efectivamente el rendimiento del dispositivo debido a su reducida barrera de energía de transporte de huecos [111].

Por su parte, la estructura del PCBM usado como transportador electrones (bloqueador de huecos) se presenta en la Figura 40. Este material posee una alta movilidad de electrones (0.10 a $0.21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), un nivel de energía del LUMO apto para la interfaz con la perovskita (3.7 a 4.2 eV), y un nivel de energía del HOMO relativamente alto (6.0 a 6.1 eV)¹⁴, lo que le facilita el transporte de electrones y la reducción de la recombinación de carga de manera eficiente [114][115][116].



Figura 40. Estructura del PCBM: (a) PC60BM. (b) PC70BM

¹⁴ Estos valores dependen de si es el PC60BM o el PC70BM, de ahí los rangos indicados

Se ha reportado además que las moléculas de PCBM tienen un tamaño lo suficientemente pequeño como para difundirse en la capa de perovskita a través de los bordes de grano y pasivar los estados de trampa poco profundos. Por lo tanto, las celdas resultantes generalmente exhiben un alto FF (de hasta 80%) y, en algunos casos, menor histéresis [114].

Para finalizar, vale la pena destacar que en esta arquitectura se suele usar una capa de BCP intermedia entre el PCBM y el cátodo metálico, como se vio en la Tabla 2 y en la Figura 38(b). Este tipo de capas generalmente se conocen como *interlayers* o *buffers* y, en el caso de la BCP, se incluye para ayudar a la inyección de carga y la extracción en las interfaces PCBM-metal, creando un contacto cuasi-óhmico que disminuye la recombinación de carga interfacial y la resistencia en serie, y aumenta el FF. La BCP ha demostrado tener un excelente efecto de modificación de la superficie, permitiendo una interfaz suavizada en el lado del cátodo, es un bloqueador de huecos efectivo y mejora la estabilidad de los dispositivos a largo plazo [112][117][118].

5.2.2. Principios de funcionamiento

Como ya se ha discutido antes, el proceso fotovoltaico requiere inicialmente dos pasos sucesivos: la generación de carga fotoinducida mediante absorción de luz y la separación de carga para extraer un trabajo eléctrico eficiente [119].

En el caso de las PSC, los fotones incidentes generan excitones y portadores libres. Se ha calculado que la energía de unión del excitón es de aproximadamente 50 meV y que podría ser incluso tan baja como 2 meV. Esto indica que a temperatura ambiente, y especialmente a las temperaturas de funcionamiento más altas de una celda solar, la mayoría de los portadores de carga son electrones y huecos libres. Es decir, al contrario de lo observado en las celdas híbridas polimérico-inorgánicas (y las celdas orgánicas), la absorción de fotones en una celda híbrida de perovskita no origina la formación de un excitón de largo tiempo de vida media y por ello el transporte se da gracias a portadores libres [20][110].

Esta generación eficiente de electrones y huecos libres en un solo paso es una de las principales ventajas que tienen las PSC en comparación con las celdas solares excitónicas, en las cuales se suelen producir pérdidas significativas de energía a través de la migración y disociación de excitones [110].

Otro aspecto interesante es que en las PSC, la perovskita es el material que absorbe la luz y produce la separación de cargas que conduce los electrones a la unión *n-i* y los huecos a la unión *i-p*. Es decir, la perovskita en sí misma actúa como portador de huecos y de electrones, proporcionando un transporte ambipolar, lo que implica que los electrones y los huecos se generan dentro de la capa de este material y posteriormente se difunden a los contactos. Se ha reportado además que tanto la longitud de difusión de los electrones como la de los huecos, excede 1 μ m. Por lo tanto, el material de perovskita permite una separación y recolección de carga efectiva incluso sin ETL o HTL. Sin embargo, los contactos selectivos son un requisito previo importante para dispositivos estables y altamente eficientes con recombinación reducida [20][110][112].
Con respecto al mecanismo de separación de cargas, los resultados de distintos estudios indican una extracción eficiente de electrones y huecos cerca de las interfaces ESL/perovskita y perovskita/HSL, respectivamente, con una eficiencia de extracción de electrones algo mayor que la de los huecos. Es decir, en las PSC, la separación de carga puede ocurrir ya sea por inyección de electrones fotogenerados en la ESL o por inyección de huecos en la HSL. Los electrones libres creados cerca de la interfaz perovskita/HSL se difunden entonces por todo el ancho de la capa absorbente hacia la ESL, donde son luego extraídos en la interfaz de ESL/perovskita. Por su parte, los huecos libres creados cerca de la interfaz perovskita/ESL se difunden por todo el ancho de la capa absorbente antes de ser extraídos en la interfaz de HSL/perovskita [110].

El principio de funcionamiento de las PSC se puede resumir entonces de la siguiente manera:

- (1) Absorción de fotones y generación de portadores libres en la capa de perovskita.
- (2) Difusión de los electrones libres creados cerca de la interfaz perovskita/HSL hacia la ESL, y de los huecos libres creados cerca de la interfaz perovskita/ESL hacia la HSL.
- (3) Transporte de electrones por parte de la ESL y de los huecos por parte de la HSL hacia los electrodos respectivos.
- (4) Colección de los huecos y electrones por los electrodos.

En la Figura 41 se presenta un esquema general del principio de funcionamiento de las PSC, considerando las celdas de referencia mencionadas en la Figura 38 y las secciones 5.2.1.1 y 5.2.1.2.



Figura 41. Esquema general del principio de funcionamiento de las PSC. (a) Celda mesoporosa normal. (b) Celda plana invertida. Se presentan los diagramas procesos principales: 1 absorción de fotones y generación de portadores libres, 2 transporte de carga y 3 extracción de carga. Adaptado de (a) [110] y [112]; (b) [31], [112] y [120].

Finalmente, un aspecto que se evidencia en la figura anterior y cabe destacar es que una de las guías que se suele usar para una extracción de carga eficiente es la alineación de las bandas de energía de la perovskita con las de los materiales usados en la ESL y HSL. Es decir, a la hora de seleccionar los materiales a usar en las PSC, uno de los criterios que se podría usar es que el nivel de energía del LUMO del material de la ESL sea más bajo que el del LUMO de la perovskita, y el nivel del HOMO del material de la HSL sea más alto que el del HOMO de la perovskita. Con esto se evita la disminución del Voc y se facilita el transporte de portadores a través de la celda. Sin embargo, este no

es un criterio excluyente, dado que también intervienen otros factores, como el alineamiento estructural en la interfaz [109][112][119].

5.2.3. Otras opciones de HTM considerados en este trabajo

En el Capítulo 1 se mencionaron algunas de las desventajas de los HTM más comúnmente usados en las PSC: el spiro-OMeTAD de las celdas mesoporosas normales y el PEDOT:PSS de las celdas planas invertidas.

A las desventajas del spiro-OMeTAD que se señalaron en dicho capítulo hay que sumarle a su vez las desventajas derivadas de la necesidad de usar dopantes (sección 5.2.1.1.): los materiales dopantes y el proceso de dopaje aumentan los costos, la estrategia de dopaje requiere una optimización estricta de las condiciones (por ejemplo, solvente, materiales y concentraciones) y, además, la LiTFSI y tBP agravan la degradación del rendimiento de las celdas debido a su comportamiento delicuescente. También se ha reportado que la tBP puede disolver la perovskita, lo que también contribuye con la degradación del dispositivo. Adicionalmente, como ya se dijo, el spiro-OMeTAD es un compuesto muy costoso, principalmente debido a su síntesis larga y de bajo rendimiento [112][122].

Por su parte, con respecto a algunas de las desventajas que se mencionaron para el caso del PE-DOT:PSS hay que destacar que varias publicaciones en la literatura indican que la naturaleza acídica de esta sustancia hace que pueda atacar al ITO de los sustratos, haciendo que los iones de este óxido se difundan hacia la capa PEDOT: PSS y disminuyendo eventualmente la estabilidad de la interfaz. También se ha planteado que la naturaleza higroscópica del PEDOT:PSS puede hacer que este polímero se hidrolice, lo cual tiene el mismo efecto mencionado anteriormente [70][123]. Además, el PEDOT: PSS puede absorber fácilmente el oxígeno y la humedad del ambiente, alterando su estructura y reduciendo su conductividad [124].

En esta sección se presentarán algunas características de otros materiales que son buenos candidatos para la HSL: el TPD como alternativa al spiro-OMeTAD¹⁵, y dos óxidos de metales de transición, el NiO y el V₂O₅, como alternativas al PEDOT:PSS.

5.2.3.1. TPD

El TPD es uno de los derivados de triarilamina que ha sido usado comúnmente en dispositivos láser [125] y como HTM debido a su bajo potencial de ionización y buenas características de bloqueo de electrones [126]. Así, se ha convertido en el material por excelencia para el transporte de huecos en dispositivos electrónicos orgánicos, como los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y en celdas solares [125][127]-[129].

En el caso de los OLEDs, el TPD se emplea generalmente como material emisor de luz azul-

¹⁵ El TPD es un HTM de menor costo que el spiro-OMeTAD. Así, el precio de 1 g de TPD de 99% de pureza es de 70.54 USD, mientras que el de la misma cantidad de spiro-OMeTAD de la misma pureza es de 342.26 USD. (Precios de referencia consultados en septiembre de 2019, el mismo día y hora, en la página web de Merck, www.sigmaaldrich.com)

violeta o material huésped en los dispositivos de fosforescencia, debido a su *band gap* ancho de aproximadamente 3.2 eV [130].

Por su parte, en el caso de las celdas solares uno de los ejemplos es el uso de TPD como material fluorescente en celdas solares orgánicas. De este modo, se reportó la inclusión de una capa de este material por el lado iluminable de una celda del tipo ITO/P3HT:PCBM/LiF/Al, con lo que se logró expandir el espectro de absorción. Esto es debido a que este compuesto absorbe la luz ultravioleta y emite luz visible cuya longitud de onda puede ser absorbida por la capa activa. Con esto se logró aumentar en un 7.2% la PCE de los dispositivos [130].

También se ha observado un efecto de mejora del desempeño de celdas solares poliméricas al incluir al TPD como HTM y tercer componente de la capa activa, originando así celdas ternarias de ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:TPD/Al con mejores características que las celdas de referencia [131].

Otro ejemplo del uso exitoso de TPD como HTM es en celdas solares sensibilizadas por colorante, donde se presenta como una alternativa al spiro-OMeTAD y a otros semiconductores orgánicos moleculares y poliméricos de tipo *p*, como el P3HT, PEDOT:PSS y tris-[4-(2-metoxi-etoxi)-fenil]-amina [132][133]. Adicionalmente, se ha reportado que la inclusión de TPD como HTM en celdas híbridas orgánico-inorgánicas de silicio del tipo ITO/PEDOT:PSS/ TPD/SiNHs-Si/Cs₂CO₃/Ti/Ag mejora el rendimiento de los dispositivos, ya que reduce la tasa de recombinación de portadores minoritarios en la interfaz [134].

En el caso de celdas solares de perovskita, algunos autores señalan el uso eficiente de TPD como HTM en celdas de CH₃NH₃PbBr₃ [135]. No obstante, la referencia citada por dichos autores reporta que el Voc, Jsc, FF y PCE fueron 1.20 V, 1.22 mA/cm², 46% y 0.67%, respectivamente, para una celda de FTO/c-TiO₂/alúmina/CH₃NH₃PbBr₃/TPD/Au [128]. Esto coincide con lo expresado por otros autores que señalan que la razón principal de este bajo rendimiento se puede atribuir al *band gap* ancho de la perovskita CH₃NH₃PbBr₃ (2.3 eV, versus 1.5 eV para el CH₃NH₃PbI₃), lo que limita la recolección de luz y disminuye la Jsc [136].

El TPD tiene un nivel de energía HOMO de 5.3 eV, lo que hace que haya una buena coincidencia con el borde de la banda de conducción del CH₃NH₃PbI₃ (5.4 eV). Adicionalmente, para celdas mesoporosas se ha encontrado que el Voc depende principalmente de la diferencia de energía entre el borde de la banda de conducción de la perovskita y el HOMO del HTL [137]. Se demostró además que un nivel HOMO profundo (como sería el caso del TPD) resultó en un Voc significativamente más grande, lo que permitiría fabricar celdas solares de alta eficiencia [138].

En la Figura 42 se presenta un esquema de los niveles de energía de los diferentes componentes de la celda FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/TPD/Au, donde se percibe una alineación de bandas favorable para el proceso fotovoltaico.



*Figura 42. Esquema de los niveles de energía de los diferentes componentes de la celda FTO/c-TiO*₂/*mp-TiO*₂/*CH*₃*NH*₃*PbI*₃/*TPD*/*Au.* Valores tomados de [112] (FTO, TiO₂, CH₃NH₃PbI₃ y Au) y [128] (TPD).

5.2.3.2. Óxidos de metales de transición

Los óxidos de metales de transición (TMO, *Transition Metal Oxides*) son otro tipo de material que han demostrado excelentes propiedades selectivas de transporte de carga. Los TMO son semiconductores de *band gap* ancho, con un carácter distintivo de tipo p o n bien definido y una amplia gama de funciones de trabajo (desde 2 a 7 eV) y conductividades (desde aislantes hasta metálicas), que proporcionan gran flexibilidad cuando se utilizan como materiales de contactos selectivos de electrones o huecos.

Por lo anterior, los TMO fueron introducidos originalmente en la electrónica orgánica como contactos selectivos en OLEDs y celdas solares orgánicas. Algunos ejemplos de TMO que se han usado con este fin son el NiO, V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 y ReO₃, entre otros. Estos funcionan como contactos selectivos de huecos debido a que sus grandes funciones de trabajo (mayores a 5 eV) se colocan cerca del nivel HOMO de varios semiconductores orgánicos de tipo *p*, lo que favorece la formación de contactos óhmicos. Además, estos materiales poseen una función de trabajo más alta que el PEDOT: PSS, por lo que son buenos candidatos para reemplazar a este polímero y obtener valores de Voc más altos [139][140].

Los TMO que se han empleado mayoritariamente en celdas solares orgánicas son el TiO₂ y ZnO, además del NiO [141] y V₂O₅ [142]. En los dos últimos casos se han utilizado, por ejemplo, como HSL en celdas solares de heterounión en bulto. Su característica más atractiva es la posibilidad de depositarse a baja temperatura (menor a 200 °C) o mediante métodos de procesamiento en solución, lo que aumenta el potencial de simplificación del proceso y reducción de costos. Además, estos materiales exhiben una amplia gama de alineamientos de niveles de energía, buena transparencia como películas delgadas, son fáciles de manipular, confieren contactos óhmicos de baja resistencia, pueden mejorar la adhesión a la capa activa y mostrar una mayor estabilidad ambiental en comparación con el PE-DOT:PSS, además de que no dañan a los sustratos de ITO.

El NiO y V₂O₅ también han atraído un gran interés debido a: (1) la alta movilidad de huecos, que

beneficia la recolección de estos portadores de carga, (2) altas transmitancias (debido a sus amplios *band gaps*), (3) bordes de banda de valencia profundos, que permiten un mayor Voc y (4) bordes de banda de conducción poco profundos, que bloquean efectivamente la transferencia de electrones al ánodo [139]-[141][143].

A continuación se presentarán algunas características y antecedentes específicos del NiO y del V_2O_5 .

5.2.3.2.1. Óxido de níquel

El NiO es un óxido metálico cúbico de tipo p, que ha atraído gran interés debido a su *band gap* ancho de 3.4-3.8 eV y borde de banda de valencia de 5.4 eV [144][145]. Este material ha sido ampliamente explorado por sus numerosas aplicaciones, por ejemplo, en dispositivos electrocrómicos y catalizadores heterogéneos, así como en baterías de litio, electrodos transparentes para dispositivos optoelectrónicos y fotocátodos. Así, las películas delgadas de NiO se han empleado con éxito como HTM en celdas solares sensibilizadas por colorantes (de hecho, es el semiconductor tipo p más usado en celdas fotocatódicas de este tipo [146]) y celdas solares orgánicas [147][148].

Las ventajas del NiO sobre el PEDOT:PSS son, como se mencionó, su inercia hacia los sustratos de ITO y su función de trabajo más profunda, que promete un mejor desempeño [149]. Existen diversos reportes en la literatura en donde se hace una comparación crítica entre el PEDOT:PSS y el NiO como HTM en celdas solares orgánicas de alto rendimiento [150]-[152]. En muchos casos, los dispositivos basados en NiO presentaron, además de una mejor estabilidad, un rendimiento competitivo. Así, normalmente los dispositivos con NiO tuvieron mayor Voc, lo que fue explicado por la posición de la banda de valencia más profunda del NiO en comparación con la función de trabajo del PEDOT:PSS (5.4 eV versus 5.0 eV, respectivamente).

Algunos ejemplos concretos de lo anterior lo constituyen la sustitución del PEDOT:PSS por NiO en celdas solares poliméricas de heterounión en bulto con estructura ITO/NiO/P3HT:PCBM/Al [153], ITO/NiO/PCDTBT¹⁶:PCBM/Ca/Al [152] y ITO/NiO/pDTG-TpyrD¹⁷:PCBM/Al [151]. En todos los casos se mejoró significativamente el desempeño de los dispositivos y se obtuvieron excelentes resultados.

En el caso de las PSC también se ha señalado que el NiO puede ser un HTM adecuado para sustituir al PEDOT:PSS en las celdas de configuración invertida, al ser un material de bajo costo con los méritos de las características ya mencionadas: es un semiconductor de tipo *p* con un *band gap* ancho, alta transmitancia óptica y estabilidad térmica y química superior. Además, posee niveles de energía energéticamente favorables, pues su banda de valencia se alinea bien con el HOMO del CH₃NH₃PbI₃ [Figura 41(b)], lo que permite una extracción/transporte eficiente de los huecos. Adicionalmente, tiene una alta energía de banda de conducción para bloquear los electrones efectivamente y suprimir la re-

¹⁶ poli(N-9'-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotidiazol)

¹⁷ poli-ditienogermol-tienopirrolodiona

combinación [111][154].

No obstante, los primeros intentos de usar este material como HTM en PSC de configuración invertida tuvieron poco éxito, con valores de PCE de aproximadamente 0.05% [147]. Esto probablemente se debió a la pobre formación de la capa de perovskita y la poca cobertura de la superficie. Sin embargo, más tarde se descubrió que el tratamiento con ozono y radiación UV mejora las propiedades de humectación de la superficie y la alineación de los niveles de energía entre el NiO y la perovskita, lo que permitió producir dispositivos con más del 7% de PCE [112][149][155]. Así, por ejemplo, se han obtenido valores de PCE de 7.8% en celdas de ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Al procesadas en solución [155].

En la Figura 43 se tiene una representación esquemática de los niveles de energía de los diferentes componentes de la celda ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au, donde se puede observar la alineación de bandas favorable para el proceso fotovoltaico.



*Figura 43. Esquema de los niveles de energía de los diferentes componentes de la celda ITO/NiO/ CH*₃*NH*₃*PbI*₃*/PCBM/BCP/Au.* Valores tomados de [31] (ITO), [112] (CH₃NH₃PbI₃ y Au) y [151] (NiO).

Para finalizar, es necesario resaltar que los mejores desempeños de PSC donde se ha usado NiO como HTL se han obtenido con métodos de deposición sofisticados y costosos (por ejemplo, deposición por plasma de oxígeno, deposición de pulso láser, deposición de capa atómica, deposición por haz electrónico, etc.) y/o con NiO dopado con otros metales (tales como magnesio, cobre, cesio, plata, entre otros). Como se señaló antes para el caso del spiro-OMeTAD, el uso de dopantes no es lo más deseable desde el punto de vista de costos y simplicidad de procesos [111][144][154].

5.2.3.2.2. Pentóxido de divanadio

El V₂O₅ es un óxido metálico de tipo *p*, que ha recibido especial atención debido a sus excelentes propiedades físicas, incluidas las propiedades ópticas y eléctricas adecuadas y la estabilidad ambiental. Este material tiene un *band gap* de 2.8 eV, con bordes de la banda de valencia y de conducción de 5.4 y 2.6 eV, respectivamente [156]-[158].

El V₂O₅ ha sido utilizado con éxito como HTM en distintos tipos de dispositivos fotovoltaicos. Por ejemplo, dio muy buenos resultados en celdas de silicio cristalino de tipo n [139], donde además funcionó mejor que el MoO₃ usado como referencia [140]. También se aplicó con éxito en celdas solares inorgánicas de heterounión plana, con Sb₂S₃ como material absorbente [156].

No obstante, la tecnología en la cual ha sido más aplicado este material es en celdas orgánicas de

heterounión en bulto, dada su facilidad de procesamiento en solución a baja temperatura sin la necesidad de ningún tratamiento posterior a alta temperatura o reacciones de varios pasos, y por ser altamente compatible con la fabricación mediante impresión de alto rendimiento, bajo costo y procesamiento rápido [143]. En estos casos se ha usado como sustituto del PEDOT:PSS. Por ejemplo, se observó que al hacer esta sustitución para fabricar celdas de ITO/V₂O₅/SubPc¹⁸/PCBM/Al, se mejoró significativamente el desempeño de los dispositivos [142]. También se ha usado con buenos resultados en celdas de FTO/V₂O₅/P3HT:PCBM/ TiO₂/Ag [143], ITO/V₂O₅/P3HT:PCBM/Ca/Al, ITO/V₂O₅/PBDTTT-C-T¹⁹:PCBM/Ca/Al [159] y ITO/V₂O₅/P3HT (o Si-PCPDTBT):PCBM/Al(o Ca/Ag) [160].

Por su parte, en el caso de las PSC, los valores de *band gap* y función de trabajo profunda de este material sugieren que puede formar una unión eficiente de inyección/recolección de huecos con una capa fotoactiva de perovskita. En la Figura 44 se puede observar una representación esquemática de los niveles de energía de los diferentes componentes de la celda ITO/ V₂O₅/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au, donde se evidencia la alineación de bandas favorable para el proceso fotovoltaico. Se incluye además la información correspondiente a la celda ITO/V₂O₅/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au.



Figura 44. Esquema de los niveles de energía de los diferentes componentes de las celdas (a) ITO/V₂O₅/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au y (b) ITO/V₂O₅/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au. Valores tomados de [31] (ITO), [112] (CH₃NH₃PbI₃ y Au) [151] (NiO).

En los primeros intentos de usar el V₂O₅ como HTM en PSC se fabricaron celdas de $FTO/V_2O_5/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/PCBM/TiO_x/Al$, pero se obtuvo un bajo rendimiento fotovoltaico. Posteriormente, se usó con el mismo fin en celdas de $ITO/V_2O_5/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/PCBM/Rodamina/LiF/Ag$ con una PCE de 5.1%. Se observó que el desempeño de estos últimos dispositivos mejoró al fabricarlos con nanocinturones de PEDOT:PSS/V₂O₅ ultradelgados, manteniendo la misma configuración anterior, con lo que se alcanzaron valores de PCE de 8.4% [157]. Como otro ejemplo, se reportó la fabricación de una celda de ITO/PEDOT:PSS/V₂O₅/ CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Ag procesada en solución, con una eficiencia del 17.5%. No obstante, es de hacer notar que la estructura de los dos últimos dispositivos todavía usa PEDOT:PSS en contacto con ITO, lo que podría conducir a una degradación significativa a largo plazo [158].

¹⁸ cloruro de subftalocianina de boro

¹⁹ poli[[4,8-bis[5-(2-etilhexil)-2-tienil]benzo[1,2-*b*:4,5-*b*']ditiofeno-2,6-diil] [2-(2-etil-1-oxohexil)tieno[3,4-*b*] tiofenodiilo]]

Otros usos del V₂O₅ en PSC es como capa de acoplamiento óptico en una doble capa Ag/V₂O₅ en celdas de ITO/PEDOT:PSS/Cs_{0.05}FA_{0.3}MA_{0.7}PbI_{2.51}Br_{0.54} /PCBM/BCP/Ag/V₂O₅, lo cual se reporta como un electrodo semitransparente prometedor [161]. También se ha empleado para modificar la interfaz perovskita/carbono en una celda del tipo FTO/TiO₂/ZrO₂/CH₃NH₃PbI₃/V₂O₅/C [162]. De igual forma, se ha usado en varias investigaciones donde también se incluyen HTM orgánicos-inorgánicos integrados para mejorar la estabilidad de las celdas. Por ejemplo, se ha reportado el uso de una HSL procesada en solución, compuesta por ftalocianina de níquel y V₂O₅, que fue incorporada con éxito en PSC mesoporosas normales, con valores de PCE de 16.8% [163][164].

Como comentario final cabe acotar que, aún cuando el V_2O_5 parece ser un buen candidato como HTM en PSC, este material no es estable en contacto con el precursor del CH₃NH₃PbI₃ (el CH₃NH₃I), debido a su acidez [112].

5.2.4. Histéresis

La histéresis se caracteriza por el comportamiento anómalo de las curvas I-V (o J-V) de las celdas cuando se miden en diferentes direcciones de barrido de voltaje. Específicamente, como se dijo en el Capítulo 1, consiste en que las curvas I-V son distintas dependiendo del sentido en el que se hace dicho barrido. Así, cuando se hace un barrido en sentido directo (desde voltaje de corto circuito, aumentando el voltaje hasta Voc) se obtiene una curva que no coincide con la obtenida cuando se hace el barrido en sentido inverso (desde Voc, disminuyendo el voltaje hasta corto circuito) [55][111][165].

El origen exacto de la histéresis en PSC y su mecanismo es un tema muy debatido y se ha convertido en un área de intensa investigación. Se ha propuesto que este fenómeno se origina a partir de una capacitancia química, que se descarga cuando se hace el barrido produciendo una Jsc reducida (en barrido directo) o aumentada (en barrido inverso). Sin embargo, en los últimos años se han propuesto varias casusas posibles para comprender y explicar este fenómeno: (1) efectos derivados del tamaño de grano y límites de grano, (2) la existencia de trampas fotoinducidas para portadores de carga en la superficie de la perovskita en el CH₃NH₃PbI₃, (3) atrapamiento de carga en las interfaces (cerca de las interfaces electrodos/contactos selectivos), (4) estados de defectos e imperfecciones superficiales de perovskitas, (5) efecto ferroeléctrico causado por la alineación dipolar en la perovskita, la cual es inducida por una combinación de iluminación y voltaje aplicado a través de este material; (6) extracción de carga desequilibrada, y (7) migración de iones intersticiales dentro de los cristales de perovskita. Actualmente, se ha llegado al consenso de que la migración de defectos iónicos (como las vacantes de iodo) en la perovskita es el proceso subyacente más probable para explicar este fenómeno y que el mismo es el resultado de una interacción compleja entre el transporte de carga en la capa de perovskita, la extracción de carga en los contactos y un proceso lento que cambia el campo eléctrico en la perovskita y en las interfaces con los electrodos [48][55][110]-[112][165]

Existen dos tipos de histéresis actualmente bajo investigación, que se conocen como *histéresis normal* e *histéresis invertida* (Figura 45(a) y (b), respectivamente). En este último caso se ha propuesto que la razón principal de este tipo de histéresis es la acumulación de carga en las interfaces entre las capas intermedias de transporte de carga y la perovskita, lo que causa una acumulación de carga [111].

En la histéresis normal se obtiene un mejor desempeño en el sentido de barrido inverso, mientras que en la histéresis invertida el mejor desempeño se tiene para el sentido de barrido directo. En general, la histéresis normal se refiere a que la Jsc, el FF y/o el Voc en el sentido inverso son más altos que los del sentido directo. Para la histéresis invertida, todos o algunos de estos parámetros se incrementan en el sentido directo en comparación con los obtenidos en el sentido inverso. Adicionalmente, en el caso de la histéresis invertida se han reportado casos en los que la curva I-V (o J-V) en sentido inverso muestra un comportamiento de tipo S (Figura 45(b) [47][111].



Figura 45. (a) Histéresis normal con mayor FF en sentido inverso. (b) Histéresis invertida con mayor FF en sentido directo y comportamiento tipo S en sentido inverso. (c) Histéresis normal con mayor Voc en sentido inverso. (d) Histéresis invertida con mayor Voc en sentido directo. Adaptado de [110] [(a) y (b)], [166] [(c)] y [167] [(d)].

La histéresis puede describirse cuantitativamente por el *índice de histéresis* (HI), que se define por la siguiente ecuación:

$$HI = \frac{\int_{sc}^{oc} [J_{inverso}(V) - J_{directo}(V)] dV}{\int_{sc}^{oc} J_{inverso}(V) dV} \qquad (9)$$

donde $J_{inverso}$ y $J_{directo}$ son las densidades de fotocorriente en sentido de barrido inverso y directo, respectivamente [168].

El índice de histéresis a menudo se calcula a partir de la densidad de fotocorriente en diferentes direcciones de barrido de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HI = \frac{J_{inverso(V_{histéresis})} - J_{directo(V_{histéresis})}}{J_{inverso(V_{histéresis})}}$$
(10)

donde $J_{inverso(V_{histéresis})}$ y $J_{directo(V_{histéresis})}$ representan la densidad de fotocorriente al voltaje en el cual se hace evidente la histéresis, en sentido inverso y sentido directo, respectivamente. Este voltaje puede ser 0.5 Voc, 0.8 Voc, etc. [47][166][167][169].

Otra forma de calcular el índice de histéresis es a partir de la PCE, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$HI = \frac{PCE_{inverso} - PCE_{directo}}{PCE_{inverso}}$$
(11)

donde $PCE_{inverso}$ y $PCE_{directo}$ se refiere a la PCE obtenida de las condiciones de barrido inverso y directo, respectivamente [47].

Sin importar cómo se obtenga este índice, es un parámetro que refleja el grado y el tipo de histéresis. Un valor más positivo significa histéresis normal más grave y viceversa. Si HI es 1 representa el caso donde la histéresis es tan alta como la magnitud de la fotocorriente, si es cero indica que no hay histéresis y si es negativo significa que hay histéresis invertida [47][169].

Capítulo 3 Celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas

En este capítulo se presentan los estudios relacionados con las celdas solares híbridas poliméricoinorgánicas, que fueron realizados mayoritariamente en el laboratorio del GDMEA en el CURE-Rocha. Se comienza con el procedimiento experimental, que es común para los distintos casos analizados. Y posteriormente se incluyen los resultados más importantes, con su respectiva discusión, divididos en función de los materiales analizados como posibles aceptores de electrones. De este modo, se empieza con los calcogenuros (HgS y luego SnS₂) y se termina con el BiI₃.

Es necesario mencionar que esta parte del trabajo se desarrolló en paralelo con diversos estudios novedosos relacionados con la síntesis y caracterización de nanopartículas de semiconductores compuestos, llevados a cabo por otros miembros del GDMEA. Dichos estudios se enmarcaban inicialmente dentro de la línea de investigación *Síntesis y caracterización de nanoestructuras de haluros y sulfuros de metales pesados* y, gracias al desarrollo de la presente tesis, se creó posteriormente la nueva línea de investigación *Síntesis de nanopartículas de semiconductores para celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas*.

De este modo, las nanopartículas usadas en este trabajo fueron sintetizadas y caracterizadas por distintos integrantes del GDMEA que han estado involucrados en las líneas anteriores. Las síntesis se realizaron por dos métodos, hidrotérmico (ht) y *hot injection* (hi), empleando diferentes agentes estabilizantes²⁰, como se puede ver en la Tabla 3. Las nanopartículas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) y difracción de rayos X (XRD).

Material base	Agente estabilizante	Estructura del agente estabilizante	Método de síntesis	Código de muestra
HgS	PVP		ht	HgS_PVP
HgS	HDT	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -SH	ht	HgS_HDT
HgS	BT	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -SH	ht	HgS_BT
SnS_2	ру	z	ht	SnS ₂ _py

Tabla 3. Nanopartículas utilizadas en este trabajo de investigación

²⁰ Los agentes estabilizantes se usan en la síntesis de nanopartículas para obtener muestras con una distribución de tamaños estrecha y para controlar la morfología de las nanoestructuras.

BiI ₃	ani	NH ₂	ht	BiI ₃ _ani_ht
BiI ₃	sae	-	ht	BiI ₃ _sae_ht
BiI ₃	sae	-	hi	BiI ₃ _sae_hi

PVP: polivinilpirrolidona; HDT: hexadecanotiol; BT: butanotiol; py: piridina; ani: anilina; sae: sin agente estabilizante

Por otro lado, este trabajo es el primero que se hace dentro de una nueva línea de investigación del GDMEA, denominada *Desarrollo de celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas*²¹. Por esto fue necesario el acondicionamiento de infraestructura así como la adquisición, instalación y puesta a punto de distintos equipos y técnicas. Adicionalmente, se debió optimizar cada una de las etapas involucradas, como el tratamiento de los sustratos, deposición de las distintas capas (PEDOT:PSS, P3HT y mezclas de este con las nanopartículas), deposición de capas metálicas, fabricación de las celdas solares y caracterización eléctrica de las mismas.

1. Procedimiento experimental

En la Figura 46 se presenta un esquema general del diseño experimental utilizado en esta parte del trabajo. Es necesario acotar que la realización o no de determinados estudios estuvo sujeta a los resultados que se fueron obteniendo, por lo que no se hicieron todos estos ensayos en cada uno de los casos analizados, tal y como se hará evidente en la sección 2. de este capítulo.



Figura 46. Esquema general del diseño experimental empleado en el estudio de las celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas

²¹ Esta línea se inició con financiamiento del proyecto ANII FSE *Aplicando know-how nacional en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas*, que se sirvió de los resultados de las optimizaciones preliminares realizadas durante la ejecución de esta tesis.

1.1. Aspectos generales

La morfología, distribución de tamaños y la presencia de aglomerados de nanopartículas se estudió inicialmente mediante TEM, usando el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL 2100 (de 200 kV de voltaje de aceleración) del GDMEA en el CURE-Rocha. En un caso excepcional (que se señalará cuando corresponda) también se usó el microscopio JEOL JEM 1010 (de 100 kV de voltaje de aceleración) de la Facultad de Ciencias de la Udelar, Montevideo. Todas las muestras fueron preparadas por el técnico del equipo, para lo cual se suspendía el producto correspondiente en cloroformo y se sonicaba la suspensión por 10 min. Luego se tomaba una porción de la suspensión a una altura intermedia del recipiente que la contenía, empleando para ello una micropipeta. Finalmente, se depositaba una gota de la suspensión en una grilla de cobre de 200 Mesh con film de carbono y Form-var y se dejaba secar al aire para su análisis inmediato.

La mayor parte del trabajo que involucraba la manipulación de nanopartículas para hacer las mezclas con el P3HT, así como la deposición de las distintas capas y fabricación de las celdas, se hizo dentro de una *glove box* (cámara para trabajo en atmósfera controlada²²), en cuyo diseño y fabricación se colaboró. Dicha cámara era necesaria para (1) garantizar que no hubiera contaminación con partículas ajenas a las estudiadas; (2) evitar, en la medida de lo posible, la influencia de la humedad ambiental en distintas etapas del trabajo experimental; y (3) manipular el P3HT, que es sensible al oxígeno del aire y la luz [170]. En los casos en los que fue necesario manipular el P3HT (o cualquier mezcla que tuviera esta sustancia) fuera de la *glove box*, se tuvo la precaución de protegerlo de la luz blanca, bien sea envolviendo los recipientes que lo contenían en papel de aluminio o trabajando en un cuarto cerrado bajo luz roja.

Las capas de polímero y de mezclas de este con nanopartículas para los distintos análisis realizados se depositaron por *spin coating*, utilizando un *spin coater* Laurell Technologies WS-650Hz-23NPP-UD-3 con software Spin 3000, que se encuentra dentro de la *glove box* mencionada anteriormente. Las capas de metal, necesarias para los análisis por SEM o para la fabricación de las celdas solares, se depositaron mediante evaporación térmica a presión reducida empleando un evaporador de metales Denton Vacuum 502, acoplado a la *glove box* y provisto de un filamento de tungsteno de Structure Probe Inc.

Los análisis por espectroscopía UV-vis se hicieron empleando el espectrofotómetro UV-vis modelo Lambda 35 de Perkin Elmer, disponible en el laboratorio del GDMEA en el CURE-Rocha. Por su parte, los estudios por SEM y SEM-EDS se hicieron con un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 Low Vacuum (de 20 kV de voltaje de aceleración) de la Facultad de Ciencias de la Udelar. En

²² En general, se utilizó una atmósfera de nitrógeno. No obstante, cuando aún se estaba trabajando en la optimización de los distintos procesos y técnicas y no se disponía de todo el equipamiento final, también se llegó a trabajar con aire limpio y seco (CDA, *Clean and Dry Air*) en las etapas en las que no se necesitaba que fuese nitrógeno.

algunos casos también se usó un microscopio electrónico de barrido: (1) ZEISS Sigma 300 (microscopio SEM-FIB, con haz de iones focalizado *–Focussed Ion Beam Scanning Electron Microscopy*) de Carl Zeiss Microscopy Research Solutions, Oberkochen, Alemania, y (2) FEITM Inspect F50 (de 10 kV de voltaje de aceleración) del Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Brasil. Los análisis de capas de P3HT:nanopartículas (P3HT:NP) mediante TEM y microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) se hicieron con el mismo equipo mencionado al principio del primer párrafo de esta sección. Para los estudios por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se empleó un microscopio Bioscope Catalyst de Bruker Instruments, disponible en el Instituto de Investigaciones Biológicas Clemente Estable, Montevideo. Para los análisis por XRD se utilizó un difractómetro de polvo PANalytical Empyrean equipado con ánodo de Cu (que emite radiación CuK α con longitud de onda de 0.154 nm) del GDMEA en el CURE-Rocha. Finalmente, las celdas solares construidas fueron caracterizadas con la estación de trabajo formada por un simulador solar Abet Technologies SUN 3000 (clase AAA) y un electrómetro Keithley-ABET 2410 del GDMEA en el CURE-Rocha.

Todas las sustancias se usaron tal como se recibieron comercialmente, sin purificación adicional. Las características de los solventes, reactivos y demás materiales usados en esta parte del estudio fueron los siguientes: detergente para limpieza profunda Hellma Analytics, Hellmanex[®] III; hidróxido de sodio Dorwil, ACS; 2-propanol Merck, \geq 99.8% o Dorwil, \geq 99.8%; PEDOT:PSS Ossila Ltd, HTL Solar Formulation, AI 4083, dispersión acuosa; P3HT Rieke Metals Inc., > 96% regiorregular u Ossila Ltd, 95.7% regiorregular; cloroformo Dorwil, > 99.98%; clorobenceno Aldrich, \geq 99.5%; sustratos de vidrio recubiertos con ITO, Delta Technologies Ltd, 20 mm x 20 mm, 1.1 mm de espesor, resistencia laminar R_s 4-10 Ω /cm², sin patrón o sustratos de vidrio recubiertos con ITO, Ossila Ltd, 20 mm x 15 mm, 1.1 mm de espesor, resistencia laminar R_s 20 Ω /cm², con patrón de 8 píxeles; hisopos de *cleanroom* de alta precisión Ossila Ltd; alambre de paladio Structure Probe Inc., 100%, 0.20 mm de espesor; alambre de plata Structure Probe Inc., 100%, 0.20 mm de espesor; alambre de oro Structure Probe Inc., 100%, 0.20 mm x 20 mm, 0.13-0.16 mm de espesor, vidrio borosilicato D 263TM M o vidrio para encapsulado Ossila Ltd, 12 mm x 15 mm, 0.5 mm de espesor, vidrio flotado; *legs* de conexión eléctrica Ossila Ltd, para sustratos de 1.1 mm de espesor.

1.2. Ensayos de estabilidad de nanopartículas en suspensión

El comportamiento de las nanopartículas en suspensión se estudió mediante un análisis cualitativo y, en casos seleccionados, también se hizo un análisis cuantitativo. En ambos tipos de análisis se usaron muestras de nanopartículas previamente secadas en una estufa a 60 °C por al menos 24 h.

La relevancia de estos ensayos radica en el hecho de que durante el procesamiento en solución necesario para fabricar las celdas solares, se debían preparar capas de P3HT:NP en solventes en los que el P3HT fuera soluble, por ejemplo, cloroformo y clorobenceno. Para ello es útil conocer, en primer lugar, el comportamiento de las nanopartículas en dichos solventes. Adicionalmente, la obtención de las capas de P3HT:NP implicaba un tiempo de procesamiento que no es despreciable en la práctica, lo que hacía importante conocer la estabilidad de las nanopartículas en suspensión para garantizar que estas suspensiones se mantuviesen como tal por lo menos durante dicho tiempo.

1.2.1. Análisis cualitativo

Para el análisis cualitativo se realizaron ensayos por separado, por un lado, empleando cloroformo como solvente y, por otro lado, utilizando clorobenceno. En cada caso se añadieron 20-40 mg de las correspondientes nanopartículas en un vial, se les agregó 1 mL del solvente y se tapó el vial. Se sonicó por 10 min, al cabo de los cuales se monitoreó el comportamiento de la suspensión en reposo mediante inspección visual cada 15 min durante por lo menos 1 h.

1.2.2. Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo se hizo por turbidimetría mediante espectroscopía de UV-vis. Esto constó de tres etapas: obtención de una curva de calibración, estudio de la estabilidad de las nanopartículas y estudio de la solubilidad de las nanopartículas.

Para la curva de calibración se hizo una suspensión madre de nanopartículas en cloroformo, con una concentración similar a la que se tendría en las capas activas de las celdas solares. A partir de esta suspensión se prepararon suspensiones de menor concentración, mediante dilución con el mismo solvente. Las concentraciones fueron tales que se pudiera tener un rango de concentraciones desde cero (solo cloroformo) hasta una concentración máxima correspondiente a la de la suspensión madre. Posteriormente, se sonicaron las suspensiones durante 10 min e inmediatamente se midió su absorbancia a dos longitudes de onda en las cuales no absorbiera ninguna de las especies utilizadas en el experimento.

Para el estudio de estabilidad y el de solubilidad se prepararon suspensiones totalmente análogas a las usadas en el análisis cualitativo. En ambos casos se realizaron medidas de absorbancia a las dos longitudes de onda antedichas, a intervalos de 15 min, desde 0 hasta 60 min. La diferencia entre un estudio y otro es que en el de estabilidad las muestras se dejaron en reposo en todo momento mientras que en el de solubilidad las suspensiones eran sonicadas justo antes de cada medida de absorbancia.

Así, con el primer enfoque se pudo estudiar cuantitativamente lo observado de manera cualitativa con los experimentos de la sección anterior, pues se determinó cómo variaba la concentración de las partículas en suspensión (a través de las medidas de absorbancia) a medida que transcurría el tiempo. Es de esperar que, eventualmente, la concentración fuese disminuyendo, debido a que las partículas se irían decantando. Por su parte, con el segundo enfoque se descartaba la decantación de las partículas (debido al efecto de sonicar justo antes de medir), de tal manera que una disminución de la concentración implicaría que las partículas dejan de estar en suspensión, perdiéndose por solubilización en el solvente empleado.

1.3. Preparación de suspensiones de P3HT:nanopartículas

En esta sección se describirá el procedimiento general de preparación de suspensiones de P3HT:NP, que tuvieron dos usos distintos en este trabajo: (1) hacer los análisis de estabilidad que se

describirán en la sección 1.4., y (2) hacer la deposición de capas de estas mezclas sobre sustratos de vidrio-ITO/PEDOT:PSS. Estas capas, a su vez, tuvieron dos finalidades: (a) hacer los análisis de capas activas que se describirán en la sección 1.8., y (b) fabricar las celdas solares.

En todos los casos se empleó cloroformo como solvente, una vez que se determinó que este era el más apropiado²³. La preparación de las suspensiones involucraba, en primer lugar, disponer de una solución de P3HT en cloroformo y de una suspensión de nanopartículas en el mismo solvente.

Para preparar las soluciones de P3HT, se determinaba la masa del polímero bajo luz roja (dada su sensibilidad a la luz blanca en presencia de oxígeno, como se dijo en la sección 1.1.), se añadía el solvente y se sonicaba durante 10 min a temperatura ambiente. Por su parte, para el caso de las suspensiones de las nanopartículas, normalmente se partía de este material secado previamente como se señaló en la sección 1.2., en cuyo caso se seguía un procedimiento análogo al de la preparación de la solución de P3HT (a excepción de que no se usaba la luz roja). No obstante, debido a los problemas observados con la aglomeración de las nanopartículas (que se señalarán en la sección 2.), se intentó también partir de las nanopartículas en suspensión, obtenidas directamente del último paso de síntesis de las mismas. En estos casos se determinaba la concentración de la suspensión a través de medidas de absorbancia, usando la curva de calibración mencionada en la sección 1.2.2.

Una vez que pasaban los 10 min se sonicación de la solución de P3HT y de la suspensión de nanopartículas por separado, se añadía la primera sobre la segunda y se sonicaba la mezcla durante 30 a 90 min, siempre teniendo la precaución de que la temperatura no subiera por encima de 25 °C. Estas suspensiones de P3HT:NP eran usadas inmediatamente después de transcurrido este tiempo.

Las suspensiones de capa activa se prepararon con distintas concentraciones de nanopartículas y distintas proporciones P3HT:NP, dependiendo del uso que tuvieran y de los resultados que se fueron obteniendo. Si bien estos parámetros deben hallarse experimentalmente y fueron parte de lo que se tuvo que estudiar en el presente trabajo, el punto de partida para su determinación se basó en una revisión bibliográfica exhaustiva relacionada con la fabricación y análisis de propiedades de celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas análogas a las involucradas en esta tesis.

De esta revisión se observó que, en la mayoría de los casos²⁴, la concentración de nanopartículas en la suspensión final de capa activa estaba entre 10 y 30 mg/mL [171]-[173]. Se reporta además que la concentración de material aceptor debería ser alta para lograr un transporte de carga eficiente [24]. Este fue el criterio utilizado para definir las concentraciones de nanopartículas en las suspensiones de P3HT:NP a ser usadas en las capas activas de este trabajo. Así, se emplearon concentraciones de 10, 20 y/o 30 mg/mL, dependiendo de los resultados que se fueron obteniendo. Cabe destacar que igualmente se comprobó la no idoneidad de concentraciones muy por debajo de este límite, específicamente para

²³ La excepción a esto fueron precisamente los ensayos en los que se evaluó cuál de los dos solventes (cloroformo o clorobenceno) era el más conveniente.

²⁴ Cabe resaltar que este parámetro se reportaba en pocas de las referencias consultadas.

capas de P3HT:SnS₂ en las que el análisis por SEM-EDS que se presentará en la sección 1.7.2. no permitió identificar la presencia de las nanopartículas²⁵.

Con respecto a la proporción polímero:NP, se encontró una amplia gama de posibilidades reportadas en la literatura. Algunos ejemplos se recogen en la siguiente tabla, donde las proporciones resaltadas en letra negrita corresponden a las que dieron mejores resultados.

N°	Nanopartículas	Polímero	Proporción polímero:NP (en masa)	Referencia
1	Si		9:1, 4:1, 2:1 , 1:1, 1:2, 1:3 y 1:6	
2	TiO ₂		1:1	[175]
3	TiO ₂		1:3 y 1:7	[176]
4	ZnO		6:1, 3:1 y 1.5:1	[177]
5	ZnO		1:1	[172]
6	HgTe	1:2		[178]
7	CdSe	РЗНТ	1:9	[179]
8	CdSe		1:10	[171]
9	CdSe		1:10	[180]
10	CdSe		1:6, 1:7, 1:8	[181]
11	CdSe		4:1, 1.5:1 y 1:1.5	[182]
12	PbSe		1:6	[183]
13	CdS		2:1, 1.5:1, 1:1 , 1:1.5, 1:2	[184]
14	SnS_2	MDMO-PPV	2:1, 1:1 y 1:2	[185]

Tabla 4. Proporciones de polímero:nanopartículas (en masa) empleadas en distintos trabajos reportados en la literatura relacionados con la fabricación y estudio de propiedades de celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas

Como se ve, en la mayoría de los casos (considerando el mejor desempeño en los ejemplos que corresponde) la cantidad de polímero suele ser menor o igual que la cantidad de nanopartículas. Esto es especialmente relevante en los trabajos con calcogenuros, que son los más interesantes a efectos de esta tesis.

En algunas de estas publicaciones se reportan resultados y observaciones que fueron de particular utilidad para definir con cuáles condiciones empezar a trabajar en este estudio. Por ejemplo, en el caso n° 1 se señala que no fue posible realizar celdas solares con proporciones de nanopartículas mayores que 1:2 (P3HT:Si) porque la viscosidad de la suspensión aumentaba con el contenido de estas, lo que condujo a películas de capa activa deficientes. A su vez, en el caso n° 4 se reporta que si se aumentaba la proporción de nanopartículas por encima de la resaltada en la Tabla 4 se obtenían celdas con valores

²⁵ Estos resultados no se incluyeron en este trabajo.

más bajos de Voc y Jsc. Por su parte, en el caso nº 11 se indica que si se aumentaba esta proporción por encima de 1.5:1 (P3HT:CdSe), aumentaba la rugosidad de la capa activa y la posibilidad de formación de aglomerados de nanopartículas, lo que conllevaba a la disminución de la superficie de contacto entre el polímero y las nanopartículas. Interesantemente, en el caso nº 13 se acota que el aumento del contenido de CdS tuvo el efecto de reducir la magnitud de la separación de fases, lo cual dio origen a una mezcla efectiva entre las nanopartículas y el P3HT. También se señala que a medida que aumentaba la cantidad de CdS se reducía el tamaño del dominio del P3HT, lo que hacía que fuese más probable que los excitones formados dentro de este material alcanzaran la interfaz, con lo cual aumentaría el rendimiento de generación de carga. Además, se destaca que un mayor contenido de CdS puede dar como resultado un carácter más cristalino y un mayor grado de interconectividad dentro de los dominios de estas nanopartículas, con lo cual se favorecería la transferencia de electrones. Finalmente, en el caso nº 14 se observó que la eficiencia del dispositivo aumentaba al aumentar la concentración de nanopartículas, alcanzando un máximo en la proporción 1:1 y disminuyendo luego al aumentar aún más esta relación. Esto fue explicado asumiendo que cuando la concentración de SnS₂ es demasiado baja, el área de la interfaz donador-aceptor puede no ser lo suficientemente grande como para disociar de manera efectiva los excitones fotogenerados y generar los electrones y huecos libres. Por otro lado, las altas concentraciones de SnS₂ pueden inducir la separación de fases a gran escala a través de la formación de aglomerados, con lo que se afecta el contacto donador-aceptor y disminuye el rendimiento del dispositivo.

Considerando los resultados de la revisión bibliográfica realizada, en este trabajo las proporciones de P3HT:NP para la preparación de capas fueron de 1:2, 1:4, 1:6, 1:1 y 2:1. Los detalles específicos se darán en las secciones correspondientes.

1.4. Estudios del comportamiento de suspensiones de P3HT:NP

Este estudio se hizo por razones análogas a las descritas en la sección 1.2. Adicionalmente, para determinar si hay algún tipo de interacción entre el P3HT y las nanopartículas en las mezclas en suspensión, se hizo un análisis cuantitativo por espectroscopía de UV-vis utilizando diferentes proporciones de P3HT:NP. Con esto además se podrían tomar decisiones con respecto a la pertinencia de hacer este mismo tipo de estudio pero para el caso de muestras sólidas depositadas por *spin coating*, como se describirá en la sección 1.8.1.

1.4.1. Análisis cualitativo

Para este análisis se prepararon suspensiones de P3HT:NP en cloroformo, una vez que se determinó que este solvente daba mejores resultados²⁶. Para ello se siguió un procedimiento completamente análogo al descrito en la sección anterior, a partir de nanopartículas previamente secadas en la estufa.

²⁶ La excepción a esto fueron los primeros estudios realizados, que se hicieron con nanopartículas de HgS y se ensayaron el cloroformo y el clorobenceno como solventes para determinar cuál de los dos era el más idóneo (sección 2.1.1.2.).

Las proporciones de P3HT:NP que se ensayaron fueron 1:2, 1:4 y 1:6 y la concentración de nanopartículas en la mezcla final fue de 20 y 30 mg/mL.

Una vez que transcurrió el tiempo de sonicación de las mezclas, se monitoreó el comportamiento de las suspensiones en reposo mediante inspección visual cada 5 o 15 min durante 30 o 60 min, respectivamente.

1.4.2. Análisis cuantitativo

Para este estudio se prepararon suspensiones de P3HT:NP mediante el mismo procedimiento mencionado anteriormente, a partir de nanopartículas previamente secadas en la estufa. Por una parte, se hizo una suspensión madre de nanopartículas, que fue usada para preparar el resto de las suspensiones de nanopartículas por dilución. Por otra parte, se prepararon las soluciones de P3HT. Una vez que culminó el tiempo de sonicación de cada solución/suspensión por separado, se mezclaron de modo que la concentración de P3HT fuese la misma en cada mezcla (con excepción de una de ellas que solo contenía nanopartículas) y la de nanopartículas fuese diferente. De este modo se tuvieron muestras con 0, 25, 50, 75 y 100% de porcentaje en volumen de suspensión de nanopartículas, que fueron sonicadas según lo descrito en la sección 1.3.

Inmediatamente después de que transcurrió el tiempo de sonicación de las muestras, se adquirió el espectro de absorción de cada una por separado, realizando un barrido en el rango de 350 a 1000 nm a una velocidad de 480 nm/min. Para el análisis se usaron celdas de vidrio con tapa de teflón (Perkin Elmer B0631003), empleando cloroformo como blanco.

1.5. Acondicionamiento de sustratos

1.5.1. Patrón de sustratos

En las primeras etapas de este trabajo se usaron sustratos de vidrio recubiertos totalmente con ITO. Para evitar cortocircuitar las celdas a construir, era necesario remover parte del ITO, dejando como remanente el área deseada de contacto. Se optó por escoger un patrón de sustrato simple, de celda única, como se muestra en la Figura 47(a).



Figura 47. Patrón de sustrato (a) de celda única, sin píxeles diferenciados; (b) de 8 píxeles

Para hacer este patrón, primero se protegían los sustratos con el fin de evitar la remoción de ITO en zonas no deseadas. Posteriormente, se hacía un ataque químico a 55 °C con una solución acuosa que contenía una mezcla de HCl y HNO₃, junto con unas gotas de detergente líquido para promover la humectación de la superficie de ITO [186]. Una vez transcurrido el tiempo de exposición al tratamiento ácido, se removía el protector, se lavaban los sustratos con suficiente agua tipo 1 y se secaban con una

corriente de CDA. Finalmente, se verificaba en cada uno la resistencia eléctrica en la parte expuesta al tratamiento.

Para esta etapa se ensayaron distintas condiciones. Una de ellas fue el protector usado, que debía ser resistente a los ácidos, con muy buena adhesión al ITO, pero no al vidrio. También se probaron distintas concentraciones de ácido y tiempos de exposición, como se señala en la Tabla 5. Las condiciones óptimas usadas en el resto de las etapas en las que se emplearon estos sustratos fueron las correspondientes al ensayo 4.

	Condiciones empleadas				
N°	Protector del sustrato	Composición de la so- lución	Tiempo (min)	Resultados	
1	Bandas adhesi- vas Quick- stick [™]	HCl 7 % y HNO ₃ 3,3 %	3	Las bandas no son protectores apropia- dos (no resisten el tratamiento ácido)	
2	Cinta aislante Wonder®	Igual que el anterior	3	La cinta aislante Wonder® resiste el tratamiento No hubo remoción completa del ITO	
3	Igual que el anterior	Igual que el anterior	5	No hubo remoción completa del ITO	
4	Igual que el anterior	HCl 20 % y HNO ₃ 5 %	3	Remoción satisfactoria del ITO en la franja deseada	

Tabla 5. Ensayos de remoción de ITO de los sustratos por ataque ácido a 55 °C

En etapas subsiguientes de este trabajo se logró disponer de sustratos comerciales con un patrón de 8 píxeles [Figura 47 (b)], que son más versátiles debido a la posibilidad de tener 8 celdas independientes en un mismo sustrato. De este modo, cualquier irregularidad o inconveniente que se pudiera tener en algún píxel afecta solo a una celda y no al resto, cosa que no ocurre con un patrón de celda única.

1.5.2. Limpieza de sustratos

En la mayoría de los casos los sustratos se limpiaban sonicando sucesivamente a 60 °C durante 10 min en (1) solución de detergente en agua tipo 1, (2) solución de NaOH 10% en agua tipo 1, (3) agua tipo 1 y (4) 2-propanol, dejándolos en una porción nueva de 2-propanol hasta el momento de usarlos. Entre cada cambio de sustancia de limpieza se hacían enjuagues con suficiente agua tipo 1.

Cabe destacar que el NaOH era utilizado según lo reportado en la literatura para mejorar la humectabilidad mediante la formación de grupos funcionales hidroxilo en la superficie del sustrato [187]. En los últimos experimentos de este trabajo, lo anterior se realizó a través de un tratamiento con un limpiador UV/ozono Ossila L2002A2 durante 15 min, después de haber limpiado los sustratos con (1), (3) y (4) como se describió en el párrafo anterior, y justo antes de usarlos para las siguientes etapas. Esto se hizo debido a que el tratamiento con UV/ozono mejora la energía libre de la superficie de los sustratos, dando como resultado un mejor comportamiento de humectación (por lo ya expresado para el NaOH), y además permite la remoción de contaminantes orgánicos y la esterilización de la superficie

1.6. Depósito de capas por spin coating

La técnica de *spin coating* generalmente implica la obtención de una película delgada uniforme de un material deseado (de unos pocos nm a unos pocos µm), a través de la aplicación de una solución/suspensión de dicho material en un solvente adecuado (usualmente designada como una "tinta") utilizando la rotación del sustrato a alta velocidad angular. Esta rotación hace que la fuerza centrípeta, combinada con la tensión superficial de la tinta, distribuya el recubrimiento líquido de manera uniforme sobre toda la superficie, al tiempo que se evapora el solvente para dejar sobre el sustrato una capa sólida del material deseado. Este proceso se representa esquemáticamente en la Figura 48.



Figura 48. Representación esquemática del proceso de recubrimiento por spin coating. Tomado de [190]

En general, el espesor de la capa es proporcional al inverso de la raíz cuadrada de la velocidad angular, como se evidencia en la siguiente figura. No obstante, es necesario resaltar que el espesor exacto de la capa dependerá de la concentración de la solución y de la velocidad de evaporación del solvente (que a su vez está determinada por la viscosidad y presión de vapor del mismo, así como por la temperatura y la humedad ambiental) y, por esta razón, la relación espesor-velocidad angular se determina empíricamente.



Figura 49. Ejemplo de curva espesor-velocidad angular para una capa depositada por spin coating. Se cumple la relación $t \propto 1/\sqrt{\omega}$, donde t es el espesor de la capa y ω la velocidad angular. Tomado de [190].

Para hacer el depósito de la tinta se pueden usar dos métodos: el estático y el dinámico. En el método estático, la solución/suspensión a depositar se coloca sobre el sustrato en reposo, normalmente

de modo que quede completamente cubierto, antes de que comience la rotación. Luego se pone en marcha el equipo y se lleva a la velocidad requerida lo más rápido posible. En el método dinámico, primero se hace girar el sustrato, se deja que alcance la velocidad deseada, y luego se dispensa la solución/suspensión.

Se ha reportado que el método dinámico por lo general es un proceso más controlado, que proporciona una menor variación de sustrato a sustrato. Esto se debe a que el solvente tiene menos tiempo para evaporarse antes del inicio del proceso, por lo que la aceleración y el tiempo de dispensación son menos críticos (siempre y cuando el sustrato tenga tiempo para alcanzar la velocidad angular deseada). Esta es la razón principal por la que se recomienda una deposición dinámica si es posible. Particularmente, para solventes de baja presión de vapor como el agua, la evaporación no es un gran problema y además con este método se tiene la ventaja de que, en general, se gasta menos solución/suspensión a depositar. Una de las desventajas es que se requiere de mucha más práctica y habilidad para hacer la deposición y, además, es más difícil obtener una cobertura completa del sustrato cuando se usan velocidades angulares por debajo de 1000 rpm o soluciones/suspensiones muy viscosas. Esto se debe a que la fuerza centrípeta necesaria para arrastrar el líquido a través de la superfície puede ser insuficiente. Por ello, se toma como punto de corte las 500 rpm, por debajo de las cuales se recomienda usar el método estático, en cuyo caso las condiciones deben controlarse con más cuidado [190].

1.6.1. Depósitos de capas de PEDOT:PSS

La dispersión acuosa de PEDOT:PSS era filtrada inmediatamente antes de su uso, mediante filtro de membrana de 0.45 µm, y posteriormente se hacía el depósito de la capa mediante *spin coating* sobre los sustratos de ITO previamente acondicionados según lo descrito en la sección 1.5.

En la presente etapa fue necesario ensayar diferentes condiciones, no solo para optimizar el proceso sino también para obtener películas homogéneas con espesores de alrededor de 40-70 nm. Las distintas condiciones analizadas fueron las siguientes: (1) volumen dispensado, (2) velocidad de giro del sustrato (velocidad angular) en la dispensación²⁷ y el secado, (3) tiempos de dispensación y de secado, y (4) método de deposición (dinámico o estático).

Con respecto al volumen dispensado, los distintos ensayos buscaban tener una buena cobertura de los sustratos con la menor cantidad de muestra posible. Por su parte, con las diferentes velocidades de giro del sustrato el objetivo era obtener capas con espesores dentro del rango mencionado anteriormente. A su vez, los distintos tiempos obedecen a que las propiedades de las capas obtenidas por *spin coating* no solo dependen de sus características físicas (espesor, uniformidad) sino que también se ven influenciadas muy fuertemente por este parámetro. Para la mayoría de los experimentos estándar de deposición por *spin coating*, el objetivo es mantener el sustrato girando hasta que la capa esté completamente seca. Una vez más, este parámetro debe determinarse experimentalmente, ya que dependerá

²⁷ También se tomó en cuenta la aceleración angular, parámetro usado como equivalente a una rampa de velocidad angular.

principalmente del punto de ebullición y la presión de vapor del solvente, así como de las condiciones ambientales. Para la mayoría de los solventes (dentro de los que se incluyen el agua y el cloroformo), un tiempo de secado de 30 s suele ser suficiente y se recomienda como punto de partida para la mayoría de los procesos. Finalmente, se ensayaron los dos métodos de deposición, ya que la forma de dispensar la tinta es uno de los factores más importantes a la hora de obtener películas de buena calidad mediante la técnica de *spin coating* [190].

Tomando en cuenta la curva de la Figura 49, los espesores deseados podrían obtenerse con velocidades angulares 1500 y 5000 rpm. Para sustentar esto y llevarlo al caso específico de dispersiones acuosas de PEDOT:PSS disponibles comercialmente, se hizo otra revisión bibliográfica exhaustiva sobre las condiciones de deposición de la capa de esta sustancia para su uso en celdas solares análogas a las del presente estudio. Se encontró que las velocidades angulares variaban entre 1000 y 6000 rpm, con tiempos de secado entre 30 s y 2 min [172][191]-[199]. En general, no se especificaban más detalles sobre el resto de las condiciones empleadas.

En el Apéndice 1.1. se tiene un resumen de algunas de las condiciones empleadas en este trabajo y los resultados obtenidos. Se encontró que las condiciones óptimas fueron 35 μ L de volumen dispensado con el método de deposición dinámico a 5000 rpm y con tiempo de secado de 45 s.

Una vez hecho el depósito se removía la capa de PEDOT:PSS de aquellas zonas que estarían destinadas al contacto metálico con el cátodo, empleando para ello un hisopo de alta precisión ligeramente humedecido con agua de tipo 1. El sustrato con la película era luego sometido a un *annealing* térmico a 120 °C durante 10 min, lo cual se hacía para terminar de remover el exceso de agua proveniente de la dispersión comercial de PEDOT:PSS [171]. Estas condiciones también se basaron en lo reportado en la literatura, donde se tienen temperaturas que varían desde 80 hasta 160 °C y tiempos entre 5 min y 1 h [176][179][194][196]-[199].

La homogeneidad de los depósitos se verificó, en primer lugar, mediante inspección visual. Posteriormente, se determinó a través de análisis morfológicos por SEM y AFM. Por su parte, el espesor de las capas se halló por SEM, a través de imágenes de sección transversal mediante FIB-SEM. También se hicieron análisis por espectroscopía de UV-vis y XRD.

Es necesario mencionar que, en general, las capas de PEDOT:PSS se usaban inmediatamente después de haber sido depositadas, con la intención de disminuir la exposición del ITO al PEDOT:PSS debido a los inconvenientes que se mencionaron en la sección 5.2.3. del Capítulo 2. La excepción a esto fueron las capas utilizadas en los análisis por SEM y AFM, en cuyo caso se guardaban en un recipiente hermético con atmósfera de nitrógeno y sílica gel y se analizaban al día siguiente.

1.6.2. Depósito de capas de P3HT:NP

Las capas de P3HT:NP se depositaron por *spin coating* sobre las capas de PEDOT:PSS mencionadas en la sección 1.6. Esto se hizo a partir de las suspensiones descritas en la sección 1.3. y considerando las variables discutidas en 1.6. Así, se utilizaron distintas proporciones de P3HT:NP y se emplearon distintos volúmenes de dispensado, velocidades angulares, tiempos y métodos de deposición. Todos estos parámetros debieron ser optimizados para cada una de las nanopartículas empleadas en este trabajo.

Como punto inicial para determinar los parámetros a utilizar en la optimización de esta etapa, se consideró la misma revisión bibliográfica mencionada en la sección 1.3, que fue extendida para incluir otras referencias relacionadas con la deposición de las capas activas. Una vez más, no en todos los casos se especificaban estos parámetros, pero al comparar los que sí lo hacían se observó que las condiciones eran muy variadas y difíciles de sistematizar. No obstante, en general, las velocidades angulares eran mucho menores a las consideradas en la deposición del PEDOT:PSS. De este modo, la deposición se hacía con velocidades que variaban entre 500 y 1500 rpm, con tiempos totales entre 30 s y 2 min [192][199]-[201]. Esto no solo obedecía a la intención de obtener capas de mayor espesor²⁸ sino a que además se ha verificado que la cristalización de polímeros, o de capas de contengan polímeros, se ve favorecida a bajas velocidades angulares [190].

Un aspecto que cabe destacar es que en diversos reportes de la literatura se varía la velocidad angular en un rango determinado, con el fin de obtener distintos espesores de capa activa, y se hace un estudio de cómo cambian los parámetros eléctricos de las celdas obtenidas en función dichos espesores [200]. En algunos casos se reporta que el Voc no varía con el espesor de la capa activa debido a que este parámetro depende principalmente de los niveles de energía de los materiales aceptores y donadores. Una observación similar se tiene para el FF, en contraposición con la Jsc que sí puede cambiar significativamente con el espesor. Así, se ha observado que la Jsc puede aumentar al disminuir el espesor de la capa activa, ya que depende del número de fotones absorbidos en dicha capa, los cuales, a su vez, dependen del espesor. No obstante, para capas activas muy gruesas, la Jsc puede disminuir debido a que aumenta la velocidad de recombinación [72].

En el Apéndice 1.2. se presentan algunas de las condiciones empleadas en este trabajo y los resultados obtenidos. Se tomó en cuenta que para solventes de alta presión de vapor como el cloroformo (que es alrededor de 10 veces más alta que el agua) sí puede ser crítico el método de dispensación, por lo que el tiempo entre el depósito y el inicio de la rotación del sustrato puede marcar una gran diferencia tanto en el grosor como en la calidad de la película. Se usaron velocidades angulares entre 500 y 1000 rpm y tiempos totales de 2.5 a 3 min.

Una vez hecho el depósito de la capa activa, se removía parte de esta en aquellas zonas que estarían destinadas al contacto con el cátodo metálico, empleando para ello un hisopo de alta precisión ligeramente humedecido con cloroformo. Finalmente se hacía un *annealing* térmico calentando en una plancha de calentamiento a 150 °C durante 15-30 min.

Esto último tuvo su punto de referencia en lo reportado en la literatura, en donde la temperatura de

²⁸ En la mayoría de las referencias consultadas, este parámetro no se reportaba. En los pocos casos en los que se señalaba, estaba entre 100 y 300 nm.

este proceso variaba entre 100 y 160 °C durante un tiempo entre 10 min y 1 h [172][193]-[195][199][201][202]. Este paso se debía a que se sabe que es uno de los métodos más efectivos para mejorar el rendimiento del dispositivo. Así, se considera que contribuye a aumentar la fotocorriente de las siguientes maneras: (1) aumento del grado de cristalinidad del P3HT, que mejora la absorción de luz y el transporte de carga, y (2) aumento en el rendimiento de las cargas disociadas, correlacionado con una disminución del potencial de ionización del P3HT. Normalmente se hace porque mejora la morfología de la capa activa, aumentando el orden de las cadenas de polímero e induciendo la cristalización en micro-regiones. Las cadenas más ordenadas y el mayor volumen cristalino dan como resultado la mejora de la movilidad de huecos por la anisotropía adicional en la estructura y las mayores interacciones π - π * entre cadenas. El aumento de esta interacción da como resultado electrones π conjugados más deslocalizados, la disminución del *band gap* entre los niveles π y π *, y el aumento de la transición óptica π - π *. No obstante, es necesario mencionar que se ha observado en algunos casos que un aumento de la temperatura por encima de 150-175 °C origina una mayor separación de fases y, por ende, disminuy la intensidad de la absorción de luz, lo cual es desfavorable para el desempeño de las celdas solares [24][101][203][204].

Para finalizar cabe destacar que, al igual que se hizo con las capas de PEDOT:PSS, en general las capas activas se usaban inmediatamente después de haber sido depositadas. Una vez más, la excepción a esto fueron las capas utilizadas en los análisis por SEM y AFM, en cuyo caso se tuvieron las mismas precauciones descritas en la sección 1.6.1. y además se extremaron las medidas para evitar la exposición a la luz.

1.7. Análisis de capas de P3HT:NP

Las capas activas depositadas según lo descrito en la sección anterior se analizaron mediante espectroscopía de UV-vis, SEM y SEM-EDS, AFM y XRD. En un caso particular, se hizo un análisis por TEM y STEM, según se describirá en 1.7.3.

1.7.1. Análisis por espectroscopía UV-visible

Este estudio fue similar al descrito en la sección 1.4.2. pero tenía como objetivo hacer una caracterización óptica de las capas activas, así como estudiar si había alguna interacción entre las nanopartículas y el P3HT, lo cual es necesario en el caso de las celdas solares. Para el primer caso se utilizaron muestras con una proporción 1:2 de P3HT:NP. En general, para el segundo caso además se usaron capas de diferentes proporciones P3HT:NP. Por razones de comparación, también se incluyeron capas de P3HT puro y capas de nanopartículas puras, depositadas en todos los casos como se describió en la sección 1.6.2.

En todos los análisis se usó un porta muestras para sólidos y se tomaron los espectros por separado realizando un barrido en el rango de 350 a 1000 nm a una velocidad de 480 nm/min. Para cada análisis se usó como blanco una muestra consistente en una capa de PEDOT:PSS depositada sobre un sustrato de ITO de acuerdo al procedimiento de la sección 1.6.1.

1.7.2. Análisis por SEM y SEM-EDS

Este estudio tenía como objetivo hacer una caracterización morfológica (SEM) y de composición (SEM-EDS) de las capas activas. Este último análisis también servía para determinar o confirmar si la mezcla del P3HT con las nanopartículas se distribuía sobre todo el sustrato, así como complementar los estudios relacionados con la interacción entre el P3HT y las nanopartículas, pues permite distinguir las zonas correspondientes a las nanopartículas de las correspondientes al P3HT. En todos los casos se emplearon muestras con una proporción 1:2 de P3HT:NP y una concentración de nanopartículas de 20 mg/mL.

En los análisis realizados con el microscopio JEOL 5900 Low Vacuum de la Facultad de Ciencias, también se prepararon capas de P3HT puro (al igual que se hizo en el análisis de la sección 1.7.1.). Inmediatamente después de depositar las capas, se metalizaron con oro de acuerdo al procedimiento que se describirá en la sección 1.8.1. En este caso se usaron ~24 mg de oro, de modo de obtener una capa lo suficientemente delgada como para que no interfiriera en el análisis, pero que garantizara que las muestras fuesen conductoras para poder obtener así imágenes de mejor calidad.

En cada caso se adquirieron imágenes mediante detección de electrones secundarios. Estas imágenes se tomaron para tres áreas distintas de la diagonal, según se muestra esquemáticamente en la Figura 50. Se realizó de esta manera con el fin de hacer un muestreo en las zonas representativas del sustrato: lados izquierdo-derecho, superior-inferior y centro. Se emplearon 20 kV de voltaje de aceleración y distintas magnificaciones (2000, 3000, 10000, 20000 y 30000), dependiendo de la información obtenida. Para el estudio por SEM-EDS también se analizaron las tres áreas de la diagonal, con magnificación de 2000. En algunos casos se empleó la detección de electrones retrodispersados y en otros casos, la de electrones secundarios²⁹. La información fue procesada con el software NORANTM System Six (NSS) 2.3 de Thermo Scientific.



Figura 50. Representación esquemática de las distintas áreas de capas activas analizadas por SEM y SEM-EDS

Por su parte, en los estudios selectos realizados con el microscopio ZEISS Sigma 300 de Carl Zeiss Microscopy Research Solutions se depositó una película protectora de carbono en las zonas de interés (las tres áreas distintas de la diagonal antes mencionadas). Posteriormente, se seccionó la muestra con el haz del equipo, se tomaron imágenes mediante detección de electrones retrodispersados y se realizó un análisis por EDS. Adicionalmente, se realizó una secuencia de seccionamiento-adquisición de imagen repetida a lo largo de 10 µm de la muestra²⁹. Todo lo anterior permitió hacer un análisis

²⁹ Las imágenes y espectros de EDS fueron adquiridos por el técnico del equipo.

morfológico y de composición no solo en la superficie de la muestra sino también a una profundidad tal que se podían distinguir las distintas capas depositadas (incluyendo la capa de PEDOT:PSS). Además, permitió distinguir cómo variaba el interior de la superficie en toda esa distancia. Finalmente, fue posible determinar el espesor de las distintas capas a través de imágenes de sección transversal.

1.7.3. Análisis por TEM y STEM

Este análisis se hizo para el caso particular de mezclas de P3HT:SnS₂ con el fin de profundizar en el estudio de la morfología de las capas y verificar si efectivamente se formaba una mezcla apropiada entre en polímero y el SnS₂, pues los resultados del análisis de la sección anterior no permitían una conclusión clara. En este caso, se usó un procedimiento completamente análogo al de la sección 1.6.2., con la excepción de que la mezcla de P3HT:SnS₂ se depositó directamente sobre una grilla como la mencionada en la sección 1.1., la cual fue adherida previamente a un sustrato de vidrio. Se usó una proporción 1:2 de P3HT:NP y una concentración de SnS₂ de 20 mg/mL. Se adquirieron imágenes de TEM y se hizo un mapeo elemental sobre determinadas líneas seleccionadas convenientemente.

1.7.4. Análisis por AFM

Este análisis se hizo con la finalidad de complementar la caracterización morfológica de las capas activas y además permitió calcular la rugosidad de la superficie. Una vez más, se emplearon muestras con una proporción 1:2 de P3HT:NP y una concentración de nanopartículas de 20 mg/mL, así como de P3HT puro (en este último caso, con las mismas condiciones de la sección 1.7.1.).

Se adquirieron imágenes en modo *tapping*, barriendo áreas cuadradas de 100, 25 y 5 µm de lado, con velocidades de escaneo entre 0.200 y 0.250 Hz para 384 y 512 líneas³⁰. Los datos fueron procesados con el software NanoScope Analysis[®] 1.40 de Bruker Corporation.

Para la determinación de la rugosidad de cada muestra de interés, se seleccionaron imágenes de 25 µm de lado y se determinó una de las estadísticas de rugosidad más utilizadas: la rugosidad promedio, Ra, que es la que se reporta comúnmente en la literatura cuando se hacen estudios de este tipo. Con esto fue posible realizar una primera comparación entre las muestras. No obstante, para hacer una comparación más detallada se tomó en cuenta que Ra se basa en cálculos de mínimos cuadrados y sus algoritmos están más relacionados con el mejor ajuste de todos los puntos de altura que con la frecuencia espacial de la muestra. Para ilustrar esto, considérense las superfícies A y B de la Figura 51. En el caso A se tiene un perfil de alta frecuencia espacial, y en el B se tiene un perfil con las mismas alturas promedio, pero con frecuencia espacial más baja. En términos de Ra, ambas superfícies son igualmente rugosas [205].

³⁰ Las imágenes fueron adquiridas por el técnico del equipo.



Figura 51. Representación esquemática de dos superficies con la misma rugosidad promedio pero distinta frecuencia espacial. Tomado de [205]

Para poder diferenciar entre estos dos escenarios, en los casos de mayor interés se determinó la rugosidad mediante la función de densidad espectral de potencia (PDS, *Power Spectral Density*), utilizando para ello las mismas imágenes de la determinación de Ra. La función de PDS se basa en una representación de la amplitud de la rugosidad de una superficie en función de la frecuencia espacial de la rugosidad, y permite obtener un valor de rugosidad que toma en cuenta la distribución espacial [205].

1.7.5. Análisis por XRD

A través de este estudio se hizo un análisis del comportamiento cristalino de las distintas mezclas, empleando muestras con una proporción 1:2 de P3HT:NP y una concentración de nanopartículas de 20 mg/mL, comparándolas entre sí y con una capa de P3HT puro (depositado como se describió en la sección 1.7.1.) y las nanopartículas puras. Con esto fue posible complementar los estudios de la interacción entre las nanopartículas y el polímero.

Las medidas fueron realizadas con la radiación CuK α (λ =1.54 Å)³¹, en dos rangos diferentes de 20: 4 a 65° y 8 a 90°. En ambos casos se usó un paso de 0.02° y el tiempo de conteo por cada paso fue de 15.4 y 5 s para el primer y segundo caso, respectivamente³².

El procesamiento inicial de los datos (asignación de picos, resta de *background*, determinación de las distancias interplanares³³ y transformación de archivos, entre otros) se hizo con el software X'Pert HighScore 2.0.1 de Malvern PANalytical. Adicionalmente, se determinó si había alguna orientación preferencial, calculando para ello el coeficiente de textura (TC) a partir de la siguiente expresión:

$$TC(hkl)_{i} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \cdot \left[\frac{1}{N} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}\right]^{-1}$$
(12)

³¹ Es necesario acotar que no se usó monocromador, por lo que también estaba incluida la línea CuK β (λ =1.39

Å). Esto dio como resultado las señales dobles que se evidenciarán en los difractogramas correspondientes.

³² Las medidas fueron hechas por el técnico del equipo.

³³ Basadas en la ecuación de Bragg, $\lambda = 2$ D sen θ , donde λ es la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm), D es el valor de la distancia entre los planos y θ es el valor del ángulo donde aparece la reflexión.

donde $I_{(hkl)}$ es la intensidad observada del plano (hkl), $I_{0(hkl)}$ es la intensidad de la reflexión (hkl) de una muestra policristalina, N es el número total de reflexiones tomadas en cuenta, y (hkl) denota los índices de Miller de los planos reticulares correspondientes [206].

1.8. Construcción de las celdas solares

1.8.1. Depósito del cátodo metálico

La deposición del cátodo metálico se hacía por evaporación térmica con un vacío de $\sim 10^{-5}$ mbar. Para la optimización de esta etapa se analizaron distintas condiciones: intensidad de corriente, tiempo de exposición, distancia y altura del sustrato con respecto al filamento y cantidad de metal. En todos los casos se hacía de tal modo que no quedara metal en la canasta de tungsteno. En las primeras etapas de ensayó con paladio y posteriormente se sustituyó por plata. La naturaleza del metalizado se determinó por inspección visual, medidas de resistencia eléctrica, XRD, SEM y AFM. En el Apéndice 1.3. se presenta un resumen de la optimización antedicha.

La deposición del cátodo metálico se hacía inmediatamente después del depósito de la capa activa (sección 1.6.2.), una vez que se enfriaba el sustrato. Para ello se protegía este último con una máscara, de modo de tener el patrón deseado, y se introducía en el evaporador de metales previamente cargado con \sim 33 mg de plata. Cuando se alcanzaba un vacío del orden de 10⁻⁵ mbar, se evaporaba el metal proporcionando al filamento la corriente apropiada: 10 A hasta incandescencia del filamento, y luego 20 A durante 40 s. Al finalizar este proceso se introducía nuevamente el sustrato en la *glove box* y se le quitaba la máscara para continuar con los pasos subsiguientes.

1.8.2. Tratamiento final de las celdas

Para esto se emplearon dos enfoques: (1) encapsulando las celdas; y (2) sin encapsular las celdas.

El primer enfoque se utilizó en los primeros años de trabajo o si se deseaba guardar la celda para hacer algún análisis posterior, pues lo que se buscaba era minimizar la exposición de la capa activa a las condiciones ambientales durante un tiempo prolongado. Para el encapsulado se añadía, sobre el centro de la capa activa, una gota de adhesivo epoxi especialmente formulado para cumplir con este objetivo en celdas solares de investigación, se colocaba el vidrio deseado³⁴ y se curaba bajo radiación por UV durante 30 min. Una vez pasado este tiempo se limpiaban los bordes donde se haría el contacto metálico, empleando para ello un hisopo embebido en acetona.

Debido a que el encapsulado implicaba someter las celdas a radiación UV por un tiempo prolongado, a que aumentaba el tiempo de procesamiento para la obtención de las mismas y a que no se observaron diferencias entre los dispositivos encapsulados y sin encapsular, este paso se omitió en etapas posteriores del trabajo, en donde ya se contaba con las condiciones apropiadas como para hacer la caracterización eléctrica de los dispositivos inmediatamente después de depositar el cátodo metálico.

³⁴ En las primeras etapas de este trabajo se usó un vidrio cubreobjeto, previamente cortado para obtener el tamaño apropiado. En etapas posteriores se sustituyó por un vidrio especialmente diseñado para encapsulado de celdas solares.

Es necesario mencionar que como parte del tratamiento final de las celdas también se ensayaron diferentes condiciones de contacto eléctrico necesario para la caracterización eléctrica, según se describe a continuación (con información complementaria en el Apéndice 1.4).

1.9. Caracterización eléctrica de los dispositivos construidos

Los dispositivos fotovoltaicos se caracterizaron eléctricamente a través de sus curvas J-V, mediante las cuales se determinaron los valores de Voc, Jsc, FF y PCE. Estas curvas se realizaron sin iluminación y bajo iluminación solar simulada equivalente a 1 *sun* del espectro AM 1.5G. La potencia de la luz se estableció en 1000 W m⁻² mediante una celda de referencia de silicio RR-219-O de Abet Technologies, certificada por el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL). En todos los casos se usó el ReRa Systems® Tracer 2 como software de adquisición de datos.

Para hacer estas caracterizaciones fue necesario considerar dos aspectos importantes a la hora de optimizar el proceso: (1) la conexión eléctrica entre las celdas y el simulador solar; y (2) los distintos parámetros para la adquisición de datos.

Con respecto al primer aspecto, en el Apéndice 1.4. se presenta un resumen de la información correspondiente. En las primeras etapas de este trabajo, en las cuales se usó el patrón de celda de la Figura 47(a), las mediciones se hacían conectando la celda al simulador solar mediante *legs* de conexión eléctrica. Una vez que se dispuso de sustratos con el patrón de 8 píxeles [Figura 47(b)] (que corresponde a la mayoría de los casos), se usó una *test board* Ossila que permitía una conexión más sencilla y versátil. Cabe destacar que para cada dispositivo construido se debían adquirir los datos correspondientes a los 8 píxeles por separado.

Por su parte, con respecto al segundo aspecto, se ensayaron diferentes condiciones para realizar las medidas, donde la más importante corresponde a las velocidades de barrido. Así, se usaron velocidades de 115 mV/s (barrido rápido) y 22 mV/s (barrido lento). En todos los casos se hizo un ajuste del circuito de *photofeedback* del equipo, de modo de estabilizar la irradiación del sistema a un nivel superior al $\pm 0.5\%$.

2. Resultados y discusión

Como se dijo antes, los resultados y su discusión fueron divididos en función de los materiales analizados como posibles aceptores de electrones. Para cada uno de los casos se comenzará proporcionando algunas de las características de las nanopartículas empleadas, relacionadas principalmente con las morfologías y distribuciones de tamaños, así como con su comportamiento en suspensión. Posteriormente, se presentará lo correspondiente a los análisis ópticos, morfológicos y/o de composición de las mezclas y se finalizará con las caracterizaciones eléctricas de los dispositivos construidos, cuando corresponda.

2.1. Estudios con HgS

Las nanopartículas de HgS fueron las primeras de las que se pudo disponer y con las cuales se hicieron los estudios preliminares de esta tesis. Los resultados obtenidos en dichos estudios no solo

sirvieron para analizar el posible uso de este material como aceptor de electrones en las celdas solares consideradas sino que también sirvieron de base para optimizar algunas de las condiciones/etapas (como se ve en el Apéndice 1) y trabajar con el resto de las nanopartículas. A continuación se presentan los resultados más importantes en este contexto.

2.1.1. Experimentos con polivinilpirrolidona y hexadecanotiol como agentes estabilizantes 2.1.1.1. Características de las nanopartículas utilizadas

En la Figura 52 se tienen ejemplos representativos de imágenes de TEM y de histogramas de distribuciones de tamaños para los dos casos empleados. Se pueden observar nanopartículas cristalinas dispersas con morfología de sección transversal tipo disco y, para el HgS_HDT, también se perciben estructuras hexagonales. En el caso de HgS_PVP el tamaño promedio es de 43 nm, mientras que en el del HgS_HDT es de 45 nm. Además se observa que en ambos casos las nanopartículas están formando aglomerados de distintos tamaños.



Figura 52. Imágenes de TEM de nanopartículas e histogramas de distribuciones de tamaños: HgS_PVP (superior) y HgS_HDT (inferior). Las imágenes de HgS_PVP con escalas de 10, 50 y 100 nm fueron hechas en el microscopio del GDMEA y el resto lo fue en el microscopio de la Facultad de Ciencias (sección 1.1.).

Por su parte, los resultados derivados del estudio cualitativo de la estabilidad de las nanopartículas en cloroformo y clorobenceno, demostraron que, en todos los casos, las suspensiones fueron estables durante por lo menos 1 h³⁵.

2.1.1.2. Análisis cualitativo del comportamiento de suspensiones de P3HT:HgS

En la Tabla 6 se pueden observar los resultados obtenidos en el análisis cualitativo de suspensiones de capa activa en cloroformo y en clorobenceno.

Tabla 6. Comportamiento en suspensión de mezclas de P3HT:HgS en cloroformo y clorobenceno. Proporción 1:2 P3HT:NP, concentración de NP = 20 mg/mL

Magala	Comportamiento en cada solvente			
Mezcia	Cloroformo	Clorobenceno		
P3HT:HgS_PVP Suspensión aparentemente estable por lo menos durante 1 h		Se forman aglomerados distin- guibles a simple vista		
P3HT:HgS_HDT Suspensión aparentemente estable por lo menos durante 1 h		No se ensayó		

A modo de ejemplo, en la Figura 53 se presentan fotos representativas del comportamiento de suspensiones de P3HT:HgS_PVP en ambos solventes.



Figura 53. Comportamiento de suspensiones de P3HT:HgS_PVP en cloroformo (izquierda) y clorobenceno (derecha). En ambos casos la proporción de P3HT:NP fue de 1:2 y la concentración de nanopartículas fue de 20 mg/mL.

Cabe destacar que para el caso de la mezcla P3HT:HgS_PVP se intentó filtrar la suspensión mediante filtro de 0.45 µm, con la intención de separar los aglomerados. No obstante, se observó que quedaba mucho material retenido, pues la tinta se secaba rápidamente y tapaba el filtro.

Las observaciones anteriores permitieron entonces definir dos aspectos que se mantuvieron para el resto de los casos estudiados en este trabajo: (1) usar cloroformo como solvente para obtener las distintas capas activas y (2) no considerar el filtrado de las suspensiones de capa activa.

De este modo, se completó el análisis cualitativo usando cloroformo como solvente para el caso de mezclas con las proporciones 1:4 y 1:6 de P3HT:NP, con una concentración de nanopartículas de 20 y 30 mg/mL. En todos los casos se obtuvieron resultados igualmente satisfactorios, con suspensiones aparentemente estables por lo menos durante 1 h.

³⁵ Se decidió dejar de monitorear al cabo de una hora, por ser tiempo suficiente para el posterior procesamiento en las mezclas y porque no se observaba ningún cambio.

2.1.1.3. Análisis de capas de P3HT:HgS por espectroscopía UV-visible

Los resultados del estudio de las propiedades ópticas de las capas activas mediante espectroscopía de absorción UV-vis se pueden observar en la Figura 54, mientras que la Tabla 7 recoge las longitudes de onda máximas de las señales más importantes.



Figura 54. Espectros de absorción UV-visible (normalizados) de capas de: (a) P3HT:HgS_PVP, P3HT puro y HgS_PVP; (b) P3HT:HgS_HDT, P3HT puro y HgS_HDT. En ambos casos, la proporción de P3HT:NP fue de 1:2, con una concentración de nanopartículas de 20 mg/mL. Las diferencias entre los espectros del P3HT cuando se comparan (a) y (b) obedecen a que se hicieron con productos de diferentes marcas comerciales.

		Longitud de onda de las señales características (nm)		
Espectro	Muestra	Señal 1 A ₀₋₂	Señal 2 A ₀₋₁	Señal 3 A ₀₋₀
(a)	РЗНТ	519	550	600
	P3HT:HgS_PVP	513-514	549	601-602
	РЗНТ	526	559	603
(0)	P3HT:HgS_HDT	525	559-560	603-604

Tabla 7. Longitudes de onda máximas de las señales más importantes de los espectros UV-vis de la Figura 54

De los espectros se desprende que tanto las mezclas como el polímero puro absorben en el visible, en el rango 450-650 nm mayoritariamente. Las nanopartículas, tanto las de HgS_PVP como las de HgS_HDT, tienen poca absorción en el visible en comparación con el P3HT. Los resultados coinciden con lo reportado en la literatura para capas de P3HT regiorregular o de mezclas que lo contengan, donde se señala que dicho polímero tiene una banda de absorción π - π *, fuerte y ancha, entre 450 y 650 nm, que es indicativa de una extensa deslocalización de electrones π [207].

Todos los espectros están altamente estructurados y exhiben los modos vibracionales comunes de los picos de absorción de capas de P3HT regiorregular, lo cual es indicativo de la presencia de estructuras altamente ordenadas. Estos modos vibracionales, correspondientes al estado electrónico excitado, se

encuentran centrados entre 519-526 nm, 550-559 nm y 600-603 y fueron designados en la Tabla 7 como señal 1, 2 y 3, respectivamente. Todo lo anterior coincide también con lo reportado en la literatura [208] para los espectros de absorción de películas de P3HT regiorregular, que presentan dos partes diferenciadas: la de menor longitud de onda (mayor energía) se asocia a estados intra-cadena muy probablemente relacionados con las cadenas desordenadas en la parte amorfa de la película, mientras que la parte de mayor longitud de onda (menor energía) denota agregados tipo H³⁶ que interactúan débilmente en las regiones cristalinas de la capa. Así, las señales observadas en los espectros de la Figura 54 pueden ser asignadas a las transiciones de excitación intra-cadena A₀₋₂ y A₀₋₁ y la transición A₀₋₀ de interacción π - π entre cadenas de P3HT, para las señales 1, 2 y 3, respectivamente, siendo la señal 3 el resultado del apilamiento π dentro de las regiones más ordenadas de la capa de polímero y que sugiere que el empaquetamiento de la cadena es compacto en todas las muestras [184][207][210]-[212].

Por otro lado, tanto en el caso en el que se usó HgS_PVP como en el del HgS_HDT, no se observa un desplazamiento significativo de la banda del P3HT hacia el rojo o el azul, lo que, en principio, podría indicar que no se produce una transferencia de electrones obvia en las mezclas [213][214]. Sin embargo, en ambos casos se percibe la contribución de las nanopartículas en la absorción óptica de la capa activa. Así, se tiene que el espectro de las mezclas tiende a aumentar por debajo de 360 nm y que la línea base en el caso de las mezclas aumenta en comparación con la del P3HT. Adicionalmente, la intensidad de señal 3 de las mezclas es ligeramente mayor que la del P3HT y, además, el espectro de absorción de las mezclas es más ancho que el correspondiente al P3HT puro, como se ha reportado previamente que ocurre en el caso de mezclas de P3HT:CdSe que han sido usadas en celdas solares [215].

Para profundizar en la influencia de las nanopartículas en las mezclas de capa activa se consideró el modelo propuesto por Spano [216], que proporciona estimaciones cuantitativas sobre el grado de acoplamiento excitónico dentro de los agregados tipo H mencionados con anterioridad, un parámetro que se relaciona con la longitud de conjugación promedio y la calidad cristalina de las capas y que finalmente condiciona las propiedades de los dispositivos elaborados con tales capas. Así, una vez establecido que el acoplamiento electrónico intermolecular débil da lugar a las propiedades observadas en los espectros (como es el caso del P3HT), se pueden utilizar estas propiedades para cuantificar la magnitud del acoplamiento electrónico. De este modo, en un modelo de agregados tipo H la magnitud del acoplamiento entre cadenas se puede estimar a partir de la relación de los picos de absorbancia de A_{0-0} y A_{0-1} (señales 3 y 2, respectivamente). Este cociente A_{0-0}/A_{0-1} se relaciona con el ancho de banda de los excitones libres dentro de los dominios cristalinos (*W*) y la energía de la vibración intramolecular principal acoplada a la transición electrónica (E_p) a través de la siguiente expresión [208][217][218]:

³⁶ En los agregados tipo H el arreglo para la interacción molecular es lateral (lado a lado), en contraposición con otro tipo de agregados (los agregados J), en donde el arreglo es cabeza a cola [209].

$$\frac{A_{0-0}}{A_{0-1}} \approx \left(\frac{1 - 0.24 \, W/E_p}{1 + 0.073 \, W/E_p}\right) \quad (13)$$

Usando la relación A_{0-0}/A_{0-1} obtenida de los espectros, y suponiendo que el acoplamiento a la transición electrónica es dominado por el estiramiento simétrico del enlace C=C del P3HT a 0.18 eV, se puede estimar *W*. Suponiendo un orden de interconexión similar en las capas, *W* está relacionado con la longitud de la conjugación y el orden dentro de la cadena. De este modo, un aumento en la longitud y orden de la conjugación conducirá a una disminución en *W* [212][218].

Los resultados obtenidos en el caso que nos ocupa (que no han sido previamente reportados en la literatura) se pueden visualizar en la siguiente tabla.

Muestra	A ₀₋₀ (u.a)	A ₀₋₁ (u.a)	W	Disminución de W(%)	
РЗНТ	0.669	0.980	104.10	22.5	
P3HT:HgS_PVP	0.784	0.841	84.96	22.5	
P3HT puro	0.868	1.00	39.95	20.9	
P3HT:HgS_HDT	0.890	1.00	33.08	20.8	

 Tabla 8. Resultados del cálculo del ancho de banda de los excitones libres dentro de los dominios cristalinos (W) y comparación P3HT puro versus P3HT:NP

Al analizar los valores de *W* se ve que estos son menores en la mezcla en comparación con el P3HT puro. Estos resultados sugieren que hay un aumento en la longitud de conjugación y el orden de las cadenas (y, por ende, se podría esperar una mayor calidad cristalina de las capas) con la inclusión de las nanopartículas de HgS y coincide con lo reportado en la literatura, por ejemplo, para el caso de mezclas de P3HT con nanoestructuras de ZnO dopadas con Ho³⁺ [217]. Sabiendo que las propiedades funcionales de las celdas solares dependen en buena medida de este orden de las cadenas de P3HT, los resultados obtenidos lucen prometedores a la hora de considerar el uso de las nanopartículas de HgS para la fabricación de celdas solares híbridas con P3HT, pues se sabe que en optoelectrónica la longitud efectiva de conjugación del polímero en las películas delgadas de capa activa es un parámetro crítico para definir el rendimiento general del dispositivo [212]. De hecho, se ha reportado que la cristalini-dad local puede desempeñar un papel clave en la eficiencia de la generación de pares de carga de largo alcance en heterouniones híbridas polimérico-inorgánicas [184].

Al comparar el caso del uso de HgS_PVP con el de HgS_HDT se ve que la diferencia no es significativa, lo que motivó a seguir investigando con ambos tipos de nanopartículas. A lo discutido en el párrafo anterior se le suma que, si bien el PVP es un ligando más grande que el HDT y, por ende, pudiera pensarse que afectaría negativamente la transferencia de carga, el hecho de que en el espectro de la mezcla con esta sustancia se perciba un mayor cambio en las estructuras vibracionales es un aspecto positivo para el uso deseado. Otro factor que influyó de manera positiva fueron los resultados de los estudios de fotoluminiscencia de capas de P3HT puro y de mezclas de P3HT:HgS_PVP llevados a cabo por otro integrante del GDMEA en el marco de una pasantía en el IFSC (Brasil). En este caso hubo una pequeña disminución de la señal de la mezcla en comparación con la del P3HT puro, lo cual podría indicar que hubo una transferencia de electrones desde el P3HT hacia las nanopartículas.

2.1.1.4. Análisis de capas de P3HT:HgS por SEM y SEM-EDS

En la Figura 55 se muestran algunas imágenes representativas obtenidas para el análisis morfológico de capas de P3HT:HgS_PVP y P3HT:HgS_HDT mediante SEM con detección de electrones secundarios. Se incluye además un ejemplo de una imagen adquirida con detección de electrones retrodispersados y el correspondiente espectro EDS³⁷.



Energía (keV)

Figura 55. Ejemplos de imágenes topográficas de SEM para capas de (a) P3HT:HgS_PVP y (b) P3HT:HgS_HDT, con detección mediante electrones secundarios. (c) Ejemplo de imagen de SEM con detección mediante electrones retrodispersados, y espectro de EDS para una capa de P3HT:HgS_HDT. Experimentos realizados con el microscopio electrónico de barrido FEITM Inspect F50 (sección 1.1.).

³⁷ Experimentos hechos por Isabel Galain en la Pasantía Enero-Marzo 2014 realizada en el Grupo de Polímeros-IFSC.
Estos resultados revelan que las nanopartículas están distribuidas en toda la superficie analizada, formando una mezcla con el P3HT. Esto último se señala gracias a la diferencia en contraste de la Figura 55(c) y el correspondiente espectro EDS. Además, las imágenes permiten observar que las capas son continuas aunque no perfectamente homogéneas, ya que se presentan aglomerados de distintos tamaños, incluso a escala micrométrica. La formación de estos aglomerados puede deberse a la tendencia de las nanopartículas a agruparse entre sí, como lo demostraron las imágenes de TEM de la sección 2.1.1.1. No obstante, también hay partículas aisladas más pequeñas distribuidas dentro del polímero.

Lo anterior sugiere que se debe obtener una mejor dispersión de nanopartículas en la mezcla si se desea tener una fotogeneración de carga aceptable, pues la presencia de aglomerados obviamente se traducirá en una limitación para obtener celdas solares eficientes. Así, se ha reportado que el rendimiento de la transferencia de electrones desde el polímero donador de electrones hacia las nanopartículas aceptoras de electrones es fuertemente dependiente de la morfología de la capa activa, debido a las restricciones en las longitudes de difusión de los excitones generados dentro del polímero, que hace necesario un control estricto de las nanoestructuras para facilitar un alto rendimiento de disociación del excitón y generación de carga [184].

Por otro lado, se observa que en el caso de las nanopartículas de HgS_PVP hay menor cantidad de aglomerados y que estos son de menor tamaño en comparación con el caso de HgS_HDT. Así, las nanopartículas hechas con el primero dieron origen a capas con una mejor morfología. Esto tiene sentido considerando que, debido a su mayor tamaño, el PVP puede estabilizar mejor a las nanopartículas en suspensión al estar más separadas unas de otras, lo que conllevaría a una mezcla más eficiente con el P3HT en la capa activa y a una mayor interacción con este polímero.

En resumen, al considerar los resultados de la sección 2.1.1.3. y los de esta sección, en principio se podría considerar que las nanopartículas con PVP son más apropiadas que las de HDT para el fin deseado. Adicionalmente, cabe destacar que los resultados de 2.1.1.3. podrían deberse a las morfologías obtenidas en las capas activas, en lugar de a características intrínsecas de las nanopartículas.

2.1.1.5. Análisis de capas de P3HT:HgS por AFM

Debido a que, hasta este punto, las capas de P3HT:HgS_HDT han dado resultados menos deseables, se decidió profundizar más en su análisis mediante AFM. Las imágenes obtenidas se presentan en la figura siguiente, donde además se incluyó el de una capa de P3HT puro por razones de comparación.



Figura 56. Ejemplos de imágenes de AFM de capas de: (a) P3HT:HgS_HDT y (b) P3HT puro. En cada caso se incluyen imágenes morfológicas (izquierda) e imágenes de altura (derecha). Debido a que la mezcla presenta grandes aglomerados y a que el P3HT puro proporcionó una capa lisa y sin protuberancias, en este último caso el área de escaneo fue menor.

Como era de esperar, en el caso de la mezcla se corrobora una vez más la presencia de grandes aglomerados y la poca homogeneidad de las capas. Se observa además que se tienen aglomerados de distintos tamaños y morfologías y que hay estructuras tipo volcán. En cuanto al tamaño de los aglomerados más grandes en las imágenes topográficas, la mayor dimensión es de 22.68 µm, con alturas de hasta 6.3 µm. Esto contrasta con las imágenes del P3HT puro, que son lisas y sin protuberancias, con alturas máximas de 36.2 nm.

Para profundizar en este estudio se calculó la rugosidad, pues se sabe que este parámetro tiene mucha influencia en la funcionalidad de una superficie y esto es particularmente importante para el caso que nos ocupa, ya que la conductancia eléctrica es una de las propiedades funcionales determinadas por la rugosidad [219]. Los valores obtenidos en el cálculo Ra son los que se presentan en la Tabla 9.

Muestra	Rugosidad, Ra (nm)
P3HT puro	4.55
P3HT:HgS_HDT	29

Tabla 9. Valores de rugosidad promedio (Ra) obtenidos para cada una de las capas analizadas

Lo anterior demuestra que la rugosidad aumenta significativamente con la incorporación de las nanopartículas en la mezcla con el P3HT. No obstante, esto es similar a lo reportado en la literatura para distintas capas activas de celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas. Adicionalmente, en estos mismos reportes se evidencia que las rugosidades de las capas activas oscilan entre 12 y 30 nm [176][177][220]-[222], por lo que el resultado obtenido en este estudio fundamenta la decisión de no descartar ninguno de los dos tipos de nanopartículas y construir las celdas solares con ambos.

2.1.1.6. Caracterización eléctrica de los dispositivos construidos

En la Figura 57 se muestra un ejemplo de las curvas I-V obtenidas, que son representativas de todos los dispositivos construidos, bien sea con HgS_PVP o con HgS_HDT.



Figura 57. Ejemplo de curva I-V oscura (a) y curva I-V bajo iluminación directa equivalente a 1 sun del espectro AM 1.5G (1000 W/m²) (b), obtenidas para un dispositivo fabricado con HgS_HDT

Como se puede observar, no se obtuvo el comportamiento tipo diodo esperado para una celda solar sino que más bien se tuvo una respuesta óhmica, tal y como se describió en la sección 3 del Capítulo 2. En todos los casos, los valores de las resistencias (calculadas a partir de los ajustes lineales de las curvas I-V) fueron cercanos a 50 Ω . No hubo un cambio significativo al emplear distintas condiciones y nanopartículas. Además las resistencias bajo iluminación son muy similares a las obtenidas en oscuridad. Esto último da indicios de que los dispositivos obtenidos no son sensibles a la luz y que lo que se obtuvo fue una resistencia pura.

Estos resultados podrían deberse a dos factores: (1) un transporte de carga inexistente o muy pobre entre las nanopartículas y el P3HT y (2) un contacto eléctrico deficiente en el dispositivo final.

En lo que respecta al factor (1), a su vez hay por lo menos dos posibilidades. Una de ellas es la presencia de aglomerados, cuya posible influencia se discutió en la sección 2.1.1.4. La otra se relaciona con los agentes estabilizantes de las nanopartículas empleadas. Por ejemplo, para el caso de celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas hechas con puntos cuánticos de CdSe, CdS y PbS, entre otros,

se ha reportado que los ligandos que rodean a las nanopartículas desempeñan un papel fundamental, ya que pueden influir tanto en la morfología como en varios procesos fotofísicos que van desde la difusión de excitones hasta la generación y extracción de cargas. Estos ligandos son necesarios en la síntesis de nanopartículas para controlar el crecimiento y la morfología de las mismas. Además son importantes para proporcionar un buen comportamiento en suspensión, tanto de las nanopartículas como de sus mezclas con el polímero en el solvente empleado para el procesamiento de las celdas, donde las nanopartículas deben mantenerse separadas entre sí para evitar su aglomeración y poder garantizar capas activas con la morfología apropiada. Sin embargo, normalmente estos ligandos tienen grupos alquilo de cadena larga como parte expuesta al entorno, como es el caso del ácido oleico, óxido de trioctilfosfina, etc. Por ende, son eléctricamente aislantes e inhiben la separación de carga en la interfaz polímero/nanopartícula así como el transporte de carga entre ambas especies [43][223].

De lo anterior se deriva que, en muchos casos, los agentes estabilizantes no son aptos para su posterior aplicación en celdas solares, dado que forman una barrera para los portadores de carga y, por ende, afectan el transporte de la misma. Por ello, la generación y el transporte de carga eficientes muchas veces se ha basado en el intercambio de los ligandos nativos con moléculas más pequeñas, lo que disminuye el espacio entre las nanopartículas y mejora el entorno dieléctrico y el acoplamiento electrónico. Con este enfoque se han obtenido mejores rendimientos de los dispositivos, lo cual se ha correlacionado con mayores rendimientos de generación de carga y una mayor vida útil de los portadores de carga en condiciones de circuito abierto [43][223]. Por ejemplo, tal ha sido lo evidenciado para celdas de P3HT: CdSe_TBPO³⁸ en comparación con P3HT:CdSe_TOPO³⁹, donde se obtuvieron mejores resultados en el primer caso dado que el TBPO, al ser un ligando más pequeño, conduce a una barrera menos gruesa entre el núcleo de nanocristales y el polímero [182]. De modo similar, se demostró que al reemplazar el ácido oleico por ligandos de cadena más corta se mejoraron las figuras de mérito de celdas solares de P3HT:PbS, lo cual se atribuyó a una combinación de un espesor reducido de la barrera para la transferencia de electrones y a una separación de fases optimizada [43].

No obstante, hay que tomar en cuenta que el uso de ligandos cortos puede conducir a la aglomeración de las nanopartículas y puede limitar su comportamiento en suspensión y las propiedades optoelectrónicas. Así, como ya se sabe, la morfología de las mezclas híbridas tiene que proporcionar un área de interfaz alta para la disociación del excitón y, simultáneamente, una vía de transporte continuo para los huecos y electrones, respectivamente, al cátodo y al ánodo. A este respecto, el proceso de intercambio de ligando es desafiante, pues a menudo aumenta la aglomeración de nanopartículas y empeora su comportamiento en suspensión, lo que provoca una separación de fases más extensa y una mayor rugosidad de la superficie [43].

Volviendo a los resultados obtenidos en esta sección, el contacto eléctrico deficiente en el disposi-

³⁸ óxido de tributilfosfina

³⁹ óxido de trioctilfosfina

tivo final, mencionado como posible factor (2) para justificar lo observado, podría deberse a las características del cátodo depositado (espesor de la capa metálica), o al diseño de las celdas y las formas de conectarlas al banco de trabajo para la determinación de sus parámetros eléctricos. Con respecto a esto último cabe destacar que las celdas se realizaron con el patrón de la Figura 47(a) y con el sistema en donde se empleaban *legs* de conexión eléctrica (ver sección 1.9 y Apéndice 1.4.).

2.1.1.7. Utilidad de los resultados y perspectivas derivadas

Los resultados anteriores fueron un punto de partida para dirigir las síntesis de las nanopartículas. Como se dijo antes, el presente trabajo se hizo paralelamente al de otros miembros del GDMEA, en donde se ensayaron distintas condiciones y métodos para obtener nanopartículas que fuesen apropiadas para su uso en celdas solares. En una nueva etapa se ensayó entonces el intercambio del agente estabilizante de las nanopartículas con distintos ligandos más pequeños (por ejemplo, piridina, anilina y tioles de cadena corta), así como la síntesis directa empleando estas sustancias como posibles agentes estabilizantes. Por otro lado, también sirvieron para considerar la mejoría del contacto eléctrico en los dispositivos, desde el cambio en el patrón de sustratos, pasando por el análisis más profundo del cátodo metálico, hasta la forma de medición de los parámetros eléctricos finales (secciones 1.5.1., 1.8.2. y Apéndice 1.4.).

En una primera instancia, en lo que respecta al HgS, se logró disponer de nanopartículas de HgS_BT (una comparación de las estructuras de los agentes estabilizantes de la Tabla 3 pone en evidencia que el butanotiol es un ligando mucho más pequeño que el PVP y el HDT). Los resultados obtenidos serán discutidos en la sección a continuación.

2.1.2. Experimentos con butanotiol como agente estabilizante

2.1.2.1. Características de las nanopartículas utilizadas

Algunos ejemplos representativos de imágenes de TEM de las nanopartículas de HgS_BT utilizadas en esta etapa, así como el histograma de distribuciones de tamaños, se recogen en la Figura 58.



Figura 58. Imágenes de TEM de nanopartículas de HgS_BT con el correspondiente histograma de distribuciones de tamaños. La información corresponde al material tal y como fue suministrado.

En este caso se evidencia que las nanopartículas proporcionadas son cristalinas pero presentan

morfologías no homogéneas, pues se tienen estructuras de sección transversal hexagonal, tipo disco, triangular y algunas otras no definidas. Adicionalmente, la distribución de tamaños es también heterogénea, no se corresponde con un ajuste específico y los tamaños varían desde 25 hasta 550 nm, donde la mayor frecuencia se presenta para los 50 nm. También se observa que las partículas están formando aglomerados de distintos tamaños.

Para tratar de aprovechar el material del que se disponía se intentó filtrar la suspensión analizada mediante un filtro de 0.45 µm, con la intención de eliminar al menos las partículas de tamaño mayor al del poro del filtro, así como los aglomerados. Al hacer esto se observó que la mayor parte del sólido quedaba retenido en el filtro y era muy poco lo que se recuperaba en suspensión, por lo que este método no es el más efectivo si se quiere disponer de cantidad suficiente de material para poder construir las celdas solares deseadas. Luego de una serie de etapas sucesivas de concentración de la muestra, se logró tener una cantidad apropiada para ser analizada por TEM. En la Figura 59 se tienen algunos ejemplos de las imágenes obtenidas luego de la filtración, donde se percibe que se logró recuperar partículas cristalinas pero se siguen teniendo morfologías no homogéneas y aglomerados de más de 100 nm.



Figura 59. Imágenes de TEM de nanopartículas de HgS_BT luego de filtrar la suspensión mediante filtro de 0.45 µm

Los resultados obtenidos en esta sección, aunados a los de la sección anterior y al hecho de que a nivel mundial se desea evitar el uso de mercurio y sus distintos compuestos debido a su toxicidad, hicieron que las nanopartículas de HgS fueran sustituidas por las de SnS_2 y BiI₃. Además de todo lo dicho en la sección 4.1.4.2. del Capítulo 2, estos compuestos no son tóxicos y son respetuosos con el medio ambiente.

2.2. Estudios con SnS₂

2.2.1. Características de las nanopartículas utilizadas

En la Figura 60 se recogen algunos ejemplos representativos de imágenes de TEM del material suministrado. En este caso hay partículas nanométricas cristalinas con morfologías de sección transversal tipo disco y tamaños de alrededor de 3-4 nm, en conjunto con partículas micrométricas con morfología hexagonal. Al igual que en casos anteriores, se evidencia que las partículas están aglomeradas.



Figura 60. Imágenes de TEM de SnS₂_py del material tal y como se obtuvo de la síntesis correspondiente

En esta ocasión se usaron dos enfoques para tratar de tener partículas más pequeñas y no aglomeradas: filtrar las suspensiones por filtro de 0.45 micras y sonicar las muestras con un sonicador QSonica LLC Q500 equipado con una sonda, con lo que se podían usar mayores amplitudes (hasta 75%).

Con el primer enfoque no se tuvieron resultados satisfactorios, pues se observó que la mayoría de las partículas quedaban retenidas en el filtro y no se recuperaba una cantidad de nanopartículas detectable por TEM (luego de concentrar la suspensión obtenida). Esto fue así independientemente de que se filtrara la suspensión madre obtenida de la síntesis o que se fraccionara dicha suspensión y se hicieran diluciones sucesivas para tener un rango amplio de concentraciones. Se presume que las nanopartículas interactúan con el material del filtro, quedando retenidas en este.

Con el segundo enfoque se lograron los resultados presentados en la Figura 61. Como se ve, se siguen teniendo partículas micrométricas, con tamaño promedio de 1.6 μ m, así como aglomeraciones de partículas. No obstante, se perciben nanopartículas más dispersas, con tamaño promedio de 3.5 nm⁴⁰.

⁴⁰ En ambos casos los tamaños promedio fueron obtenidos mediante un ajuste de los datos de tamaño a una distribución gaussiana



Figura 61. Imágenes de TEM de SnS₂py con los correspondientes histogramas de distribuciones de tamaños para el material luego de sonicar

Si bien este enfoque tuvo mejores resultados que el anterior y dio origen al material que se usó en el resto de este estudio, se sigue teniendo la presencia de partículas micrométricas y, además, es necesario mencionar que la cantidad de suspensión madre necesaria para poder usar la sonda de sonicación es muy grande, por lo que este método no es el más conveniente desde el punto de vista práctico. De lo anterior se hace evidente que el control de tamaños debe proceder de la síntesis de las nanopartículas.

En otro orden de ideas, los resultados de los ensayos cualitativos de estabilidad descritos en la sección 1.2. son los que se presentan a continuación. En la Figura 62 se tiene un ejemplo del comportamiento de las suspensiones en cloroformo y clorobenceno cuando son dejadas en reposo, de donde se deriva que la suspensión se mantiene estable durante más tiempo en cloroformo. En este último caso, las suspensiones son estables durante al menos 115 min.



Por su parte, la curva de calibración que se presenta en la Figura 63 permite evidenciar que la concentración de las suspensiones presenta un comportamiento lineal con la absorbancia en el rango de concentraciones analizado, verificándose el cumplimiento de la Ley de Beer. Por ello, en lo subsiguiente el análisis se hará basándose en los valores de absorbancia.



Figura 63. Curva de calibración correspondiente a la primera etapa del análisis cuantitativo de suspensiones de SnS₂py

En lo que respecta al estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de SnS_2_py en cloroformo y clorobenceno, se obtuvieron los resultados recogidos en la Tabla 10 y evidenciados gráficamente en la Figura 64.

			Absorbancia									
	Tiempo		Cloroforn	(Clorobenceno							
(min) 600		600 nm	675 nm	Promedio	600 nm	675 nm	Promedio					
	0	0.096	0.099	0.098	0.117	0.118	0.118					
	15	0.093	0.096	0.095	0.110	0.111	0.111					
	30	0.090	0.093	0.092	0.105	0.106	0.106					
	60	0.085	0.088	0.087	0.097	0.099	0.098					

Tabla 10. Resultados del estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de SnS₂_py en cloroformo y clorobenceno. Muestras dejadas en reposo durante todo el ensayo.



Figura 64. Resultados del estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de SnS_2_py en cloroformo y clorobenceno. Muestras dejadas en reposo durante todo el ensayo. La escala del eje de las ordenadas fue escogida intencionalmente para destacar que la variación de las absorbancias con el tiempo es pequeña. En ambos casos se observó la disminución de la absorbancia a lo largo del tiempo, lo que indica la decantación de las partículas en suspensión. Esta disminución fue aproximadamente lineal en ambos casos y, si se comparan las absorbancias iniciales con las correspondientes a los 60 min, se ve que en el caso del ensayo en cloroformo hay una disminución de 11% mientras que en clorobenceno la disminución es de 17%. Esto indica que las suspensiones de SnS_2_py son más estables en cloroformo que en clorobenceno.

Finalmente, los resultados del estudio de solubilidad del SnS_2_py en cloroformo y clorobenceno son los que se presentan en la Tabla 11 y Figura 65.

		Absorbancia									
Tiempo	0	Cloroformo Clorobenceno									
(min)	600 nm	675 nm	Promedio	600 nm	675 nm	Promedio					
0	0.108	0.110	0.109	0.130	0.130	0.130					
30	0.106	0.111	0.109	0.127	0.130	0.129					
60	0.108	0.111	0.110	0.128	0.131	0.130					

 Tabla 11. Resultados del estudio cuantitativo de la solubilidad de las muestras de SnS2_py en cloroformo y clorobenceno. Muestras sonicadas antes de cada medida.



Figura 65. Resultados del estudio cuantitativo de la solubilidad de las muestras de SnS₂_py en cloroformo y clorobenceno. Muestras sonicadas antes de cada medida.

Como se observa, para ambas suspensiones la absorbancia medida se mantuvo constante, lo que indica que la concentración de partículas en suspensión no varió durante el experimento y, por ende, se puede concluir que no se disuelven en los solventes analizados durante el tiempo de estudio.

2.1.2. Análisis del comportamiento de suspensiones y de capas de P3HT:SnS $_2$ por espectroscopía UV-visible

En la Figura 66 se presentan los resultados correspondientes a la caracterización óptica de una capa de P3HT:SnS₂ por espectroscopía UV-vis, de modo completamente análogo al discutido en la sección 2.1.1.3.



Figura 66. Espectros de absorción UVvisible (normalizados) de capas de P3HT:SnS₂_py, P3HT puro y SnS₂_py puro. La proporción de P3HT:SnS₂_py fue de 1:2, con una concentración de SnS₂ py de 20 mg/mL.

Estos resultados son similares a los descritos en dicha sección, en el sentido de que el espectro de la mezcla corresponde a una superposición de las bandas del P3HT, que tiene una fuerte banda de absorción π - π * entre 450 y 650 nm, y las nanopartículas, las cuales tienen poca absorción en el visible. En este caso también se observa que el espectro de la mezcla tiende a aumentar hacia la zona por debajo de 350 nm y que la línea base está por encima de la del espectro del polímero. Sin embargo, a diferencia de lo que se discutió en la sección 2.1.1.3., en este caso es menos evidente la influencia de las nanopartículas en la absorción de la capa activa, pues el espectro de la mezcla es muy similar al del P3HT. Así, no se observa un ensanchamiento de la banda de absorción ni hay un cambio significativo en las estructuras vibracionales.

Para estudiar más a fondo la posible influencia de las nanopartículas en las mezclas se decidió analizar distintas muestras que contenían la misma concentración de P3HT y diferentes proporciones de suspensión de SnS_2_py en cloroformo, según lo descrito en las secciones 1.4.2. y 1.7.1. Este análisis se hizo tanto en suspensión como en capas depositadas sobre PEDOT:PSS/ITO. Los espectros de absorción UV- visible obtenidos se encuentran en la Figura 67.



Figura 67. Espectros de absorción UVvisible de suspensiones (líneas punteadas) y capas (líneas continuas) de $P3HT:SnS_2$ py, con la misma concentración de P3HT y distintas concentra*ciones de SnS*₂*py*. Se presentan los porcentajes en volumen de suspensión de nanopartículas en cada mezcla. La concentración de P3HT fue de 12.7 ppm en todas las muestras (con excepción de la muestra de SnS_2 py puro) y la de SnS_2 py varió desde cero (P3HT puro) hasta 34 ppm (SnS₂_py puro). Para las mezclas, las proporciones de P3HT:SnS₂ py fueron 1:0.8, 1:1.5 y 1:2 para los casos P3HT:SnS₂ py 25%, P3HT:SnS₂ py 50% y P3HT:SnS₂ py 75%, respectivamente.

Uno de los aspectos más notables de la figura anterior es que los espectros de todas las capas se encuentran desplazados batocrómicamente, en comparación con los espectros de las suspensiones. Adicionalmente, estos últimos presentan una sola banda de absorción con un máximo en 454 nm, sin modos vibracionales.

Esto coincide exactamente con lo reportado en la literatura para el P3HT regiorregular, en donde se plantea que los máximos de absorción de los espectros en soluciones diluidas están desplazados entre 0.35 y 2.8 eV hacia el azul, en comparación con los espectros de películas delgadas, y no presentan estructuras vibracionales [211][224]. El pico de absorción del espectro en solución se asocia con cadenas aisladas de polímero en una conformación en espiral y se plantea que tanto las interacciones repulsivas entre unidades de monómeros sucesivos como las interacciones entre el solvente y las cadenas laterales impulsan un cambio en el ángulo diedro de la columna vertebral del polímero en solución. En una solución usando cloroformo como solvente, el P3HT regiorregular muestra el máximo de absorción a 454 nm [208] (valor que coincide con el obtenido).

Este cambio en la forma y longitudes de onda de los máximos de absorción de espectros UV-vis del P3HT regiorregular se ha reportado también al emplear alguna variable que produzca una fuerte agregación en solución, por ejemplo, al aumentar el porcentaje de algún solvente en el que el P3HT sea poco soluble (solvente pobre) o con un aumento de la concentración de P3HT. Esta situación pone a la muestra en un estado ópticamente muy denso y el efecto se atribuye a la formación de agregados de cadena de polímero y las correspondientes interacciones entre cadenas que resultan de ello. Esto se correlaciona con el grado de torsión entre anillos dentro de las cadenas de polímero, pues el ángulo de torsión típico es más grande en la solución que en el sólido y, en consecuencia, la longitud típica de la conjugación es más corta en solución en comparación con la película delgada. En el caso de las capas, la rigidez y la conformación planar del esqueleto conjugado del polímero permite un empaquetamiento y una cristalización eficientes, originándose una agregación impulsada por fuertes interacciones π - π perpendiculares a la columna vertebral conjugada, así como por interacciones hidrófobas de las cadenas laterales. Esto hace que emerjan las estructuras vibracionales a aproximadamente 525, 555 y 610 nm, lo que es indicativo de la formación de estructuras altamente ordenadas, que se atribuyen a la presencia de agregados apilados tipo π en los cuales la torsión de la cadena está fuertemente restringida, lo que conduce a moléculas planas con conjugación extendida [208].

El análisis de la Figura 67 también permite observar que hay diferencias en los espectros (tanto en suspensión como en capas) a medida que cambia la cantidad de nanopartículas. Esto coincide con lo reportado en la literatura, por ejemplo, en mezclas de P3HT con nanopartículas de CdSe con ácido tioglicólico como *capping agent* [220], de CdSe con óxido de tributilfosfina como *capping agent* [182], de ZnO dopadas con Ho³⁺ [210], o con PC₇₁BM como aceptor de electrones [204], entre otros. En todos los casos este hecho se considera como un indicativo de que ocurrió un "acoplamiento" entre el polímero y el aceptor de electrones, por lo que los resultados obtenidos en esta sección permiten entonces demostrar que hay una interacción entre las nanopartículas y el polímero en las mezclas. Por su parte, además de lo anterior, en los espectros de las capas se ve que mejoró la magnitud de la absorción del polímero con la inclusión de las nanopartículas. En estos casos se puede descartar el hecho de que la diferencia sea por un aumento del espesor de las capas al aumentar la cantidad de nanopartículas, pues, de ser así, se hubiese obtenido un tendencia homogénea y lo que se observa entre P3HT:SnS₂ 50% y P3HT:SnS₂ 75% es que se invierte la tendencia. Esto podría ser explicado de manera análoga a lo discutido en el caso nº 14 de la Tabla 4 (sección 1.3.): la interacción entre el P3HT y las nanopartículas se ve favorecida a medida que aumenta el contenido de estas, hasta un punto máximo (en este caso dado por la condición de P3HT:SnS₂ 50%), luego del cual la cantidad de nanopartículas en muy alta y se favorece la aglomeración de las mismas, con lo que se afecta el contacto P3HT-NP.

En principio, la mejoría de la absorción del polímero con la inclusión de las nanopartículas resulta prometedora debido a que implica que la capa activa puede absorber más luz, lo cual ha sido reportado como un aspecto que puede conducir a una mayor eficiencia de las celdas solares [222][210]. No obstante, al igual que el caso discutido en la sección 2.1.1.3. para el HgS, no se percibe un desplazamiento significativo de la banda del P3HT hacia el rojo o el azul (ver Figuras 68 y Tabla 12), por lo que los resultados no permiten concluir que se produzca una transferencia de electrones obvia en las mezclas [213][214].



Figura 68. Espectros de absorción UV-visible (normalizados) de las capas de P3HT:SnS₂py de la Figura 67

Tabla 12. Longitudes de onda máximas de las señales más importantes de los espectros UV-vis de la Figura 68

	Longitud cara	de onda de l acterísticas (1	as señales nm)
Cantidad de SnS2-py en la mezcla con P3HT (%)	Señal 1 A ₀₋₂	Señal 2 A ₀₋₁	Señal 3 A ₀₋₀
0 (P3HT)	520	549	597
25	521	549	602
50	521	549	601
75	522	549	601

En los espectros de la Figura 68 se ve que hay un ligero cambio en la definición de la señal 3, particularmente evidente para la muestra de P3HT:SnS₂ 25%. Para determinar si este cambio es positivo a efectos de la aplicación deseada, se consideró la intensidad de la señal 2 en cada caso y la relación entre ambas a partir del modelo descrito en la sección 2.1.1.3. Utilizando un cálculo completamente análogo al realizado en dicha sección (que tampoco está reportado en la literatura para el caso estudiado en esta tesis), se pueden obtener los resultados de la Tabla 13.

Muestra	A ₀₋₀ (u.a)	A ₀₋₁ (u.a)	W
РЗНТ	0.705	0.985	91.62
25%	0.614	0.961	121.09
50%	0.664	0.971	103.02
75%	0.687	0.976	96.23

 Tabla 13. Resultados del cálculo del ancho de banda de los excitones libres dentro de los dominios cristalinos (W)

En esta ocasión los valores de *W* son mayores en la mezcla en comparación con el P3HT puro, lo que implica que hay una disminución en la longitud de conjugación y el orden de las cadenas al aumentar la cantidad de las nanopartículas, lo cual no sería lo más deseable para la aplicación en celdas solares.

2.2.3. Análisis de capas de P3HT:SnS2 por SEM y SEM-EDS

En la Figura 69 se muestran algunos ejemplos representativos de las imágenes obtenidas para tres áreas a lo largo de la diagonal del sustrato, tal y como se señaló en la parte experimental. También se pueden observar los espectros de EDS seleccionados para distintos puntos de la zona designada como área 1⁴¹ (los espectros de las áreas 2 y 3 fueron totalmente análogos). Al igual que el caso discutido en la sección 2.1.1.4., las imágenes de (a) brindan información sobre la topografía de la superficie. Por su parte, la imagen de (b) junto con los espectros EDS, proporcionan información sobre la composición de la muestra.

Los resultados obtenidos son similares a los discutidos en la sección antedicha. Así, se ve que las partículas están distribuidas sobre todo el sustrato y se encuentran tanto aisladas como aglomeradas y, en este caso, orientadas en diferentes planos. Una vez más, se evidencia la presencia de estructuras hexagonales a escala micrométrica, que ya habían sido detectadas en los análisis por TEM (sección 2.2.1.). Como se dijo antes, esto no es lo más deseable dado que es un factor que limitará la eficiencia de las celdas solares. Adicionalmente, no es evidente que se tenga una mezcla entre las nanopartículas y el P3HT. En el caso de las micropartículas, estas parecen estar sobre la superficie de la muestra, sin

⁴¹ El área 1 corresponde al extremo superior izquierdo del sustrato visto de frente. Todos los espectros EDS fueron adquiridos en conjunto luego de haber analizado todas las muestras y áreas desde el punto de vista topográfico. Adicionalmente, la magnificación empleada en la imagen de b) no es la misma que para las imágenes de a).

formar una mezcla con el polímero.



Figura 69. Ejemplos de imágenes de SEM y espectros EDS para capas de P3HT:SnS₂_py: (a) Imágenes topográficas; (b) Puntos seleccionados y espectros de EDS correspondientes al área 1

Para verificar o descartar que se tenga una mezcla entre las nanopartículas y el P3HT, así como profundizar en la morfología de la capa de P3HT:SnS₂_py, se hizo un análisis de esta mediante TEM y STEM, según lo descrito en la sección 1.7.3., cuyos resultados se presentan a continuación.

2.2.4. Análisis de capas de P3HT:SnS₂ por TEM y STEM

En la Figura 70 se tienen algunos ejemplos de imágenes de TEM de las mezclas, donde se ve una morfología heterogénea (tal y como se esperaba dada la naturaleza del SnS_2_py) y se pueden evidenciar las nanopartículas (además de las partículas micrométricas ya mencionadas) formando aglomerados de distintos tamaños. Adicionalmente, se perciben algunas zonas de nanopartículas cristalinas embebidas en una matriz no cristalina, que posiblemente corresponda a las zonas amorfas del P3HT, lo que podría ser una evidencia de que se formó la mezcla esperada entre el SnS_2_py y el polímero.



Figura 70. Ejemplos de imágenes de TEM de capas de P3HT:SnS₂_py depositadas directamente sobre una grilla para TEM

Por su parte, en la figura que se presenta a continuación se tienen algunos de los resultados del análisis por STEM.



Figura 71. Ejemplos de resultados del análisis por STEM de capas de P3HT:SnS₂_py depositadas directamente sobre una grilla para TEM. Superior: imagen con mapeo general (izquierda) y mapeo a lo largo de un vector (derecha). En este último caso se señala el vector y se incluye el gráfico de cps a lo largo de la distancia escaneada, así como el espectro EDS correspondiente. Inferior: espectros EDS correspondientes a las imágenes superiores.

El mapeo general (Figura 71 superior) permite detectar la presencia del Sn y del S correspondientes al SnS_2 py. No obstante, la relación obtenida en el espectro EDS no es la esperada para este compuesto (el doble de S en comparación con el Sn), sino que se ve que la cantidad de S es más del doble. Esto podría indicar que en las zonas claras en las que se presumía que únicamente había SnS_2_py también podría haber P3HT (el cual contiene S). Esto es congruente además con los resultados de la Figura 71 inferior. La partícula brillante en la imagen se atribuye al SnS_2_py . El vector se tomó desde una zona oscura del lado izquierdo de esta partícula hasta otra zona de similar tonalidad del lado derecho de la misma. Al analizar los elementos presentes a lo largo del vector, se ve que en las zonas oscuras no se detecta Sn (como sí se detecta en la zona brillante) pero sí S, lo cual concuerda con la ausencia del SnS_2_py y la presencia del P3HT. Tanto en el gráfico cps-distancia como en el espectro EDS, la cantidad de S es mayor a la correspondiente solo al SnS_2_py y la diferencia no puede deberse únicamente al pequeño aporte de las zonas oscuras. Adicionalmente, en este espectro se detectó la presencia de C, que podría provenir del P3HT, aunque esta detección es menos concluyente por tener el C una masa atómica muy baja.

2.2.5. Utilidad de los resultados y perspectivas derivadas

Considerando los resultados más importantes hasta este punto se tiene: (1) partículas de SnS_2_py a escala micrométrica y nanopartículas aglomeradas (sección 2.2.1.), que representarían un serio inconveniente para el transporte de carga en una celda solar; (2) falta de desplazamiento batocrómico o hipsocrómico del espectro de absorción UV-vis de la capa de P3HT: SnS_2_py en comparación con la de P3HT puro (sección 2.2.2.), lo que sugiere que no se produce una transferencia de electrones obvia en las mezclas; (3) los valores de *W* son mayores en la mezcla en comparación con el P3HT puro (sección 2.2.2.), lo cual no es un cambio positivo ya que podría implicar una disminución en la longitud y orden de conjugación en el P3HT [212][218]; (4) los resultados obtenidos en el análisis morfológico y de composición de las capas activas (secciones 2.2.3. y 2.2.4.) ponen de manifiesto la presencia de estructuras micrométricas y aglomeraciones de distintos tamaños y no son concluyentes con respecto a la obtención de una mezcla apropiada entre el P3HT y el SnS_2 py.

A todo esto hay que sumarle además una observación experimental relacionada con la síntesis de las capas de P3HT:SnS₂_py, que es que en todos los casos se obtuvieron películas de aspecto arenoso y sin brillo, en contraposición con las obtenidas en el resto de los casos analizados en esta tesis (tanto en este capítulo como en el siguiente), en donde las capas son brillantes y espejadas.

Todo lo anterior hizo que no se considerara el SnS_2_py suministrado para la fabricación de celdas solares. No obstante, estos resultados fueron muy importantes para una segunda etapa de investigación que involucra al SnS_2 , en donde se abocaron los esfuerzos hacia la obtención de nanopartículas sin aglomerar y sin la presencia de partículas micrométricas. Para ello se emplearon nanopartículas con piridina (hechas con otras condiciones de síntesis), con anilina como agente estabilizante, así como sin agente estabilizante. Estos experimentos forman parte de un trabajo en progreso realizado en conjunto con: (1) el Grupo de Física de Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal de Goias, Brasil; (2) el Laboratório de Ensino de Óptica, Instituto de Física de la Facultad de Ingeniería de la Udelar. Di-

chos experimentos y resultados no fueron incluidos en esta tesis, por encontrarse aún en etapa de ejecución.

2.3. Estudios con BiI₃

2.3.1. Características de las nanopartículas utilizadas

En la Figura 72 se recogen algunos ejemplos representativos de imágenes de TEM y de histogramas de distribuciones de tamaños para todos los sistemas estudiados.



Figura 72. Imágenes de TEM de partículas de BiI₃ e histogramas de distribuciones de tamaños: BiI₃_ani_ht (superior), BiI₃_sae_ht (medio) y BiI₃_sae_hi (inferior)

Como se puede observar, en todos los casos se tienen nanopartículas cristalinas con morfologías de sección transversal tipo disco, así como micropartículas con morfologías hexagonales (que son más pequeñas para el caso del BiI₃_ani_ht, en comparación con cualquiera de los dos casos de BiI₃_sae). Haciendo énfasis en las nanopartículas, en el BiI₃_ani_ht se tienen por lo menos dos distribuciones de tamaños: las más pequeñas tienen tamaño promedio de 5.5 nm, y las más grandes de 225 nm. Las nanopartículas para el caso del BiI₃_sae_ht presentan una distribución de tamaños heterogénea y se encuentran entre 1.25 y 12.7 nm (con algunas nanopartículas de 21.4 nm que no están dentro de la distribución gaussiana), mientras que para el BiI₃_sae_hi están entre 5 y 55 nm. Al comparar los resultados entre sí se tiene que, en general, las nanopartículas con BiI₃_ani_ht son más pequeñas, lo que puede ser concordante con el hecho de que la anilina restringe el crecimiento de los núcleos.

Una vez más, en todos los casos las partículas se encuentran formando aglomerados, que trataron de disminuirse mediante sonicación y filtraciones sucesivas, esto último con el fin adicional de retener también a las partículas más grandes en el filtro. Al igual que para el caso del HgS y del SnS₂, estos intentos no dieron resultados satisfactorios, por lo que se evidencia de nuevo que es necesario optimizar el material desde la síntesis de las nanopartículas.

Para profundizar en el comportamiento de las partículas en suspensión se tomaron en cuenta los resultados obtenidos en los estudios con HgS y con SnS_2 , por lo que se decidió hacer el análisis de estabilidad empleando cloroformo, que fue el solvente que dio los mejores resultados. Adicionalmente, en vista de que las muestras sin agente estabilizante son relativamente parecidas, se hicieron los ensayos con BiI₃_ani_ht y BiI₃_sae_ht para comparar.

En la Figura 73 se tienen imágenes representativas del comportamiento de las suspensiones cuando son dejadas en reposo, de donde se percibe que la suspensión de BiI₃_ani_ht aparentemente se mantiene estable durante más tiempo, en comparación con la de BiI₃_sae_ht. En principio, esto es congruente con el hecho de que la muestra de BiI₃_ani_ht presenta micropartículas de menor tamaño, por lo que la velocidad de decantación de las mismas es menor.



Figura 73. Resultados del análisis cualitativo de estabilidad de suspensiones de BiI₃_ani_ht y BiI₃_sae_ht en cloroformo

Por su parte, los resultados del análisis cuantitativo del comportamiento en suspensión son los que se presentan a continuación. En la Figura 74 se puede observar la relación lineal entre la absorbancia y la concentración de las suspensiones en el rango estudiado, aunque el ajuste para el caso del BiI₃_sae_ht presenta un menor coeficiente de correlación.





De igual forma, en la Tabla 14 y Figura 75 se tienen los resultados del estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de BiI₃_ani_ht y BiI₃_sae_ht en cloroformo, en donde se verifican cuantitativamente los resultados de la Figura 73. Así, en ambos casos la absorbancia disminuye con el tiempo pero para el BiI₃_sae_ht lo hace en mucha mayor proporción, lo cual indica la mayor decantación de las partículas en este último caso.

		Absorbancia									
Tiempo		BiI3_ani_	_ht		BiI3_sae_ht						
(min)	450 nm	475 nm	Promedio	450 nm	475 nm	Promedio					
0	0.203	0.203	0.203	0.19	0.193	0.192					
15	0.184	0.184	0.184	0.134	0.136	0.135					
30	0.18	0.18	0.180	0.107	0.108	0.108					
45	0.177	0.177	0.177	0.086	0.088	0.087					
60	0.174	0.174	0.174	0.072	0.074	0.073					

Tabla 14. Resultados del estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de Bil3_ani_hty Bil3_sae_ht en cloroformo. Muestras dejadas en reposo durante todo el ensayo.



Figura 75. Resultados del estudio cuantitativo de la estabilidad de las suspensiones de BiI₃_ani_ht y BiI₃_sae_ht en cloroformo. Muestras dejadas en reposo durante todo el ensayo.

Por último, los resultados del estudio de solubilidad del BiI₃_ani_ht y del BiI₃_sae_ht en cloroformo se recogen en la Tabla 15 y Figura 76. En el caso de la suspensión de BiI₃_ani_ht se percibe que la absorbancia se mantiene aproximadamente constante, con una pequeña disminución de 12% si se compara el valor inicial con el correspondiente a 60 min. Para el caso del BiI₃_sae_ht esta disminución es mucho más pronunciada, lo que indica que las partículas se van disolviendo en mucha mayor proporción. Así, al cabo de 60 min, la absorbancia de esta muestra disminuyó un 72% con respecto al valor inicial. Estos resultados además permiten justificar la disminución no lineal que se observa en el estudio de estabilidad (Figura 75), pues en ese caso no solo está ocurriendo la decantación de las partículas sino también su disolución en el cloroformo.

	Absorbancia									
Tiempo (min)		BiI3_ani_	_ht	BiI _{3_} sae_ht						
()	450 nm	475 nm	Promedio	450 nm	475 nm	Promedio				
0	0.238	0.240	0.239	0.197	0.199	0.198				
15	0.232	0.233	0.233	0.143	0.144	0.144				
30	0.227	0.228	0.228	0.11	0.112	0.111				
45	0.222	0.224	0.223	0.088	0.091	0.090				
60	0.221	0.221	0.221	0.074	0.075	0.075				

 Tabla 15. Resultados del estudio cuantitativo de la solubilidad de las muestras de BiI₃_ani_ht y

 BiI₃_sae_ht en cloroformo. Muestras sonicadas antes de cada medida.



Figura 76. Resultados del estudio cuantitativo de la solubilidad de las muestras de BiI₃_ani_ht y BiI₃_sae_ht en cloroformo. Muestras sonicadas antes de cada medida.



En vista de los últimos resultados de la sección anterior, se decidió hacer el análisis cualitativo de suspensiones de P3HT:BiI₃ en cloroformo monitoreando por 30 min en los casos en los que se pudieron suspender las partículas. En la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos, donde se ensayaron distintas proporciones de P3HT:BiI₃ y concentraciones finales de BiI₃ en la mezcla. El signo \checkmark indica que se obtuvo una suspensión aparentemente estable, mientras que el signo \Join significa que no se pudo obtener una suspensión satisfactoria (se obtuvieron mezclas con aglomeraciones como la que se pre-

	Comportamiento								
	Proporción (en masa) y concentración (mg/mL)								
Mezcia	1:	1:2		:4	1	:6			
	20	30	20	30	20	30			
P3HT:BiI ₃ _ani_ht	\checkmark	X	\checkmark	X	X	\times			
P3HT:BiI ₃ _sae_ht		X	X	X	X	X			
P3HT:BiI ₃ _sae_hi		X	X	X	X	X			

Tabla 16. Comportamiento en suspensión de mezclas de P3HT:BiI₃ en cloroformo



Figura 77. Ejemplo de los resultados no satisfactorios para mezclas de P3HT:Bil₃ en cloroformo señalados en la Tabla 16

Lo anterior sugiere que la concentración de BiI₃ de 30 mg/mL es muy grande en todos los casos. Esto se puede correlacionar con los resultados de la sección 2.3.1. e indica que a esta concentración aumenta aún más la aglomeración de partículas. Una situación similar se tiene para el caso de la proporción 1:6. Todo esto se encuentra en concordancia con algunos de los ejemplos reportados en la literatura y presentados en la sección 1.3., donde se observa que la proporción adecuada de P3HT:NP varía dependiendo del sistema y, al aumentar la cantidad de nanopartículas, aumenta la posibilidad de formación de aglomerados, lo que conlleva a una separación de fases a gran escala.

Otro aspecto que resalta de la Tabla 16 surge al comparar los resultados de las mezclas que contienen BiI₃_ani_ht con cualquiera en las que se usó BiI₃_sae. Se percibe que en los casos de mezclas con estas últimas tampoco se pudieron obtener suspensiones apropiadas con la proporción 1:4, lo que sugiere que ya en esta condición la aglomeración de partículas es significativa. Esto pudiera ser explicado por la ausencia del agente estabilizante, que hace que haya más aglomeración en comparación con los casos en los que se tiene anilina. Es decir, podría ser una evidencia de la influencia del agente estabilizante. Esto se refuerza además si se compara con lo observado para el HgS_PVP y el HgS_HDT (sección 2.1.1.2.), en donde se obtuvieron suspensiones aparentemente apropiadas en todos los casos, lo cual es de esperar ya que la PVP y el HDT son más grandes que la anilina, por lo que estabilizan más a las partículas en suspensión.

Los resultados obtenidos en esta sección hicieron que se usara la proporción 1:2 de P3HT:NP y concentración de 20 mg/mL de BiI₃ en las capas de mezclas de la mayoría de los casos, o que no se sobrepasaran estos valores. La excepción a esto fueron las capas de P3HT:BiI₃_ani_ht empleadas para

la construcción de las celdas solares, en donde también se usó la proporción 1:4 (sección 2.3.7.).

2.3.3. Análisis del comportamiento de suspensiones y de capas de P3HT:BiI₃ por espectroscopía UV-visible

Para verificar la posible influencia de las nanopartículas en las mezclas con el polímero se siguió un procedimiento análogo al empleado en la sección 2.2.2. Los espectros UV-vis de suspensiones de P3HT:BiI₃ se presentan en la Figura 78.





Figura 78. Espectros de absorción UV-visible de suspensiones de P3HT:BiI₃, con la misma concentración de P3HT y distintas concentraciones de BiI₃. La concentración de P3HT fue de 5 mg/mL en todas las muestras (con excepción de la muestra de BiI₃ puro) y la de BiI₃ varió desde cero (P3HT puro) hasta 15 mg/mL (BiI₃ puro). Para las mezclas, las proporciones de P3HT:BiI₃ fueron 1:0.8, 1:1.5 y 1:2 para los casos P3HT:BiI₃ 25%, P3HT:BiI₃ 50% y P3HT:BiI₃ 75%, respectivamente.

Uno de los aspectos que resalta al comparar los resultados de la figura anterior con la situación presentada en la sección 2.2.2. es que aquí se observan las estructuras vibracionales típicas de los espectros de películas delgadas. Esta diferencia podría deberse a que en este caso las concentraciones fueron muchos mayores, por lo que no se está en presencia de soluciones diluidas y, por ende, hay un mayor grado de agregación. No obstante, los resultados son similares a los obtenidos para el SnS₂, en el sentido de que los espectros son diferentes para el P3HT puro en comparación con las mezclas P3HT:NP, lo que sugiere que hay una interacción entre las nanopartículas y el polímero en las suspensiones.

Con la intención de profundizar en esta interacción, así como realizar la caracterización óptica de capas de P3HT:BiI₃, se hicieron los espectros normalizados que se observan en la Figura 79. A su vez, en la Tabla 17 se recogen las longitudes de onda de las señales características.



Figura 79. Espectros de absorción UV-visible (normalizados) de capas de P3HT:BiI₃

Tabla 17. Longitudes de onda máximas de las señales más importantes de los espectros UV-vis de la Figura 79

	Longitud de onda de las señales características (nm)				
Muestra	Señal 1 A ₀₋₂	Señal 2 A ₀₋₁	Señal 3 A ₀₋₀		
РЗНТ	518	547	597		
P3HT:BiI ₃ _ani_ht	518	547	601		
P3HT:BiI ₃ _sae_ht	526	557	605		
P3HT:BiI ₃ _sae_hi	527	557	605		

Como se puede observar, en el caso de las mezclas con BiI₃_sae se percibe un desplazamiento hacia el rojo de las señales 1, 2 y 3, en comparación con las del P3HT puro, y también hay un cambio en las intensidades relativas de estas señales. Además, este desplazamiento y cambio en las intensidades relativas es igual en ambos casos (BiI₃_sae_ht y BiI₃_sae_hi), lo que es concordante con el hecho de ser muestras de la misma naturaleza.

Estos resultados podrían sugerir que la conformación del P3HT está siendo modificada por su interacción con las nanopartículas, es decir, que la incorporación de estas últimas modifica la estructura del polímero promoviendo el ordenamiento (y, por ende, una mayor cristalinidad). Además, este orden aumenta las interacciones entre las cadenas de P3HT en las mezclas en comparación con el polímero puro. Esto ha sido reportado previamente, por ejemplo, para capas activas de P3HT con nanopartículas de ZnO dopadas con Ho³⁺, en donde se concluye que las nanoestructuras indujeron una mejora en el ordenamiento del P3HT de las capas y que el desplazamiento al rojo implica una mayor longitud de conjugación, lo que conlleva definitivamente a un aumento de la capacidad de absorción de luz del P3HT con la inclusión de las nanoestructuras [210]. También hay reportes similares en la literatura, como el caso de capas de P3HT con nanotubos de carbono [225].

Este desplazamiento hipsocrómico se atribuye a la presencia de agregados apilados tipo π en los cuales la torsión de la cadena de P3HT está fuertemente restringida, lo que lleva a moléculas planas

con conjugación extendida y no necesariamente es una señal de una interacción del estado fundamental, pero a menudo se debe a un aumento en la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena [208][225].

Por su parte, para el caso de las mezclas en las que se usó el $BiI_3_ani_ht$ se observa que el espectro de la mezcla tiende a aumentar por debajo de 350 nm, que es ligeramente más ancho que el del P3HT puro y que la línea base aumenta, pero no se tiene un cambio significativo con la adición de las nano-partículas. Es decir, al igual que para el HgS y el SnS₂, los resultados no permiten concluir que se produzca una transferencia de electrones obvia en las mezclas.

Para profundizar en lo anterior se emplearon los dos enfoques de la sección 2.2.2.: (1) comparar los espectros de capas de BiI_3 _ani_ht usando la misma cantidad de P3HT con distinta cantidad de na-nopartículas, y (2) analizar los resultados del modelo de agregados tipo H descrito con anterioridad.

Los espectros de las capas se tienen en la siguiente figura, donde se observa que la intensidad de la banda de absorción del P3HT aumenta al aumentar la cantidad de nanopartículas en la mezcla. Como se discutió antes, esto es altamente deseable para la aplicación en celdas solares pues es un indicativo de que ocurrió un "acoplamiento" entre el polímero y las nanopartículas y porque implica que la capa activa tendría una mayor capacidad de absorber la luz.



Figura 80. Espectros de absorción UV-visible de capas de P3HT:BiI₃_ani_ht, con la misma concentración de P3HT y distintas concentraciones de BiI₃_ani_ht. Se presentan los porcentajes en volumen de suspensión de nanopartículas en cada mezcla, y la proporción P3HT:BiI₃_ani_ht. La concentración de P3HT fue de 10 mg/mL en todas las muestras y la de BiI₃_ani_ht varió desde cero (P3HT puro) hasta 20 mg/mL [muestra P3HT: BiI₃_ani_ht 50% (1:2)]. Nótese que la condición 1:2, donde se usaron 20 mg/mL de concentración final de NP en la mezcla, corresponde a la que se ha empleado mayormente en este trabajo.

Por su parte, los resultados del modelo de agregados tipo H se pueden ver en la siguiente tabla, en donde además se incluyó lo correspondiente al BiI₃_sae por razones comparativas.

Tabla 1	8.	Resultados	del cá	ilculo d	el ancho	de ba	nda o	le los	excitones	libres	dentro	de l	los	domi-
		nios cristali	i <mark>nos (V</mark>	W) y co	mparaci	ón P3H	[T pu	ro ver	rsus P3HT	':BiI3				

Muestra	A ₀₋₀ (u.a) A ₀₋₁ (u.a)		W	Disminución de W (%)
РЗНТ	0.620	0.956	117.28	-
P3HT:BiI ₃ _ani_ht	0.631	0.952	111.73	5.0
P3HT:BiI ₃ _sae_ht	0.781	1.000	68.72	70.7
P3HT:BiI ₃ _sae_hi	0.795	1.000	63.94	83.4

En todos los casos el valor de *W* es menor en las mezclas que en el P3HT. Como se discutió en la sección 2.1.1.3., esto se puede corresponder con un aumento en la longitud efectiva de la conjugación en las cadenas del P3HT, bajo grado de desorden conformacional y aumento de la cristalinidad y por ende, es un resultado prometedor para la aplicación deseada en el presente trabajo.

Es de hacer notar que en los casos del BiI₃_sae el porcentaje de disminución de *W* es mayor en comparación con el del BiI₃_ani_ht. Este hecho, aunado a lo discutido anteriormente en esta sección, sugiere que el BiI₃_sae podría, en principio, ser más efectivo para la aplicación en celdas solares híbridas. No obstante, hay que considerar otros factores, como los discutidos en las secciones 2.3.1. y 2.3.2., los cuales destacaban al BiI₃_ani sobre sus contrapartes sin agente estabilizante. Además, también es importante considerar la morfología de las capas de P3HT:BiI₃ para cada uno de los casos analizados, donde indudablemente habrá influencia de los tamaños de partículas de las distintas muestras de BiI₃ usadas.

2.3.4. Análisis de capas de P3HT:BiI₃ por SEM y SEM-EDS

En la Figura 81 se pueden observar algunos ejemplos representativos de las imágenes obtenidas para una de las tres áreas analizadas, así como los espectros EDS correspondientes (los resultados fueron similares para las otras dos áreas). En cada caso la imagen de la izquierda corresponde a la imagen topográfica y la de la derecha fue la usada para el análisis por EDS.



Figura 81. Ejemplos de imágenes de SEM y espectros EDS para capas de: (a) P3HT:BiI₃_ani_ht, (b) P3HT:BiI₃_sae_ht y (c) P3HT:BiI₃_sae_ht. Todas las imágenes y espectros corresponden al área 2.

Estos resultados son similares a los obtenidos anteriormente y demuestran que las partículas están

distribuidas sobre toda el área analizada (y, debido a que para las otras áreas se obtuvieron resultados similares, se puede decir que se encuentran sobre todo el sustrato), principalmente como estructuras aglomeradas. Esto implica que las capas son continuas aunque no perfectamente homogéneas.

Al igual que antes, no es evidente que se tenga una mezcla entre las nanopartículas y el P3HT. Si bien las partículas podrían encontrarse dentro de la matriz del polímero, en el caso de las partículas micrométricas mencionadas en la sección 2.3.1. los tamaños impedirían que se forme una mezcla nanoscópica entre ambas especies. No obstante, en esa misma sección se evidenció la presencia de nanopartículas y se presume la posibilidad de que sean estas las que formen una mezcla nanoscópica con el P3HT, lo que podría justificar el comportamiento observado en los análisis por UV-vis discutidos en la sección anterior.

Para profundizar en lo anterior se hizo el estudio por FIB-SEM descrito en la sección 1.7.2. Para ello se escogió una capa de P3HT:BiI₃_sae_ht y, en primer lugar, se adquirieron imágenes morfológicas para poder seleccionar las zonas en donde se harían los análisis. Un ejemplo de los resultados se puede observar en la Figura 82.



Figura 82. Ejemplos de imágenes morfológicas de SEM de una capa de P3HT: BiI₃_sae_ht. Experimentos realizados con el microscopio electrónico de barrido ZEISS Sigma 300 (sección 1.1.). Imágenes cortesía de ZEISS Research Microscopy Solutions.

En este caso se observan cuatro tipos de situaciones: (1) aglomerados de escala micrométrica que parecen estar sobre la superficie (similar a lo descrito anteriormente); (2) zonas lisas, que se demostró anteriormente que corresponden a la matriz de P3HT; (3) aglomerados micrométricos más pequeños que los anteriores y que tienen un borde en continuidad con la matriz del P3HT; y (4) estructuras "tipo volcán", consistentes en paredes que encierran un valle en el centro.

Para el análisis subsiguiente se escogieron los tres últimos tipos de zonas de la superficie. En la Figura 83-izquierda se tiene un ejemplo de una imagen de sección transversal, donde las zonas claras corresponden al BiI₃ y las oscuras al P3HT, dado que la detección se hizo con electrones retrodispersados. Esto se evidencia también en la Figura 83-derecha, que pertenece a un mapeo EDS hecho también en una imagen de sección transversal.



Figura 83. Ejemplo de imagen de FIB-SEM de sección transversal de una capa de P3HT:BiI_{3_}sae_ht. Izquierda: Imagen con detección mediante electrones retrodispersados. Derecha: Mapeo EDS. Experimentos realizados con el microscopio electrónico de barrido ZEISS Sigma 300 (sección 1.1.). Imágenes cortesía de ZEISS Research Microscopy Solutions.

En lo anterior se percibe claramente la presencia de BiI₃ dentro de la matriz de P3HT. Por su parte, en las imágenes de la Figura 84 se puede visualizar cómo se extienden las partículas de BiI₃ por debajo de la superficie de la capa de P3HT:BiI₃. Las imágenes de esta figura corresponden a algunos ejemplos seleccionados de la secuencia de seccionamiento-adquisición de imagen señalada en la sección 1.7.2.



Figura 84. Ejemplos de imágenes de FIB-SEM de sección transversal correspondientes a una secuencia de seccionamiento-adquisición de imagen repetida a lo largo de 10 μm sobre la superficie de una capa de P3HT:BiI₃_sae_ht. Los números del 1 al 15 indican el orden en el cual deben observarse las imágenes. Experimentos realizados con el microscopio electrónico de barrido ZEISS Sigma 300 (sección 1.1.). Imágenes cortesía de ZEISS Research Microscopy Solutions.

En resumen, al considerar en conjunto todos los resultados presentados en esta sección se concluye que las capas presentan partículas en la superficie, sin formar una mezcla nanoscópica con el P3HT, pero también presentan partículas que se encuentran en el seno de la matriz del P3HT formando una mezcla con este, lo cual es positivo a la hora de considerar el uso de las mezclas de $P3HT:BiI_3$ como capa activa en una celda solar.

2.3.5. Análisis de capas de P3HT:BiI₃ por AFM

En la Figura 85 se muestran imágenes de AFM de capas de P3HT:BiI₃ análogas a las discutidas en la sección anterior. Como las capas con BiI₃_sae son similares, se escogieron las muestras P3HT:BiI₃_ani_ht y P3HT:BiI₃_sae_ht para hacer el estudio. Por razones comparativas, también se incluyó una capa de P3HT puro.

(a) P3HT:BiI₃_ani_ht



Figura 85. Ejemplos de imágenes de AFM de capas de: (a) P3HT:BiI₃_ani_ht, (b) P3HT:BiI₃_sae_ht y (c) P3HT puro. En cada caso se incluyen imágenes morfológicas (izquierda) e imágenes de altura (derecha).

A diferencia del P3HT, que presenta una capa continua, homogénea y lisa, con altura máxima de

36.2 nm, las capas de las mezclas son continuas pero no homogéneas, es decir, se perciben los aglomerados discutidos en la sección 2.3.4. Además, en ambos casos se exhiben estructuras laminares de escamas superpuestas. En cuanto al tamaño de las estructuras más grandes en las imágenes topográficas, la mayor dimensión es de 7.41 y 7.46 μm, con alturas máximas de 2.3 y 2.6 μm, para las mezclas P3HT:BiI₃_ani_ht y P3HT:BiI₃_sae_ht, respectivamente. A pesar de la similitud en los valores mencionados anteriormente, en el caso de la mezcla con BiI₃_ani_ht se tiene mayor heterogeneidad, en el sentido de que hay una mayor frecuencia espacial de prominencias, es decir, hay menos superfície lisa y una mayor cantidad de protuberancias, que además son de distintos tamaños y morfologías. En el caso de BiI₃_sae_ht se percibe mayor cantidad de zonas lisas (menor frecuencia espacial de protuberancias) y un rango de tamaños más uniforme, pero hay mayor cantidad de prominencias de mayor tamaño, lo cual se traducirá en una mayor rugosidad.

Los valores obtenidos en el cálculo de la rugosidad estadística, Ra, son los que se presentan en la tabla que sigue.

Muestra	Rugosidad, Ra (nm)
P3HT puro	4.55
P3HT:BiI ₃ _ani_ht	100
P3HT:BiI ₃ _sae_ht	225

Tabla 19. Valores de rugosidad promedio (Ra) obtenidos para cada una de las capas analizadas

De modo similar al caso del HgS (sección 2.1.1.5.), la rugosidad aumenta significativamente con la incorporación de las partículas en el P3HT. Como se deriva de lo mencionado en 1.7.3., para hacer una comparación más detallada entre las dos mezclas se calculó la rugosidad mediante la función PDS. Los resultados se pueden apreciar en la siguiente tabla.

Tabla 20. Valores de rugosidad de cada una de las capas analizadas, calculados mediante la función PDS

Muestra	Rugosidad (nm)
P3HT:BiI ₃ _ani_ht	231
P3HT:BiI ₃ _sae_ht	392

Todos estos resultados coinciden con la observación cualitativa que se hizo anteriormente y permiten determinar que, efectivamente, la mezcla con BiI₃_sae_ht tiene mayor rugosidad que la de BiI₃_ani_ht. En cuanto a los valores obtenidos, se señaló en la sección 2.1.1.5. que las rugosidades de las capas activas de distintas celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas reportadas en la literatura oscilan entre 12 y 30 nm [176][177][220]-[222]. Si bien estos corresponden a Ra, se percibe que los valores obtenidos en esta sección están muy por encima de los reportados, lo cual tendrá repercusión en el desempeño de los dispositivos.

2.3.6. Análisis de capas de P3HT:BiI₃ por XRD

En la Figura 86 se pueden observar los difractogramas de polvo de capas de P3HT y de las mezclas analizadas en la sección anterior. Debido a que, como se señaló en la parte experimental, todas las capas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio/ITO/PEDOT:PSS, se incluyen los difractogramas del sustrato y del depósito de PEDOT:PSS. Por razones de comparación, también se presentan los difractogramas de las muestras en polvo de BiI₃_ani_ht y BiI₃_sae_ht usadas para el estudio de esta sección.



Figura 86. Difractogramas de polvo de capas de P3HT, P3HT:BiI₃_ani_ht, P3HT:BiI₃_sae_ht, vidrio/ITO, vidrio/ITO/PEDOT:PSS y de muestras en polvo de BiI₃_ani_ht y BiI₃_sae_ht. Todos los difractogramas fueron normalizados con respecto a la señal $2\theta =$ 35.2° , pero se presentan desplazados en el eje de la intensidad para una mejor visualización.

A partir de estos difractogramas fue posible diferenciar las señales en las mezclas que son debidas al BiI₃ de las debidas al P3HT o al sistema vidrio/ITO/PEDOT:PSS. En términos generales, para el caso de las mezclas se observa que se tiene una buena pureza de fases dentro de las capas. Como era de esperar, en los casos de las mezclas, el P3HT y el sistema vidrio/ITO/PEDOT:PSS se observa una región amorfa dada por un halo ancho entre 17 y 35° aproximadamente.

Para profundizar en el análisis de esta sección se separaron los resultados de acuerdo a los tres enfoques que se presentarán a continuación.

(1) Comparación de los difractogramas de las mezclas con los correspondientes a las muestras de BiI₃ puro

Al comparar los difractogramas de las mezclas con los del BiI₃ puro, se tiene que en ambos casos (BiI₃_ani_ht versus P3HT:BiI₃_ani_ht y BiI₃_sae_ht versus P3HT:BiI₃_sae_ht), no hay una diferencia significativa en los anchos de las señales correspondientes exclusivamente al BiI₃, lo que implica que el P3HT no perjudica el ordenamiento cristalino dentro de las partículas. De igual forma, tampoco se tiene un cambio significativo en los ángulos en los que aparecen las distintas reflexiones, tal y como se evidencia de los valores de la Tabla 21, en la que se recogen las distancias interplanares correspondientes a algunas señales representativas.

ź P I	P3HT:BiI ₃ _ani_ht		BiI ₃ _a	ni_ht	P3HT:BiI ₃ _sae_ht		Bil ₃ _sae_ht	
Miller	2θ (grados)	D (nm)	2θ (grados)	D (nm)	2θ (grados)	D (nm)	2θ (grados)	D (nm)
0 0 3	12.79	0.69	12.83	0.69	12.79	0.69	12.84	0.69
1 0 1	14.18	0.62	14.27	0.62	14.23	0.62	14.28	0.62
0 1 2	15.98	0.55	16.09	0.55	16.03	0.55	16.10	0.55
006	25.76	0.35	25.80	0.35	25.75	0.35	25.80	0.35
1 1 3	26.95	0.33	27.00	0.33	26.95	0.33	27.00	0.33
1 1 6	35.21	0.25	35.28	0.25	35.25	0.25	35.28	0.25
0 0 9	39.06	0.23	39.11	0.23	39.07	0.23	39.12	0.23
3 0 0	41.57	0.22	41.59	0.22	41.53	0.22	41.59	0.22
1 1 9	46.22	0.20	46.22	0.20	46.16	0.20	46.22	0.20
2 2 3	50.28	0.18	50.28	0.18	50.29	0.18	50.28	0.18
0 0 12	52.96	0.17	53.01	0.17	52.96	0.17	53.02	0.17
2 2 6	55.58	0.17	55.64	0.17	55.61	0.17	55.64	0.17

Tabla 21. Distancias interplanares correspondientes a señales representativas de los difractogramas de mezclas de P3HT:BiI₃ y de BiI₃ puro

Como era de esperar según lo dicho anteriormente con respecto a los valores de 2θ , no hay un cambio significativo en las distancias interplanares al comparar cada una de las señales de los difractogramas de las nanopartículas con las correspondientes a las mezclas. Esto implica que no ocurren perturbaciones en la estructura cristalina de las nanopartículas con la incorporación del P3HT.

Otro aspecto interesante de analizar es el correspondiente a las intensidades relativas. Para ello se consideraron los difractogramas con el *background* sustraído y se normalizaron todas las señales con respecto a la correspondiente a la reflexión [1 1 3], por ser una señal intensa en donde no hay influencia del sustrato. Los resultados se presentan en la Tabla 22.

Índices de	P3HT: BiI ₃ _ani_ht	BiI ₃ _ani_ht	Diferencia	P3HT: BiI ₃ _sae_ht	BiI ₃ _sae_ht	Diferencia
Minier	I rel. (%)	I rel. (%)	ae % ae 1 rei.	I rel. (%)	I rel. (%)	ae % ae 1 rei.
0 0 3	1185.05	24.06	1160.99	602.34	18.95	583.39
1 0 1	16.43	5.12	11.32	18.73	8.12	10.60
0 1 2	13.93	2.84	11.09	14.90	6.94	7.96
006	192.98	10.67	182.31	87.95	5.31	82.64
1 1 3	100.00	100.00	-	100.00	100.00	-
1 1 6	117.44	34.42	83.02	85.76	38.10	47.66
0 0 9	96.94	3.04	93.90	35.87	2.49	33.37

Tabla 22. Intensidades relativas correspondientes a señales representativas de los difractogramas de mezclas de P3HT:BiI₃ y de BiI₃ puro

3 0 0	14.73	24.48	-9.75	19.76	25.46	-5.70
1 1 9	15.83	10.43	5.40	9.01	11.40	-2.38
2 2 3	21.88	8.06	13.82	13.78	9.35	4.43
0 0 12	99.66	3.22	96.44	33.53	2.98	30.55
2 2 6	6.93	4.93	2.00	5.93	5.81	0.12

De los resultados anteriores se tiene que, en general, las intensidades relativas son mayores en las mezclas que en las partículas puras. Esto concuerda con lo discutido en la sección 2.3.3. con respecto a que se evidencia una interacción entre el BiI₃ y el P3HT en las mezclas y además se constituye en una mejoría en el ordenamiento cristalino de las capas.

Adicionalmente, se determinó si había alguna orientación preferencial, calculando para ello el coeficiente de textura (Tabla 23) a partir de la ecuación (12) de la sección 1.7.4. Como muestra policristalina se consideró el estándar de la ficha ICSD 00-048-1795 y las reflexiones que se tomaron en cuenta fueron aquellas cuya intensidad relativa fuese mayor a 10% en el estándar y que no se solaparan con ninguna reflexión del sistema vidrio/ITO/ PEDOT:PSS. Para hacer los cálculos se usaron los difractogramas con el *background* sustraído.

Índices de Millor	Estándar	P3HT BiI ₃ _ani	: _ht	BiI <u>3</u> ani	_ht	P3HT BiI ₃ _sae_	: _ht	BiI <u>3</u> sae	_ht
willer	I rel. (%)	I rel. (%)	TC	I rel. (%)	TC	I rel. (%)	TC	I rel. (%)	TC
0 0 3	17	100	3.86	23.95	1.37	100	3.73	20.38	1.20
1 1 3	100	8.27	0.05	100	0.97	16.47	0.10	100	1.00
3 0 0	28	1.25	0.03	25.05	0.87	3.31	0.07	25.65	0.92
1 1 9	13	1.03	0.05	10.72	0.80	1.96	0.10	11.3	0.87

Tabla 23. Coeficientes de textura correspondientes a señales representativas de los difractogramas de mezclas de P3HT:BiI₃ y de BiI₃ puro

Considerando que los valores de TC mayores que 1 indican una orientación preferencial de los cristales/granos en las muestras [206], los valores obtenidos indican que en todos los casos hay una orientación cristalográfica preferencial en la dirección [0 0 3], lo que implica que al comparar cada mezcla con las partículas correspondientes se retiene la orientación preferencial observada en estas últimas.

(2) Comparación de los difractogramas de las mezclas con el correspondiente al P3HT puro

Para simplificar la comparación en esta parte se considerará la Figura 87, en donde se tienen solo los difractogramas de interés, y empezando la escala de 20 desde 4° debido a que el P3HT presenta una señal a bajo ángulo.



Figura 87. Difractogramas de polvo de capas de P3HT y de mezclas de P3HT:BiI₃_ani_ht y P3HT:BiI₃_sae_ht. Todos los difractogramas fueron normalizados con respecto a la señal $2\theta =$ 30.1°, pero se presentan desplazados en el eje de la intensidad para una mejor visualización.

Los resultados son indicativos de estructuras interplanares bien organizadas. En todos los casos se observa un halo ancho entre 14 y 34°, que en la literatura se reporta como debido a que las láminas de P3HT apiladas son exfoliadas en sus nano hojas individuales [215]. También se tiene la difracción [1 0 0] a 5.3°, que ha sido reportada para capas de P3HT y que implica una fase cristalina con estructura lamelar en la cual las cadenas de P3HT adoptan una orientación tipo *edge-on* (sección 5.1.4.1., fígura 34) [215][226][227]. Esto se afirma ya que la posición de este último se asocia a una separación de la red de 1.64 nm [ecuación (12)], que corresponde a la distancia entre las cadenas principales de P3HT y a la periodicidad a lo largo de la dirección de los grupos alquilo [Figura 88(a)]. Así, los resultados sugieren que la orientación de las cadenas de P3HT es paralela a la dirección de crecimiento, con el plano de los anillos de tiofeno perpendicular al sustrato [77][229][230]. Además, se ha reportado también que esto implica cadenas de alquilo no interdigitadas y con los esqueletos de tiofeno inclinados en 26° con respecto al eje cristalográfico b, como se ilustra en la Figura 88(b) [228].



Figura 88. Modelo esquemático para el empaquetamiento cristalino del P3HT puro. (a) Se muestra la organización jerárquica de la estructura semicristalina de P3HT en tres escalas de longitud principales: (i) la estructura laminar involucra capas de estructuras principales de politiofeno con apilamiento π separadas por capas de cadenas laterales de *n*-hexilo (período de 1.6 nm), (ii) la distancia de apilamiento π entre dos cadenas de 0.38 nm y (iii) una periodicidad relacionada con la alternancia de zonas cristalinas y amorfas. (b) Se representan los esqueletos de tiofeno inclinados en 26° con respecto al eje cristalográfico b. Tomados de (a) [231] y (b) [228].

También se tiene en todos los casos un pico de menor intensidad en 10.6° ⁴², correspondiente a la reflexión de segundo orden cuyo índice de Miller es [2 0 0]. Por su parte, la reflexión de tercer orden [3 0 0] en aproximadamente 15.9° se observa en el difractograma del P3HT puro como una señal con muy poca intensidad, pero en el caso de las mezclas se solapa con una señal debida al BiI₃.

Por otro lado, no se observaron los picos de difracción correspondientes a cristalitas de P3HT con otras orientaciones (por ejemplo, tanto la cadena principal del polímero como las cadenas laterales paralelas al sustrato). Adicionalmente, es necesario mencionar que el pico de reflexión [0 1 0], correspondiente a las interacciones π - π entre cadenas [227], no se puede observar con el experimento realizado. De este modo, los resultados de esta sección son complementarios a los discutidos en la sección 2.3.3.

Adicionalmente, se ve que los resultados son prácticamente iguales al comparar la mezcla P3HT:BiI₃_sae_ht con la P3HT:BiI₃_ani_ht. Por su parte, al comparar los ángulos a los que ocurre la difracción [1 0 0] y, por ende, las distancias interplanares mencionadas con anterioridad, se tienen los resultados de la Tabla 24. Estos indican que la incorporación del BiI₃ dentro de la matriz de P3HT no genera perturbaciones estructurales significativas en la dirección del apilamiento de las cadenas alquilo del polímero.

Muestra	20 (grados)	D (nm)	Diferencia de D (nm)
P3HT puro	5.23	1.69	-
P3HT:BiI ₃ _ani_ht	5.41	1.63	-0.06
P3HT:BiI ₃ _sae_ht	5.32	1.66	-0.03

Tabla 24. Comparación de los ángulos y distancias interplanares correspondientes a la difracción[1 0 0] para el P3HT puro y las mezclas de P3HT:BiI3

(3) Determinación del grado de cristalinidad relativa de las capas de P3HT:BiI₃

En este apartado se hizo una estimación del grado de cristalinidad relativa de las capas, considerando los difractogramas del P3HT y de las mezclas P3HT:BiI₃_sae_ht y P3HT:BiI₃_ani_ht con el *background* sustraído. Para ello se hizo el procesamiento exactamente de la misma manera para todas las muestras tomando en cuenta que la información se puede extraer aproximadamente a partir de la siguiente ecuación [232]:

$$Cristalinidad (\%) = \frac{\acute{A}rea \ total \ de \ picos \ cristalinos}{\acute{A}rea \ total \ de \ todos \ los \ picos} \times 100 \quad (14)$$

Los resultados se presentan en la tabla que sigue.

⁴² En el caso de la mezcla P3HT:BiI₃_ani_ht este pico es menos evidente por estar muy cerca de una señal no identificada proveniente de las nanopartículas de BiI3_ani_ht usadas para este ensayo.

Muestra	Área total de picos cristalinos (u.a)	Área total de todos los picos (u.a)	Cristalinidad (%)
P3HT (referencia)	482.41	800.04	60
P3HT:BiI _{3_} sae_ht	1197.40	1521.63	79
P3HT:BiI ₃ _ani_ht	1355.97	1789.61	76

Tabla 25(a). Cristalinidad relativa de capas de P3HT y de mezclas de P3HT:BiI₃

Como se observa, la cristalinidad relativa es mayor en el caso de las mezclas, en comparación con el P3HT puro. Esto concuerda con lo discutido en la sección 2.3.3., en donde se planteó que la incorporación del BiI₃ en la matriz de P3HT promueve el ordenamiento (y, por ende, una mayor cristalinidad). Además, también concuerda con lo reportado en la literatura para el caso n° 13 presentado en la Tabla 4, donde se plantea que un mayor contenido de CdS da como resultado un carácter más cristalino, con lo cual se favorecería la transferencia de electrones [184].

Finalmente, cabe destacar que la cristalinidad es similar al comparar las mezclas. Para corroborar este hecho se calculó la cristalinidad relativa por otro método propuesto en la literatura, considerando únicamente el pico de la reflexión [1 0 0] para cada muestra y la siguiente ecuación [233]-[235]:

$$Cristalinidad (\%) = \frac{\acute{A}rea \ de \ la \ reflexión \ en \ la \ muestra \ de \ P3HT}{\acute{A}rea \ de \ la \ reflexión \ en \ la \ mezcla} \times 100$$
(15)

Los resultados de la Tabla 25(b) ponen de manifiesto que efectivamente ambas mezclas tienen una cristalinidad similar

Muestra	Área de la re- flexión [1 0 0] (u.a)	Cristalinidad (%)
P3HT (referencia)	146.03	-
P3HT:BiI _{3_} sae_ht	99.17	68
P3HT:BiI ₃ _ani_ht	102.43	70

Tabla 25(b). Cristalinidad relativa de capas de P3HT y de mezclas de P3HT:BiI₃

2.3.7. Caracterización eléctrica de los dispositivos construidos

En este caso se obtuvieron resultados similares a los señalados en la sección 2.1.1.6. con respecto a los dispositivos fabricados con HgS. Así, en la Figura 89 se tiene un ejemplo representativo de las curvas I-V obtenidas, donde se evidencia que no se tuvo el comportamiento tipo diodo sino que se obtuvo una respuesta óhmica.


Figura 89. Ejemplo de curva I-V bajo iluminación directa equivalente a 1 sun del espectro AM 1.5G (1000 W/m²), obtenida para un dispositivo fabricado con BiI₃_ani_ht

Estos resultados se atribuyen principalmente a la presencia de micropartículas evidenciada por TEM, los aglomerados detectados por SEM y AFM y la alta rugosidad de las capas de P3HT:NP, lo que conduce a un transporte de carga inexistente o muy pobre entre las nanopartículas y el polímero.

Capítulo 4 Celdas solares híbridas basadas en perovskitas

En este capítulo se presentan los estudios relacionados con las celdas solares híbridas orgánicoinorgánicas basadas en perovskitas, que fueron realizados mayoritariamente en el *Institute of Advanced Materials* (INAM), Universitat Jaume I, España. Se comienza con el procedimiento experimental y se continúa con los resultados y discusión. En general, ambas secciones empiezan con las celdas de referencia, para seguir luego con el estudio de diferentes materiales como HTL, pasar al estudio del efecto de la humedad en celdas de referencia, continuar con el estudio del efecto del litio como dopante de contactos selectivos y finalizar con el estudio del efecto de un colector solar en el desempeño de celdas a diferentes ángulos de incidencia de la luz (θ).

1. Procedimiento experimental

1.1. Aspectos generales

Todas las soluciones no acuosas o no alcohólicas se prepararon, inmediatamente antes de su uso, bajo atmósfera de nitrógeno dentro de una *glove box* MBraun UNIIab pro equipada con balanza analítica y dentro de la cual se encontraban o introducían todos los insumos necesarios, controlando en todo momento que los niveles de agua y oxígeno no superaran los 0.5 y 3.5 ppm, respectivamente.

Los depósitos de capas por *spin coating* se hicieron con un *spin coater* Laurell Technologies WS-650Hz-23NPP. Dependiendo del caso, estos depósitos se realizaron bajo condiciones ambientales (mayoría de los casos), bajo atmósfera de oxígeno dentro de una *dry box* no comercial (estudio del efecto de la humedad) o bajo atmósfera de nitrógeno en una *glove box* MBraun MB 200B (estudio del efecto del litio como dopante de contactos selectivos). Por su parte, los depósitos metálicos fueron hechos mediante evaporación térmica a presión reducida empleando una cámara de vacío Oerlikon Leybold Univex 250.

Todas las celdas solares construidas fueron caracterizadas eléctricamente bajo condiciones ambientales a 25 °C con la estación de trabajo formada por un simulador solar clase AAA Abet Technologies SUN 3000 y un electrómetro Keithley 2612, empleando ReRa Systems® Tracer 2 como software de adquisición de datos. En algunos casos puntuales además se usó un simulador solar clase AAA Newport equipado con una lámpara de xenón 69920. Los experimentos de voltametría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica, cronoamperometría y voltametría de barrido lineal se hicieron con un potenciostato Metrohm Autolab, empleando Nova como software de adquisición de datos. Los análisis por SEM se hicieron con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7001F (15 kV de voltaje de aceleración) o con un microscopio FEG-SEM TESCAN MIRA 3 (15 kV o 20 kV de voltaje de aceleración). Los espectros de absorción UV-vis se registraron por reflectancia difusa en el rango de 400 a 900 nm, utilizando un espectrofotómetro UV-vis-NIR Agilent Cary 5000 y una esfera integradora de 60 mm. La eficiencia de conversión de fotones incidentes (IPCE) se midió con un monocromador Newport modelo 74125 en el rango de 400 a 950 nm.

Todas las sustancias se usaron tal como se recibieron comercialmente, sin purificación adicional. Las características de los solventes, reactivos y demás materiales usados en esta parte del estudio fueron los siguientes: sustratos de vidrio recubiertos con FTO, Pilkington TEC15, 50 mm x mm, 2 mm de espesor, resistencia laminar ~15 Ω/cm^2 ; sustratos de vidrio recubiertos con ITO, Pilkington, 50 mm x 50 mm, 1.1 mm de espesor, resistencia laminar ~10 Ω/cm^2 ; zinc en polvo Sigma-Aldrich, \geq 98%; ácido clorhídrico Sigma-Aldrich, 37%, ACS; detergente grado electrónico Merck KGaA Extran® MA 02; etanol Sigma-Aldrich, 96%; 2-propanol Merck, ≥ 99.8%; acetona Sigma-Aldrich, ACS; diisopropóxido de titanio bis(acetilacetonato), Sigma-Aldrich, 75% en isopropanol; pasta de TiO₂, DyesolTM 30NR-D, 30 nm de tamaño promedio de nanopartículas; etanol absoluto Sigma-Aldrich para análisis; PbI_2 TCI, 99.99%; N,N-dimetilformamida (DMF) Sigma-Aldrich, 99.8%; dimetil sulfóxido (DMSO) Sigma-Aldrich, 99.9%; CH₃NH₃I DyesolTM; dietiléter Sigma-Aldrich, ACS, anhidro, \geq 99.0%; spiro-OMeTAD Feiming Chemical Ltd, 98%; clorobenceno Sigma-Aldrich, anhidro, 99.8%; tBP Sigma-Aldrich, 96%; LiTFSI Sigma-Aldrich, 99.95%; acetonitrilo Sigma-Aldrich, anhidro, 99.8%; PE-DOT:PSS Heraeus Clevios[™], P VP AI 4083, dispersión acuosa; PC60BM Sigma-Aldrich, > 99%; PC70BM Sigma-Aldrich, > 99%; BCP Sigma-Aldrich, 99.99%; TPD Sigma-Aldrich, 99%; acetato de níquel (II) tetrahidratado Fluka \geq 99.0%; 2-metoxietanol Sigma-Aldrich, anhidro, \geq 99.8%; etanolamina Sigma-Aldrich, ACS, \geq 99.0%.

1.2. Síntesis de capas de CH₃NH₃PbI₃

La cristalización de la perovskita, incluido el tamaño de grano y la morfología, determina el rendimiento de las PSC. Para controlar el crecimiento de los cristales y proporcionar una superficie de perovskita suave, se han desarrollado diferentes enfoques en la literatura, tales como la ingeniería de solventes y el *annealing* térmico o por solventes. Actualmente, el método más empleado para la fabricación de PSC de alta eficiencia es el *enfoque del antisolvente*, en el que se agrega un solvente secundario (antisolvente) a una solución precursora de perovskita. La perovskita es insoluble en el antisolvente, causando sobresaturación e induciendo una cristalización rápida [110].

En este estudio, la síntesis de las capas de $CH_3NH_3PbI_3$ se hizo por *spin coating* a través del método de deposición en un paso, usando dietiléter como antisolvente.

Para ello se partió de una solución precursora que contenía PbI₂ y CH₃NH₃I e involucraba más de un solvente como cosolvente o sistema solvente. Todos los solventes reportados con este fin contienen un grupo polar electronegativo robusto con enlaces C=O o S=O que los hace capaces de coordinarse con el PbI₂ y con el CH₃NH₃I, pues la intención es formar un aducto estable ácido-base de Lewis (del tipo CH₃NH₃I•PbI₂•DMSO si se usa DMSO), que conduzca a una capa homogénea y una morfología libre de poros. Además, también se han tomado en cuenta las propiedades físicas de los solventes, como la presión de vapor y el punto de ebullición, pues se ha reportado que un balance entre la volatilidad y la fuerza de coordinación del solvente puede conducir a un espesor óptimo de la capa de perovskita obtenida. En general, se señala que este tipo de soluciones precursoras implica el uso de un solven-

te polar aprótico que sea una base de Lewis fuerte y que tenga un alto punto de ebullición (como el DMSO), de modo que pueda formar una fase intermedia estable (aducto ácido-base de Lewis) después de que un solvente de bajo punto de ebullición (como el dietiléter) solubilice al solvente primario (DMF) y permita que sea lavado [236]. Esto se hace antes de que se forme la perovskita bajo *annealing* térmico y se sabe que tiene una fuerte influencia tanto en la morfología de la película como en el tama-ño de grano de los cristales obtenidos [48].

La solución precursora empleada en este estudio tenía una relación molar 1:1:1 de PbI_2 , CH_3NH_3I y DMSO en DMF. Para prepararla se disolvía el PbI_2 en DMSO y DMF, se calentaba a 70 °C hasta la total disolución del sólido, se dejaba enfriar hasta temperatura ambiente, se le agregaba el CH_3NH_3I y se agitaba hasta disolver toda la sal.

El procedimiento de síntesis por *spin coating* se representa esquemáticamente en la Figura 90. Para cada depósito se agregaban 50 μ L⁴³ de la solución precursora sobre el sustrato al que previamente se le había depositado el contacto selectivo (cl-TiO₂/mp-TiO₂ en celdas mesoporosas normales y el HSL correspondiente en celdas planas invertidas) y se dejaba en reposo durante unos segundos. Posteriormente se iniciaba el giro del sustrato a 4000 rpm y se le agregaba dietiléter con una pipeta Pasteur antes de que la superfície se tornara opaca⁴⁴. El tiempo en el cual se agregaba el dietiléter variaba con la humedad ambiente, por lo que se determinaba experimentalmente. Una vez finalizado el tiempo de secado en el *spin coating* (50 s) se obtenía una película transparente, debida al aducto CH₃NH₃I•PbI₂•DMSO [58], que luego se calentaba a 100 °C durante 3 min para evaporar el DMSO y así dar origen al CH₃NH₃PbI₃ en forma de una capa cristalina densa y de color marrón violáceo oscuro.



Figura 90. Representación esquemática de la síntesis de una capa de CH₃NH₃PbI₃ por spin coating a través del método de deposición en un paso, con dietiléter como antisolvente

Este procedimiento se basa en el método de Nam-Gyu Park *et. al.* [58], quienes descubrieron que el crecimiento de los cristales de CH₃NH₃PbI₃ está altamente regulado debido al aducto CH₃NH₃I•PbI₂•DMSO y que se genera una diferencia en la velocidad de crecimiento de cristales debido a que el PbI₂ tiene baja solubilidad en DMF mientras que el CH₃NH₃I tiene alta solubilidad. Por ello, como la DMF se evapora rápidamente en el *spin coater*, se obtienen películas de morfología pobre si no se hace el lavado con el antisolvente. Sin embargo, cuando la DMF se lava selectivamente con un

 $^{^{43}}$ En los primeros estudios relacionados con la fabricación de celdas planas invertidas se usaban 100 μ L de esta solución.

⁴⁴ Una superficie opaca sería indicativo de la rápida evaporación de la DMF, por lo que en este punto es necesario balancear la velocidad de cristalización con la velocidad de evaporación del solvente.

solvente no polar como el dietiléter (un solvente adecuado para mantener la proporción nominal de CH₃NH₃I-PbI₂-DMSO porque disuelve solo a la DMF y, por lo tanto, conduce a un aducto bien definido), se forman películas de CH₃NH₃PbI₃ altamente densificadas porque el problema de la evaporación rápida de la DMF en el *spin coater* se resuelve mediante este proceso.

Para finalizar, cabe destacar que la formación del aducto de Lewis mencionado con anterioridad se ha propuesto que ocurre debido a la reacción del solvente aprótico (base de Lewis) con el haluro de Pb(II) (ácido de Lewis), donde el aducto está acoplado por un enlace covalente coordinado (electrones compartidos por la base de Lewis) para hacer algún complejo de coordinación como típicamente ocurre en interacciones metal-ligando en la mayoría de los compuestos organometálicos. Los haluros de Pb(II) reciben al anión ioduro para formar los aniones iodoplumbato, como el $[Pb_3I_{10}]^{4-}$ y el $[Pb_5I_{16}]^{6-}$, y pueden formar aductos con átomos donadores de electrones, como es el caso del oxígeno del DMSO. Este enfoque del aducto ácido-base de Lewis permite explicar la nucleación controlada y la cristalización retardada para facilitar la comprensión del papel de la fase intermediaria estable entre el precursor y el sistema de solventes que da origen a la morfología mejorada y un mejor rendimiento de las PSC. Como se dijo antes, los solventes que sean bases de Lewis fuertes con un alto punto de ebullición (como el DMSO) se consideran una opción adecuada para un aducto estable con el precursor, que a su vez retarda la velocidad de nucleación y hace posible el crecimiento uniforme de los granos [236].

1.3. Caracterización de capas de CH₃NH₃PbI₃

Se depositaron capas de CH₃NH₃PbI₃ sobre PEDOT:PSS siguiendo un procedimiento análogo al que se describirá en la sección 1.4.2., con excepción de que no se hizo el tratamiento con HCl/Zn. Estas capas se caracterizaron estructuralmente mediante XRD, ópticamente por espectroscopía UV-vis y morfológicamente mediante SEM.

Los análisis por XRD y espectroscopía UV-vis se hicieron en el laboratorio del GDMEA en el CURE-Rocha, para lo cual las capas se depositaron y caracterizaron usando la *glove box* y el equipamiento mencionados en la sección 1.1. del Capítulo 3. En el primer caso se empleó la radiación CuK α (λ =1.54 Å) en el rango de 20 de 8 a 90°, con un paso de 0.017° y tiempo de conteo por de 67 s por cada paso⁴⁵. El procesamiento inicial de la data se hizo con el software X'Pert HighScore 2.0.1 de Malvern PANalytical. En el segundo caso se utilizó un porta muestras para sólidos y se tomaron los espectros realizando un barrido en el rango de 350 a 1000 nm a una velocidad de 480 nm/min. Para cada análisis se usó como blanco una muestra consistente en una capa de PEDOT:PSS depositada sobre un sustrato de ITO.

El análisis por SEM se hizo en el INAM⁴⁶ empleando el microscopio FEG-SEM TESCAN MIRA 3 mencionado en la sección 1.1., para lo cual se metalizaron previamente las muestras con platino mediante la técnica de *sputtering*.

⁴⁵ Las medidas fueron hechas por el técnico del equipo.

⁴⁶ Las imágenes fueron adquiridas por el técnico del equipo.

1.4. Celdas de referencia

1.4.1. Fabricación de celdas mesoporosas normales

Las celdas mesoporosas normales de referencia se fabricaron con distintas finalidades. En una primera fase se hicieron para regular las distintas etapas de fabricación de las PSC. En el estudio de diferentes HTM (tanto de celdas mesoporosas normales como de celdas planas invertidas) y del efecto del litio como dopante de contactos selectivos, se usaron como control (se hacían simultáneamente con las celdas de estudio, en el mismo lote), bien sea por razones comparativas o simplemente para monitorear que los efectos observados fuesen debidos a las variables de estudio y no a otras causas. Por su parte, en el caso del efecto de la humedad y del colector a diferentes θ , se usaron como celdas de estudio.

Todo lo anterior fue debido a que estas celdas han demostrado tener una respuesta muy favorable y poder ser fabricadas con un método lo suficientemente reproducible y confiable.

1.4.1.1. Acondicionamiento de sustratos

Cada sustrato de vidrio recubierto con FTO se enmascaraba con cinta adhesiva y el área expuesta se recubría con polvo de Zn, como se puede observar en la Figura 91. Luego se recubría el polvo de Zn con gotas de una solución de HCl 2 M y se removía el FTO frotando la zona con un hisopo. Posteriormente, se retiraba la cinta adhesiva, se enjuagaban los sustratos con suficiente agua milliQ y se limpiaban con una solución de detergente y agua milliQ, primero frotando cuidadosamente con las manos recubiertas con guantes de látex y luego por sonicación durante 10 min en una solución fresca de la misma sustancia de limpieza. Acto seguido, los sustratos se enjuagaban con suficiente agua miliQ, se sonicaban por 10 min en etanol absoluto, después se enjuagaban con acetona y finalmente se secaban soplando con aire seco. Inmediatamente antes del uso, se realizaba un tratamiento con UV/ozono durante 15 min.



Figura 91. Ejemplo del primer paso de acondicionamiento de sustratos de FTO sobre vidrio. Con el etching químico realizado con Zn/HCl se eliminaba toda una franja de FTO en uno de los bordes del sustrato.

1.4.1.2. Depósito de la capa de cl-TiO₂

Las capas de cl-TiO₂ se depositaban sobre los sustratos limpios mediante *spray pyrolysis* manual. Para ello se disponían los sustratos sobre una plancha calefactora equipada con un controlador de programa de temperatura HARRY GESTIGKEIT GMBH PR 5 y se les colocaba una lámina de vidrio a modo de máscara para evitar la deposición en la franja no deseada⁴⁷, tal y como se evidencia en la Fi-

⁴⁷ El área protegida correspondía al extremo opuesto a aquel sin FTO



Figura 92. (a) Montaje experimental para la deposición de la capa de cl-TiO₂ por spray pyrolysis manual. (b) Ejemplo de depósito obtenido. Se pueden evidenciar 3 franjas: la superior corresponde a la franja sin FTO y con cl-TiO₂, la central contiene FTO y cl-TiO₂ y la inferior tiene FTO sin cl-TiO₂.

La deposición se hacía por pulverización de 5 mL de solución de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetonato) en etanol absoluto (preparada justo antes de usar mezclando las sustancias en una relación 1:9 v/v de reactivo:solvente) a 450 °C utilizando oxígeno como gas portador y un atomizador de vidrio. El proceso de pulverización se realizaba en 2 pasos de 4 s cada uno y se repetía a intervalos de 30 s hasta finalizar la evolución de la solución de pulverización (~5 min). Posteriormente se hacía un *annealing* térmico a 500 °C durante 30 min y se dejaba enfriar hasta temperatura ambiente. Al final de todo este proceso se obtenían sustratos con las tres franjas que se presentan en la Figura 92(b).

1.4.1.3. Depósito de la capa de mp-TiO₂

Las capas de mp-TiO₂ se depositaban sobre las de cl-TiO₂ mediante *spin coating*, utilizando una solución de TiO₂ en etanol absoluto. Esta solución se preparaba a partir de la pasta de TiO₂, la cual se mezclaba con etanol absoluto en una relación de peso 1:5 de reactivo:solvente y se agitaba durante al menos un día en un agitador de rodillos. Para cada depósito se dispensaban 100 μ L de la solución antedicha a 2000 rpm y 2000 rpm/s de aceleración durante 30 s, utilizando el método de deposición estática. Después de secar a 100 °C durante 10 min, las capas de mp-TiO₂ se calcinaban a 500 °C durante 30 min y se dejaban enfriar hasta temperatura ambiente.

1.4.1.4. Depósito de la capa de perovskita

Las capas de perovskita se depositaban sobre las de mp- TiO_2 , tal y como se describió en la sección 1.2. y luego se dejaban enfriar hasta temperatura ambiente.

1.4.1.5. Depósito de la capa de spiro-OMeTAD

Las capas de spiro-OMeTAD se depositaban sobre las de perovskita por *spin coating*, a partir de una solución preparada disolviendo 72.3 mg de spiro-OMeTAD en 1 mL de clorobenceno y luego agregando 28.8 μ L de tBP y 17.5 μ L de una solución madre de 520 mg/mL de LiTFSI en acetonitrilo. Para cada depósito se dispensaban 50 μ L de la solución de spiro-OMeTAD a 4000 rpm y 800 rpm/s por 30 s, usando el método de deposición dinámico.

1.4.1.6. Depósito del contacto metálico

Previo al depósito del contacto metálico, se eliminaban todas las capas depositadas en la franja que no contenía cl-TiO₂, para lo cual se rascaban con un sustrato de FTO/vidrio y se limpiaba la superficie soplando con aire seco. Posteriormente se colocaba cada sustrato en el porta sustratos de la cámara de vacío, el cual contenía una máscara con el patrón deseado, como se ilustra en la Figura 93. En casi todos los experimentos el patrón final de las celdas es el que se puede observar en la Figura 93(a). No obstante, en algunos casos (que serán señalados cuando corresponda) se ensayaron también los tres patrones interdigitados de las máscaras de la Figura 93(b), con la intención de analizar la factibilidad de usarlos para los contactos metálicos de futuras celdas tándem, dado que generan un contacto más delgado que, en principio, es posible que interfiera poco con el paso de la luz.



Figura 93. (a) Porta muestra de la cámara de vacío para el depósito de los contactos metálicos con las máscaras más comúnmente empleadas en este trabajo, y patrón final de la mayoría de las celdas fabricadas en este trabajo. (b) Otras máscaras ensayadas (tres modelos distintos), con patrones interdigitados para futuras celdas tándem, y patrones finales generados

Una vez alcanzado un vacío del orden de 10^{-6} mbar, se depositó una capa de oro con un espesor de por lo menos 60 nm. Este proceso se realizó a una velocidad de evaporación constante de 0.05, 0.5 y 1 A/s para rangos de espesores de 0-1, 1-10 y 10-60 nm, respectivamente.

1.4.2. Fabricación de celdas planas invertidas

Las celdas planas invertidas de referencia también se hicieron con distintas finalidades. En este caso fue necesario optimizar el procedimiento de fabricación. Por su parte, en el estudio de diferentes HTM de celdas planas invertidas se usaron como control, por razones análogas a las señaladas al principio de la sección 1.4.1. Finalmente, en el caso del efecto de la humedad, se emplearon como celdas de estudio.

1.4.2.1. Acondicionamiento de sustratos

El acondicionamiento de los sustratos de vidrio recubierto con ITO se hizo siguiendo un procedimiento completamente análogo al descrito en la sección 1.4.1.1.

1.4.2.2. Depósito de la capa de PEDOT:PSS

Las capas de PEDOT:PSS se depositaban por *spin coating*, dispensando la dispersión acuosa del reactivo comercial a través de un filtro de jeringa de 0.45 µm y utilizando el método de deposición estática. Se ensayaron diferentes condiciones: velocidades de giro del sustrato y aceleraciones, tiempos de secado y porcentaje de humedad relativa. Así, las velocidades de giro de sustrato y aceleraciones variaron desde 2000 rpm y 2000 rpm/s hasta 4000 rpm y 4000 rpm/s, los tiempos de secado ensayados fueron de 30 y 45 s y la humedad relativa varió desde 0% (fabricación dentro de la *dry box*) hasta 52% (fabricación en condiciones ambientales). Luego del depósito por *spin coating* se hacía un *annealing* térmico, que también fue ejecutado bajo diferentes condiciones cuando se estaba optimizando esta etapa: con temperaturas desde 100 hasta 120 °C y tiempos desde 1 hasta 30 min.

1.4.2.3. Depósito de la capa de perovskita

Las capas de perovskita se depositaban sobre las de PEDOT:PSS, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 1.2. En una primera etapa de optimización se usaron 100 μ L de solución precursora y en etapas posteriores se usaron los 50 μ L señalados en la sección antedicha. Una vez depositadas las capas de perovskitas y hecho el *annealing* térmico, se dejaban enfriar hasta temperatura ambiente.

1.4.2.4. Depósito de la capa de PCBM

Las capas de PCBM se depositaban sobre las de perovskita mediante *spin coating*, a partir de una solución de 20 mg/mL de PCBM en clorobenceno. Se analizaron diferentes condiciones: se usó PC60BM y PC70BM, los volúmenes dispensados fueron de 50 y 70 μ L, las velocidades de giro de sustrato fueron de 1000 y 2000 rpm, las aceleraciones fueron de 200, 1000 y 2000 rpm/s, el método de deposición fue dinámico y estático y la humedad relativa varió desde 0% (fabricación dentro de la *dry box*) hasta 52% (fabricación en condiciones ambientales).

1.4.2.5. Depósito de la capa de BCP

Las capas de BCP se depositaban sobre las de PCBM mediante *spin coating*, empleando una solución de 0.3 o 0.5 mg/mL de BCP en etanol absoluto. El depósito se hacía a 6000 rpm y 12000 rpm/s durante 30 s, empleando el método de deposición dinámico y dispensando 100 µL de la solución.

1.4.2.6. Depósito del contacto metálico

El contacto metálico de cada dispositivo se depositaba siguiendo exactamente el mismo procedimiento descrito en la sección 1.4.1.6., empleando las máscaras presentadas en la Figura 93(a). Cabe destacar que en los primeros intentos de optimización del proceso de fabricación de estas celdas se usó plata como metal de deposición y luego fue sustituida por oro. Esto fue debido a que otros investigadores del INAM corroboraron que la plata difunde hacia la capa de perovskita, disminuyendo el rendimiento de las PSC.

1.4.3. Caracterización eléctrica de celdas

Para todas las celdas fabricadas se hacía una caracterización eléctrica a través de sus curvas J-V, mediante las cuales se determinaban los valores de Voc, Jsc, FF y PCE. Estas curvas se realizaban bajo iluminación solar simulada equivalente a 1 *sun* del espectro AM 1.5G, estableciendo la potencia de la luz en 1000 W m⁻² mediante una celda de referencia de silicio de Abet Technologies certificada por el NREL.

Para hacer estas medidas se usaba un porta celdas con pines de oro que permitía medir cada píxel individualmente. El área de cada píxel se definía con una máscara de sombra en los valores que se presentan en la siguiente tabla.

Código de	Área (cm²)							
máscara	Píxel 1	Píxel 2	Píxel 3	Píxel 4	Píxel 5			
1	0.121	0.121	0.121	0.120	0.121			
5	0.110	0.109	0.109	0.110	0.110			
7	0.093	0.094	0.094	0.094	0.094			
8	0.121	0.121	0.120	0.121	0.120			

Tabla 26. Área de cada píxel para las máscaras de sombra usadas en este trabajo

El uso de máscaras de sombra se hacía como parte de las buenas prácticas necesarias a seguir cuando se testean las celdas solares (además de la ya mencionada anteriormente con respecto al calibrado de la fuente de iluminación), ya que se sabe que las mediciones sin un enmascaramiento adecuado conducen a valores altos de Jsc, principalmente si el área activa del dispositivo es pequeña, y también puede conducir a valores de FF exagerados si las áreas activas fuesen mucho menores de 0.1 cm² [237].

Otra de las buenas prácticas empleadas en la caracterización eléctrica de los dispositivos era la obtención de las curvas J-V en ambos sentidos de barrido de voltaje (para analizar la histéresis) así como el uso de una velocidad de barrido adecuada, pues se ha reportado que surgen problemas cuando el barrido potencial aplicado es más rápido que el tiempo de respuesta del dispositivo. Independientemente de si la respuesta retrasada se debe a una capacitancia en el dispositivo o a una propiedad intrínseca del material, como puede ser el caso de las perovskitas, se debe seleccionar una velocidad de barrido adecuada para cada dispositivo [237].

En este trabajo se empleó una velocidad de barrido de 50 mV/s en todos los casos. Los extremos de voltaje eran -0.05 V, que se presume cercano a la condición de estado estacionario de circuito abierto, y Voc + 0.1 V (normalmente, 1.1 V). Así, el barrido directo iba de -0.05 a Voc + 0.1 V y el barrido inverso desde Voc + 0.1 V hasta -0.05 V. En ambos casos se utilizaba un paso de 10 mV.

Cabe destacar que en muchos de los estudios realizados esta caracterización eléctrica servía para seleccionar las celdas a ser usadas luego en el análisis en particular, en cuyo caso se complementaba la caracterización como será descrito más adelante, cuando corresponda.

1.4.4. Análisis por SEM

Se adquirieron imágenes de sección transversal de las celdas, con el fin de estimar los espesores de las distintas capas. Para ello se cortaron las celdas cuidadosamente con un cortador de vidrio, de modo

de dejar expuesta la zona a analizar, y se metalizaron las muestras con platino mediante la técnica de *sputtering*.

También se analizó la morfología de la superficie para el caso de capas de cl-TiO₂, CH₃NH₃PbI₃ y PCBM, depositadas como se mencionó en las secciones 1.4.1.3., 1.4.2.3. y 1.4.2.4., respectivamente, adquiriendo imágenes de las muestras metalizadas como se señaló en el párrafo anterior⁴⁸.

1.5. Estudio de diferentes materiales como HTL

1.5.1. TPD en celdas mesoporosas normales

1.5.1.1. Fabricación de celdas

Las celdas del tipo FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/TPD/Au fueron preparadas siguiendo exactamente el mismo procedimiento descrito en la sección 1.4.1., con excepción de que no se usó spiro-OMeTAD sino TPD.

Las capas de TPD se depositaron sobre las de perovskita por *spin coating*, empleando el método dinámico de dispensación a partir de una solución de 20 mg/mL de TPD en clorobenceno, con un tiempo total de 45 s. Se analizaron diferentes condiciones, según se puede ver en la Tabla 27.

N°	Cantidad dis- pensada (µL)	Tiempo para la dispensación (s)	Velocidad de giro del sustrato (rpm) y aceleración (rpm/s)
1	100	5	1500 y 1500
2	50	5	1500 y 1500
3	50	5	4000 y 2000
4	50	5	4000 y 800
5	50	3	4000 y 2000
6	50	3	4000 y 3000
7	50	3	2000 y 2000

Tabla 27. Condiciones ensayadas para la deposición de la capa de TPD mediante spin coating

Las condiciones número 1 fueron las primeras que se probaron, atendiendo al procedimiento reportado para la fabricación de PSC de FTO/alúmina/CH₃NH₃PbBr₃/TPD/Au [128]. No obstante, en este caso se obtuvieron capas no homogéneas a simple vista, ya que se evidenciaban círculos diminutos en la superficie del TPD. Por esta razón, a pesar de que la solución de TPD lucía homogénea, para todos los casos posteriores esta se sometió a agitación adicional mediante un agitador tipo vórtex y se

⁴⁸ Todas las imágenes (tanto las de sección transversal como las morfológicas) fueron adquiridas por el técnico del equipo.

sonicó antes de la deposición. Con las condiciones de la corrida 2 lo que se buscó fue disminuir la cantidad de solución dispensada, por razones de ahorro de reactivo y solvente. Debido a que las capas seguían presentando heterogeneidades, se aumentó la velocidad de giro del sustrato (corrida 3), con lo que mejoró el aspecto de las mismas. A partir de esta corrida, en el resto se obtuvieron resultados satisfactorios con respecto a la homogeneidad de las capas. Sin embargo, como se presentará en la sección 2.3.1., los resultados correspondientes al desempeño de las celdas se mejoraron posteriormente con las condiciones de la corrida 7.

1.5.1.2. Caracterización de celdas

Todas las celdas fabricadas (tanto las celdas mesoporosas normales de referencia como las celdas de estudio con TPD) se caracterizaron eléctricamente como se describió en la sección 1.4.3. Posteriormente, las celdas escogidas fueron sometidas a una secuencia de voltametría cíclica-espectroscopía de impedancia-voltametría cíclica. Las voltametrías cíclicas permitían la obtención, en un solo experimento, de las curvas J-V en ambos sentidos de barrido de voltaje. Además, al hacer estos experimentos antes y después de las espectroscopías de impedancia se podía chequear el funcionamiento de los dispositivos en ambos contextos. Por su parte, las espectroscopías de impedancia consistían básicamente en aplicar un pequeño potencial AC de perturbación a una frecuencia dada y posteriormente detectar la respuesta de corriente alterna de la muestra. Con la información obtenida se puede modelar un circuito equivalente para la celda y analizar distintos mecanismos involucrados en el proceso fotovoltaico.

Estas medidas se llevaron a cabo en condiciones de oscuridad y también bajo iluminación solar simulada del espectro AM 1.5G, utilizando el simulador solar Newport y el potenciostato mencionados en la sección 1.1. La potencia de la luz se estableció en 1000 W/m² mediante una celda de referencia de silicio certificada por NREL y con una termopila acoplada a un dispositivo de medición de potencia Ophir® Nova. Los barridos de voltaje de las voltametrías cíclicas se realizaron a 50 mV/s entre -0.05 V y Voc + 0.1 V. Por su parte, las medidas correspondientes a las espectroscopías de impedancia se tomaron desde 1 MHz a 0.1 Hz utilizando una señal de corriente alterna con una amplitud de 50 mV a un voltaje de polarización que varió desde 0 hasta 1 V en pasos de 0.2 V.

Por otro lado, las curvas de IPCE y los espectros de absorción fueron determinados como se describió en la sección 1.1. Además, se determinaron por SEM los espesores de las distintas capas siguiendo un procedimiento completamente análogo al descrito en la sección 1.4.4. En el caso de la celda con TPD se usó un microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3⁴⁹.

1.5.2. V₂O₅, NiO y V₂O₅/NiO en celdas planas invertidas

Como se señaló en el Capítulo 1, las celdas fabricadas en esta parte del estudio (además de las celdas de referencia, tanto mesoporosas normales como planas invertidas) fueron las siguientes, donde la HSL se resalta en color verde:

⁴⁹ Las curvas de IPCE y los espectros de absorción fueron adquiridos por otros miembros del INAM. Las imágenes de SEM fueron adquiridas por el técnico del equipo.

ITO/V₂O₅/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au ITO/V₂O₅/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au

Así, una de las condiciones estudiadas fue el uso de V_2O_5 (solo), NiO (solo) y V_2O_5 /NiO (ambos) como HTM. Adicionalmente, en cada caso en el que se emplearon capas de V_2O_5 , se analizó el uso de distintos espesores de estas (15, 25, 30, 40 y 50 nm), de modo de determinar si había algún efecto del espesor sobre el desempeño de los dispositivos. Por último, también se analizó el efecto del tratamiento con UV/ozono sobre las distintas HSL, justo antes de la deposición de capas posteriores. Esto se hizo por las razones señaladas en las secciones 5.2.3.2.1. del Capítulo 2 y 1.5. del Capítulo 3, donde se indicó que con el tratamiento se mejoran las propiedades de humectación de la superficie y la alineación de los niveles de energía entre el NiO y la perovskita y además permite la remoción de contaminantes orgánicos y la esterilización de la superficie.

Para este análisis se hizo dicho tratamiento de acuerdo a lo expresado en la siguiente tabla. El signo \checkmark indica que se hizo el tratamiento en la HSL señalada y el signo \Join significa que no se hizo dicho tratamiento.

	Calif	Tratamiento con UV/ozono			
N°	Celda	<i>V</i> ₂ <i>O</i> ₅	NiO		
1	ITO/V2O5/CH3NH3PbI3/PCBM/BCP/Au	\checkmark	No corresponde		
2	ITO/NiO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au	No corresponde	\checkmark		
3	ITO/V2O5/NiO/CH3NH3PbI3/PCBM/BCP/Au	\checkmark	\checkmark		
4	ITO/NiO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Au	No corresponde	\boxtimes		
5	ITO/V2O5/NiO/CH3NH3PbI3/PCBM/BCP/Au		\mathbf{X}		

Tabla 28. Información sobre el tratamiento con UV/ozono de distintas HSL

1.5.2.1. Fabricación de celdas

Todas las celdas fueron elaboradas siguiendo exactamente el mismo procedimiento descrito en la sección 1.4.2., con excepción de que no se usó PEDOT:PSS sino V_2O_5 , NiO o una combinación de V_2O_5 y NiO.

Las capas de V_2O_5 fueron depositadas sobre los sustratos de ITO por el *Micro and Nanotechnolo*gy *Group*, Universitat Politècnica de Catalunya, España, mediante la técnica de *sputtering*. Previo a su uso, se hizo el tratamiento con UV/ozono durante 10 min.

Las capas de NiO se depositaron sobre los sustratos de ITO o sobre las capas de V_2O_5 a través de *spin coating*, utilizando el método estático de deposición. Para ello se partió de una solución precursora de NiO, que fue preparada adaptando el procedimiento reportado por Chtouki, T. *et. al.* [148]. Esta solución consistía en acetato de níquel disuelto en 2-metoxietanol, para dar una concentración final de 0.5 M, con una relación molar 1:1 entre dicha sal y la etanolamina usada como estabilizante. En el

presente caso, se disolvieron 621.85 mg de acetato de níquel en 5 mL de 2-metoxietanol a 50 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, se agregaron 150 μ L de etanolamina y la solución se agitó a 60 °C durante 1.5 h. Con esto se obtuvo una solución homogénea verde oscuro transparente, que se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se filtró con un filtro de jeringa de 0.45 μ m. Para cada depósito se dispensaron 70 μ L de esta solución a 5000 rpm y 12000 rpm/s durante 30 s o a 2500 rpm y 6000 rpm/s por el mismo tiempo. Finalmente, se hizo un *annealing* térmico a 150 °C durante 15 min y se dejaron enfriar los depósitos hasta temperatura ambiente para proseguir con el resto de las etapas de fabricación de las PSC. En los casos en los cuales se hizo el tratamiento con UV/ozono (ver Tabla 28), este se hizo inmediatamente antes del depósito de la capa siguiente durante 10 min.

1.5.2.2. Caracterización de celdas

Todas las celdas fabricadas se caracterizaron eléctricamente como se describió en la sección 1.4.3. Adicionalmente, se determinaron por SEM los espesores de las distintas capas, empleando un procedimiento completamente análogo al mencionado en la sección 1.4.4⁵⁰.

1.6. Estudio del efecto de la humedad en celdas de referencia

1.6.1. Fabricación de celdas

Para este estudio se fabricaron celdas mesoporosas normales de referencia y celdas planas invertidas de referencia, según el procedimiento descrito en las secciones 1.4.1. y 1.4.2., respectivamente. En este caso fue necesario analizar distintas condiciones para la fabricación de las celdas, debido a que, en principio, la mayor parte de tal proceso se haría en condiciones de 0% de humedad relativa dentro de una *dry box* bajo atmósfera de oxígeno.

Así, en el caso de las celdas mesoporosas normales se analizaron las siguientes variables:

- (1) Proporción de DMSO:Pb²⁺ en la solución precursora de perovskita, pues el procedimiento descrito en la sección 1.4.1. no está optimizado para trabajar bajo atmósfera de oxígeno a 0% de humedad relativa. Por esa razón, se tomó en cuenta lo reportado en la literatura [238] con respecto a los criterios de obtención de PSC de alta eficiencia en distintas condiciones de fabricación y se extrapoló a las condiciones deseadas.
- (2) Velocidad de giro del sustrato en la deposición de la capa de spiro-OMeTAD por *spin coating*, pues en algunos casos se obtuvieron películas no homogéneas o con colores distintos a los esperados.

Por su parte, para la fabricación de las celdas planas invertidas se consideraron las siguientes variables:

- (1) Condiciones ambientales para la deposición de las capas de perovskita, PCBM y BCP, ya que cuando se realizaron dentro de la *dry box* las celdas obtenidas condujeron a resultados menos satisfactorios en comparación con aquellas en las cuales la deposición se hizo fuera de la *dry box*.
- (2) Velocidad de giro del sustrato y aceleración para el depósito de la capa de PCBM por spin coating,

⁵⁰ Las imágenes fueron adquiridas por el técnico del equipo.

puesto que se observó la presencia de *pin holes* en esta capa o zonas en las que la capa de perovskita parecía haberse lavado después de la deposición del PCBM.

Es necesario mencionar que en el caso de las celdas planas invertidas, las condiciones para la obtención de las capas de PEDOT:PSS y BCP fueron optimizadas en estudios posteriores. La capa de PEDOT:PSS se depositó a 2000 rpm y 2000 rpm/s durante 30 s, con un *annealing* térmico posterior a 100 °C durante 1 min, y para la capa de BCP se usó una solución de 0.3 mg/mL de esta sustancia en etanol absoluto. Adicionalmente, se utilizó PC60BM, que en otros estudios fue cambiado por PC70BM, dando mejores resultados.

1.6.2. Medidas eléctricas de celdas

Las celdas escogidas luego de la caracterización eléctrica hecha como se describió en la sección 1.4.3., fueron sometidas a una secuencia de voltametría cíclica-espectroscopía de impedanciavoltametría cíclica. Estas medidas se llevaron a cabo en condiciones de oscuridad a diferentes porcentajes de humedad relativa dentro de la *dry box* (para la condición de 0% HR) o en una cámara climática Dycomental Modelo CCK (para 30, 45 y 60% HR). Cabe destacar que las medidas fueron realizadas en este mismo orden (comenzando a 0% de HR, pasando luego a 30% de HR, después a 45% de HR y, finalmente, a 60% de HR). En todos los casos el porta celdas se colocaba dentro de una caja de Faraday para que hubiese menos ruido en las medidas.

Los barridos de voltaje de las voltametrías cíclicas se realizaron a 50 mV/s entre -0.05 V y Voc + 0.1 V. Por su parte, para las medidas correspondientes a las espectroscopías de impedancia se utilizó una señal de corriente alterna con una amplitud de 50 mV a un voltaje de polarización que varió desde 0 hasta 1 V en pasos de 0.1 V y en un rango de frecuencias desde 1 MHz a 0.1 Hz.

1.7. Estudio del efecto del litio como dopante de contactos selectivos

Para este estudio se emplearon celdas mesoporosas normales con o sin litio en los contactos selectivos, de acuerdo a la información de la siguiente tabla. El signo \checkmark indica la presencia de litio en el contacto selectivo correspondiente, mientras que el signo \Join indica la ausencia de litio. En todos los casos el litio provenía de la LiTFSI. Nótese que las celdas relativas a las condiciones n° 3 son celdas mesoporosas normales de referencia.

		Contacto selectivo				
N°	Código de experimento	mp-TiO ₂ (ESL)	spiro-OMeTAD (HSL)			
1	Sin Li	X	X			
2	Li solo en mp-TiO ₂	\checkmark	X			
3	Li solo en spiro	X	\checkmark			
4	Li en ambas		\checkmark			

Tabla 29. Información sobre la presencia/ausencia de litio en los contactos selectivos de las celdas empleadas en este estudio

1.7.1. Fabricación de celdas

En términos generales, las celdas se fabricaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 1.4.1., con la excepción de que el depósito de las capas de perovskita y spiro-OMeTAD (secciones 1.4.1.4. y 1.4.1.5., respectivamente), así como el rascado de capas previo al metalizado (sección 1.4.1.6.), se hicieron bajo atmósfera de nitrógeno dentro de la *glove box* mencionada en la sección 1.1. Adicionalmente, los contactos selectivos se depositaron de acuerdo a las modificaciones que se presentan a continuación:

- (1) Para las celdas relativas a las condiciones n° 1 y 3 no se agregó la LiTFSI en la solución usada para el depósito de la capa de spiro-OMeTAD, como sí se hizo en el caso de las celdas de referencia (sección 1.4.1.5.) y en las celdas de las condiciones n° 2 y 4.
- (2) Para las celdas concernientes a las condiciones n° 3 y 4, la capa de mp-TiO₂ dopada con litio se preparó mediante una adaptación del procedimiento reportado en la literatura [239]. Para ello en cada caso se depositó una solución 35 mM de LiTFSI en acetonitrilo (preparada inmediatamente antes de este paso) sobre la capa de mp-TiO₂ hecha como se señaló en la sección 1.4.1.3. Este depósito se hizo por *spin coating* dispensando 100 µL de la solución a 3000 rpm y 2000 rpm/s durante 10 s, empleando el método dinámico de deposición. Posteriormente se calentaron a 450 °C durante 30 minutos, porque a esta temperatura la LiTFSI se funde y se descompone en litio, y una parte del litio se intercala en la capa de mp-TiO₂ [239]. Luego se dejó enfriar hasta 100 °C e inmediatamente se transfirieron todas las muestras a la *glove box* para continuar con el resto de las etapas, una vez que se enfriaran hasta temperatura ambiente.

1.7.2. Medidas eléctricas de celdas

Todas las celdas fabricadas se caracterizaron eléctricamente como se describió en la sección 1.4.3. Posteriormente, las celdas escogidas se caracterizaron además a través de sus curvas J-V bajo iluminación solar simulada del espectro AM 1.5G con el simulador solar Newport y el electrómetro Keithley mencionados en la sección 1.1., usando ReRa Systems® Tracer 2 como software de adquisición de datos. Una vez más, la potencia de la luz se estableció en 1000 W m⁻² mediante una celda de referencia de silicio certificada por NREL y con una termopila acoplada a un dispositivo de medición de potencia Ophir® Nova. El área de los dispositivos fotovoltaicos analizados se definió con una máscara de sombra en 0.093 cm².

Las celdas antedichas se sometieron a una secuencia de cronoamperometría-voltamperometría de barrido lineal-cronoamperometría-voltamperometría de barrido lineal bajo las mismas condiciones para la irradiación y la definición del área activa que se acaba de mencionar. La secuencia comenzaba con mediciones cronoamperométricas a -0.1 V durante 1 min, seguidas de una voltamperometría de barrido lineal escaneando el potencial desde -0.1 hasta Voc + 0.1 V con una velocidad de barrido de 5 mV/s, luego una cronoamperometría a Voc + 0.1 V durante 1 min y finalmente una voltamperometría de barrido lineal a 5 mV/s desde Voc + 0.1 V hasta -0.01 V.

1.8. Estudio del efecto de un colector solar en el desempeño de celdas mesoporosas normales a diferentes ángulos de incidencia de la luz

Para este estudio se fabricaron celdas mesoporosas normales de referencia siguiendo el procedimiento descrito en la sección 1.4.1. y se caracterizaron eléctricamente como se describió en la sección 1.4.3. Esto último se hizo justo antes de cada ensayo y al finalizar los mismos. Adicionalmente, se dispuso de una celda de silicio comercial. Para cada una de las celdas se adquirieron las curvas J-V, tanto en sentido de barrido directo como inverso, mediante voltametrías cíclicas bajo iluminación solar simulada del espectro AM 1.5G con el simulador solar Newport y el potenciostato mencionados en la sección 1.1. Nuevamente, la potencia de la luz se estableció en 1000 W m⁻² mediante una celda de referencia de silicio certificada por NREL y con una termopila acoplada a un dispositivo de medición de potencia Ophir® Nova (nótese que esto corresponde a $\theta = 0^\circ$) y los barridos de voltaje de las voltametrías se realizaron a 50 mV/s entre -0.05 V y Voc + 0.1 V.

Todas las medidas antedichas se hicieron a los siguientes ángulos de incidencia de la luz: 0°, 15°, 30°, 45°, 60° y 75°. Para ello en cada caso se inclinó la celda sucesivamente de modo manual usando un soporte con goniómetro (Figura 94, superior) o un soporte con una escala que variaba de 15° en 15°, desde 0° hasta 90° (Figura 94, inferior), de modo de rotar la muestra con respecto a la fuente de luz y variar así el ángulo de incidencia. Cada celda se rotó primero en sentido antihorario y luego en sentido horario. Esto último se hizo para asegurar la fiabilidad del sistema, pues era de esperar que la respuesta de la celda fuese igual para el mismo ángulo, independientemente de si el giro se hizo en un sentido u otro.



Figura 94. Montajes experimentales utilizados para el estudio a diferentes ángulos de incidencia de la luz. Superior: montaje empleado inicialmente; inferior: segundo montaje empleado

Adicionalmente, cada una de las medidas mencionadas con anterioridad se hizo tanto en ausencia como en presencia de un colector solar del tipo *half-CPP (half-cylinder photonic plate)*. Este colector fue fabricado por el grupo *Organic Nanostructured Photovoltaics* del ICFO-*Institut de Ciències Fotò-niques, The Barcelona Institute of Science and Technology* y Departament de Física, Universitat Po-litècnica de Catalunya, España. Consistió en una placa fotónica de medio cilindro hecha de un material óptico transparente (polidimetilsiloxano) con un índice de refracción bajo que minimiza el rechazo de luz por reflectividad. Estaba formado por 110 semicilindros por centímetro, dispuestos como se ilustra en la Figura 95. Cada semicilindro tenía un diámetro de 43 µm y la distancia entre los centros de cada uno era de 91 µm.



Figura 95. Superior: Diagrama del colector usado en este estudio sobre la superficie de una celda mesoporosa normal de referencia (izquierda) y una celda de silicio (derecha). Inferior: Representación del colector sobre la celda destacando el ángulo de incidencia de la luz

En los casos en los que se empleó el colector, este se limpiaba con isopropanol y se colocaba cuidadosamente por contacto físico sobre la superficie del vidrio del área activa de la celda, es decir, por el lado iluminable. Con el fin de asegurar la correcta adhesión de la película a la superficie, se colocaba una gota de isopropanol sobre la superficie, se apoyaba la película del colector comenzando desde una esquina y posteriormente se le aplicaba vacío en la antecámara de la *glove box*. Es de hacer notar que el colector se colocaba como se señala en la Figura 95, de modo que el eje de los semicilindros quedase paralelo al eje de rotación de la celda y no perpendicular a este.

Es necesario mencionar que este estudio implicó una primera etapa de optimización del proceso y del sistema, en la cual se analizaron distintas variables. Para esto se usó el montaje de la Figura 94superior y se analizaron las siguientes variables: sistema de calibración, uso de atenuador de la potencia incidente y tipo de atenuador, uso de porta celdas y/o máscara de sombra, tiempo de iluminación y tiempo de espera entre medidas. Todo esto se hizo con celdas mesoporosas normales. A su vez, debido a lo que respecta al tiempo de iluminación y tiempo de espera entre medidas, se estudió la estabilidad de la PSC bajo iluminación continua, ya que era necesario separar el efecto del ángulo de otros posibles efectos relacionados con la degradación de la celda después de la iluminación durante períodos prolongados de tiempo. Para hacer este estudio de estabilidad se sometió una celda (mesoporosa normal) a iluminación continua de 1 *sun* (del espectro AM 1.5G proporcionada por el simulador Abet Technologies mencionado en 1.1.) durante un tiempo total de 60 min. Se adquirieron las curvas J-V a 0, 1, 2, 5, 10, 15, 30 y 60 min empleando la misma estación descrita en la sección 1.1. En los primeros minutos estas curvas se adquirieron en sentido de barrido directo y a partir de los 10 min se hizo tanto en sentido directo como en el inverso.

Una vez determinadas las condiciones óptimas, el resto de las medidas correspondientes a las PSC se hicieron con un porta celda y sin mascara de sombra (definiendo el área de acuerdo a las dimensiones del píxel escogido), iluminando solo mientras se medía y esperando 20-25 min entre cada corrida. Por su parte, en el caso de la celda de silicio, las medidas se realizaron de forma análoga, con excepción de que fueron hechas sin porta celdas y utilizando una máscara de sombra para definir el área de incidencia de la luz. En ese caso se emplearon dos tipos de máscara, una con ventana horizontal y otra con ventana vertical, como se representa en la Figura 96. Tanto para las PSC como para la celda de silicio, el desempeño del dispositivo a 0° se verificó al comienzo y al final de todo el experimento, de modo de asegurar la estabilidad del sistema y del proceso.



Figura 96. Diagrama de los dos tipos de máscara de sombra utilizados para la celda solar de silicio. Izquierda: modelo horizontal con ventana perpendicular al eje de los semicilindros. Derecha: modelo vertical con ventana paralela al eje de los semicilindros

Para finalizar, es interesante resaltar que este estudio involucra dos aspectos importantes a la hora de considerar el desempeño de las PSC para su aplicación práctica: la influencia θ y la posibilidad de mejorar la captación de luz por parte de las celdas mediante el uso del colector.

Con respecto a lo primero cabe destacar que, bajo un funcionamiento realista de las celdas solares, las condiciones serán muy diferentes de las condiciones estándar utilizadas para las caracterizaciones eléctricas, con variaciones en el ángulo en el cual las celdas reciben la radiación del cielo y del entorno a medida que la Tierra gira sobre su propio eje durante todo el día, por lo que θ varía con respecto a la iluminación perpendicular empleada en las caracterizaciones eléctricas. Este ángulo y la reacción del dispositivo a su variación en el tiempo se han revelado como temas importantes que deben evaluarse y caracterizarse, hasta tal punto que los ingenieros fotovoltaicos tratan este comportamiento angular en términos de pérdidas de energía. Por ello el análisis de la relación entre el rendimiento de la celda y θ puede ser útil para mejorar y adaptar el diseño de los módulos fotovoltaicos para la integración a edificios, porque en estas aplicaciones la orientación del dispositivo no suele ser la óptima para alcanzar un rendimiento máximo, y es frecuentemente subordinado a la ubicación del edificio y los requisitos arquitectónicos [240].

Con relación al segundo aspecto, ha habido mucha investigación y despliegue comercial de la tecnología de concentración de energía solar fotovoltaica en los últimos años, particularmente mediante el uso de lentes o espejos parabólicos para lograr grandes concentraciones de luz y poder lograr así mayores eficiencias. Además, debido a que los materiales ópticos son más baratos que las estructuras de semiconductores, se requeriría un área más pequeña de superficie fotovoltaica, lo que es ventajoso para reducir los costos de producción [241].

En este contexto, diversos grupos de investigación han analizado también el efecto de atrapar la luz en una región delgada y desviarla convenientemente de su dirección de propagación incidente, lo cual se considera esencial para un rendimiento energético óptimo en las celdas, así como en dispositivos de iluminación, visualización u otros que también impliquen la recolección de luz. Así, se ha demostrado que la trayectoria de la luz incidente puede desviarse efectivamente y permanecer atrapada intermitentemente en trayectorias guiadas interrumpidas dentro de un colector de placa fotónica designado como *photonic fiber plate* (PFP), consistente en una lámina formada por fibras cilíndricas como se presenta en la Figura 97. Cuando este colector se colocó sobre el lado iluminable de una celda solar orgánica, la capacidad de captación de luz de dicha celda aumentó en más del 30% [242].



Figura 97. Ilustración de la forma de un colector PFP reportado en la literatura y esquema de la incidencia de luz y atrapamiento de la misma en el colector. Tomado de [242]

En el contexto específico de las PSC, evaluar el uso de un colector es particularmente útil ya que se ha reportado que la absorción de luz nunca es completa para la configuración estándar de estos dispositivos, especialmente en la región del espectro solar correspondiente al IR cercano, que es, en principio, una de las más interesantes porque exhibe el mayor flujo de fotones [243].

2. Resultados y discusión

2.1. Caracterización de capas de CH₃NH₃PbI₃

En la Figura 98 se presenta el difractograma de polvo de una capa de CH₃NH₃PbI₃, así como de una capa de PEDOT:PSS depositada sobre ITO, debido a que, como se señaló en la parte experimental, la configuración de la capa de perovskita analizada era vidrio/ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃. Además se incluye el difractograma del estándar de la ficha ICSD 241477, con lo que es posible verificar la obtención del CH₃NH₃PbI₃.



Figura 98. Difractograma de polvo de una capa de: $CH_3NH_3PbI_3$ depositada sobre vidrio/ITO/PEDOT:PSS y PEDOT:PSS depositado sobre vidrio/ITO. Se incluye el difractograma de la ficha ICSD 241477. Todos los difractogramas experimentales se presentan desplazados en el eje de la intensidad para una mejor visualización. El difractograma de la perovskita se normalizó con respecto a la señal de mayor intensidad ($2\theta = 14.6^\circ$).

Para analizar la estabilidad de la capa, se dejó la muestra en condiciones de humedad ambiental (50% de HR, protegida de la luz) y se adquirió de nuevo el correspondiente difractograma. Como se puede observar en la Figura 99 los difractogramas son iguales, por lo que se puede afirmar que la capa de perovskita no se degrada bajo las condiciones analizadas.



Figura 99. Difractograma de polvo de una capa de CH₃NH₃PbI₃ depositada sobre vidrio/ITO/PEDOT:PSS. Rojo: adquirido inmediatamente después del depósito de la capa. Azul: de la misma capa 4 meses después, habiendo dejado la muestra bajo condiciones de humedad ambiental (50% de HR, protegida de la luz)

Finalmente, en la Figura 100 se presentan el espectro UV-vis y una imagen morfológica de SEM de una capa de CH₃NH₃PbI₃.



Figura 100. Espectro UV-vis (izquierda) e imagen morfológica de SEM (derecha) de una capa de CH₃NH₃PbI₃ depositada sobre vidrio/ITO/PEDOT:PSS. La imagen de SEM fue adquirida con el microscopio FEG-SEM TESCAN MIRA 3 mencionado en la sección 1.1.

El espectro UV-vis concuerda con lo reportado en la literatura para capas de CH₃NH₃PbI₃ [238][246]. Las bandas teóricas de absorción del CH₃NH₃PbI₃ puro se caracterizan por la presencia de dos bandas a $\lambda_{max} \approx 500$ nm y $\lambda_{max} \approx 760$ nm, según cálculos de DFT. Experimentalmente, las bandas de absorción de las capas de CH₃NH₃PbI₃ suelen ser más complejas y muestran la presencia de bandas adicionales por debajo de 500 nm, que han sido atribuidas a distintas especies, dentro de las que se encuentran el [PbI₆]⁴⁻ [238].

Por su parte, la imagen de SEM muestra que la capa es homogénea y sin *pin holes*. Los resultados obtenidos se correlacionan entre sí, pues coinciden con lo reportado para capas sintetizadas con el método empleado en este trabajo. Así, se han observado espectros UV-vis relativamente planos en la región de alta energía para capa caracterizadas por una morfología que contiene grandes dominios cristalinos y sin *pin holes*, en contraposición con capas sintetizadas bajo otras condiciones y en las que los espectros UV-vis presentan bandas a 350-550 nm con mayor intensidad, justo donde varias especies de plumbato multi iodado muestran su máxima absorbancia. A su vez, estas capas se han caracterizado por morfologías tipo fibras o con *pin holes* [238].

2.2. Celdas de referencia

2.2.1. Celdas mesoporosas normales

Los resultados que se presentan a continuación corresponden a celdas mesoporosas normales fabricadas fuera de la *glove box*, bajo condiciones de humedad relativa entre 40 y 50%. Estas mismas condiciones fueron las utilizadas en la caracterización de todos los dispositivos.

2.2.1.1. Caracterización eléctrica

En la Tabla 30 se presentan los parámetros eléctricos correspondientes a la celda mesoporosa normal de mejor desempeño obtenida en la etapa de regulación de los distintos procesos de fabricación de las PSC. En dicha tabla también se recogen los valores promedio y desviaciones estándar derivados de la caracterización eléctrica de 204 dispositivos, así como los valores promedio reportados en la literatura [58] para celdas de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Ag hechas con un procedimiento relativamente parecido al empleado en el caso que nos ocupa. En ambos casos el promedio se considera solo para los valores correspondientes al sentido de barrido inverso, dado que en la publicación con la que se compara se hace de esta manera y es lo usual en la mayoría de las publicaciones concernientes a PSC mesoporosas normales.

Tabla 30. Parámetros eléctricos de la celda mesoporosa normal de referencia de mejor desempeño obtenida en la etapa de regulación de los distintos procesos de fabricación de las PSC y valores promedio. Los valores promedio obtenidos fueron derivados de la caracterización eléctrica de 204 dispositivos y los reportados en la literatura [58] corresponden a celdas de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Ag preparadas por un método similar al empleado en este trabajo.

	Celda	de mejor o	Valores promedio y desviaciones estándar		
Parámetro	Barrido directo	Barrido inverso	Diferencia barrido directo- Obtenidos inverso (%)		Reportados [58]
Jsc (mA/cm ²)	21.53	22.03	2.3	21.66 ± 0.41	23.44 ± 0.37
Voc (V)	1.089	1.095	0.6	1.091 ± 0.009	1.070 ± 0.013
FF (%)	75.8	76.3	0.7	73.9 ± 1.8	72.9 ± 1.9
PCE (%)	17.8	18.4	5.7	17.51 ± 0.75	18.30 ± 0.71

Todos los valores son similares a los reportados en la literatura para PSC de buena calidad. Adicionalmente, a pesar de que no se realizó un análisis estadístico profundo, las pequeñas desviaciones estándar sugieren que el método de fabricación de los dispositivos es controlable y conduce a valores reproducibles.

Por su parte, en la Figura 101 se presentan las curvas J-V (tanto para el barrido directo como para el inverso) correspondientes a la celda mesoporosa normal de mejor desempeño (a partir de las cuales se derivaron los parámetros eléctricos de celda de la Tabla 30).



Figura 101. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a la celda mesoporosa normal de referencia de mejor desempeño

La Figura 101 y la Tabla 30 ponen de manifiesto la presencia del fenómeno de histéresis, como era de esperar. Se percibe que la histéresis es normal (sección 5.2.4. del Capítulo 2), lo cual concuerda con lo reportado en la literatura para celdas de esta configuración [58][112][122]. En el caso presentado en la Figura 101, tanto la Jsc como el Voc y el FF son mayores en el sentido inverso en comparación con los obtenidos en el sentido directo. Los valores de las diferencias de PCE presentados en la Tabla 30 al comparar ambos sentidos de barrido se deben a la contribución de las diferencia en Jsc, Voc y FF, donde la primera es la más contribuyente. El índice de histéresis calculado de acuerdo a la ecuación (11) (Capítulo 2) es de 0.03, muy parecido al de 0.02 que se obtiene mediante la misma ecuación para el caso de la celda FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Ag mencionada anteriormente.

No obstante, cabe destacar que, aun cuando todas las celdas mesoporosas normales fabricadas presentaron histéresis normal, el comportamiento de dicho fenómeno no fue el mismo en todos los casos. Por ejemplo, en las celdas cuyas curvas J-V y parámetros eléctricos se pueden observar en la Figura 102 y Tabla 31, respectivamente, no todos los parámetros son mayores en el sentido inverso. Así, el mejor desempeño en el sentido inverso se debe casi exclusivamente a la desviación en el FF, lo que es congruente con lo planteando en la referencia [237] para una PSC mesoporosa normal con andamio de TiO₂ y spiro-OMeTAD como HSL (no se dan más datos sobre la celda). En ese caso se señala que el FF es inversamente proporcional a la velocidad del barrido directo pero es relativamente insensible a la velocidad del barrido inverso. Se ha encontrado que este fenómeno es una función del espesor del andamio de TiO₂ mesoporoso, así como del tamaño de la cristalita de perovskita, con la histéresis más dramática observada en dispositivos planos que incluyen una capa compacta de TiO₂ [237].



Figura 102. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a otra celda mesoporosa normal de referencia fabricada en esta etapa del trabajo

Parámetro	Barrido directo	Barrido inverso	Diferencia barrido directo-inverso (%)		
Jsc (mA/cm ²)	22.23	22.03	-0.9		
Voc (V)	1.127	1.119	-0.7		
FF (%)	67.1	74.6	10		
PCE (%)	16.8	18.4	8.7		
HI	0.09				

Tabla 31. Parámetros eléctricos correspondientes a las celdas mesoporosas normales de referen-
cia cuyas curvas J-V son las de la Figura 102

Adicionalmente, otros valores que se suman a todo lo anterior para avalar la calidad de las celdas fabricadas son los de R_s y R_{sh} . Así, los valores promedio obtenidos corresponden a una R_s tan baja como 1.4 $\Omega \cdot cm^2$, lo que sugiere que el contacto de la interfaz es bueno, que la conductividad de cada capa de los dispositivos es alta y que hay una buena inyección de los portadores de carga a los electrodos. Por su parte, la R_{sh} promedio es de $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$, un valor bastante alto indicativo de que se presentan pocas imperfecciones en las capa activas, que hay baja recombinación de portadores dentro de los dispositivos (especialmente en las interfaces de cada capa), y que la pérdida de energía en las celdas solares a través de una ruta de corriente alterna es muy pequeña (las corrientes de fuga en la interfaz entre capas de los dispositivos son despreciables, lo que resulta en FF altos). Además, el alto valor de R_{sh} también sugiere que hay pocos defectos de fabricación de las PSC, pues se sabe que generalmente la disminución en este valor se debe a esto en lugar de a un diseño deficiente de las celdas [31][63][72].

Para finalizar es necesario mencionar que, a pesar de los buenos resultados obtenidos, las celdas fabricadas no son estables, lo cual es uno de los grandes desafíos que se presentan en el desarrollo de las PSC, tal y como se mencionó en el Capítulo 1. Por ejemplo, en la Figura 103 y Tabla 32 se compara el desempeño de una celda caracterizada inmediatamente después de su fabricación y luego de 3 días de fabricada (la celda estuvo expuesta a la luz y humedad ambiental).



Figura 103. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia adquiridas inmediatamente después de su fabricación (verde) y después de 3 días de fabricada (magenta)

	B	arrido dired	cto	Barrido inverso		
Parámetro	Inicial	3 días después	Diferencia (%)	Inicial	3 días después	Diferencia (%)
Jsc (mA/cm ²)	22.23	16.039	-39	22.03	17.39	-27
Voc (V)	1.127	1.065	-6	1.119	0.939	-19
FF (%)	67.1	77.1	13	74.6	62.1	-20
PCE (%)	16.8	13.2	-30	18.4	10.1	-82

 Tabla 32. Parámetros eléctricos correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia adquiridos inmediatamente después de su fabricación y después de 3 días de fabricada

Como se puede observar, la PCE disminuye en un 30% para el caso del barrido directo y en 82% para el barrido inverso. En el primer caso, la contribución principal a esto es la disminución de Jsc, seguida por la disminución en Voc (que ocurre en menor proporción). En el segundo caso, tanto Jsc como Voc y FF contribuyen a la degradación del desempeño.

Considerando los resultados del análisis de XRD de la sección 2.1., donde se demostró que la capa de perovskita es estable, es razonable considerar que la pérdida de rendimiento se deba a la degradación de la HSL o de su interfaz, lo cual justifica la búsqueda de otros materiales como contactos selectivos.

Todo lo anterior coincide con lo observado por otros investigadores, quienes reportan que los dispositivos se pueden almacenar a temperatura ambiente en N_2 seco (donde la cantidad de agua sea menor de 1 ppm) y retendrán su PCE original durante más de 1000 h. Sin embargo, incluso una pequeña cantidad de agua (del orden de 10 ppm) es suficiente para reducir la PCE en un 50% después de solo 100 h (4 días). En estos casos ni el análisis por XRD ni el estudio por SEM mostraron signos de deterioro de la perovskita, y por lo tanto, los autores concluyen que la disminución en el desempeño de las celdas se debe a las razones planteadas en el párrafo precedente [20].

2.2.1.2. Caracterización por SEM

En la Figura 104 se tiene una imagen de SEM de sección transversal de una celda mesoporosa normal, de la cual se pudo determinar que los espesores de las capas de cl-TiO₂, mp-TiO₂, CH₃NH₃PbI₃ y spiro-OMeTAD fueron de 93.750, 206.250, 206.250 y 208.594 nm, respectivamente. Además, permite evidenciar que las interfaces son continuas. También se presenta una imagen morfológica de una capa de cl-TiO₂, pues la morfología de esta capa es uno de los factores esenciales para el buen desempeño de las celdas. De la imagen se percibe que la capa es homogénea y densa, poniendo de manifiesto su buena calidad.



Figura 104. Imágenes de SEM de sección transversal de una celda mesoporosa normal (izquierda) y de morfología de una capa de cl-TiO₂ (derecha). Las imágenes fueron adquiridas con el microscopio JEOL JSM-7001F mencionado en la sección 1.1.

Un aspecto que llama la atención es que en la literatura se reporta que el espesor óptimo de la capa de mp-TiO₂ está entre 260 y 440 nm [112]. Esto es debido a que la infiltración de la perovskita en el andamio mesoporoso depende en gran medida del espesor de la capa de mp-TiO₂ pero debe haber un equilibrio para que la absorción de luz sea máxima y la recombinación causada por la longitud del camino que deben recorrer los portadores sea mínima. En este trabajo el espesor determinado mediante la Figura 103 es ligeramente inferior. No obstante, el buen desempeño de las celdas fabricadas sugiere que los espesores obtenidos son óptimos, por lo que este hecho puede deberse simplemente a la sensibilidad del método o a una alta densidad de electrones en el TiO₂, lo que se ha sugerido que justifica el buen rendimiento de dispositivos con una capa de mp-TiO₂ más delgada y que se asocia con una mejoría en las velocidades de transporte de carga y la eficiencia de recolección [112].

2.2.1.3. Celdas fabricadas con patrones interdigitados

Los resultados de la caracterización eléctrica de celdas mesoporosas normales de referencia fabricadas con los patrones interdigitados [Figura 93(b)] para la deposición de oro se pueden ver en la Figura 105 y la Tabla 33, donde también se incluye lo correspondiente a una celda hecha con el patrón de máscara convencional. Todas las celdas fueron fabricadas en un mismo lote.



Figura 105. Curvas J-V (en sentido de barrido inverso) correspondientes a celdas mesoporosas normales de referencia de mejor desempeño fabricadas con los patrones interdigitados presentados en la Figura 93(b). Se incluye también lo correspondiente a una celda hecha con el patrón de máscara convencional. Todas las celdas fueron fabricadas en un mismo lote

Tabla 33. Parámetros eléctricos correspondientes a celdas mesoporosas normales de referencia de mejor desempeño fabricadas con los patrones interdigitados presentados en la Figura 93(b)

Parámetro	Patrón convencional	Modelo 1	Modelo 2	Área grande
Jsc (mA/cm ²)	22.38	6.04	1.41	8.72
Voc (V)	1.133	875.69	745.74	576.12
FF (%)	67.9	69.8	57.4	42.1
PCE (%)	17.2	3.7	0.61	2.1

De los resultados anteriores se evidencia que los patrones interdigitados ensayados no dan origen a celdas de buen desempeño. Por ello, esos patrones no fueron considerados para futuros estudios en este trabajo.

2.2.2. Celdas planas invertidas 2.2.2.1. Ensayos preliminares

En una primera etapa de optimización del proceso de obtención de celdas planas invertidas de referencia se fabricaron celdas del tipo ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Ag. Nótese que en estos casos no se usaba la capa de BCP y, como se dijo en la sección 1.4.2.6., el contacto metálico se hacía con plata en lugar de oro. Las condiciones específicas empleadas para la fabricación de las celdas fueron las siguientes:

- (1) La capa de PEDOT:PSS se depositó a 6000 rpm y 6000 rpm/s por 60 s, seguido de annealing térmico a 120 °C durante 19 min.
- (2) La capa de PCBM se depositó a 1000 rpm y 1000 rpm/s por 30 s, depositando 50 μL de solución mediante el método de dispensación dinámico.

El desempeño obtenido con estas celdas fue menor en comparación con el de las celdas mesoporosas normales, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura [244]. La Figura 106 presenta las curvas J-V de la celda de mejor rendimiento y en la Tabla 34 se tienen los parámetros eléctricos correspondientes, así como los valores promedio y desviaciones estándar derivados de la caracterización eléctrica de 20 dispositivos y los valores promedio reportados en la literatura para celdas de ITO/ PE-DOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au hechas con otro procedimiento que implicaba la incorporación de cloro en el proceso de cristalización de la capa de perovskita [61] y de ITO/ PE-DOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/LiF/AI [245] (hay que destacar que, a diferencia de las celdas mesoporosas normales de referencia, en este caso no se tiene hasta la fecha un reporte en la literatura en el cual se fabriquen celdas con un procedimiento razonablemente análogo). En ambos casos el promedio se considera solo para los valores correspondientes al sentido de barrido directo, por las mismas razones expuestas en la sección 2.2.1.1.



Figura 106. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a la celda plana invertida ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Ag de mejor desempeño

Tabla 34. Parámetros eléctricos correspondientes a la celda plana invertida ITO/PEDOT:PSS/ CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Ag de mejor desempeño obtenida en la primera etapa de optimización de los distintos procesos de fabricación de las PSC y valores promedio. Los valores promedio obtenidos fueron derivados de la caracterización eléctrica de 20 dispositivos y los reportados en la literatura corresponden a celdas de ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/ PCBM/BCP/Au [61] y de ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/LiF/Al [245]

	Celda	de mejor o	desempeño	Valores promedio				
Parámetro	Barrido directo	Barrido inverso	Diferencia barrido directo- inverso (%)	Obtenidos	Reportados en [61]	Reportados en [245]		
Jsc (mA/cm ²)	16.53	16.26	-1.6	13.7 ± 2.9	20.5 ± 0.7	20.7		
Voc (V)	0.956	0.909	-5.2	0.817 ± 0.087	0.99 ± 0.01	0.866		
FF (%)	44.3	44.0	-0.7	39.4 ± 5.4	69.0 ± 0.2	78.3		
PCE (%)	7.0	6.5	-7.7	4.5 ± 1.4	14.0 ± 0.6	14.1		

Como se puede ver, las celdas fabricadas en esta primera etapa tienen un rendimiento bajo y pobre reproducibilidad. El principal factor que contribuye al bajo desempeño obtenido es el FF, lo que sugie-re un problema de contacto en las celdas. Este hecho se correlaciona además con valores más bajos de R_{sh} y valores más altos de R_s , que en promedio fueron de $4.9 \times 10^3 \Omega \cdot cm^2$ y $34.9 \Omega \cdot cm^2$, respectivamente. Esta disminución de R_{sh} y el aumento de R_s también se reflejan en la forma de las curvas J-V, como se señaló en la Figura 25 del Capítulo 2.

Los valores altos de R_s sugieren que el contacto de la interfaz es malo y la conductividad de cada capa de los dispositivos es baja. Por su parte, los valores bajos de R_{sh} indican que hay recombinación de portadores y que las corrientes de fuga son altas. Esto concuerda con la presencia de imperfecciones en las capa activas, que se evidenciaron a simple vista. Las celdas se hicieron en una época en la que varios investigadores del INAM habían tenido problemas con la homogeneidad de las capas de perovskita, lo que finalmente se atribuyó a un alto nivel de humedad ambiental (mayor de 52%) que afecta el equilibrio entre la velocidad de cristalización de la perovskita y la velocidad de evaporación del solvente durante el proceso de síntesis de las capas (la perovskita tarda más en cristalizarse porque la evaporación del solvente se ralentiza). Estos resultados sirvieron entonces para determinar que el dietiléter debía agregarse 4-5 s después del tiempo habitual, lo cual fue tomado en cuenta en una segunda etapa de optimización de la fabricación de celdas planas invertidas, así como de celdas mesoporosas normales hechas posteriormente.

Por último, cuando se comparan las curvas J-V y los parámetros eléctricos adquiridos en distintas direcciones de barrido de voltaje (sentido directo versus sentido inverso) se evidencia que hay histéresis normal. En este caso, las diferencias en PCE se deben principalmente a la desviación de Voc. El índice de histéresis obtenido como se señaló en la sección 2.2.1. es de 0.08, el cual es similar al obtenido para las celdas mesoporosas normales. Esto se encuentra en contraposición con lo reportado en la literatura, en donde se evidencia menos histéresis en las celdas planas invertidas [48][61][122], lo cual ha sido atribuido a un flujo de electrones y huecos más equilibrado y al número reducido de trampas de superfície [122].

2.2.2.2. Ensayos posteriores

2.2.2.1. Caracterización eléctrica

Para mejorar el rendimiento de los dispositivos, además de tomar en cuenta el tiempo de adición del dietiléter mencionado en la sección anterior, se ensayaron diferentes condiciones de obtención de las capas de PEDOT:PSS y PCBM. Esto se hizo con la intención de obtener capas de distintos espesores así como para mejorar la calidad de las mismas. Además, se introdujo la capa de BCP entre el PCBM y el contacto metálico que, como se dijo en la sección 5.2.1.2. del Capítulo 2, se suele usar para ayudar a la inyección de carga y la extracción en las interfaces PCBM-metal, pues se crea un contacto cuasi-óhmico que disminuye la recombinación de carga interfacial y la resistencia en serie, y aumenta el FF. Adicionalmente, según lo señalado en la sección 1.4.2.6., se cambió la plata por oro como contacto metálico, dado que otros investigadores del INAM corroboraron que la plata difunde hacia la capa de perovskita, disminuyendo el rendimiento de las PSC.

En todos los ensayos realizados en esta nueva etapa se obtuvieron celdas con un desempeño mucho mayor que el de las obtenidas en los ensayos descritos en la sección anterior (ver Tabla 36 y Figura 107).

Con respecto a las condiciones de deposición del PEDOT:PSS se encontró que la velocidad de giro del sustrato de 2000 rpm, los tiempos de secado de 30 s y las temperaturas de *annealing* térmico de 100 °C eran muy bajos. Por su parte, cuando se usaba PC60BM se observó la presencia de grandes *pin holes* en las capas de PCBM así como zonas en las que la capa de perovskita parecía disolverse después de la deposición del HTM. Esto fue atribuido a que el PC60BM atacaba la capa de perovskita y se resolvió empleando un reactivo sin usar (es decir, se abrió un nuevo frasco de material), que en este caso

fue el PC70BM. En lo referente a las condiciones de deposición del PCBM se evidenció que las velocidades de giro del sustrato de 2000 rpm eran muy altas y que el método dinámico de deposición daba origen a dispositivos con menor desempeño. Por último, se percibió que la concentración de 0.3 mg/mL la solución de BCP también era baja.

En la Tabla 35 se presentan las condiciones optimizadas. Se señala la humedad relativa en el momento de la deposición de la capa de perovskita en cada caso por razones informativas.

	Deposición de P	EDOT:PSS		Donosisión	Concentración	
N°	Programa de <i>Annealing spin coater</i> térmico		%HR	de PCBM	de BCP (mg/mL)	
1	3000 rpm 3000 rpm/s, 45 s	120 °C por al menos 10 minutos	52.0	PC70BM 1000 rpm 200 rpm/s deposición estática	0.5	
2	4000 rpm, 4000 rpm/s, 45 s	120 °C por al menos 10 minutos	43.1	PC70BM 1000 rpm 200 rpm/s deposición estática	0.5	

Tabla 35. Condiciones optimizadas para la fabricación de celdas planas invertidas de referencia

Con estas condiciones se obtuvieron los resultados de la Figura 107 y Tabla 36 (en esta tabla los valores reportados corresponden a las celdas ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/ BCP/Au y ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/LiF/Al mencionadas en la sección anterior).



Figura 107. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a las celdas planas invertidas ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Au de mejor desempeño. Izquierda: Celda fabricada con las condiciones nº 1 de la Tabla 35. Derecha: Celda fabricada con las condiciones nº 2 de la Tabla 35

Tabla 36. Parámetros eléctricos correspondientes a las celdas planas invertidas ITO/ PE-DOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Au de mejor desempeño obtenidas con las condiciones de la Tabla 35 y valores promedio. Los valores promedio obtenidos fueron derivados de la caracterización eléctrica de 20 dispositivos y los reportados en la literatura corresponden a celdas de ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au [61] y de ITO/PEDOT:PSS/ CH₃NH₃PbI₃/PCBM/LiF/Al [245]

	Co desen co	elda de 1 npeño h ndicione	mejor echa con es nº 1	Celda de mejor desempeño hecha con condiciones nº 2		Valores promedio				
Pará- metro	Barrido directo	Barrido inverso	Diferencia barrido directo- inverso (%)	Barrido directo	Barrido inverso	Diferencia barrido directo- inverso (%)	Obtenidos con condiciones n° 1	Obtenidos con condiciones n° 2	Reportados en [61]	Reportados en [245]
Jsc (mA/cm ²)	20.45	20.48	0.1	20.84	20.71	-0.6	19.5 ± 1.0	20.1 ± 0.4	20.5 ± 0.7	20.7
Voc (V)	0.953	0.955	0.2	0.970	0.964	-0.6	0.962 ± 0.009	$\begin{array}{c} 0.970 \pm \\ 0.005 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.99 \pm \\ 0.01 \end{array}$	0.866
FF (%)	72.2	72.1	-0.1	74.4	74.2	-0.2	72.3 ± 2.6	72.7 ± 2.8	69.0 ± 0.2	78.3
PCE (%)	14.1	14.1	0	15.0	14.8	-1.5	13.9 ± 0.6	14.1 ± 0.5	14.0 ± 0.6	14.1

Como se puede evidenciar, las celdas obtenidas tienen un excelente rendimiento y buena reproducibilidad, con parámetros eléctricos similares a los reportados en la literatura. Además, la histéresis es prácticamente despreciable. Con las condiciones nº 1 se obtuvo un desempeño ligeramente inferior en comparación con las condiciones nº 2. No obstante, en el primer caso la histéresis es igual a cero, mientras que en el segundo es de -0.01 (calculado como se señaló en la sección 2.2.1.).

La enorme mejoría en el rendimiento de las celdas en comparación con el presentado en la sección 2.2.2.1. también se evidencia en los valores de R_s y R_{sh} . En el presente caso se tiene un valor promedio de R_s tan bajo como 1.7 y 1.6 $\Omega \cdot cm^2$ y un valor promedio de R_{sh} tan alto como 2.35x10⁷ y 8.36 x10⁶ $\Omega \cdot cm^2$ para las condiciones n° 1 y 2, respectivamente.

2.2.2.2. Caracterización por SEM

En la Figura 108 se presenta una imagen de SEM de sección transversal de una celda plana invertida de referencia fabricada con las condiciones n° 2 de la Tabla 35 y una imagen morfológica de una capa de PCBM depositada con la configuración ITO/PEDOT:PSS/ CH₃NH₃PbI₃/PCBM bajo las mismas condiciones.



Figura 108. Imágenes de SEM de sección transversal (izquierda) de una celda plana invertida de referencia fabricada con las condiciones nº 2 de la Tabla 35 y de morfología (derecha) de una capa de PCBM depositada con la configuración ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM bajo las mismas condiciones. Las imágenes fueron adquiridas con el microscopio JEOL JSM-7001F (imagen de sección transversal) y FEG-SEM TESCAN MIRA 3 (imagen morfológica) mencionados en la sección 1.1.

De la imagen de sección transversal se evidencia que las interfaces son continuas. Además, permitió determinar que los espesores de las capas de PEDOT:PSS, CH₃NH₃PbI₃ y PCBM fueron de 30.523, 159.157 y 58.866 nm, respectivamente. Cabe destacar que este último espesor coincide con el reportado como óptimo para la capa de PCBM (60 nm), que debe ser tan delgada como sea posible para reducir la R_s [61]. Por su parte, de la imagen morfológica se percibe que la capa de PCBM es homogénea y uniforme, poniendo de manifiesto su buena calidad.

La formación de una capa delgada y continua de PCBM entre la capa de perovskita y el cátodo, tal y como se obtuvo en este trabajo, también ha sido reportado como factor positivo para evitar el contacto directo entre la capa de perovskita y el cátodo y así garantizar una cobertura completa para reducir la corriente de fuga [114].

2.3. Estudio de diferentes materiales como HTL

2.3.1. TPD en celdas mesoporosas normales

La Figura 109 muestra la curva J-V en sentido de barrido directo para la celda de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/TPD/Au de mejor desempeño fabricada con las condiciones n° 6 de la Tabla 27, cuyos parámetros de celda se encuentran en la Tabla 37.



Figura 109. Curva J-V (en sentido de barrido directo) correspondiente a la celda de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/TPD/Au de mejor desempeño fabricada con las condiciones n° 6

Tabla 37. Parámetros eléctricos correspondientes a la celda de FTO/cl-TiO2/mp-TiO2/
CH3NH3PbI3/TPD/Au de mejor desempeño fabricada con las condiciones nº 6. Los parámetros corresponden al sentido de barrido directo

Parámetro	Valor obtenido
Jsc (mA/cm ²)	12.8
Voc (V)	0.869
FF (%)	33
PCE (%)	3.6

Como se puede observar, el desempeño obtenido es muy pobre, con parámetros deficientes (muy especialmente el FF) y una curva J-V alejada del comportamiento tipo diodo. De esta curva resulta evidente que hay un problema de recombinación y corrientes de fuga, así como problemas de contacto o conductividad. Esto se pone de manifiesto además con un valor de R_{sh} tan bajo como 592.6 $\Omega \cdot cm^2$ y uno de R_s tan alto como 43.7 $\Omega \cdot cm^2$.

Cabe destacar que todas las celdas mesoporosas normales de referencia fabricadas en el mismo lote como control tuvieron un buen desempeño⁵¹, por lo que el mal rendimiento obtenido en los dispositivos bajo estudio se debe a la capa de TPD. Por esta razón se ensayaron las condiciones n° 7 de la Tabla 27, de modo de obtener capas de TPD con un mayor espesor (de acuerdo a lo expresado en la sección 1.6 del Capítulo 3).

Al emplear estas condiciones se obtuvieron capas de cl-TiO₂ (L1), mp-TiO₂ (L2), CH₃NH₃PbI₃ (L3), TPD (L4) y Au (L5) con espesores de 50.20, 196.94, 216.25, 92.68 y 42.65 nm, respectivamente, según la información presentada en la Figura 110.





⁵¹ Este hecho se repitió para cada uno de los casos en los que se fabricaron celdas mesoporosas normales de referencia como control. Por su parte, los resultados de los parámetros eléctricos de celda se pueden observar en la Figura 111 y Tabla 38.



Figura 111. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a la celda de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/TPD/Au de mejor desempeño fabricada con las condiciones nº 7

Tabla 38. Parámetros eléctricos correspondientes a la celda de FTO/cl-TiO2/mp-TiO2/
CH3NH3PbI3/TPD/Au de mejor desempeño fabricada con las condiciones nº 7

Parámetro	Barrido directo	Barrido inverso	Diferencia barrido directo- inverso (%)
Jsc (mA/cm ²)	21.23	21.00	-1.1
Voc (V)	0.739	0.735	-0.6
FF (%)	42.5	47.4	10.3
PCE (%)	6.7	7.3	8.8

De lo anterior se puede evidenciar la mejoría en el desempeño. Si bien los valores de Voc y FF son más bajos que los de las celdas con spiro-OMeTAD, los resultados obtenidos son prometedores como punto de partida para el uso del TPD como HTM. Esto se afirma porque, en general, cuando se estudia un nuevo material para algunos de los componentes de una PSC como la analizada, se toma una PCE de al menos 5% como valor aceptable. En este caso las PCE superan ese valor y adicionalmente se tienen Jsc altas. Además, la histéresis se debe principalmente a la diferencia en FF, por lo que mejorando este parámetro en investigaciones futuras se podría tener un mejor rendimiento.

Un aspecto que resalta es que las celdas con TPD muestran una Jsc muy similar a las celdas con spiro-OMeTAD. Esto se encuentra en consonancia con los valores de IPCE⁵² obtenidos (ver Figura 112-izquierda), pues la IPCE se relaciona con la Jsc de acuerdo con la siguiente ecuación:

⁵² La IPCE es la relación entre el número de portadores recolectados por la celda solar y el número de fotones de una energía incidente dada.

IPCE (%) =
$$\frac{Isc}{P_{in}} \cdot \frac{1240}{\lambda} \cdot 100$$
 (16)

donde Isc está en amperes, P_{in} en vatios y λ en nanómetros.



Adicionalmente, considerando el comportamiento representado en la Figura 112-izquierda para ambos dispositivos, se tiene que en los dos casos la desviación del comportamiento ideal es similar (la IPCE para celdas ideales tendría una forma rectangular, con la misma base y 100 de altura pues, si todos los fotones de una determinada longitud de onda se absorbieran y se recolectaran los portadores minoritarios resultantes, entonces la eficiencia cuántica en esa longitud de onda particular sería 100%). Se sabe que la eficiencia cuántica para la mayoría de las celdas solares se reduce debido a los efectos de recombinación y que los mismos mecanismos que afectan la probabilidad de recolección de carga también afectan la IPCE. Por ejemplo, la pasivación de la superficie frontal afecta a los portadores generados cerca de esta zona, y dado que la luz azul se absorbe muy cerca de ella, la alta recombinación de la superficie frontal afectará la porción azul del espectro de IPCE. De manera similar, la luz verde se absorbe en el seno de la celda solar. Por ello, una longitud de difusión baja afectará la probabilidad de recolección en el seno de la celda y reducirá la IPCE en la porción verde del espectro [71]. Además, por debajo del band gap no se absorbe luz, por lo que la IPCE es cero a altas longitudes de onda. En la Figura 112-derecha se tiene el espectro de absorción de ambos dispositivos, donde se percibe que el band gap es esencialmente el mismo. Esto era de esperar debido a que la especie que más contribuye a la absorción en la región visible es la perovskita, la cual es la misma en ambos casos.

Debido a que las PCE de los dispositivos fabricados con TPD son bajas en comparación con las obtenidas con spiro-OMeTAD, se decidió profundizar en el origen de las diferencias entre ambos tipos de celdas con el fin de explorar el potencial del TPD como HTM. Para ello se analizaron las propiedades eléctricas ambos tipos de PSC a través de espectroscopía de impedancia⁵³. El modelo utilizado para

⁵³ El procesamiento e interpretación de los datos obtenidos por la autora de este trabajo en las espectroscopías de impedancia fue realizado por otros miembros del INAM. Debido al acuerdo de confidencialidad firmado con el INAM, no se incluyen todos los resultados en esta tesis.
el ajuste de los perfiles de impedancia es el que se muestra en la Figura 113, donde se combinan modelos reportados previamente que describen la contribución de la perovskita y de los contactos selectivos [247][248].



Figura 113. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia de los dispositivos analizados

En este circuito, la resistencia en serie R_s está relacionada con la resistencia de los contactos (contacto metálico, cables y sustrato de FTO). La combinación en paralelo de C_{cs} y R_{cs} representa la contribución a la capacitancia y resistencia, respectivamente, proporcionadas por el contacto selectivo – principalmente el HSL (capacitancia debida al contacto selectivo y resistencia debida al contacto selectivo, respectivamente). Por su parte, C_{dl} y R_{tr} son la capacitancia dieléctrica de la perovskita y la resistencia de transporte de carga, respectivamente [249][250]. A su vez, R_{rec} es la resistencia de recombinación, que es inversamente proporcional a la velocidad de recombinación, y se asocia al proceso de pérdida de carga en los dispositivos [251]. Esta recombinación tiene lugar principalmente en la interfaz de la perovskita con los contactos selectivos (en lugar de en el seno de la capa de perovskita) [252]. Como se ve, R_{rec} está en paralelo con C_{int} , que es la capacitancia interfacial, la cual describe la acumulación de cargas en la interfaz antedicha. Esta capacitancia puede estar dominada por la acumulación iónica o electrónica interfacial [251][253][254].

En la Figura 114 se representan los valores de las resistencias R_s , R_{cs} , R_{tr} y R_{rec} (obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia) para los distintos voltajes aplicados.





Figura 114. (a) Resistencia en serie R_{ss} (b) resistencia debida al contacto selectivo R_{cs} , (c) resistencia de transporte de carga en la perovskita R_{tr} y (d) resistencia de recombinación R_{rec} para dispositivos con spiro-OMeTAD (azul) y TPD (rojo) a diferentes voltajes aplicados, bajo condiciones de oscuridad (cuadrados) y bajo iluminación (triángulos) a 1000 W m⁻². En el caso de R_{cs} , R_{tr} y R_{rec} la escala es semilogarítmica

Como se observa, R_s es casi constante y muestra pequeñas diferencias entre los dispositivos con spiro-OMeTAD y TPD, con valores más bajos en oscuridad que bajo iluminación. En este último caso, las R_s del dispositivo con spiro-OMeTAD son ~ 1 $\Omega \cdot cm^{-2}$ más grandes que para el caso del TPD, lo que sugiere que el contacto entre el oro y el TPD es mejor que el exitente entre el oro y el spiro-OMeTAD.

Por su parte, para R_{cs} se percibe claramente que el TPD tiene valores más bajos que la muestra con spiro-OMeTAD, tanto en oscuridad como bajo iluminación, lo que concuerda con la movilidad superior de los portadores en el TPD. Las características mejoradas para el transporte y la transferencia de carga en la interfaz TPD/oro son un buen resultado para las PSC, ya que contribuyen a la separación de la carga y, finalmente, a aumentar el FF. Cabe destacar que la gran diferencia en los valores de R_{cs} observados bajo condiciones de oscuridad, en comparación con los correspondientes a condiciones de iluminación, son atribuibles a la fotoconductividad de los HTM, que también pueden mejorarse mediante la inyección de carga desde la perovskita.

En el caso de R_{tr} y R_{rec} se observa que estos parámetros también se reducen en gran medida cuando las muestras se iluminan, lo cual se atribuye a la generación de portadores de carga. Por lo tanto, una mayor concentración de carga mejora la conductividad de la perovskita mientras que al mismo tiempo puede aumentar la recombinación. Si bien las diferencias de R_{tr} entre las muestras de spiro-OMeTAD y TPD son mínimas (excepto bajo iluminación y grandes potenciales aplicados), para R_{rec} se presentan diferencias relevantes entre ambos HTM bajo iluminación. Así, el spiro-OMeTAD presenta las R_{rec} más grandes, lo que produce el Voc más grande observado para dispositivos con este HTM y las diferencias en FF entre ambos tipos de dispositivos [255]. Esta mayor recombinación en la celda con TPD es el origen del peor rendimiento de estos dispositivos e indica que la interfaz TPD/perovskita debe optimizarse (por ejemplo, mejorando el método de deposición o incorporando aditivos o capas *buffers* en la interfaz entre la perovskita y el TPD) para poder construir celdas solares con rendimientos óptimos utilizando este HTM.



En el caso de las capacitancias, en la Figura 115 se tienen gráficos análogos a los discutidos anteriormente pero considerando los valores de C_{cs} , C_{dl} y C_{int} .

En esta figura se observa que C_{dl} tiende a converger para todos los casos, con pequeñas diferencias que pueden ser debidas a distintos espesores de las capas de las muestras. Sin embargo, Ces y Cint presentan una gran diferencia cuando se comparan las condiciones de oscuridad con las de iluminación. Adicionalmente, se tienen diferencias en C_{cs} al comparar el caso del spiro-OMeTAD con el del TPD, lo que concuerda con el hecho de que esta capacitancia se asocie al HTM. Como se ve, Ccs del spiro-OMeTAD es mayor que la del TPD, tanto en oscuridad como bajo iluminación. En ambos casos, la iluminación aumenta la C_{cs} en un orden de magnitud, lo que puede asociarse a un aumento en la concentración de portadores. A lo anterior pueden contribuir tanto la fotoconductividad como la inyección de huecos desde la perovskita. En contraste, C_{int} es casi igual para los dos dispositivos, lo que concuerda bien con una capacitancia de acumulación asociada a la interfaz perovskita/TiO₂ [251][252]. Bajo iluminación, Cint aumentó entre 3 y 4 órdenes de magnitud en ambos casos con respecto a los valores en oscuridad, lo cual coincide con lo reportado en la literatura para otros estudios que involucran a la interfaz mencionada anteriormente [254]. En las condiciones de iluminación, la muestra con TPD presenta valores de Cint ligeramente mayores que la muestra con spiro-OMeTAD, sugiriendo que las interacciones HTM-perovskita pueden producir algunos efectos de largo alcance en la alineación de la banda de la perovskita, que es el origen de esta capacitancia de baja frecuencia. Este aumento de la acumulación de carga en la interfaz perovskita/TiO₂ en la muestra con TPD puede producir un aumento de la recombinación, lo cual produciría una disminución de Voc. Por otro lado, no puede descartarse que la interfaz TPD/perovskita presente una velocidad de recombinación más alta que la interfaz spiro-OMeTAD/perovskita, lo que también produce una disminución general de R_{rec} .

En resumen, los resultados anteriores demuestran el potencial del TPD como HTM en celdas mesoporosas normales. Al comparar las propiedades eléctricas de PSC con TPD como HTM versus spiro-OMeTAD, se tiene que el TPD mejora la resistencia en serie. Específicamente, disminuyen las resistencias para el transporte y la transferencia de carga con la interfaz con el oro. Sin embargo, la recombinación de carga en los dispositivos con TPD aumenta, lo que limita su rendimiento debido a un menor Voc y FF, a pesar de los resultados prometedores encontrados en las Jsc. No obstante, si se optimiza la interfaz TPD/perovskita, de modo de disminuir esta recombinación, el TPD podría ser un buen sustituto del spiro-OMeTAD como HTM de las celdas analizadas.

2.3.2. V₂O₅, NiO y V₂O₅/NiO en celdas planas invertidas

En la Figura 116 y Tabla 39 se tienen los resultados obtenidos para las celdas de la corrida n° 1 de la Tabla 28. Para analizar si había una tendencia al comparar los distintos espesores de la capa de V_2O_5 , se tomaron los promedios de los datos J-V adquiridos para 10 dispositivos.



Figura 116. Curvas J-V promedio (en sentido de barrido inverso) correspondientes a celdas de ITO/V₂O₅/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V₂O₅. Las celdas fueron fabricadas con las condiciones n° 1 de la Tabla 28.

Tabla 39	. Parámetros eléctricos promedio correspondientes a celdas de ITO/V ₂ O ₅ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /
	PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V2O5. Los parámetros fueron obtenidos a par-
	tir de las curvas J-V de la Figura 116

Parámetro	15 nm	25 nm	30 nm	40 nm	50 nm
Jsc (mA/cm ²)	3.36	4.92	5.04	5.00	5.04
Voc (mV)	0.704	0.805	0.773	0.715	0.821
FF (%)	40.5	31.5	33.0	36.0	40.2
PCE (%)	0.96	1.25	1.29	1.29	1.66

Estos resultados ponen de manifiesto un pobre desempeño de los dispositivos en todos los casos. Es necesario mencionar que todas las celdas de referencia (tanto mesoporosas normales como planas invertidas) fabricadas en el mismo lote como control tuvieron un buen desempeño⁵⁴, por lo que el mal rendimiento obtenido debe radicar en las capas de V_2O_5 o puede deberse a lo mencionado al final de la sección 5.2.3.2.2. del Capítulo 2 con respecto a la acidez del V_2O_5 , que hace que este material no sea estable en contacto con el precursor del CH₃NH₃PbI₃.

No obstante lo anterior, se observa una tendencia de las PCE con respecto al espesor de las capas de V_2O_5 . Así, las capas de 15 nm dan origen al peor desempeño, las de 25 a 40 nm ofrecen un comportamiento similar y las de 50 nm corresponden a dispositivos de desempeño menos deficiente.

Por su parte, al ensayar las condiciones n° 2 y 3 de la Tabla 28 se observó que las capas de NiO se oscurecieron. En la Figura 117 se pueden ver capas de NiO (capas sin franja amarillenta) y de V_2O_5/NiO (capas con franja amarillenta) antes y después del tratamiento con UV/ozono.



Figura 117. Capas de NiO (capas sin franja amarillenta) y de V₂O₅/NiO (capas con franja amarillenta) antes (a) y después (b) del tratamiento con UV/ozono

Algunos ejemplos de las curvas J-V obtenidas en este caso son las que se muestran en la figura a continuación, donde se percibe que, en general, ni siquiera se obtuvo el comportamiento tipo diodo esperado.



Figura 118. Curvas J-V (en sentido de barrido inverso) correspondientes a algunas celdas de ITO/NiO/ CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au y de ITO/V₂O₅/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/ BCP/Au hechas con tratamiento UV/ozono en las capas de ambos HTM. Las celdas fueron fabricadas con las condiciones n° 2 (solo NiO) y 3 (NiO sobre V₂O₅) de la Tabla 28.

⁵⁴ Este hecho se repitió para cada uno de los casos en los que se fabricaron celdas de referencia (tanto mesoporosas normales como planas invertidas) como control.

De todo lo anterior resulta evidente que el tratamiento con UV/ozono no es apropiado para las capas de NiO, bien sea que este HTM se encuentre sobre ITO o sobre una capa de V_2O_5 .

Al repetir los experimentos anteriores pero sin el tratamiento UV/ozono en capas que involucren al NiO (corridas n° 4 y 5 de la Tabla 28) se obtienen los resultados de la Figura 119 y de las tablas 40 (celdas de mejor desempeño) y 41 (parámetros promedio obtenidos de las curvas J-V promedio).



Figura 119. Curvas J-V (en sentido de barrido inverso) correspondientes a celdas de ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au y ITO/NiO/V₂O₅/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V₂O₅. Izquierda: Curvas J-V obtenidas para las celdas de mejor desempeño. Derecha: Curvas J-V promedio. Las celdas fueron fabricadas con las condiciones n° 4 (solo NiO) y 5 (NiO sobre V₂O₅ de distintos espesores) de la Tabla 28.

Tabla 40. Parámetros eléctricos correspondientes al mejor desempeño de celdas de ITO/NiO/ CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au y ITO/NiO/V₂O₅/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V₂O₅. Los parámetros fueron obtenidos a partir de las curvas J-V de la Figura 119-izquierda.

Parámetro	Solo NiO	NiO/V ₂ O ₅ de 15 nm	NiO/V ₂ O ₅ de 25 nm	NiO/V ₂ O ₅ de 30 nm	NiO/V ₂ O ₅ de 40 nm	NiO/V ₂ O ₅ de 50 nm
Jsc (mA/cm ²)	22.43	2.89	3.33	8.25	8.75	18.63
Voc (mV)	1.056	0.781	0.683	0.892	0.978	0.916
FF (%)	54.3	33.0	33.6	41.4	41.2	60.5
PCE (%)	12.9	0.7	0.8	3.0	3.5	10.3

Tabla 41. Parámetros eléctricos promedio correspondientes a celdas de ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/ PCBM/BCP/Au y ITO/NiO/V₂O₅/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au con distintos espesores de V₂O₅. Los parámetros fueron obtenidos a partir de las curvas J-V de la Figura 119derecha.

Parámetro	Solo NiO	NiO/V ₂ O ₅ de 15 nm	NiO/V ₂ O ₅ de 25 nm	NiO/V ₂ O ₅ de 30 nm	NiO/V ₂ O ₅ de 40 nm	NiO/V ₂ O ₅ de 50 nm
Jsc (mA/cm ²)	23.04	4.88	6.49	6.39	6.26	18.18
Voc (mV)	1.025	0.797	0.916	0.817	0.977	0.878
FF (%)	47.1	36.8	38.0	41.6	41.2	46.5
PCE (%)	11.12	1.43	2.26	2.17	2.52	7.43

Si se comparan estos resultados con aquellos obtenidos para celdas en las que solo se usó V_2O_5 como HTM (Figura 116 y Tabla 39) se tiene que la incorporación del NiO en la HSL da origen a dispositivos de mejor rendimiento. De hecho, se ve que los valores de PCE aumentaron aproximadamente 33, 45, 41, 49 y 78% para los espesores de 15, 25, 30, 40 y 50 nm, respectivamente, al usar NiO sobre V_2O_5 (comparar las PCE de las Tablas 39 y 41).

Cabe destacar que se observa la misma tendencia discutida anteriormente con respecto a los espesores de V_2O_5 , con el desempeño más bajo para 15 nm, un desempeño similar e intermedio para 25, 30 y 40 nm y un mejor desempeño para 50 nm. En este último caso la mejora con la incorporación del NiO fue significativa y, de hecho, corresponde a un desempeño óptimo (por encima de 5% de PCE).

A este buen resultado se le suma el obtenido para celdas donde solo se usó NiO como HTM. Si bien este tipo de celdas ya ha sido reportado en la literatura, como se mencionó en la sección 5.2.3.2.1. del Capítulo 2, los valores de PCE obtenidos para celdas similares (ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/ BCP/Al) procesadas en solución es de 7.8% [155], un valor que está por debajo del obtenido en este trabajo. Y, como también se señaló en la sección antedicha, los casos en los que se reportan desempe-ños similares o superiores implican métodos de deposición sofisticados y/o con NiO dopado con otros metales (que no es lo más deseable desde el punto de vista de costos y simplicidad de procesos) [111][144][154].

Por todo lo anterior, los resultados obtenidos en este trabajo lucen prometedores como punto de partida para la obtención de celdas invertidas de perovskita de mayor estabilidad a largo plazo que aquellas basadas en PEDOT:PSS. Uno de los aspectos interesantes y novedosos en este contexto sería insertar una capa de NiO o de NiO sobre V_2O_5 (de 50 nm) entre el ITO y la capa de PEDOT:PSS, de modo de impedir el contacto directo entre estas dos capas y así evitar el deterioro del ITO. Otra posibilidad sería insertar una capa de NiO entre las capas de V_2O_5 y la perovskita para que estas dos últimas capas no estén en contacto directo y evitar así el problema mencionado al final de la sección 5.2.3.2.2. del Capítulo 2 con respecto a la acidez del V_2O_5 , que hace que este material no sea estable en contacto con el precursor del CH₃NH₃PbI₃. Adicionalmente, se podrían usar capas de NiO o de NiO sobre V_2O_5 (de 50 nm) para celdas tándem con CIGS, CdTe, CIS, CZTSSe (por ser de configuración invertida). Las celdas tándem de configuración invertida han atraído mucho la atención últimamente y se reporta que se podrían alcanzar PCE mayores a 40% [149][256].

2.4. Estudio del efecto de la humedad en celdas de referencia

2.4.1. Ensayos de condiciones para la fabricación de las celdas

En la Tabla 42 se presentan las condiciones para la fabricación de las celdas mesoporosas normales junto con los resultados de los parámetros eléctricos promedio (de 20 dispositivos) obtenidos en cada caso. Es necesario mencionar que en las corridas nº 1 y 2 además se empleó como variable el calentar o no calentar los sustratos con FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂ a 100 °C durante 30 min justo antes del depósito de la capa de perovskita. En vista de que no se observaron diferencias significativas en los parámetros eléctricos bajo iluminación, se consideraron los resultados en conjunto para los valores promedio.

Tabla 42.	Condiciones para la fabricación de las celdas mesoporosas normales correspondientes
	al estudio del efecto de la humedad y parámetros eléctricos promedio obtenidos. Las
	condiciones variadas están diferenciadas con letras de color verde

	Fa	bricación de celda	IS	Parámetros eléctricos promedio bajo iluminació					
N°	Proporción DMSO:Pb ²⁺ en la solución precursora de CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Condiciones durante el depósito de las capas	Condiciones de deposición del spiro- OMeTAD	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)		
1	1:1	0% HR bajo aire seco dentro de la <i>dry box</i>	4000 rpm 800 rpm/s	13.64	0.939	60.7	7.8		
2	1:1	36.2% bajo condiciones ambientales fuera de la <i>dry</i> <i>box</i>	4000 rpm 800 rpm/s	15.66	1.002	73.9	11.6		
3	1:1	30.1% bajo condiciones ambientales fuera de la <i>dry</i> <i>box</i>	4000 rpm 800 rpm/s	17.15	0.851	66.8	9.8		
4	1.25:1	0% HR bajo aire seco dentro de la <i>dry box</i>	4000 rpm 800 rpm/s	14.47	0.903	61.6	8.0		
5	1.6:1	0% HR bajo aire seco dentro de la <i>dry box</i>	4000 rpm 800 rpm/s	15.69	0.805	60.6	7.7		
6	1:1	0% HR bajo aire seco dentro de la <i>dry box</i>	4000 rpm 800 rpm/s	12.59	0.850	62.1	6.6		
7	1:1	0% HR bajo aire seco dentro de la <i>dry box</i>	2000 rpm 800 rpm/s	13.27	0.847	64.6	7.3		

De los resultados anteriores se tiene que las celdas hechas a 0% de HR dentro de la *dry box* tienen un rendimiento menor. Además, llama la atención el desempeño obtenido en las corridas n° 2 y 3, que es inferior al presentado en la sección 2.2.1.1. para celdas hechas bajo condiciones similares, con excepción del porcentaje de HR. Esto sugiere que el mejor desempeño se obtiene para condiciones de fabricación de 40-50% de HR y que si este porcentaje está por debajo, el rendimiento puede ser menor. Existen trabajos reportados en la literatura en los cuales también se ha evidenciado que cierto porcentaje de humedad relativa durante el proceso de fabricación de las celdas podría resultar beneficioso [63][238]. Así, se ha observado que la humedad ambiental afecta al CH₃NH₃PbI₃ durante su preparación (morfología, calidad de los cristales, etc.) y una vez que se forma. Cuando este compuesto se expone a bajos niveles de humedad a temperatura ambiente, el agua puede penetrar fácilmente en la perovskita a lo largo de los límites del grano y formar nuevas fases mono y dihidratadas [CH₃NH₃PbI₃·H₂O y (CH₃NH₃)₄PbI₆·2H₂O] que pueden deshidratarse nuevamente a CH₃NH₃PbI₃ elevando la temperatura [259][260][261].

Debido a que no se observa una mejoría significativa con las distintas condiciones ensayadas y a que el objetivo de esta parte del trabajo no era la optimización del proceso de fabricación, el estudio con celdas mesoporosas normales se hizo con dispositivos obtenidos bajo las condiciones n° 1 y 2. En el Apéndice 2 se pueden observar las curvas J-V y los parámetros eléctricos bajo iluminación de las celdas empleadas.

Los resultados anteriores también llevaron a utilizar solo la proporción 1:1 de DMSO:Pb²⁺ en la solución precursora de CH₃NH₃PbI₃ para el caso de las celdas planas invertidas. En la Tabla 43 se pueden observar las condiciones de fabricación de dichas celdas y los parámetros eléctricos promedio (de 20 dispositivos) obtenidos en cada caso.

Tabla 43. Condiciones para la fabricación de las celdas planas invertidas correspondientes al
estudio del efecto de la humedad y parámetros eléctricos promedio obtenidos. Las
condiciones variadas están diferenciadas con letras de color verde

N°	Fabricación	de celdas	Parámetros eléctricos promedio bajo iluminación				
	Condiciones durante el depósito de las capas	Condiciones de deposición del PCBM	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)	
1	0% HR bajo aire seco dentro de la <i>dry box</i>	2000 rpm 2000 rpm/s dinámico	5.39	0.915	62.5	3.1	
2	45.6% bajo condiciones ambientales fuera de la <i>dry</i> <i>box</i>	2000 rpm 2000 rpm/s dinámico	7.53	0.957	73.0	5.2	
3	45.6% bajo condiciones ambientales fuera de la <i>dry</i> <i>box</i>	1000 rpm 200 rpm/s estático	7.93	0.949	66.5	5.0	

Una vez más, el rendimiento es inferior para celdas fabricadas a 0% de HR. Adicionalmente, las condiciones n° 2 y 3 dan origen a celdas con parámetros similares. Por esta razón, se escogieron celdas hechas con las condiciones n° 1 y 2 para hacer el estudio. Al igual que en el caso anterior, en el Apéndice 2 se tienen las curvas J-V y los parámetros eléctricos bajo iluminación de las celdas empleadas.

2.4.2. Análisis en celdas planas invertidas

En la Figura 120 se presentan las curvas J-V (en sentido directo e inverso) a 0 y 30% de HR para una celda plana invertida (identificada con el código 6P1) fabricada con las condiciones de la corrida nº 1 de la Tabla 43.



Figura 120. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a 0 y 30% de HR correspondientes a una celda plana invertida hecha con las condiciones nº 1 de la Tabla 43

Como se puede observar, en ambos casos hay una disminución del desempeño cuando se comparan las curvas antes de las medidas de espectroscopía de impedancia con las correspondientes a después de estas medidas. En principio, esto podría ser atribuido a la inestabilidad de la celda, puesto que las medidas de impedancia tardaban aproximadamente 4 h. Adicionalmente, se percibe que en ambos casos hay histéresis invertida. No obstante, a 30% de HR el aumento de la histéresis (curvas J-V a 30% de HR antes de las medidas de impedancia) y de la resistencia en serie (curvas a 30% de HR luego de las medidas de impedancia) fue muy alto, lo que sugiere que a 30% de HR la celda hecha bajo las condiciones nº 1 se degradó. Por esta razón no se prosiguió el estudio con este dispositivo.

Por su parte, en la Figura 121 se presentan las curvas J-V (en sentido directo e inverso) a los distintos porcentajes de HR para una celda plana invertida (identificada con el código 2P2) fabricada con las condiciones n° 2 de la Tabla 43. Es necesario mencionar que, debido a la gran cantidad de tiempo que insumían las medidas, se decidió verificar el comportamiento de la celda repitiendo para ello las medidas a 30% de HR un día después. Así, se tienen las medidas a 0 y 30% de HR hechas inicialmente y también las medidas a 30% de HR hechas un día después, junto con las medidas a 45 y 60% de HR.





Una vez más, se observa que en todos los casos hay histéresis invertida y que, en general, el desempeño disminuye después de las medidas de espectroscopía de impedancia. La excepción a esto último es el caso inicial de 30% de HR, lo que podría indicar que la inestabilidad de la celda es reversible y que no es debida a la humedad sino, posiblemente, a los efectos de las perturbaciones suministradas al hacer las medidas de impedancia.

Además se percibe que el rendimiento de la celda va disminuyendo a medida que aumenta el porcentaje de HR hasta el punto en el que hay una degradación del dispositivo (a 60% de HR). No obstante, esta disminución del rendimiento también se asocia con el hecho de que la celda no es estable en el tiempo, tal y como lo denota la comparación de las curvas a 30% de HR adquiridas con un día de diferencia.

Para profundizar en el comportamiento observado se calcularon los índices de histéresis (para los valores antes de las medidas de impedancia), empleando la ecuación (10) del Capítulo 2. Estos índices de recogen en la siguiente tabla resumen para todos los casos analizados.

Tabla 44. Condiciones y resultados del efecto de la humedad en el desempeño de celdas planas invertidas

N°	Condiciones de	Índice de histéresis a diferentes porcentajes de HR				
	fabricación	0% HR	30% HR	45% HR	60% HR	
1	0% HR bajo aire seco dentro de la <i>dry box</i>	-0.14	Degradación			

 45.6% bajo con ambientales fu <i>dry bo</i> 	ndiciones uera de la ex	-0.02	-0.01 1 día después	-0.01	Degradación
---	-------------------------------	-------	---------------------------	-------	-------------

Estos resultados confirman lo discutido en la sección anterior con respecto a que las celdas fabricadas a 0% de HR tienen un desempeño menor que las celdas hechas a 45.6% de HR. En este último caso, cuando se comparan los resultados a 0 y 30% de humedad relativa (hechos el mismo día) se ve una tendencia hacia el aumento de la histéresis. Sin embargo, el índice de histéresis disminuyó luego a -0.01 y se mantuvo en ese valor, independientemente del aumento del porcentaje de humedad. La posterior degradación de la celda para 60% de HR hizo que no se pudiera establecer una correlación clara entre el índice de histéresis y el porcentaje de humedad relativa.

2.4.3. Análisis en celdas mesoporosas normales

En la Figura 122 se presentan las curvas J-V (en sentido directo e inverso) a 0% de HR para celdas mesoporosas normales (identificadas con los códigos 8P3, 5P2, 7P2 y 6P2) fabricadas con las condiciones de la corrida n° 1 de la Tabla 42, calentando y sin calentar los sustratos con FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂ a 100 °C durante 30 min justo antes del depósito de la capa de perovskita. En esta misma figura se incluyen los índices de histéresis para cada caso.



Figura 122. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a 0% de HR correspondientes a dos celdas mesoporosas normales hechas con las condiciones nº 1 de la Tabla 42, calentando (izquierda) y sin calentar (derecha) los sustratos con FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂ a 100 °C durante 30 minutos justo antes del depósito de la capa de perovskita. Se incluyen los índices de histéresis para cada caso.

Al igual que para las celdas planas invertidas, se observa que las curvas antes de las medidas de impedancia difieren de las hechas después de estas medidas. Además, se presenta histéresis normal para todas las curvas analizadas. Estos dos hechos se cumplen también en todos los demás casos que serán estudiados en esta sección.

En general, en las celdas con los sustratos calentados (teóricamente, sin humedad en la capa de TiO_2) los índices de histéresis tienen el mismo valor (0.2). Por su parte, en las celdas con sustratos sin

calentar (posiblemente con humedad en la capa de TiO_2) se observa un índice de histéresis bajo (del orden de 10^{-2} o menos) antes de las medidas de impedancia, que aumenta (a 0.2-0.3) después de estas medidas. Para verificar si este efecto se debía a la inestabilidad de las celdas por el paso del tiempo o por las medidas de impedancia, se escogió una de las celdas (código 6P2) y se repitieron las curvas J-V un día después. En la Figura 123 se observan las curvas e índices de histéresis en conjunto.



Figura 123. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a 0% de HR correspondientes a una celda mesoporosa normal hecha con las condiciones n° 1 de la Tabla 42, sin calentar los sustratos con FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂, repetidas un día después de las medidas iniciales. Se incluyen las curvas J-V de la Figura 122 por razones comparativas, además de los índices de histéresis para cada caso.

Como se ve, el índice de histéresis disminuye nuevamente al adquirir las curvas J-V un día después de las medidas iniciales. Esto sugiere que el aumento de la histéresis mencionado anteriormente podría deberse a un efecto reversible provocado por las medidas de impedancia.

Para profundizar en este hecho se decidió comparar las curvas J-V adquiridas antes y después de la impedancia (como hasta ahora) con curvas J-V adquiridas antes y después de la impedancia pero previo sometimiento de la celda a un calentamiento a 70 °C durante 3 h. Para ello se adquirieron las curvas J-V iniciales (de una celda designada como 15-2P2), se hicieron las medidas de impedancia y luego se adquirieron las curvas J-V posteriores. Después se calentó la celda y se repitió la secuencia voltametría cíclica-espectroscopía de impedancia-voltametría cíclica. Estas curvas J-V están designadas como "con calentamiento". En la Figura 124 se muestran las curvas J-V obtenidas.



Figura 124. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a 0% de HR correspondientes a una celda mesoporosa normal sin/con calentamiento previo a 70 °C durante 3 horas. La celda fue hecha con las condiciones n° 2 de la Tabla 42, calentando los sustratos con FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂ a 100 °C durante 30 min justo antes del depósito de la capa de perovskita. Se incluyen los índices de histéresis para cada caso.

En este caso se observó que los índices de histéresis son similares (alrededor de 0.4-0.5), independientemente de que se hayan hecho las medidas de impedancia. No obstante, si se compara este comportamiento con el observado para una celda hecha con las mismas condiciones (corrida n° 2 de la Tabla 42) pero sin calentamiento previo de los sustratos con FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂ (celda de código 5-2P4) se tienen los resultados de la Figura 125. Es decir, el índice de histéresis luego de calentar toda la celda (como se describió en el párrafo anterior) disminuye.



Figura 125. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a 0% de HR correspondientes a una celda mesoporosa normal sin/con calentamiento previo a 70 °C durante 3 horas. La celda fue hecha con las condiciones n° 2 de la Tabla 42, sin calentar los sustratos con FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂ a 100 °C durante 30 min justo antes del depósito de la capa de perovskita. Se incluyen los índices de histéresis para cada caso.

Los resultados anteriores podrían explicarse debido a una disminución de la capacitancia de las capas de perovskita en la medida en que se pierde agua o, equivalentemente, un aumento de esta capacitancia cuando aumenta la humedad. Para profundizar en este efecto se consideraron los resultados a diferentes porcentajes de humedad relativa, que se presentan en la Figura 126 (para la celda de código 15-2P2). Se incluyen solo las curvas J-V antes de las medidas de impedancia, debido a los resultados discutidos anteriormente. En el Apéndice 3 se pueden ver todas las curvas J-V obtenidas.



Figura 126. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) bajo condiciones de oscuridad a diferentes porcentajes de humedad relativa correspondientes a una celda mesoporosa normal. La celda fue hecha con las condiciones n° 2 de la Tabla 42, calentando los sustratos con FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂ a 100 °C durante 30 min justo antes del depósito de la capa de perovskita. Se incluyen los índices de histéresis para cada caso.

Al comparar todos los resultados se tiene que a medida que aumenta el porcentaje de humedad relativa, la histéresis va disminuyendo y pasa de normal a invertida. Esto podría ser justificado considerando que el aumento de la humedad provoca un aumento en la conductividad (que se ha asociado a la formación de especies interfaciales de perovskita hidratadas, como los mono y dihidratos de perovskita, pero también puede tener algunas contribuciones de la disolución parcial de iones de la perovskita inducida por la absorción de agua) [238][261][262] y una disminución de la capacitancia de la perovskita asociada con la aparición de una inductancia (capacitancia negativa), hasta que llega un punto en que empieza a aumentar la inductancia, con lo cual la histéresis pasa a ser invertida. Según lo observado en la revisión bibliográfica hecha por la autora en el presente contexto, esta respuesta capacitiva del CH₃NH₃PbI₃ con la absorción de agua aún no está totalmente esclarecida, a pesar de se han reportado diferentes mecanismos en la literatura que proporcionan algunas ideas sobre su origen [253][263].

Para corroborar lo dicho al comienzo del párrafo anterior se tomaron en cuenta los resultados de

las espectroscopías de impedancia⁵⁵. El modelo utilizado para el ajuste de los perfiles de impedancia es el que se muestra en la Figura 127, el cual fue adaptado a partir de trabajos anteriores relacionados con el análisis de perovskitas [113][252][257][258].



Figura 127. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los datos de impedancia de una celda mesoporosa normal bajo condiciones de oscuridad a diferentes porcentajes de humedad relativa. Izquierda: sin inductancia capacitiva (0 y 30% de HR). Derecha: con inductancia capacitiva (45 y 60% de HR)

En este circuito, R_s , C_{dl} , C_{int} , R_{tr} y R_{rec} tienen el mismo significado que el descrito en la sección 2.3.1. Como se ve, la resistencia en serie (R_s) está conectada en serie con la combinación en paralelo de tres ramas. Una primera rama contiene a la capacitancia dieléctrica de la perovskita (C_{dl}). La segunda se asocia principalmente con la contribución electrónica a los espectros de impedancia, que consisten en una resistencia de transporte de electrones (R_{tr}) conectada en serie con la combinación en paralelo de la capacitancia asociada a la acumulación de carga en esta interfaz (C_{int}) y la resistencia de recombinación (R_{rec}). A su vez, en el circuito (b) esta resistencia está conectada con la combinación en paralelo de una inductancia L y un cuarto elemento resistivo, designado como R_4 . Finalmente, la tercera rama está asociada al movimiento iónico dentro de la perovskita, que es posible modelar como un elemento de impedancia que representa la difusión de iones bloqueados en la interfaz, es decir, Z_d o impedancia de difusión, que puede ser entendida como una resistencia de transporte iónico.

En la Figura 128 se representan los valores de R_{tr} , C_{int} y Z_d (obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia) para los distintos voltajes aplicados.



⁵⁵ El procesamiento e interpretación de los datos obtenidos por la autora de este trabajo en las espectroscopías de impedancia fue realizado por otros miembros del INAM. Debido al acuerdo de confidencialidad firmado con el INAM, no se incluyen todos los resultados en esta tesis.



Figura 128. (a) Resistencia de transporte de carga en la perovskita R_{tr} , (b) capacitancia interfacial C_{int} e (c) impedancia de difusión Z_d para una celda mesoporosa normal a distintos voltajes aplicados, bajo condiciones de oscuridad a diferentes porcentajes de hume-dad relativa. La escala es semilogarítmica.

De lo anterior se observa que los valores de R_{tr} a voltajes bajos tienden a disminuir al aumentar el porcentaje de humedad relativa, lo cual está en concordancia con el aumento de la conductividad de la perovskita, mencionado anteriormente. Se ve que la diferencia entre 0 y 30% de HR es menor en comparación con 45 y 60% de HR. Si se comparan los casos extremos, la mayor diferencia se presenta entre 0% y 60% de HR a 0 V, donde hay una disminución de dos órdenes de magnitud. Por su parte, los valores de C_{int} a voltajes altos disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de humedad relativa, lo que indica una disminución de la acumulación de cargas en la interfaz perovskita/contacto. En este caso, la disminución es mayor (de cuatro órdenes de magnitud) y además se observa una diferencia más homogénea entre los distintos porcentajes de humedad. Finalmente, esta misma tendencia a la disminución al aumentar el porcentaje de humedad relativa también se observa para Z_d, lo cual sugiere que a mayor humedad aumenta la difusión de iones bloqueados en la interfaz. La diferencia en esta ocasión representa una disminución de cuatro órdenes de magnitud en el caso extremo de 0% versus 60% de HR a 0 V y es el caso en el que se perciben las mayores discrepancias entre los distintos porcentajes de humedad.

Por su parte, para los casos de 45 y 60% de HR los resultados obtenidos (no incluidos) demuestran, de hecho, la presencia de la inductancia L, con valores a 0.95 V de 3.6×10^3 y 1.4×10^4 H \cdot cm⁻², respectivamente. Como se ve, la inductancia efectivamente aumenta al aumentar el porcentaje de humedad relativa.

En resumen, los resultados obtenidos en esta sección sugieren que el agua absorbida por las capas de perovskita durante su síntesis o almacenamiento en condiciones ambientales tiene una contribución importante en el desempeño de las PSC, lo cual puede ser asociado a efectos interfaciales que además se relacionan con el comportamiento de la histéresis. Así, se ha demostrado que la humedad es un factor clave para modificar el comportamiento histérico de las celdas de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Au, lo cual se ha asociado con la presencia de una inductancia cuando aumentan las condiciones de humedad ambiental. De este modo, el aumento de la humedad tiene dos efectos en el comportamiento de las celdas estudiadas: un aumento en la conductividad de la perovskita (percibido a partir de la disminución en R_{tr}) y una disminución en la capacitancia asociada a la aparición de una inductancia, que produce la modificación del comportamiento de histéresis de normal a invertida.

Por lo tanto, para mejorar el rendimiento de las PSC es necesario que haya un balance en las condiciones de humedad ambiental durante el proceso de fabricación y almacenamiento, de manera que se puedan compensar las contribuciones del aumento de la conductividad y de los efectos capacitivos. De este modo, la humedad debe ser lo suficientemente alta para aumentar la conductividad de la perovskita y mejorar así sus propiedades de transporte de carga, pero debe considerarse que la reducción del contenido de agua de la perovskita puede contribuir a reducir la histéresis y la recombinación de portadores de carga asociada a los efectos capacitivos. De los resultados obtenidos en este trabajo se tiene que un porcentaje de humedad relativa entre 45 y 52% podría ser el apropiado para obtener celdas de buen desempeño.

2.5. Estudio del efecto del litio como dopante de contactos selectivos

En la Figura 129 y Tabla 45 se presentan los resultados de las caracterizaciones eléctricas de celdas de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Au con o sin litio en los distintos contactos selectivos, de acuerdo a las condiciones que se señalaron en la Tabla 29 de la sección 1.7.



Figura 129. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a celdas de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Au con/sin litio en los distintos contactos selectivos. Las opciones son las presentadas en la Tabla 29: sin litio (condiciones n° 1), con litio solo en la capa de mp-TiO₂ (condiciones n° 2), con litio solo en la capa de spiro-OMeTAD (condiciones n° 3) y con litio en ambos contactos (condiciones n° 4).

Tabla 45. Parámetros eléctricos de celdas de FTO/cl-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Au con/sin litio en los distintos contactos selectivos. En esta ocasión, los índices de histéresis se calcularon a partir de la ecuación (9) del Capítulo 2, para lo cual se determinaron las áreas bajos las curvas J-V en cada caso.

	Sin Li (condiciones n° 1)		Li solo en mp-TiO ₂ (condiciones n° 2)		Li solo en spiro (condiciones nº 3)		Li en ambas (condiciones nº 4)	
Parâmetro	Barrido directo	Barrido inverso	Barrido directo	Barrido inverso	Barrido directo	Barrido inverso	Barrido directo	Barrido inverso
Jsc (mA/cm ²)	16.18	21.62	13.40	22.02	22.54	22.85	22.69	22.82
Voc (V)	0.815	0.972	0.883	1.000	1.132	1.155	1.130	1.140
FF (%)	27.9	36.3	32.2	51.1	73.6	74.4	77.4	77.4
PCE (%)	3.7	7.6	3.8	11.3	18.8	19.6	19.8	20.1
HI	0.47		0.60		0.04		0.01	

Estos resultados demuestran que el litio tiene un efecto significativo como dopante de los contactos selectivos, no solo en lo que respecta al desempeño de las celdas sino también en lo referente a la histéresis de las mismas. Así, se observa que las celdas con mejores parámetros de celda y menores índices de histéresis son aquellas en las cuales se empleó el litio en ambos contactos selectivos (condiciones n° 4), seguidas por las celdas con litio solamente en la capa de spiro-OMeTAD (celdas de referencia, condiciones n° 3). A su vez, las celdas sin litio (condiciones n° 1) tuvieron un desempeño deficiente, tanto desde el punto de vista de los parámetros eléctricos como desde el punto de vista de la histéresis, seguidas por las celdas con litio solamente en la capa mesoporosa.

El rendimiento superior de las celdas que contienen litio en el spiro-OMeTAD, en comparación con aquellas que no lo tienen, se podría justificar considerando lo señalado en la sección 5.2.1.1. del Capítulo 2: el spiro-OMeTAD sin dopar tiene una baja estabilidad a largo plazo, baja movilidad intrínseca de huecos ($\sim 10^{-4}$ cm² V⁻¹ s⁻¹) y baja conductividad ($\sim 10^{-5}$ S cm⁻²). Esto además se corresponde con el comportamiento de las curvas J-V de las celdas de las condiciones n° 1 y 2, de donde se percibe que los valores de R_s son altos (lo que se relaciona con una baja conductividad e indica que no hay una buena inyección de los portadores de carga a los electrodos) y los de R_{sh} son bajos (en concordancia con alta recombinación de portadores).

No obstante, es necesario mencionar que el uso del litio como dopante del spiro-OMeTAD ha sido controvertido. Por ejemplo, para el caso de celdas solares con $(FAPbI_3)_x(MAPbBr_3)y$ se ha demostrado que los iones Li⁺ (que son pequeños y, por lo tanto, tienen una alta tendencia a la difusión) pueden migrar a través de la capa de perovskita hasta alcanzar el TiO₂ (y modificar la interfaz con este material), lo que impacta fuertemente en la operación de las PSC. Así, el movimiento de dichos iones juega un papel importante en la modulación del rendimiento de las celdas solares y tiene efectos adversos

sobre la estabilidad de las PSC, ya que esos iones migratorios pueden reaccionar con los electrodos metálicos y no volver a la posición de equilibrio, lo que produce la degradación de las celdas. Además, dicho fenómeno ajusta las propiedades de extracción de portadores de carga del TiO_2 (lo cual es positivo) pero contribuye a incrementar la histéresis [264].

Como se señaló en la sección 5.2.4. del Capítulo 2, se han sugerido varios mecanismos como orígenes de la histéresis en las PSC, como la polarización ferroeléctrica, la captura de portadores en las interfaces y la corriente capacitiva inducida por la redistribución de iones, entre otros. Sin embargo, la explicación principal es la migración y acumulación de iones en las dos interfaces de extracción de carga que modulan el campo eléctrico incorporado en los dispositivos. Los modelos y experimentos más recientes sugieren que la histéresis es un efecto combinado de la migración de iones y el cambio de recombinación en la interfaz inducida por las especies iónicas o defectos acumulados. Sin embargo, la mayoría de los estudios sobre migración de iones se han centrado solo en los iones intrínsecos (CH₃NH₃⁺, Pb²⁺ y Γ) de la capa de perovskita, pasando por alto muchas veces el efecto de los iones extrínsecos [264], como lo son los iones Li⁺ de este estudio.

La migración de iones litio a través de los materiales de perovskita se ha demostrado mediante el uso de CH₃NH₃PbBr₃ y CH₃NH₃PbI₃ como ánodos en baterías de iones de litio. También se ha evidenciado para el caso de celdas de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂ /(FAPbI₃)_x(MAPbBr₃)y/spiro-OMeTAD/Au, donde además se observó una mayor afinidad de los iones Li⁺ por el TiO₂ que por la perovskita (por ende, estos iones se difunden a través de la capa de perovskita y entran en la capa de óxido). En este último estudio se obtuvo a su vez un mayor grado de histéresis a una concentración más alta del dopante, así como menor histéresis en los dispositivos con spiro-OMeTAD sin dopar, lo que sugiere la contribución del litio al fenómeno de histéresis en las PSC. Esto fue atribuido a las diferentes cinéticas de las migraciones de iones extrínsecos e intrínsecos [264].

No obstante lo señalado anteriormente, los resultados de la Figura 129 y Tabla 45 ponen de manifiesto que el efecto negativo del uso del litio en el spiro-OMeTAD (desde el punto de vista de la histéresis) se ve contrarrestado y superado al emplear en conjunto este dopante en el mp-TiO₂. Así, la histéresis es menor en las celdas de las condiciones n° 4, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura para celdas de FTO/cl-TiO₂/(FAPbI₃)_x(MAPbBr₃)_y/ spiro-OMeTAD/Au [265] y de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/PTAA/Au [266], donde se compara el desempeño de dispositivos con litio en ambos contactos selectivos (similar a las condiciones n° 4 de este trabajo) con dispositivos que solo contienen litio en la HSL (similar a las condiciones n° 3)⁵⁶. En el presente estudio se percibe que las Jsc son similares en todos los casos. Sin embargo, los valores de FF y Voc en cada caso son los que presentan la mayor diferencia cuando se comparan los valores correspondientes al barrido directo con los del sentido inverso, siendo mayor esta diferencia para las celdas de las condiciones n° 3.

⁵⁶ Cabe destacar que en ambos estudios los autores atribuyen el efecto exclusivamente al dopaje del mp- TiO_2 y no hacen mención alguna al dopaje del spiro-OMeTAD.

En este caso el mejor desempeño observado para las celdas que contienen litio en la capa de mp-TiO₂ puede explicarse tomando en cuenta que el tratamiento con la sal de litio induce una reducción parcial del Ti⁴⁺ a Ti³⁺ dentro de la red de TiO₂. Se ha demostrado que una pequeña cantidad de especies con valencia +3 puede pasivar los defectos electrónicos o estados de trampas que se originan de las vacantes de oxígeno dentro de la red de TiO2, pues también se ha corroborado que se reduce la concentración de estados de sub-band gap en el TiO₂. En consecuencia, el mecanismo de dopaje con litio es consistente con una pasivación de los estados de trampa electrónicos que dan como resultado mejores propiedades de transporte de carga, ya que permiten un transporte de electrones más rápido y, por lo tanto, los electrodos de mp-Ti O_2 dopados con litio exhiben propiedades electrónicas superiores [265]. Adicionalmente, los electrodos de mp-TiO₂ tratados con litio pueden mejorar la separación/inyección de carga desde el CH₃NH₃PbI₃ hacia el mp-TiO₂. En este caso, algunos de los efectos que se han observado es que el borde de la banda de conducción del mp-TiO₂ disminuye en ~0.1 eV, la movilidad de los portadores de carga se incrementa de ~ 1.1×10^{-6} cm² V⁻¹ s⁻¹ a ~ 2.5×10^{-6} cm² V⁻¹ s⁻¹, la conductividad del mp-TiO₂ aumenta de ~5.6x10⁻⁷ S cm⁻¹ a ~1.6x10⁻⁶ S cm⁻¹, y la densidad de trampas se reduce de ~1.2x10¹⁶ cm⁻³ a ~9.3x10¹⁵ cm⁻³ a través del tratamiento con litio. Por ende, la reducción de la histéresis se ha atribuido a que el tratamiento con litio mejora la velocidad de transferencia de carga y la eficiencia de separación de cargas, ya que si estos fenómenos no son eficientes, las cargas se acumularán en las trampas en la capa de perovskita, dando origen así a una mayor histéresis. Es decir, mediante el tratamiento con litio se mejora la eficiencia de transferencia de carga y de inyección de carga desde la perovskita hacia el mp-TiO₂, así como la eficiencia de transporte de carga, reduciendo de este modo la histéresis [266].

Los resultados obtenidos coinciden con lo reportado en la literatura para las celdas mencionadas anteriormente, donde también se observó un rendimiento más alto en los dispositivos con mp-TiO₂ dopado en comparación con las del mp-TiO₂ sin dopar, con aumentos de las PCE e histéresis despreciable. Esa mejoría en las PCE se ha asociado en algunos casos con un flujo equilibrado de electrones (Je) y de huecos (Jh)⁵⁷, pues cuando dichos flujos no están equilibrados, los electrones y huecos no balanceados se recombinarán directamente o se recombinarán con algún tiempo de retraso mediante el proceso de captura/liberación en los sitios de trampa. Además, la histéresis está relacionada con las trampas, de modo que el control de la conductividad/movilidad electrónica del mp-TiO₂ es útil para reducir este fenómeno [266].

En este punto es interesante retomar lo mencionado con respecto a que el efecto negativo del uso del litio en el spiro-OMeTAD (desde el punto de vista de la histéresis) se ve contrarrestado y superado al emplear en conjunto este dopante en el mp-TiO₂. Extrapolando al presente estudio lo dicho en el párrafo anterior, si los electrones/huecos generados en el CH₃NH₃PbI₃ no se transfieren de manera efectiva al mp-TiO₂/spiro-OMeTAD, las cargas se recombinarán o bien se acumularán en las trampas

⁵⁷ El flujo representa el número de portadores de carga por unidad de área de interfaz y unidad de tiempo.

dentro de la perovskita y luego se recombinarán. Del mismo modo, si los portadores de carga transferidos al mp-TiO₂ o al spiro-OMeTAD no se transportan de manera eficiente al FTO o al Au, las cargas se recombinarán o acumularán en trampas en el seno o en las interfaces mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD. Sabiendo que la movilidad de los portadores de carga en la perovskita CH₃NH₃PbI₃ es de ~1 cm² V⁻¹ s⁻¹, la del spiro-OMeTAD sin dopar es del orden de ~10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹ (y la del spiro-OMeTAD dopado es aún mayor) y la del mp-TiO₂ es de ~10⁻⁶ cm² V⁻¹ s⁻¹, es natural que el cuello de botella de la transferencia/transporte de carga se produzca en el mp-TiO₂. De ahí que el mejorar las propiedades de la ESL tenga tanta repercusión en el desempeño final de los dispositivos, incluyendo la disminución de la histéresis.

Por otro lado, también cabe destacar que los valores mayores de PCE que se obtuvieron en el presente trabajo en las celdas con mp-TiO₂ dopadas con litio (comparar los resultados de las condiciones n° 2 con 1 y n° 4 con 3) son consistentes con el hecho de que el dopado con litio disminuye el número de trampas profundas, que actúan como centros de recombinación. Por ello se induce un transporte de carga más rápido dentro del mp-TiO₂, mejorando el FF [265]. No obstante, es de hacer notar que esa disminución de ~0.1 eV del borde de la banda de conducción del mp-TiO₂ podría explicar por qué las celdas con el mp-TiO₂ tratado con litio tienen un Voc más bajo que aquellas sin tratamiento con litio [266], que es lo mismo que se observa en este trabajo al comparar los resultados de las condiciones n° 4 con n° 3.

Para finalizar, es útil mencionar que los resultados obtenidos en esta sección son relevantes, no solo como alternativa para obtener PSC con mejores parámetros de celda y menor histéresis, sino también como punto de partida en la comprensión de los factores que pueden contribuir con este fenómeno (en este caso, el efecto del litio como dopante de los contactos selectivos). De este modo, el hecho de que la histéresis pueda reducirse mediante el uso de un electrodo de mp-TiO₂ tratado con litio puede sugerir que el origen de este fenómeno en las PSC no se asocia con la polarización dieléctrica por ferroelectricidad sino, por ejemplo, con el flujo desequilibrado de electrones y huecos, así como trampas en el sistema mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD. Similarmente, se resalta que la migración de iones extrínsecos también es un fenómeno general en las PSC con impactos significativos en el rendimiento y la histéresis. Por lo tanto, comprender y controlar los movimientos iónicos en los materiales de perovskita es fundamental para las aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas basadas estos materiales. Es por esto que la investigación de los impactos de los iones extrínsecos podría conducir a nuevos materiales y diseños de dispositivos para avanzar aún más en esta tecnología para diversas aplicaciones.

En este sentido, en una segunda etapa de este estudio se abordarán dos enfoques. Por un lado, se analizarán los resultados correspondientes a las medidas cronoamperométricas adquiridas, con lo que se pretende contribuir a la interpretación de los efectos de la migración de iones. Esto es así puesto que se ha reportado que el origen de los efectos de histéresis se correlaciona fuertemente con los fenómenos de escala de tiempo lenta (de unos pocos segundos) [267]. De este modo, con los experimentos realizados se tiene cómo varía la corriente generada por las celdas como producto de la aplicación de un vol-

taje (durante un cierto intervalo de tiempo) en función del tiempo, con lo que se puede obtener información sobre la difusión de las especies iónicas. Por otro lado, se compararán los resultados obtenidos en este estudio con los obtenidos en un estudio similar realizado en el INAM pero con la perovskita CH₃NH₃PbBr₃. Con esto se podrá obtener más información con respecto a la migración iónica, debido a los distintos radios iónicos y propiedades de los iones I⁻ y Br⁻.

2.6. Estudio del efecto de un colector solar en el desempeño de celdas mesoporosas normales a diferentes ángulos de incidencia de la luz⁵⁸

2.6.1. Estudios preliminares: optimización de condiciones

En la Tabla 46 se presentan las distintas condiciones ensayadas para la optimización del sistema de medición, así como el número de figura de referencia con los resultados correspondientes. Para cada corrida se usó una celda distinta, con parámetros eléctricos comparables.

N°	Sistema de calibración	Atenua- dor de la potencia incidente	Uso de porta celdas	Uso de másca- ra	Tiempo de ilumi- nación	Tiempo de espera entre medidas	Figura con resulta- dos
1	Celda de referencia de silicio	Ninguno	Si	Si	Solo durante la medición (~50 s cada CV)	Despreciable	130
2	Termopila	2 filtros de 0.3 de densidad óptica	Si	Si	Solo durante la medición (~50 s cada CV)	Despreciable	131
3	Termopila	2 filtros de 0.3 de densidad óptica	Si	No	Solo durante la medición (~50 s cada CV)	Despreciable	132
4	Termopila	2 filtros de 0.3 de densidad óptica	No ⁵⁹	No	Solo durante la medición (~50 s cada CV)	Despreciable	133
5	Celda de referencia de silicio	Ninguno	No ⁶⁰	No	Irradiación previa y durante todo el experimento (~55 min)	Despreciable	-

Tabla 46.	5. Condiciones ensayadas para la optimización del sistema de medición de la	a respuesta de
	celdas a diferentes ángulos de incidencia de la luz	

⁵⁸ Este estudio se hizo en una etapa en la cual todavía no se había optimizado el proceso de fabricación y caracterización eléctrica de las celdas. Además, en algunos casos se emplearon celdas que tenían entre 2 días y 1 mes de fabricadas. De ahí que el desempeño de las celdas sea inferior al presentado en secciones anteriores. Esto fue así debido a que este hecho no afectaba el efecto que se deseaba evaluar.

⁵⁹ Se usaron cables con terminal tipo cocodrilo

⁶⁰ Se usaron cables conectados con cinta adhesiva de cobre

6	Termopila	Grid 79%	Si	No	Irradiación previa y durante todo el experimento (~45 min)	Despreciable	-
7	Termopila	Grid 79%	Si	No	Solo durante la medición (~50 s cada CV)	10-19 min	135

Las condiciones utilizadas en la corrida n° 1 condujeron a las curvas J-V de la Figura 130, donde se puede observar que hay un cambio en el desempeño de la celda a medida que cambia θ .



Figura 130. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz para las condiciones nº 1 de la Tabla 46

Al analizar la figura anterior se perciben varias incongruencias:

-Los resultados para 0° y 30° en el sentido de giro antihorario no tienen sentido, ya que se presenta un comportamiento de curva J-V bajo condiciones de oscuridad.

- -Hay una diferencia muy significativa entre los resultados del sentido antihorario en comparación con el sentido horario, lo cual se presenta en todos los casos, con la excepción de 45° y 60°.
- -Los valores Jsc más altos (~32 mA/cm²) son casi el doble de los valores esperados (medidos para la misma celda según lo descrito en la sección 1.4.3.).
- -No hay una tendencia clara entre el desempeño de la celda y θ para el sentido de giro antihorario. Por ejemplo, Jsc disminuye en la forma 15° 60° 75° 0° 30°.

Con respecto a esto último, es necesario mencionar que casi todos los tipos de celdas solares sufren un efecto angular que puede describirse aproximadamente como la reducción de la corriente de salida del dispositivo fotovoltaico cuando la luz incide en ángulos oblicuos en su superficie [268]. Una de las fuentes de esta disminución es un factor geométrico, inherente a cualquier dispositivo que recibe radiación, conocido como la *ley del coseno*, que implica que la señal de salida de un dispositivo sensible a la irradiancia, iluminado con un haz uniforme y colimado en su superficie activa, disminuirá con el coseno del ángulo de luz incidente (medido a partir de la normal a la superficie). Para Jsc esto se expresa como

$$Jsc_{\theta} = Jsc_{0^{\circ}} \cdot \cos(\theta) \quad (17)$$

donde $Jsc_{\theta} y Jsc_{0^{\circ}}$ son Jsc a los ángulos $\theta y 0^{\circ}$, respectivamente [240].

Por esta razón, en principio se espera que haya una tendencia homogénea a la disminución de los valores de Jsc a medida que aumenta θ .

En esta etapa se supuso que parte del problema, y específicamente los valores tan altos de Jsc, podrían deberse a que la celda estaba recibiendo más luz que la correspondiente a 1 *sun* a 0°. Para resolver esto, se usó el atenuador de la corrida n° 2, con lo que se obtuvieron las curvas J-V de la Figura 131.



Figura 131. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz para las condiciones nº 2 de la Tabla 46

Una vez más, los valores mayores de Jsc son demasiado altos, no hay una tendencia clara entre el desempeño de la celda y θ para el sentido de giro antihorario (en este caso, Jsc disminuye de acuerdo a la tendencia 0° - 15° - 30° - 60° - 75° - 45°) y hay una diferencia significativa entre los resultados en el sentido antihorario con respecto al sentido horario. Adicionalmente, los valores de Jsc para 30°, 45°, 60° y 75° en el sentido de giro antihorario son demasiado bajos, así como el valor de Jsc a 60° en el sentido horario. Además del inconveniente que conduce a valores Jsc de casi el doble de lo esperado, se pensó que podría ser un problema de sombras debido a la máscara o al porta celda (es decir, que cualquiera de estos dos elementos estuviera generando una sombra sobre la superficie activa de la celda y, por ende, esta estuviera recibiendo menos luz que la esperada para esa condición en particular). Por esa razón, se probaron las corridas n° 3 y 4, cuyas J-V se encuentran en las figuras 132 y 133, respectivamente.



Figura 132. J Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz para las condiciones nº 3 de la Tabla 46



Figura 133. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz para las condiciones nº 4 de la Tabla 46

En el caso de la corrida n° 3 los valores de Jsc siguen siendo muy altos, lo que podría deberse al sistema de calibración. Por su parte, para la n° 4 los valores de Jsc más bien son muy bajos. Esto último podría ser por un contacto eléctrico deficiente dado por el uso cables con terminal tipo cocodrilo. Con pocas excepciones, en ambos casos existe una diferencia significativa entre los resultados del sentido antihorario con respecto al sentido horario. Además, no hay una tendencia clara entre el rendimiento de la celda y θ , tanto para el sentido antihorario como para el horario.

Lo anterior llevó a ensayar las condiciones de las corridas nº 5 y 6, que tuvieron como diferencia fundamental el hecho de que la celda fue irradiada previamente, con el fin de preacondicionarla. No

obstante, en estos casos no se obtuvo el comportamiento tipo diodo esperado. Por esta razón se decidió hacer los ensayos de estabilidad de las celdas bajo irradiación continua. En la Figura 134 y Tabla 47 se presentan los resultados obtenidos.



Figura 134. Izquierda: Curvas J-V correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia bajo irradiación continua a 1000 W m⁻² en función del tiempo de irradiación. Derecha: Curvas J-V correspondientes a la misma celda analizada luego de dejarla en reposo bajo condiciones de oscuridad durante al menos 10 minutos. En este último caso se comparan las curvas a 0 min, inicialmente y después del tiempo de reposo.

4	Jsc		Voc		FF		РСЕ	
t (min)	Barrido directo	Barrido inverso	Barrido directo	Barrido inverso	Barrido directo	Barrido inverso	Barrido directo	Barrido inverso
0	17.70	-	0.988	-	64.0	-	11.2	-
1	18.22	-	0.997	-	61.1	-	11.1	-
2	18.27	-	0.990	-	60.2	-	10.9	-
5	18.35	-	0.981	-	56.9	-	10.2	-
10	18.46	17.88	0.971	1.005	53.7	62.7	9.6	11.3
15	18.54	17.90	0.963	1.001	52.3	63.1	9.3	11.3
30	18.62	17.90	0.954	0.998	51.0	63.9	9.1	11.4
60	18.31	17.88	0.952	0.993	52.3	64.5	9.1	11.4

Tabla 47. Parámetros eléctricos correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia bajo irradiación continua a 1000 W m⁻² en función del tiempo de irradiación

De lo anterior resulta evidente que el desempeño de la celda cambia a medida que aumenta el tiempo de irradiación, siendo el aumento de la histéresis el problema principal. Se puede ver que las mayores diferencias con el tiempo de irradiación se presentan para el sentido de barrido directo, donde el efecto principal es la aparición de un hombro a voltajes más altos en las curvas J-V a partir de los 10 min. No obstante, cuando se deja enfriar la celda en oscuridad, se ve que el desempeño vuelve a ser casi igual al inicial, por lo que el efecto de la irradiación es reversible. En la tabla siguiente se tienen los porcentajes de diferencia de los parámetros eléctricos, comparando el desempeño inicial (0 min) con el final (60 min) para el caso del barrido directo.

Parámetro	Diferencia (%)			
Jsc	3.4			
Voc	-3.6			
FF	-22.4			
PCE	-18.8			

 Tabla 48. Diferencia de los parámetros eléctricos correspondientes a la Tabla 47 al comparar el desempeño inicial (0 min) con el final (60 min)

Como se observa, si bien los valores de Jsc no se ven particularmente perjudicados, estos resultados podrían justificar parte de lo observado en las corridas anteriores. Además, el efecto puede influir en el análisis que se quiere realizar. Por esta razón, se ensayaron las condiciones n° 7, para minimizar el tiempo de exposición de la celda a la irradiación y además permitir el enfriamiento de la misma.

En este caso se obtuvieron resultados razonables (Figura 135 y Apéndice 4). La mejoría observada podría estar relacionada con un cambio reversible en el espectro de absorción del CH₃NH₃PbI₃ que otros investigadores del INAM han observado cuando se iluminan capas de este material durante cierto período de tiempo. Esto coincide con el comportamiento debido al efecto de la temperatura, por lo que se presume que no se relaciona directamente con la influencia de la irradiación sino más bien con el hecho de que la celda se calienta bajo iluminación continua.



Figura 135. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz para las condiciones nº 7 de la Tabla 46

En términos generales, la Figura 135 muestra un valor Jsc de ~22 mA/cm² para 0°, que está en concordancia con lo esperado. Además, los valores de Jsc disminuyen a medida que aumenta θ y los resultados en sentido de giro antihorario y horario son muy similares. Esto último indica que las celdas no se degradaron durante el experimento y que el sistema de medición/control del ángulo de incidencia de la luz es confiable.

El efecto angular sobre el desempeño de la celda se puede observar en la Figura 136, donde además se incluyó la ley del coseno [ver ecuación (17)]. Para una mejor visualización también se emplearon los valores de Jsc_{θ} normalizados con respecto a Jsc_{0°}, en cuyo caso se adicionan los resultados de un estudio teórico reportado en la literatura [269] para una celda análoga a la empleada en este trabajo, donde el comportamiento angular se obtuvo a partir de un modelo basado en el formalismo de la matriz de transferencia utilizando datos de índice de refracción complejos determinados experimentalmente.



Figura 136. Valores de Jsc y Jsc normalizados (con respecto a Jsc₀) en función del ángulo de incidencia obtenidos para una celda mesoporosa normal de referencia evaluada con las condiciones nº 7 de la Tabla 46. Los valores de Jsc corresponden al promedio de los valores obtenidos para el sentido de barrido de voltaje directo e inverso.

Como se puede percibir, las formas de las curvas son bastante cercanas a la de la ley del coseno, principalmente a ángulos bajos. No obstante, cabe destacar que a partir de 30° la respuesta se reduce y desvía en cierto grado de la ley del coseno a medida que aumenta el ángulo de incidencia, lo cual también se observa para el caso del estudio teórico reportado en la literatura. Se sabe que un segundo factor que explica el efecto angular sobre el rendimiento de las celdas solares surge de las características de estos dispositivos como detectores de radiación, en los que el parámetro que comúnmente se acepta que tiene la influencia principal es la reflectancia de la superfície de la celda [240]. En el presente caso, el lado iluminado era el vidrio de los sustratos, que luego tiene FTO en el lado interno. Por un lado, la reflectancia del vidrio aumenta al aumentar los ángulos de incidencia⁶¹ lo que conduce a una menor irradiación que alcanza la celda a mayores ángulos de incidencia, en comparación con lo predicho por la ley del coseno. Por lo tanto, habrá menos luz disponible para que tengan lugar los procesos fisico-químicos en la celda solar. Además, el FTO en el lado interno puede causar una mayor absorción y reflexión dentro de esta capa en comparación con el vidrio flotado normal.

Sin embargo, como lo que se quiere evaluar es el efecto del colector solar y además todas las medidas serían hechas y tratadas de la misma manera, el efecto descrito anteriormente no es una limitante

⁶¹ En un estudio (Flarup Jensen, K. (2008) *Performance comparison of a dye-sensitized and a silicon solar cell under idealized and outdoor conditions*. Tesis de Máster, Universidad Técnica de Dinamarca) se reporta que la reflectancia calculada para el vidrio flotado permanece constante en alrededor del 4% hasta que θ alcanza 30°

que necesite tomar alguna acción en particular. Al contrario, representa parte de lo que el uso del colector permitirá analizar. De hecho, el mantenimiento de un rendimiento ajustado aproximadamente a ley del coseno, particularmente a mayores ángulos, es uno de los comportamientos deseados en los módulos solares disponibles comercialmente, para los cuales se ha debido realizar una optimización óptica con, por ejemplo, recubrimientos antirreflectantes o la estructuración de la superfície para reducir las graves pérdidas de reflexión [269]. Esto fue una de las características más estudiadas para el caso de las celdas solares sensibilizadas por colorante, de las que se ha reportado que la eficiencia de conversión fotoeléctrica no tiene cambios dramáticos con el ángulo de incidencia de la luz (lo cual es muy atractivo para aplicaciones prácticas de todo tipo de celdas solares) debido a varias estrategias para reducir el efecto angular [270], como el uso de cristales fotónicos de nanotubos [268] o polidimetilsiloxano modelado con forma de nanoconos y usado como capa protectora antirreflectante colocada en la superfície externa de vidrio [271].

2.6.2. Estudios posteriores

Estos estudios fueron realizados 19 meses después de la optimización presentada en la sección anterior. Se comenzó con celdas mesoporosas normales de perovskita y posteriormente con una celda de silicio, por razones comparativas.

2.6.2.1. Celdas de perovskita

Al repetir los experimentos con las condiciones óptimas determinadas en la sección anterior, se evidenció que no era necesario el uso del atenuador (de hecho, si se usaba este elemento la irradiancia era menor a 1 sun^{62}) y que el tiempo de espera entre cada medida debía aumentarse a 20-25 min. Los primeros resultados se presentan en la Figura 137.



Figura 137. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz para las primeras condiciones ensayadas en esta sección. Se usó el montaje experimental de la Figura-94-superior.

⁶² Esto se debe a que la lámpara del simulador solar empleada en el momento de hacer estas medidas ya tenía muchas más horas de uso en comparación con el momento en el cual se hizo la optimización (19 meses antes).

Esta figura muestra resultados no consistentes, pues no se tiene la tendencia esperada en Jsc con respecto a θ , específicamente en las últimas medidas (que son las correspondientes a 0° en sentido horario). Esto fue atribuido a una posible degradación de la celda con el paso del tiempo, por lo cual se decidió repetir las medidas con otra celda. Los resultados de esta nueva experiencia se tienen en la siguiente figura, donde solo se incluyó el sentido horario a 60° ya que fue evidente que los valores de Jsc eran muy bajos.



Figura 138. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz para las segundas condiciones ensayadas en esta sección. Se usó el montaje experimental de la Figura-94-superior.

Para corroborar si este efecto se debía a la celda o a algún otro elemento, se hicieron medidas análogas (solo en sentido antihorario, por simplicidad) pero con la celda de silicio, en cuyo caso se obtuvieron las curvas J-V de la siguiente figura. En este caso, también se obtuvieron valores muy bajos de Jsc. Por ejemplo, el valor de Jsc a 0° determinado con el simulador solar Newport usado en todos estos experimentos fue aproximadamente la mitad del que se obtuvo con el simulador solar Abet empleado para las caracterizaciones eléctricas iniciales.



Figura 139. Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a la celda de silicio a distintos ángulos de incidencia de la luz para las segundas condiciones ensayadas en esta sección. Se usó el montaje experimental de la Figura-94-superior y la ventana horizontal de la Figura 96. Estos resultados, en conjunto con otros análisis realizados y no incluidos en este trabajo, pusieron de manifiesto que la lámpara del simulador solar debía ser cambiada. Al hacer esto y repetir los experimentos con otra PSC se obtuvieron buenos resultados desde el punto de vista de la tendencia y los valores de Jsc, por lo que se decidió incluir los experimentos con la misma celda pero empleando el colector solar. Los resultados son los de la figura que sigue, donde además se grafican las Jsc (normalizadas con respecto a Jsc_{0°}) en función de θ .



Figura 140. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz, sin y con un colector half-CPP, para las terceras condiciones ensayadas en esta sección. Derecha: Valores de Jsc normalizados (con respecto a Jsc₀) en función del ángulo de incidencia obtenidos. En este último caso se tomaron los promedios entre los sentidos de barrido de voltaje directo e inverso. Se usó el montaje experimental de la Figura-94-superior.

Como se puede observar, los resultados empleando el colector solar son peores que aquellos correspondientes a la celda sin el colector, tanto para las Jsc sin normalizar como para las normalizadas. Debido a esto se repitieron los experimentos con otro colector. Adicionalmente, a partir de este punto fue necesario emplear el montaje experimental de la Figura 94-inferior. Los nuevos resultados obtenidos se tienen en la siguiente figura.



Figura 141. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz, sin y con un colector half-CPP, para las cuartas condiciones ensayadas en esta sección. Derecha: Valores de Jsc normalizados (con respecto a Jsc₀) en función del ángulo de incidencia obtenidos. En este último caso se tomaron los promedios entre los sentidos de barrido de voltaje directo e inverso. Se usó el montaje experimental de la Figura-94-inferior.

En esta ocasión se presenta una tendencia invertida entre 0 y 15°, pues los valores de Jsc (figura de la izquierda) son mayores en este último caso. Además, se observa nuevamente que los valores de Jsc con el colector son menores que sin él, a pesar de que en los valores normalizados se observa que hubo una mejoría en comparación con los resultados de la Figura 140. Adicionalmente, llama la atención que tanto para el caso de la celda con colector como para el de la celda sin él se supera ampliamente la ley del coseno. Por todo lo anterior, se decidió emplear dos enfoques. Por un lado, se analizó el colector a través de un microscopio óptico, con lo que se demostró que había algunos defectos en su superficie. Esto condujo a que se repitieran las medidas con otro colector que no presentaba tales defectos. Por otro lado, se ajustó la posición del porta celda en la placa movible del diseño experimental, de modo de garantizar una posición más apropiada con respecto a la fuente de luz. Al hacer esto se obtuvieron los resultados de la figura que se presenta a continuación.



Figura 142. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a una celda mesoporosa normal de referencia a distintos ángulos de incidencia de la luz, sin y con un colector half-CPP, para las quintas condiciones ensayadas en esta sección. Derecha: Valores de Jsc normalizados (con respecto a Jsc₀) en función del ángulo de incidencia obtenidos. En este último caso se tomaron los promedios entre los sentidos de barrido de voltaje directo e inverso. Se usó el montaje experimental de la Figura-94-inferior.

Estos resultados ponen de manifiesto una mejoría significativa. Por una parte, los valores de Jsc son mayores con el colector para todos los ángulos de incidencia (Figura 142-izquierda). Por otra parte, una vez que Jsc se normaliza (Figuras 142-derecha), se ve que hay una ganancia en Jsc, particularmente para ángulos mayores.

2.6.2.2. Celda de silicio

En la Figura 143 se presentan los resultados obtenidos para la celda de silicio con el montaje de la Figura 94-superior y la ventana horizontal de la Figura 96, una vez superados los inconvenientes con la lámpara del simulador solar y los defectos del colector mencionados en la sección anterior.



Figura 143. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a la celda de silicio a distintos ángulos de incidencia de la luz, sin y con un colector half-CPP, para las terceras condiciones ensayadas a partir de la sección anterior. Derecha: Valores de Jsc normalizados (con respecto a Jsc₀) en función del ángulo de incidencia obtenidos. En este último caso se tomaron los promedios entre los sentidos de barrido de voltaje directo e inverso. Se usó el montaje experimental de la Figura-94-superior y la ventana horizontal de la Figura 96.

En este caso se observa que los valores de Jsc en general son menores al emplear el colector pero la diferencia se va haciendo más pequeña en la medida que aumenta θ , hasta que a 75° se obtiene un valor mayor con el colector. El efecto del uso de este elemento óptico se visualiza en la Figura 143-derecha, donde se ve que hay una ganancia en las Jsc al emplearlo.

Finalmente, para corroborar si había algún efecto debido al diseño de la máscara y además tener la misma disposición que se tiene en las PSC, se repitieron los experimentos (por simplicidad, solamente sin el colector) con la máscara de ventana vertical representada en la Figura 96. En la Figura 144 se muestran los resultados de este nuevo experimento. Es necesario mencionar que estos experimentos tuvieron que hacerse con el montaje de la Figura 94-inferior.



Figura 144. Izquierda: Curvas J-V (en sentido de barrido directo e inverso) correspondientes a la celda de silicio a distintos ángulos de incidencia de la luz, sin el colector half-CPP, para las cuartas condiciones ensayadas a partir de la sección anterior. Derecha: Valores de Jsc normalizados (con respecto a Jsc₀) en función del ángulo de incidencia obtenidos. En este último caso se tomaron los promedios entre los sentidos de barrido de voltaje directo e inverso. Para facilitar la comparación, se incluyeron los resultados sin colector de la Figura 143 (máscara horizontal-montaje 1). Se usó el montaje experimental de la Figura-94-inferior y la ventana vertical de la Figura 96 (máscara vertical-

montaje 2).

Como se percibe en la Figura 144-derecha, los resultados fueron muy parecidos, con lo que se corrobora que no hay efecto de la máscara ni del montaje experimental.

2.6.2.3. Análisis de resultados

En la Figura 145 se tiene un compendio de los resultados finales obtenidos en este estudio, pues se pueden visualizar en conjunto las tendencias obtenidas para la PSC (Figura 142-derecha) y la celda de silicio (Figura 143-derecha).



Figura 145. Valores de Jsc normalizados (con respecto a Jsc_{0°}) en función del ángulo de incidencia obtenidos para una celda mesoporosa normal de referencia y una celda de silicio, sin/con un colector solar half-CPP

Como ya se señaló, en ambos casos se tiene una mejoría con el uso del colector, pues hay una ganancia en las Jsc normalizadas y se ve que están mejor posicionadas con respecto a la ley del coseno. Inclusive, en el caso de las PSC en general se superan los valores correspondientes a esta ley. Por una parte, considerando lo señalado en la sección 2.6.1. en relación a la reflectancia de la superficie de la celda (en estos casos, vidrio) se ve que el colector permite minimizar las pérdidas debidas a este factor. No obstante, el hecho de que la mejoría sea más marcada para el caso de las PSC en comparación con la celda de silicio, pone de manifiesto que hay otros factores involucrados.

Efectivamente, algunos estudios han demostrado que un colector *half*-CPP permite lograr una propagación ergódica de la luz, que tiene como ventaja el poder aprovechar este comportamiento para mejorar la absorción de luz en una celda. Esto se basa en el hecho de que si se hace que la superficie de una capa de algún medio óptico tenga un efecto aleatorio con respecto al comportamiento de la luz incidente, se logrará que la propagación de la luz sea ergódica, lo que implica un tipo de atrapamiento de luz que hace que haya una mayor absorción de la misma. De hecho, en un medio óptico ergódico la intensidad de la luz dentro del sistema puede ser hasta $4n^2$ veces la intensidad de la luz incidente, siendo *n* el índice local de refracción, o 2n si se coloca sobre una superficie reflectante difusora [243]. Esto último permite justificar el comportamiento distinto entre las celdas de perovskita y de silicio, pues en este último caso la superficie es difusora, por lo que la mejoría es menor (2n) en comparación con la PSC $(4n^2)$.

El efecto ergódico del colector se puede explicar de la siguiente manera: si la superficie de un medio óptico como el mencionado en el párrafo anterior tiene una forma relativamente irregular, cualquier rayo incidente, al entrar en el medio, perderá la memoria del estado incidente externo (definido por el ángulo de incidencia relativo a la superficie local normal) después de uno o dos eventos de dispersión. En ese caso, un haz incidente colimado producirá una distribución aleatoria de la luz y se logrará la mejora de $4n^2$ o 2n señaladas anteriormente, siempre que los rayos de luz internos del medio se comporten ergódicamente. En el caso de los colectores *half-CPP*, estos son un medio óptico periódicamente corrugado que se ha demostrado que conducen a una propagación caótica de rayos de luz, y se estima que el 97% de los rayos de luz incidentes que caen sobre un medio cilindro dado se dirigen a otro medio cilindro al primer rebote en la parte inferior del medio óptico, originando el efecto aleatorio antedicho [243].

Los resultados obtenidos en este trabajo representan una contribución interesante al desarrollo de celdas solares, pues implican la integración de un elemento de captura de luz (que mejora el rendimiento en condiciones más realistas de operación de un módulo solar, donde θ varía a lo largo del día) a una celda solar sin tener que imponer restricciones o limitaciones en la fabricación esta, lo cual es muy positivo como punto de partida hacia la comercialización. Además, en el caso específico de las PSC, el uso del colector *half-CPP* podría tener una aplicación interesante como forma de intentar reducir la cantidad de plomo utilizada en los módulos solares de perovskita, siempre que se generen Jsc que se aproximen a las obtenidas de una configuración estándar con un menor espesor de la capa activa.

Capítulo 5 Conclusiones y trabajos futuros

Celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas

- Las nanopartículas de HgS, SnS₂ y BiI₃ podrían ser buenas candidatas para su uso como aceptores de electrones en celdas híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT como donador de electrones, pues pueden ser suspendidas en un solvente en el cual el polímero es soluble (cloroformo), dan origen a suspensiones estables de mezclas de P3HT:NP (al menos durante el tiempo de procesamiento), mejoran la magnitud de la absorción del polímero en parte del rango UV-vis e/o interactúan con el polímero en las mezclas mejorando el ordenamiento cristalino de las capas. No obstante, no se logró la obtención de celdas solares. Para ello se debe optimizar la síntesis de las nanopartículas, de modo de tener tamaños, distribuciones de tamaños, morfologías y propiedades adecuadas, y obtener así capas más homogéneas y con menor cantidad de aglomerados, lo cual conllevaría a su vez a una menor rugosidad.
- Desde el punto de vista del GDMEA, este estudio permitió la creación y consolidación de dos nuevas líneas de investigación: Síntesis de nanopartículas de semiconductores para celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas y Desarrollo de celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas, que posteriormente pasó a ser Desarrollo de celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas para incluir a las celdas solares basadas en perovskitas.

Como perspectivas para trabajos futuros se tienen las siguientes:

- (1) Análisis de medidas de fotoluminiscencia y fotoconductividad de capas activas con P3HT:SnS₂ y P3HT:BiI₃. En el primer caso, empleando nanopartículas con piridina y con anilina como agente estabilizante, así como sin agente estabilizante. En el segundo caso, usando nanopartículas con estas dos últimas características. En ambos casos, con nanopartículas hechas con otras condiciones de síntesis que garanticen una distribución de tamaños homogénea, así como tamaños y morfologías apropiadas. Esto forma parte de un trabajo que se está llevando a cabo en conjunto con: (1) el Grupo de Física de Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal de Goias, Brasil; (2) el Laboratório de Ensino de Óptica, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil; y (3) el Instituto de Física de la Facultad de Ingeniería de la Udelar. Con esto se podrá obtener información adicional sobre los distintos procesos de transferencia de carga para profundizar en la factibilidad de usar estas nanopartículas para su aplicación en celdas solares.
- (2) Debido al potencial e interés reciente del BiI₃ como material tipo perovskita, también se propone la fabricación de dispositivos con P3HT:BiI₃ a partir de los siguientes enfoques:
 - (a) Empleando nanopartículas de BiI₃ con un agente estabilizante más pequeño, como por ejemplo, el butanotiol.
 - (b) Haciendo la síntesis de las nanopartículas *in situ* dentro de la matriz de P3HT.
Dependiendo de los resultados anteriores, los enfoques (a) y (b) se podrían extrapolar a dispositivos con $P3HT:SnS_2$.

- (c) Fabricando y caracterizando dispositivos del tipo bicapa (a diferencia de los dispositivos de heterounión en volumen de este trabajo) con BiI₃ depositado sobre PEDOT:PSS mediante deposición física de vapor, de modo de tener la configuración ITO/PEDOT:PSS/BiI₃/P3HT/metal. Con este enfoque se puede además hacer uso de los resultados obtenidos en la tesis de Maestría en Química *Preparación y caracterización de monocapas bidimensionales de BiI₃* (Daiana Ferreira bajo la orientación de Laura Fornaro).
- (3) Realización de trabajos análogos al hecho en este estudio, con nanopartículas de SnS₂ y BiI₃ optimizadas pero empleando otros polímeros donadores de electrones.

Celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas basadas en perovskitas

- Se obtuvieron PSC de referencia con alta calidad. La celda mesoporosa normal de mejor desempeño fabricada en condiciones ambientales tuvo baja histéresis (HI de 0.03) y valores de Jsc, Voc, FF y PCE de 22.03 mA/cm², 1.095 V, 76.3% y 18.4%, respectivamente. Para la celda plana invertida de mejor desempeño la histéresis fue despreciable y los valores de Jsc, Voc, FF y PCE fueron de 20.71 mA/cm², 0.964 V, 74.2% y 14.8%, respectivamente. Los resultados de la optimización hecha en este trabajo fueron adoptados por el INAM como protocolo de fabricación de celdas planas invertidas de referencia.
- Se demostró el potencial del TPD como contacto selectivo de huecos en celdas mesoporosas normales, con resultados muy prometedores como punto de partida para la sustitución del spiro-OMeTAD. Los valores de PCE fueron de 7.3% y los valores de Jsc fueron muy similares a los correspondientes a celdas con spiro-OMeTAD. Se demostró que el TPD mejora la resistencia en serie, disminuye la resistencia para el transporte de carga y la resistencia de transferencia de carga en la interfaz con el oro. Sin embargo, la recombinación de carga en los dispositivos con TPD aumenta, lo que limita su rendimiento debido a un menor Voc y FF. Esto indica que para que el TPD pueda ser un sustituto del spiro-OMeTAD es necesario abocar los esfuerzos hacia la optimización de la interfaz TPD/perovskita.
- Las celdas planas invertidas con V₂O₅ como contacto selectivo de huecos tuvieron un desempeño pobre. No obstante, al incorporar el NiO sobre capas de V₂O₅ el desempeño mejoró significativamente y se obtuvieron buenos resultados para el caso específico de celdas de NiO sobre una capa de V₂O₅ de 50 nm de espesor, en las que los valores promedio de Jsc, Voc, FF y PCE fueron de 18.18 mA/cm², 0.878 V, 46.5% y 7.43%, respectivamente. De igual forma, al emplear exclusivamente el NiO como HTM fue posible obtener dispositivos de calidad, con valores de Jsc, Voc, FF y PCE de 23.04 mA/cm², 1.025 V, 47.1% y 11.12%, respectivamente. Estos valores están por encima de los reportados en la literatura para celdas similares procesadas en solución, por lo que representan una contribución importante al desarrollo de este tipo de dispositivos.
- Se comprobó el efecto de la humedad en el desempeño de PSC de referencia:

- Tanto para celdas mesoporosas normales como para las planas invertidas, se demostró que la fabricación a 0% de HR da origen a dispositivos de menor rendimiento y que el desempeño va disminuyendo a medida que aumenta el porcentaje de HR.
- Para celdas planas invertidas, ocurre la degradación de los dispositivos a 60% de HR. Para celdas mesoporosas normales, la histéresis va disminuyendo con el aumento de la humedad y pasa de normal a invertida.
- El aumento de la humedad tiene dos efectos en el comportamiento de las celdas mesoporosas normales: un aumento en la conductividad de la perovskita y una disminución en la capacitancia asociada a la aparición de una inductancia, que produce la modificación del comportamiento de histéresis de normal a invertido.
- Para mejorar el rendimiento de las PSC es necesario que exista un balance en las condiciones de humedad ambiental durante la fabricación y almacenamiento de las celdas: la humedad debe ser lo suficientemente alta para aumentar la conductividad de la perovskita y mejorar así sus propiedades de transporte de carga, pero también debe ser lo suficientemente baja para reducir la histéresis y la recombinación de portadores de carga asociada a los efectos capacitivos. De los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que un porcentaje de humedad relativa entre 45 y 52% podría ser el apropiado para obtener celdas de buen desempeño.
- Se demostró que el litio tiene un efecto significativo como dopante de los contactos selectivos de las celdas mesoporosas estudiadas, tanto en lo que respecta al desempeño de los dispositivos como en lo referente a la histéresis de los mismos.
 - El desempeño (mayores parámetros de celda y menores índices de histéresis) tiene el siguiente orden decreciente: celdas en las cuales se empleó el litio en ambos contactos selectivos > celdas con litio solamente en la capa de spiro-OMeTAD > celdas con litio solamente en la capa de mp-TiO₂ > celdas sin litio. Para las celdas de mejor rendimiento los valores de Jsc, Voc, FF y PCE fueron 22.82 mA/cm², 1.140 V, 77.4% y 20.1%, respectivamente, con HI de 0.01. Este desempeño es el más alto obtenido en este trabajo.
 - Los resultados obtenidos son relevantes también para contribuir a la comprensión de los factores que originan la histéresis, pues se demostró que esta puede reducirse mediante el uso de un electrodo de mp-TiO₂ tratado con litio, lo que está en concordancia con que el origen de este fenómeno en las PSC se asocia con el flujo desequilibrado de electrones y huecos, así como trampas en el sistema mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD.
- Se demostró que al emplear un colector *half-CPP* sobre la superficie iluminable de las celdas mesoporosas normales de referencia estudiadas se tiene una mejora significativa en el desempeño de estos dispositivos a diferentes ángulos de incidencia de la luz, reflejada a través de una ganancia en los valores de Jsc. Los valores de Jsc normalizados permitieron evidenciar que esta ganancia es mayor particularmente para ángulos mayores y además dichos valores están mejor posicionados con respecto a la ley del coseno en comparación con los correspondientes a las celdas sin el colector, lo cual es altamente deseable con

miras a una aplicación práctica. En el caso de las celdas de silicio también se tuvo una ganancia en las Jsc normalizadas al emplear el colector, aunque esta fue menor que la obtenida para las PSC. Esto se asocia con el hecho de que el colector permite lograr una propagación ergódica de la luz, que se traduce finalmente en una mayor absorción de luz por parte de la celda.

Los resultados anteriores representan una contribución al desarrollo de celdas solares desde el punto de vista de un enfoque óptico, que tiene la ventaja de poder mejorar el rendimiento de los dispositivos en condiciones más realistas de operación de un módulo solar (donde θ varía a lo largo del día) sin la necesidad de limitar o variar las condiciones de fabricación. Además, en el caso específico de las PSC, el uso del colector *half-CPP* podría usarse como medio para reducir la cantidad de plomo en los dispositivos, pues se podría obtener un rendimiento similar con un espesor menor de capa activa.

Como perspectivas para trabajos futuros se tiene lo siguiente:

- (1) Fabricar y evaluar el desempeño de celdas mesoporosas normales de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/TPD/Au haciendo énfasis en la optimización de la interfaz entre la perovskita y el TPD, por ejemplo, mejorando el método de deposición o incorporando aditivos o capas *buffers* en dicha interfaz, con la intención de sustituir al spiro-OMeTAD como HTM.
- (2) Fabricar y evaluar el desempeño de celdas planas invertidas con la configuración ITO/NiO/ PE-DOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Au y ITO/V₂O₅(50 nm)/NiO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/ PCBM/BCP/Au, donde se evita el contacto directo entre el ITO y el PEDOT:PSS, con lo que se podrían obtener celdas de calidad y con mayor estabilidad a largo plazo.
- (3) Fabricar y evaluar el desempeño de celdas tándem con CIGS, CdTe, CIS, CZTSSe y capas de NiO o de NiO sobre V₂O₅ (de 50 nm).
- (4) Profundizar en el análisis de los resultados correspondientes a las medidas cronoamperométricas relacionadas con el efecto del litio como dopante de los contactos selectivos de celdas mesoporosas normales de FTO/cl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Au, para contribuir a la interpretación de los efectos de la migración de iones sobre la histéresis de estos dispositivos y así generar conocimiento original sobre los mecanismos que describen este fenómeno.
- (5) Comparar los resultados obtenidos en el estudio mencionado en el ítem anterior con aquellos obtenidos en un estudio similar realizado en el INAM pero con la perovskita CH₃NH₃PbBr₃, con lo que se podrá obtener más información con respecto a la migración iónica en las PSC y su relación con el fenómeno de histéresis.
- (6) Fabricar y evaluar el desempeño de PSC similares a las estudiadas en este trabajo pero basadas en una perovskita libre de plomo. Debido a los resultados de una revisión bibliográfica exhaustiva y a los estudios realizados en este trabajo empleando BiI₃, se propone como aporte novedoso el desarrollo de

celdas planas invertidas basadas en las perovskitas HDABiI₅ y FA₃Bi₂I₉⁶³.

General

Esta tesis contribuyó con la creación de conocimiento original que hizo posible la elaboración de diversos trabajos, los cuales fueron publicados o enviados para su publicación en forma de artículos en distintas revistas arbitradas, o presentados en diferentes congresos y eventos académicos, tanto a nivel nacional como a nivel internacional. Estos trabajos son los que se presentan en la sección que sigue luego de la presente. Adicionalmente, se está en proceso elaboración de artículos para su publicación en revistas arbitradas, así como en la culminación de actividades experimentales que se traducirán en distintos trabajos que también serán enviados para su publicación.

Todo lo anterior pone de manifiesto que se alcanzó el objetivo general de contribuir al desarrollo de celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas de dos tipos: polimérico-inorgánicas y basadas en perovskita.

⁶³ HDA: 1,6-hexano diamonio. FA: formamidinio

Trabajos publicados en revistas arbitradas y presentados en congresos y eventos académicos

A continuación se listan estos trabajos derivados de esta tesis, divididos en cuatro grandes bloques: tres que tienen que ver con cada material evaluado como posible aceptor de electrones en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT y uno relacionado con los estudios sobre celdas solares orgánico-inorgánicas basadas en perovskitas.

1. Trabajos relacionados con el posible uso de nanopartículas de HgS como aceptores de electrones en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT

- Pérez, M., Galain, I., Bethencourt, L., Aguiar, I., Bentos Pereira, H., Miranda, P., Sampaio, M. y Fornaro, L. (2017) Hybrid β-HgS nanoparticles and P3HT layers for solar cells applications. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 10, 15.
- Bethencourt, L., Bentos Pereira, H., Galain, I., Azcune, G. y Fornaro, L. (2015) Hacia la obtención de celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas en el CURE: instauración de infraestructura y estudios preliminares. *PEDECIBA Química*. Cuarto Encuentro Nacional de Química, Montevideo, Uruguay.
- Bethencourt, L., Galain, I., Bentos Pereira, H., Azcune, G. y Fornaro, L. (2014) Preliminary study of hybrid solar cells from a blend of ligand-capped HgS nanoparticles and poly(3-hexylthiophene). *Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais*. XIII Encontro da SBPMat, João Pessoa, Brasil.

2. Trabajos relacionados con el posible uso de nanopartículas de SnS₂ como aceptores de electrones en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT

- Pérez, M., Bethencourt, L., Aguiar, I., Machado, S., Oreggioni, D., Olivera, A. y Fornaro, L. (2018) Development of metal chalcogenide nanoparticles for application in photovoltaics. *Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano)*. 7th TEM Summer School, Campinas, Brasil.
- Pérez, M., Oreggioni, D., Bethencourt, L., Rodríguez, M., Santana, R., Maia, L. y Fornaro, L. (2018) SnS₂ nanoparticles and P3HT blends for hybrid solar cells. *Materials Research Society* (*MRS*). 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, Estados Unidos de América.
- Bethencourt, L., Pérez, M., Oreggioni, D., Aguiar, I., Machado, S. y Fornaro, L. (2017) Estudio de mezclas de nanopartículas de SnS₂ y P3HT para celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas. *PE-DECIBA Química*. Quinto Encuentro Nacional de Química, Montevideo, Uruguay. Premio a la mejor presentación oral.

3. Trabajos relacionados con el posible uso de nanopartículas de Bil₃ como aceptores de electrones en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas con P3HT

 Bethencourt, L., Aguiar, I., Pérez, M., Oreggioni, D., Bentos Pereira, H., Mombrú, M. y Fornaro, L. (2018) Study of bismuth triiodide nanoparticles synthesis and their application in organicinorganic hybrid bulk-heterojunction solar cells. International Conferences on Modern Materials and Technologies (CIMTEC), 8th Forum of New Materials, Perugia, Italia.

- Bethencourt, L., Aguiar, I., Pérez, M., Oreggioni, D., Bentos Pereira, H. y Fornaro, L. (2017) Hybrid ligand-capped Bil₃ nanostructures and P3HT layers intended for applications in hybrid polymer-inorganic solar cells. *Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais*. XVI Encontro da SBPMat, Gramado, Brasil.
- Aguiar, I., Bethencourt, L., Pérez, M., Bentos Pereira, H. y Fornaro, L. (2017) Ligand-capped BiI₃ nanoparticles intended for hybrid solar cells. *Materials Research Society (MRS) y Sociedad Mexicana de Materiales A.C.* XXVI International Materials Research Congress, Cancún, México.
- Bethencourt, L., Aguiar, I., Pérez, M., Mombrú, M., Bentos Pereira, H. y Fornaro, L. (2016) BiI₃ nanostructures as electron acceptors in organic-inorganic solar cells. *NANOSMAT Steering Committee*. 11th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Aveiro, Portugal.

4. Trabajos relacionados con los estudios sobre celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas basadas en perovskitas

- Alvarez, A., Arcas, R., Aranda, C., Bethencourt, L. Mas-Marzá, E., Saliba, M y Fabregat-Santiago, F. Negative Capacitance and Inverted Hysteresis: Matching Features in Perovskite Solar Cells. Enviado para su publicación en *Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS.
- Moradi, Z., Fallah, H., Hajimahmoodzadeh, M., Mas-Marzá, E., Bethencourt, L., Gimeno, V. y Fabregat-Santiago, F. Electrical response analysis of lead-halide perovskite device with N,N'-bis(3methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) as hole transport material. Enviado para su publicación en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier.
- Álvarez, A., Arcas, R., Bethencourt, L., Bou, A., Mas-Marzá, E. y Fabregat-Santiago, F. (2019) Inverted hysteresis and negative capacitance as a moisture effect in perovskite solar cell. *Proceedings of International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics and Perovskite Photonics and Optoelectronics* (NIPHO20).
- Bethencourt, L., Arcas, R., Mas-Marzá, E., Fornaro, L. y Fabregat-Santiago, F. (2019) Óxidos de metales de transición como contactos selectivos de huecos en celdas solares invertidas basadas en perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas. Universidad de la República, Facultad de Ingeniería, Facultad de Química. VIII Encuentro Nacional-Primer Encuentro Binacional de Sólidos, Montevideo, Uruguay.
- Arcas, R., Bethencourt, L., Bou, A., Mas, E. y Fabregat, F. (2018) Moisture effect on the hysteresis of perovskite solar cells. *Fundació Scito*. 10th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, Benidorm, España.

Referencias bibliográficas

- Kumar, M. y Kumar, A. Performance assessment and degradation analysis of solar photovoltaic technologies: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017, 78, 554-587.
- [2] Vasconcelos, P. y Aguirre, M. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017, 74, 590-601.
- [3] Ministerio de Industria, Energía y Minería, Dirección Nacional de Energía (MIEM-DNE). Uso racional y eficiente de la energía. Disponible en <u>https://www.miem.gub.uy/ contenidos/energ%C3%ADa/Publicaciones</u> [Consulta: agosto de 2017].
- [4] Kalaiselvi, C.R., Muthukumarasamy, N., Velauthapillai, D., Kang, M. y Senthil, T.S. Importance of halide perovskites for next generation solar cells-A review. *Mat. Lett.* 2018, 219, 198-200.
- [5] International Energy Agency (IEA). Sustainable development goal 7: Overview. Disponible en <u>https://www.iea.org/sdg/</u> [Consulta: julio de 2019].
- [6] International Renewable Energy Agency (IRENA). *Climate change and renewable energy national policies and the role of communities, cities and regions*. Disponible en <u>https://www.irena.org/publications/2019</u> [Consulta: julio de 2019].
- [7] International Energy Agency (IEA). *Sustainable development goal 7: Renewable energy*. Disponible en <u>https://www.iea.org/sdg/renewables/</u> [Consulta: julio de 2019].
- [8] International Renewable Energy Agency (IRENA). Global energy transformation: A road map to 2050. Disponible en <u>https://www.irena.org/publications/2019</u> [Consulta: julio 2019].
- [9] International Energy Agency (IEA). World energy outlook. Disponible en <u>https://www.iea.org/weo/</u> [Consulta: julio 2019].
- [10] Lee, T. y Ebong, A. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017, 70, 1286-1297.
- [11] Sharma, S., Jain, K. y Sharma, A. Solar Cells: In Research and Applications-A Review. *Mater. Sci. Appl.* 2015, 6, 1145-1155.
- [12] The World Bank. Solar resource data: Solargis. Disponible en <u>https://solargis.com/maps-and-gis-data/download/world</u> [Consulta: julio 2019].
- [13] Abal, G., D'Angelo, M., Cataldo, J. y Gutiérrez, A. Mapa solar del Uruguay 1.0-Memoria Técnica, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, 2010.
- [14] a. Uruguay XXI, Promoción de Inversiones y Exportaciones. Oportunidades de Inversión: Energías Renovables. Setiembre de 2017. Disponible en <u>https://www.uruguayxxi.gub.uy/es/centroinformacion/articulo/energias-renovables/</u> [Consulta: julio 2019]. b. Ministerio de Industria, Energía y Minería. Energía solar en Uruguay. Disponible en <u>https://www.miem.gub.uy/energia/ energia-solar-en-uruguay</u> [Consulta: marzo 2020].
- [15] Oficina Económica y Comercial de la Embajada de España en Montevideo. El Sector de las Energías Renovables en Uruguay. Disponible en <u>https://www.icex.es/icex/es/index.html</u> [Consulta: setiembre de 2012].
- [16] Uruguay XXI, Promoción de Inversiones y Exportaciones. Energías renovables. Oportunidades de Inversión en Uruguay. Febrero 2012. Disponible en <u>https://www.uruguayxxi.gub.uy/es/</u> [Consulta: setiembre de 2012].
- [17] Ministerio de Industrias, Energía y Minería-Dirección Nacional de Energía (MIEM-DNE). Política Energética 2005-2030. Disponible en <u>http://www.eficienciaenergetica.gub.uy/documents/</u>20182/22528/Pol%C3%ADtica+Energ%C3%A9tica+2005-2030/841defd5-0b57-43fc-be56-94342af619a0 [Consulta: julio 2019].

- [18] Ponomarjova, K. (2015) *Disenchantment: The Culture of Narcissism and Mainstream Economics*. Informe de Investigación de la Licenciatura en Economía y Gestión, Université de Strasbourg.
- [19] Florida Solar Energy Center. Disponible en <u>http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/ so-</u> lar_electricity/basics/cells_modules_arrays.htm [Consulta: julio de 2019].
- [20] Ibn-Mohammed, T., Greenough., R. et. al. Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies. *Renew. Sust. Energ. Rev* 2017, 80, 1321-1344.
- [21] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart. Disponible en <u>https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html</u> [Consulta: septiembre de 2019].
- [22] Rugescu, R., Madougou, S., Berberoglu, H. y otros. *Application of Solar Energy*. InTech, Croacia, 2013, ISBN 978-953-51-0969-3.
- [23] Mehmood, U., Al-Ahmed, A. y Hussein, I. Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2016, 57, 550-561.
- [24] de Freitas, J., De Carvalho, J. y Nogueira, A.F. Hybrid Solar Cells: Effects of the Incorporation of Inorganic Nanoparticles into Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Nanoenergy*, 2018, 1-68.
- [25] Wang, Y., Waldeck, D. H. *et. al.* Driving charge separation for hybrid solar cells: photo-induced hole transfer in conjugated copolymer and semiconductor nanoparticle assemblies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 5066-5070.
- [26] Duché, D., Escoubas, L. *et. al.* Optical performance and color investigations of hybrid solar cells based on P3HT:ZnO, PCPDTBT:ZnO, PTB7:ZnO and DTS(PTTh₂)₂:ZnO. *Sol. Ener. Mat. Solar C.* 2014, 126, 197-204.
- [27] Li, Q., Sun, W. *et. al.* Reducing the excess energy offset in organic/inorganic hybrid solar cells: Toward faster electron transfer. *Appl. Catal. B: Environmental* 2015, 162, 524-531.
- [28] Krasia-Christoforou, T. (2015) Organic-Inorganic Polymer Hybrids: Synthetic Strategies and Applications. En: Kim, CS., Randow, C., Sano, T. *Hybrid and Hierarchical Composite Materials*. Suiza, Springer, Cham, 11-63.
- [29] MacLachlan, A. J., Haque, S. A. *et. al.* Polymer/Nanocrystal Hybrid Solar Cells: Influence of Molecular Precursor Design on Film Nanomorphology, Charge Generation and Device Performance. *Adv. Funct. Mater.*2015, 25, 409-420.
- [30] Yuan, J., Gallagher, A., Liu, Z., Sun, Y. y Ma, W. High-efficiency polymer-PbS hybrid solar cells via molecular engineering. J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 2572-2579.
- [31] Wright, M. y Uddin, A. Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells: A Comparative Review. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2012, 107, 87-111.
- [32] Dixit, S.K., Mathur, P.C. et. al. Bulk heterojunction formation with induced concentration gradient from a bilayer structure of P3HT:CdSe/ZnS quantum dots using inter-diffusion process for developing high efficiency solar cell. Org. Electron. 2012, 13, 710-714.
- [33] de Freitas, J.N., Pivrikas, A., Nowacki, B., Akcelrud, L., Sariciftci, N. y Nogueira, A.F. Investigation of new PPV-type polymeric materials containing fluorene and thiophene units and their application in organic solar cells. *Synth. Met.* 2010, 160,1654-1661.
- [34] Fu, W., Shi, Y., Wang, L., Shi, M., Li, H. y Chen H. A green, low-cost, and highly effective strategy to enhance the performance of hybrid solar cells: post-deposition ligand exchange by acetic acid. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2013, 117, 329-335.
- [35] Choi, S., Sung, Y. et. al. Synthesis of size-controlled CdSe quantum dots and characterization of CdSe-conjugated polymer blends for hybrid solar cells. J. Photochem. Photobiol. A 2006, 179, 135-141.

- [36] Grancini, G., Lanzani, G. et. al. Dynamic microscopy study of ultrafast charge transfer in a hybrid P3HT/hyperbranched CdSe nanoparticle blend for photovoltaics. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 517-523.
- [37] Zhou, Y., Kruger, M. et. al. Efficiency enhancement for bulk-heterojunction hybrid solar cells based on acid treated CdSe quantum dots and low bandgap polymer PCPDTBT. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2011, 95, 1232-1237.
- [38] Ren, S., Gradecak, S. et. al. Inorganic-organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires. Nano Lett. 2011, 11, 3998-4002.
- [39] Wu, Y. y Zhang, G. Performance enhancement of hybrid solar cells through chemical vapor annealing. *Nano Lett.* 2010, 10, 1628-1631.
- [40] Fu, W., Chen, H. et. al. High efficiency hybrid solar cells using post-deposition ligand exchange by monothiols. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, 14, 12094-12098.
- [41] Gur, I., Fromer, N., Chen, C., Kanaras, A., Alivisatos, A. Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals. *Nano Lett.* 2007, 7, 409-414.
- [42] Sun, B.Q., Marx, E., Greenham, N.C. Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers. *Nano Lett.* 2003, 3, 961-963.
- [43] Firdaus, Y., van der Aueraer, M. et. al. Enhancement of the photovoltaic performance in P3HT:PbS hybrid solar cells using small size PbS quantum dots. J. Appl. Phys. 2014, 118, 094305 1-7.
- [44] Borrielo, C., Minarini, C. et. al. PbS nanocrystals in hybrid systems for solar cell applications. *Phys. Status Solidi A* 2015, 212, 245-251.
- [45] Beek, W., Wienk, M. y Janssen, R. Hybrid Solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles. Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1112-1116.
- [46] Martinez, L., Konstantatos, G. et. al. Hybrid solution-processed bulk heterojunction solar cells based on bismuth sulfide nanocrystals. Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 5482-5487.
- [47] Liu, P., Wang, W., Liu, S., Yang, H. y Shao, Z. Fundamental understanding of photocurrent hysteresis in perovskite solar cells. Adv. Energy Mater. 2019, 1803017.
- [48] Correa-Baena, J.P., Abate, A., Saliba, M., Grätzel, M. y Hagfeldt, A. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 710-727.
- [49] Snaith, H. J. Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. *Nat. Mater.* 2018, 17, 372-376.
- [50] Park, N. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Mater. Today* 2015, 18, 65-72.
- [51] Green, M. y Ho-Baillie, A. Perovskite solar cells: the birth of a new era in photovoltaics. ACS Energy Lett. 2017, 2, 822-830.
- [52] Zuo, C., Bolink, H., Han, H., Huang, J., Cahen, D. y Ding, L. Advances in Perovskite Solar Cells. Adv. Sci. 2016, 3, 1500324 1-16.
- [53] Babayigit, A., Ethirajan, A., Muller, M. y Conings, B. Toxicity of Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *Nat. Mater* 2015, 15, 247-251.
- [54] Agobi, A., Magu, T. et. al. Perovskite photovoltaic nanostructured materials: device architectural design, challenges and recent progress. Asian J. Green Chem. 2019, 153-168.
- [55] Yusoff, A. y Nazeeruddin, M. Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. J. *Phys. Chem. Lett.* 2016, 75, 851-866.

- [56] Dong, Q., Yuan, Y., Wang, Q. y Huang, J. Abnormal crystal growth in CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x using a multi-cycle solution coating process. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 2464-2487.
- [57] Gratia, P., Nazeeruddin, M. *et al.* A methoxydiphenylamine-substituted carbazole twin derivative : an efficient hole-transporting material for perovskite solar cells. *Angew. Chemie-Int. Ed.* 2015, 54, 11409-11413.
- [58] Ahn, N., Park, N. et. al. Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via Lewis base adduct of lead(II) iodide. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 27, 8696-8699.
- [59] Yang. W. S., Seok, S. *et. al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* 2015, 348, 1234-1237.
- [60] Bi, D., Abate, A., Correa Baena, J.P., Nazeeruddin, M., Grätzel, M., Hagfeldt, A. et. al. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. Sci Adv. 2016, 2, 1501170 1-7
- [61] Qing, J., Lee, C.S. et. al. Chlorine Incorporation for Enhanced Performance of Planar Perovskite Solar Cell Based on Lead Acetate Precursor. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 23110-23116.
- [62] Tsai, H., Wang, H. et. al. Optimizing composition and morphology for large-grain perovskite solar cells via chemical control. *Chem. Mater* .2015, 27, 5570-5576.
- [63] Wu, C.G., Chiang, C., Tseng, Z., Nazeeruddin, M., Hagfeldt, A. y Grätzel, M. High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 2725-2733.
- [64] Kim, J.H., Jen, A. *et. al.* High-performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper-doped nickel oxide hole-transporting layer. *Adv. Mater.* 2014, 27, 695-701.
- [65] Grancini, G. A new era for solar energy: hybrid perovskite rocks. Foc. Photon. Techniq. and Technol. 2019, 3, 24-31.
- [66] Lu, H., Li, L. *et. al.* A self-powered and stable all-perovskite photodetector-solar cell nanosystem. *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 1296-1302.
- [67] J.H. Kim, S.T. Williams, N. Cho, C.C. Chueh, A. Jen. Enhanced environmental stability of planar heterojunction perovskite solar cells based on clade-coating. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1401229 1-6.
- [68] Niu, G., Guo, X. y Wang, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. J. Mater. Chem. A 2015, 3, 8970-8980.
- [69] Sánchez, R. y Mas-Marzá, E. Light-induced effects on spiro-OMeTAD films and hybrid lead halide perovskite solar cells. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2016, 158, 189-194.
- [70] de Jong, M.P., van IJzendoorn, L.J. y de Voigt, M.J.A. Stability of the interface between indiumtin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 2255-2257.
- [71] Honsberg, C.B. y Bowden, S.G. *Photovoltaics Education Website*. Disponible en <u>www.pveducation.org</u> [Consulta: julio de 2019].
- [72] Bisquert, J. (2018) *The physics of solar cells. Perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals.* Londres, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [73] MathWorks®. Disponible en <u>https://www.mathworks.com/matlabcentral/_fileexchange/59480-calculate-airmass</u> [Consulta: julio de 2019].
- [74] Markvart, T. y Castañer, L. (2018) Principles of solar cell operation. En: Kalogirou, S. *McEvoy's handbook of photovoltaics. Fundamentals and applications (Third Edition)*. Ámsterdam, Academic Press, Elsevier, 3-28.

- [75] Chen, T., Wu, X. y Rieke, R.D. Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc: their characterization and solid-state properties. J. Am. Chem. Soc. 1995,117, 233-244.
- [76] Xie, W., Sun, Y., Zhang, S.B. y Northrup, J.E. Structure and sources of disorder in poly(3-hexylthiophene) crystals investigated by density functional calculations with van der Waals interactions. *Phys. Rev. B* 2011, 83, 184117 1-6.
- [77] Colle, R., Grosso, G., Ronzani, A. y Zicovich-Wilson, C. Structure and X-ray spectrum of crystalline poly(3-hexylthiophene) from DFT-van der Waals calculations. *Phys. Status Solidi B* 2011, 248, 1360-1368.
- [78] Ma, J., Hashimoto, K., Koganezawa, T. y Tajima, K. End-on orientation of semiconducting polymers in thin films induced by surface segregation of fluoroalkyl chains. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 9644-9647.
- [79] Sobhani, A., Salavati-Niasari, M. y Sobhani, M. Synthesis, characterization and optical properties of mercury sulfides and zinc sulfides using single-source precursor. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 2013, 16, 410-417.
- [80] Safardoust-Hojaghan, H., Shakouri-Arani, M. y Salavati-Niasari, M. Structural and spectroscopic characterization of HgS nanoparticles prepared via simple microwave approach in presence of novel sulfuring agent. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2016, 26, 759-766.
- [81] Judy-Azar, A-R. y Mohebbi, S. An easy route to synthesize superfine meta cinnabar (β-HgS) semiconductor nanoparticles and their optical properties. *Mater. Lett.* 2013, 106, 233-237.
- [82] Marimuthu, G., Arivanandhan, M. y Vedhi, C. Chemical vapor deposition of β-HgS nanoparticles from a precursor, bis(cinnamylpiperazinedithiocarbamato) mercury(II). *Synth. React. Inorg. M.* 2015, 45, 217-224.
- [83] Selvaraj, R., Tai, C. et. al. A simple hydrothermal route for the preparation of HgS nanoparticles and their photocatalytic activities. RSC Adv. 2014, 4, 15371-15376.
- [84] More, P., Hiragond, C., Bhanoth, S. y Khanna, P.K. Selective Synthesis of α or β-HgS nanocrystals via core/shell formation using surface modified CdS quantum dots. J. Nanosci. Nanotechno. 2018, 18, 242-250.
- [85] Green, M. y Mirzai, H. Synthetic routes to mercury chalcogenide quantum dots. *J. Mater. Chem. C* 2018, 6, 5097-5112.
- [86] Akinlami, J.O. y Onyeanu, F.C. Electronic and optical properties of β-HgS. Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. 2019, 22, 150-155.
- [87] Sadat Sangsefidi, F., Esmaeili-Zare, M. y Salavati-Niasari, M. Hydrothermal synthesis and characterization of HgS nanostructures assisted by inorganic precursor. J Ind. Eng. Chem. 2015, 28, 197-201.
- [88] Galain, I., Pérez Barthaburu, M., Aguiar I. y Fornaro, L.(Hydrothermal synthesis of alpha- and beta-HgS nanostructures. J. Cryst. Growth 2017, 457, 227-233.
- [89] Wagh, R., Patil, R. et. al. Fabrication of titanium dioxide (TiO₂) and mercury sulfide (HgS) heterojunction for photoelectrochemical study. *Mater. Renew. Sustain. Energy* 2018, 7, 2-7.
- [90] Cardona, M., Kremer, R.K., Lauck, R., Siegle, G., Muñoz, A. y Romero, A.H. Electronic, vibrational, and thermodynamic properties of metacinnabar β -HgS, HgSe, and HgTe. *Phys. Rev. B* 2009, 80, 195204 1-14.
- [91] Patel, B.K., Rath, S., Sarangi, S.N. y Sahu, S.N. HgS nanoparticles: Structure and optical properties. *Appl. Phys. A* 2007, 86, 447-450.

- [92] Mbese, J.Z. y Ajibade, P. Synthesis, structural and optical properties of ZnS, CdS and HgS nanoparticles from dithiocarbamato single molecule precursors. J. Sulfur Chem. 2014, 35, 438-449.
- [93] Marimuthu, G., Ramalingam, K., Rizzoli, C. y Arivanandhan, M. Solvothermal preparation of nano-β-HgS from a precursor, bis(dibenzyldithiocarbamato)mercury(II). J. Nanopart. Res. 2012, 14, 1-11.
- [94] Nam, M., Park, J., Kim, S. y Lee, K. Broadband-absorbing hybrid solar cells with efficiency greater than 3% based on a bulk heterojunction of PbS quantum dots and a low-bandgap polymer. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 3978-3985.
- [95] Tkach, M., Holovatsky, V., Voitsekhivska, O., Mykhalyova, M. y Fartushynsky, R. Electronphonon interaction in semiconductor spherical quantum dot embedded in a semiconductor medium (HgS/CdS). *Phys. Status Solidi B* 2001, 225, 331-342.
- [96] Fan, X., Zhang, M., Wang, X., Yang, F. y Meng, X. Recent progress in organic-inorganic hybrid solar cells. J. Mater. Chem. A 2013, 1, 8694-8709.
- [97] Chaki, S., Mahato, K. *et. al.* Wet chemical synthesis and characterization of SnS₂ nanoparticles. *Appl. Nanosci.* 2013, 3, 189-195.
- [98] Lee, K., Liang, Y., Lin, H., Li, C. y Lu, S. Exfoliated SnS₂ nanoplates for enhancing direct electrochemical glucose sensing. *Electrochim. Acta* 2016, 219, 241-250.
- [99] Tan, F., Wang, Z. *et. al.* Preparation of SnS₂ colloidal quantum dots and their application in organic/inorganic hybrid solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* 2011, 6, 298 2-8.
- [100] Rusu, E.V., Syrbu, N.N., Tiron, A.V. y Zalamai, V.V. Band structure and optical constants of SnS₂ single crystals. *Mater. Res. Express* 2019, 6, 046203 1-15.
- [101] Tan, F, Feng, Z. et. al. Photovoltaic effect of tin disulfide with nanocrystalline/ amorphous blended phases. Solid State Commun. 2010, 150, 58-61.
- [102] Méndez-López, A., Ortega-López, M. et. al. Study of the synthesis of selfassembled tin disulfide nanoparticles prepared by a low-cost process. Phys. Status Solidi C 2015, 12, 564-567.
- [103] Li, M., Qian, Y. *et. al.* Ultrathin SnS₂ nanosheets as robust polysulfides immobilizers for high performance lithium-sulfur batteries. *Mater. Res. Bull.* 2017, 96, 509-515.
- [104] Burton, L., Walsh, A. *et. al.* Electronic and optical properties of single crystal SnS₂: an earthabundant disulfide photocatalyst. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 1312-1318.
- [105] Hamdeh, U., Panthani, M.G. *et. al.* Solution-processed Bil₃ thin films for photovoltaic applications: improved carrier collection via solvent annealing. *Chem. Mater.* 2016, 28, 6567-6574.
- [106] Brandt, R.E., Buonassisi, T. et. al. Investigation of bismuth triiodide (BiI₃) for photovoltaic applications. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 4297-4302.
- [107] Lehner, A., Seshadri, R. *et. al.* Electronic structure and photovoltaic application of BiI₃. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 107, 131109 1-4.
- [108] Brandt, R.E., Buonassisi, T. et. al. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minoritycarrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites. MRS Communications 2015, 5, 265-275.
- [109] Ganose, A., Savory, C.N. y Scanlon, D.O. Beyond methylammonium lead iodide: prospects for the emergent field of ns2 containing solar absorbers. *Chem. Commun.* 2017, 53, 20-44.
- [110] Marinova, N., Valero, S. y Delgado, J.L. Organic and perovskite solar cells: working principles, materials and interfaces. J. Colloid Interf. Sci. 2017, 488, 373-389.
- [111] Hamed, M.S.G. y Mola, G.T. Mixed halide perovskite solar cells: progress and challenges. CRC Cr. Rev. Sol. State 2019, DOI: 10.1080/10408436.2018.1549976.
- [112] Mesquita, I., Andrade, L. y Mendes, A. Perovskite solar cells: materials, configurations and stability. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018, 82, 2471-2489.

- [113] Anaya, M., Fabregat-Santiago, F., Snaith, H.J., Mora-Seró, I. et. al. Electron injection and scaffold effects in perovskite solar cells. J. Mater. Chem. C 2017, 5, 634-644.
- [114] Zhou, L., Hao, Y. *et. al.* Enhanced planar perovskite solar cells efficiency and stability using perovskite/PCBM heterojunction through one-step formation. *Nanoscale* 2018, 10, 3053-3059.
- [115] Merck. [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester, 684449. Disponible en <u>https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684449?lang=en®ion=UY</u> [Consulta: julio de 2019].
- [116] Merck. [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester, 684465. Disponible en <u>https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684465?lang=en®ion=UY</u>. [Consulta: julio de 2019].
- [117] Yuan, D.X., Liao, L. et. al. A solution-processed bathocuproine cathode interfacial layer for high-performance bromine-iodine perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015,17, 26653-26658.
- [118] Jeng, J., Wen, T. et. al. CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. Adv. Mater. 2013, 1-6.
- [119] Mora-Seró, I. How do perovskite solar cells work? Joule 2018, 2, 585-587.
- [120] Hu, Q., Gong, Q. et. al. Engineering of electron-selective contact for perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%. ACS Nano 2014, 8, 10161-10167.
- [121] Liu, J., Han, L, et. al. A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2963-2967.
- [122] Heo, J., Han, H., Kim, D., Ahn, T. y Im, S. Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 1602-1608.
- [123] Wong, K.W., Chang, C.C. et. al. Blocking reactions between indium-tin oxide and poly (3,4ethylene dioxythiophene:poly(styrene sulphonate) with a self-assembly monolayer. Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 2788-2790.
- [124] Dupont, S., Novoa, F., Voroshazi, E. y Dauskardt, R. Decohesion Kinetics of PEDOT:PSS Conducting Polymer Films. Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 1325-1332.
- [125] Ali, S., Bae, J. y Lee, C. Organic diode with high rectification ratio made of electrohydrodynamic printed organic layers. *Electron. Mater. Lett.* 2016, 12, 270-275.
- [126] Sun, Y., Jen, A. *et. al.* Chemically doped and cross-linked hole-transporting materials as an efficient anode buffer layer for polymer solar cells.
- [127] Lu, K., Ma, W. et. al. New solution-processable small molecules as hole-transporting layer in efficient polymer solar cells J. Mater. Chem. A 2013, 1, 14253-14261.
- [128] Edri, E., Kirmayer, S., Cahen, D. y Hodes, G. High open-circuit voltage solar cells based on organic-inorganic lead bromide perovskite. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 897-902.
- [129] Yoshida, H., Ito, E., Hara, M. y Sato, N. Electronic structure of the buried interface between an organic semiconductor, N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD), and metal surfaces. J. Nanosci. Nanotechnol. 2012, 12, 494-498.
- [130] Wang, F., Chen, Z., Xiao, L., Qu, B. y Gong, Q. Enhancement of the power conversion efficiency by expanding the absorption spectrum with fluorescence layers. *Opt Express*. 2011, 19, A361-A368.
- [131] Shin, M., Kim, H., Nam, S., Park, J y Kim, Y. Influence of hole-transporting material addition on the performance of polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 1538-1543.

- [132] Zhou, N., Chang, R.P.H. Cross-linkable molecular hole-transporting semiconductor for solidstate dye-sensitized solar cells. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 16967-16975.
- [133] Law, C., Spence, R., O'Regan, B. Brief air heating of TiO2/dye films, to 120-250 °C. The effect on resulting liquid junction dye sensitised solar cells (DSSCs) and melt-processed solid-state DSSCs. J. Mater. Chem. A 2013, 1, 14154-14161.
- [134] Kou, Y.S., Lin, C. et. al. Solution-processed carrier selective layers for high efficiency organic/nanostructured-silicon hybrid solar cells. *Nanoscale* 2016, 8, 5379-5385.
- [135] Sheng, R., Green, M. et. al. Methylammonium lead bromide perovskite-based solar cells by vapor-assisted deposition. J. Phys. Chem. C 2015, 119, 3545-3549.
- [136] Shia, S., Li, Y., Li, X., y Wang, H. Advancements in all-solid-state hybrid solar cells based on organometal halide perovskite. *Mater. Horiz.* 2015, 2, 378-405.
- [137] Ompong, D. y Singh, J. High open-circuit voltage in perovskite solar cells: the role of hole transport layer. Org. Electron. 2018, 63, 104-108.
- [138] Ryu, S., Seok, S. et. al. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2614-2618.
- [139] Gerling, L., Puigdollers, J. et. al. Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells. Sol. Energ. Mat. Sol. C 2016, 145, 109-115.
- [140] Almora, O., Gerling, L., Voz, C., Alcubilla, R., Puigdollers, J. y Garcia-Belmonte, G. Superior performance of V₂O₅ as hole selective contact over other transition metal oxides in silicon heterojunction solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2017, 168, 221-226.
- [141] Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J. p-type semiconducting nickel oxide as an efficiency enhancing anode interfacial layer in polymer bulkheterojunction solar cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2008, 105, 2783-2787.
- [142] Hancox, I., Rochford, L. A., Clare, D., Sullivan, P. y Jones, T. S. Utilizing n-type vanadium oxide films as hole-extracting layers for small molecule organic photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* 2011, 99, 013304 1-3.
- [143] Terán-Escobar, G., Pampel, J., Caicedo, J.M y Lira-Cantú, M. Low-temperature, solutionprocessed, layered V₂O₅ hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 3088-3098.
- [144] Roose, B., Wang, Q. y Abate, A. The role of charge selective contacts in perovskite solar cell stability. Adv. Energy Mater. 2018, 1803140 1-20.
- [145] Kim, J., Williams, S., Glaz, M., Ginger, S., Jen, A. *et. al.* High-performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper-doped nickel oxide hole-transporting layer. *Adv. Mater.* 2015, 27, 695-701.
- [146] Powar, S., Daeneke, T., Götz, G., Weidelener, M., Bach, U. et. al. Highly efficient p-type dyesensitized solar cells based on tris(1,2- diaminoethane)cobalt(II)/(III) electrolytes. Angew. Chem., Int. Ed. 2013, 52, 602-605.
- [147] Subbiah, A., Sarkar, S. et. al. Inorganic hole conducting layers for perovskite-based solar cells. J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 1748-1753.
- [148] Chtouki, T., Sahraoui, B. et. al. Comparison of structural, morphological, linear and nonlinear optical properties of NiO thin films elaborated by spin-coating and spray pyrolysis. Optik 2017, 128, 8-13.
- [149] Hu, L., Tang, J. et. al. Sequential deposition of CH₃NH₃PbI₃ on planar NiO film for efficient planar perovskite solar cells. ACS Photonics 2014, 1, 547-553.

- [150] Irwin, M.D., Buchholz, D.B., Hains, A.W., Chang, R.P.H. y Marks, T.J. p-type semiconducting nickel oxide as an efficiency enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2008, 105, 2783-2787.
- [151] Manders, J.R., Reynolds, J.R., So, F. et. al. Solution-processed nickel oxide hole transport layers in high efficiency polymer photovoltaic cells. Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 2993-3001.
- [152] Steirer, K., Widjonarko, N.E., Olson, D.C., et. al. Enhanced efficiency in plastic solar cells via energy matched solution processed NiOx interlayers. Adv. Energy Mater. 2011, 1, 813-820.
- [153] Irwin, M.D., Buchholz, D., Hains, A., Chang, R.P.H. y Marks, T.J. p-type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2008 105, 2783-2787.
- [154] Li, G., Kwok, H. et. al. Overcoming the limitations of sputtered nickel oxide for high-efficiency and large-area perovskite solar cells. Adv. Sci. 2017, 4, 1700463 1-8.
- [155] Jeng, J., Hsu, Y. et. al. Nickel oxide electrode interlayer in CH₃NH₃PbI₃ perovskite/PCBM planar-heterojunction hybrid solar cells. Adv. Mater. 2014, 26, 4107-4113.
- [156] Zhang, L., Chen, T. et. al. V2O5 as hole transporting material for efficient all inorganic Sb₂S₃ solar cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 27098-27105.
- [157] Yan, W., Huang, C. et. al. Hole-transporting materials in inverted planar perovskite solar cells. Adv. Energy Mater. 2016, 1600474 1-20.
- [158] Peng, H., Huang, C. et. al. Solution processed inorganic V₂O_x as interfacial function materials for inverted planar-heterojunction perovskite solar cells with enhanced efficiency. Nano Res. 2016, 9, 1-12.
- [159] Xie, F., Choy, W.C.H., Wang, C., Li, X., Zhang, S. y Hou, J. Low-temperature solutionprocessed hydrogen molybdenum and vanadium bronzes for an efficient hole-transport layer in organic electronics. *Adv. Mater.* 2013, 25, 2051-2055.
- [160] Wang, H.Q., Li, N., Guldal, N.S. y Brabec, C.J. Nanocrystal V₂O₅ thin film as hole-extraction layer in normal architecture organic solar cells. Org. Electron. 2012, 13, 3014-3021.
- [161] Pang, S., Hao, Y. et. al. Efficient bifacial semitransparent perovskite solar cells using Ag/V₂O₅ as transparent anodes. ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 12731-12739.
- [162] Li, D., Han, H., et. al. Vanadium oxide post-treatment for enhanced photovoltage of printable perovskite solar cells. ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 22619-2625.
- [163] Gil, B., Park, B. et. al. Recent progress in inorganic hole transport materials for efficient and stable perovskite solar cells. *Electron. Mater. Lett.* 2019, 15, 505-524.
- [164] Cheng, M., Sun, L. et. al. Efficient perovskite solar cells based on a solution processable nickel(II) phthalocyanine and vanadium oxide integrated hole transport layer. Adv. Energy Mater. 2017, 1602556 1-7.
- [165] Nemnes, G.A., Pintilie, I. et. al. Normal and inverted hysteresis in perovskite solar cells. J. Phys. Chem. C 2017, 121 11207-11214.
- [166] Rong, Y., Ravishankar, S., Bisquert, J., Han, H. et. al. Tunable hysteresis effect for perovskite solar cells. Energy Environ. Sci. 2017, 10, 2383-2391.
- [167] Jiang, Y., Feng, Y., Sun, X., Qin, R. y Ma, H. Identifying inverted-hysteresis behavior of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x planar hybrid perovskite solar cells based on external bias precondition. J. Phys. D: Appl. Phys. 2019, 52, 385501 1-10.
- [168] Kang, D.H y Park, N.G. On the current-voltage hysteresis in perovskite solar cells: dependence on perovskite composition and methods to remove hysteresis. Adv. Mater. 2019, 1805214 1-23.

- [169] Ng, C., Ripolles, T., Bisquert, J., Hayase, S. et. al. Tunable open circuit voltage by engineering inorganic cesium lead bromide/iodide perovskite solar cells. *Nature Sci. Rep.* 2018, 8, 2482 1-9.
- [170] Hintz, H., Egelhaaf, H.J., Lüer, L., Hauch, J., Peisert, H. y Chassé, T. Photodegradation of P3HT-A systematic study of environmental factors. *Chem. Mater.* 2011, 23, 145-154.
- [171] Brandenburg, J.E., Kruszynska, M., Kolny-Olesiak, J., Parisi, J. et. al. Influence of particle size in hybrid solar cells composed of CdSe nanocrystals and poly(3-hexylthiophene). J. Appl. Phys. 2011, 110, 064509 1-9.
- [172] Oosterhout, S., Wienk, M., van Bavel, S., Janssen, R. et. al. The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells. *Nat. Mater.* 2009, 8, 818-824.
- [173] Greaney, M., Das, S., Webber, D.H., Bradforth, S.E. y Brutchey, R.L. Improving open circuit potential in hybrid P3HT:CdSe bulk heterojunction solar cells *via* colloidal *tert*-butylthiol ligand exchange. ACS Nano 2012, 6, 4222-4230.
- [174] Liu, C., Holman, Z.C. y Kortshagen, U.R. Hybrid solar cells from P3HT and silicon nanocrystals. *Nano Lett.* 2009, 9, 449-452.
- [175] Zeng, T., Su, W. et. al. Hybrid poly(3-hexylthiophene)/titanium dioxide nanorods material for solar cell applications. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2009, 93, 952-957.
- [176] Bouclé, J., Shaffer, M.S.P., Nelson, J. et. al. Hybrid solar cells from a blend of poly(3-hexylthiophene) and ligand-capped TiO2 nanorods. Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 622-633.
- [177] Beek, W., Wienk, M.M. y Janssen, R. Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles. Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1112-1116.
- [178] Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N., Heiss, W. et. al. Hybrid solar cells using HgTe nanocrystals and nanoporous TiO2 electrodes. Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1095-1099.
- [179] Rauscher, F., Niyamakom, P., Hoheisel, W. y Plug, S. (2012) Multistage surface modification procedure of semiconducting nanoparticles for use in hybrid solar cells and printable electronics. *European Patent Office* EP2617078A1.
- [180] Lokteva, I., Radychev, N., Parisi, J., Kolny-Olesiak, J. et. al. Surface treatment of CdSe nanoparticles for application in hybrid solar cells: the effect of multiple ligand exchange with pyridine. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 12784-12791.
- [181] Zhou, Y., Riehle, F., Schleiermacher, H., Krüger, M. et. al. Improved efficiency of hybrid solar cells based on non-ligand-exchanged CdSe quantum dots and poly(3-hexylthiophene). Appl. Phys. Lett. 2010, 96, 013304 1-3.
- [182] Benchaabane, A., Hamed, B., Bouchriha, H. et. al. Influence of nanocrystal concentration on the performance of hybrid P3HT:TBPO-capped CdSe nanocrystal solar cells. Appl. Phys. A 2016, 122, 1-10.
- [183] Jiang, X., Schaller, R., Klimov, V., Zakhidov, A. *et. al.* PbSe nanocrystal/conducting polymer solar cells with an infrared response to 2 micron. *J. Mater. Res.* 2007, 22, 2204-2210.
- [184] Dowland, S., Reynolds, L., MacLachlan, A., Cappel, U. y Haque, S. Photoinduced electron and hole transfer in CdS:P3HT nanocomposite films: effect of nanomorphology on charge separation yield and solar cell performance. J. Mater. Chem. A 2013, 1, 13896-13901.
- [185] Tan, F., Feng, Z. et. al. Photovoltaic effect of tin disulfide with nanocrystalline/ amorphous blended phases. Solid State Commun. 2010, 150, 58-61.
- [186] Kuzyk, M.G. The nonlinear optics web site. Cleaning and patterning indium tin oxide-coated glass. Disponible en <u>http://nlosource.com/CleanSubstrates</u> [Consulta: febrero 2014].
- [187] Kroto Innovation Centre-Ossila Ltd. *Spin coating guide*. Disponible en http://www.ossila.com/support/spin_coating_guide/problems_solutions.php

[Consulta: febrero 2014].

- [188] Gilissen, K., Stryckers, J., Moons, W., Manca, J. y Deferme, W. Microwave annealing, a promising step in the roll-to-roll processing of organic electronics. *Elect. Energ.* 2015, 28, 143-151.
- [189] Kroto Innovation Centre-Ossila Ltd. How does UV ozone clean samples? Disponible en https://www.ossila.com/products/uv-ozone-cleaner?variant=1200242961 [Consulta: marzo 2018].
- [190] Kroto Innovation Centre-Ossila Ltd. *Spin coating: a guide to theory and techniques*. Disponible en <u>https://www.ossila.com/pages/spin-coating</u> [Consulta: febrero 2014].
- [191] Shukla, M. y Brahme, N. Improved efficiency of MEH-PPV:PCBM solar cells by the use of ZnS nano-particles. *Polym. Bull.* 2011, 67, 709-718.
- [192] Wu, M., Su, W. et. al. Nanostructured polymer blends (P3HT/PMMA): inorganic titania hybrid photovoltaic devices. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2009, 93, 961-965.
- [193] deBoisblanc, J. (2010) Synthesis and Characterization of P3HT:PCBM Organic Solar Cells. Tesis Senior, Pomona College.
- [194] Huang, J., Hsiao, C., Syu, S., Chao, J. y Lin, C. Well-aligned single-crystalline silicon nanowire hybrid solar cells on glass. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2009, 93, 621-624.
- [195] Khan, M., Kaur, A., Dhawan, S.K. y Chand, S. *In-Situ* growth of cadmium telluride nanocrystals in poly(3-hexylthiophene) matrix for photovoltaic application. *J. Appl. Phys.* 2011, 110, 044509 1-8.
- [196] Wunsch, B., Marder, S. *et. al.* Structure-processing-property correlations in solution processed, small molecule, organic solar cells (sup. info.). *J. Mater. Chem. C* 2013,1, 5250-5260.
- [197] Vembris, A., Pudzs, K. y Muzikante, I. Light emitting thin films of glassy forming organic compounds containing 2-*tert*-butyl-6-methyl-4*H*-pyran-4-ylidene. *Proc. SPIE* 2012, 8435, 843527 1-6.
- [198] Zhou, Y., Kippelen, B. et. al. A universal method to produce Low-work function electrodes for organic electronics (sup. info.). Science, 2012, 336, 327-332.
- [199] Liu, J., Tanaka, T., Sivula, K., Alivisatos, A.P. y Fréchet, J.M.J. Employing end-functional polythiophene to control the morphology of nanocrystal-polymer composites in hybrid solar cells (sup. info.). J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6550-6551.
- [200] Beek, W., Janssen, R. et. al. Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 9505-9516.
- [201] Lira-Cantú, M., Norrman, K., Andreasen, J. y Krebs, F. Oxygen release and exchange in niobium oxide MEHPPV hybrid solar cells. *Chem. Mater.* 2006, 18, 5684-5690.
- [202] Švrček, Turkevych, I. y Kondo, M. Photoelectric properties of silicon nanocrystals/P3HT bulkheterojunction ordered in titanium dioxide nanotube arrays. *Nanoscale Res. Lett.* 2009, 4, 1389-1394.
- [203] Sakurai, T., Akimoto, K. et. al. Comparative study on structural properties of poly(3-hexylthiophene) and poly(3-hexylthiophene): 6,6-phenyl-C61 butyric acid methyl ester thin films using synchrotron X-ray diffraction. Jpn. J. Appl. Phys. 2010, 49, 01AC01 1-4.
- [204] Singh, A., Dey, A. y Iyer, P.K. Influence of molar mass ratio, annealing temperature and cathode buffer layer on power conversion efficiency of P3HT:PC71BM based organic bulk heterojunction solar cell. Org. Electron. 2017, 51, 428-434.
- [205] Bruker Corporation. (2011) NanoScope software 8.10 user guide. Massachusetts, Bruker Corporation.

- [206] Maaz, K., Maqbool, M. et. al. Effect of crystallographic texture on magnetic characteristics of cobalt nanowires. Nanoscale Res. Lett. 2010, 5, 1111-1117.
- [207] Chapel, A., Ackermann, J. et. al. Effect of ZnO nanoparticles on the photochemical and electronic stability of P3HT used in polymer solar cells. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2016, 155, 79-87.
- [208] Tremel, K. y Ludwigs, S. Morphology of P3HT in thin films in relation to optical and electrical properties. Adv. Polym. Sci. 2014, 265, 39-82.
- [209] Wang, H., Han, Y. et. al. Structure and morphology control in thin films of conjugated polymers for an improved charge transport. Polymers 2013, 5, 1272-1324.
- [210] Kabongo, G., Dhlamini, M. et. al. Photoluminescence quenching and enhanced optical conductivity of P3HT-derived Ho³⁺-doped ZnO nanostructures. Nanoscale Res. Lett. 2016, 11, 418 1-11.
- [211] Müller, L., Lovrincic, R. et. al. Charge-transfer-solvent interaction predefines doping efficiency in p-doped P3HT films. Chem. Mater. 2016, 28, 4432-4439.
- [212] Shalu, C., Nidhi, Y., Kshitij, B., Mukesh, J. y Vipul, S. All organic near ultraviolet photodetectors based on bulk hetero-junction of P3HT and DH6T. *Semicond. Sci. Technol.* 2018, 33, 0950211-24.
- [213] Tai, H., Li, X., Jiang, Y., Xie, G. y Du, X. The enhanced formaldehyde-sensing properties of P3HT-ZnO hybrid thin film OTFT sensor and further insight into its stability. *Sensors* 2015, 15, 2086-2103.
- [214] Xu, J., Hu, J., Liu, X., Qiu, X. y Wei, Z. Stepwise self-assembly of P3HT/CdSe hybrid nanowires with enhanced photoconductivity. *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 1419-1423.
- [215] Molefe, F., Khenfouch, M., Dhlamini, M. y Mothudi, B. Spectroscopic investigation of charge and energy transfer in P3HT/GO nanocomposite for solar cell applications. *Adv. Mat. Lett.* 2017, 246-250.
- [216] Spano, F. Modeling disorder in polymer aggregates: the optical spectroscopy of regioregular poly-3-hexylthiophene thin films. J. Chem. Phys. 2005, 122, 234701 1-16.
- [217] Clark, J., Silva, C., Friend, R. y Spano, F. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: aggregate emission in regioregular polythiophene. *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, 206406 1-4.
- [218] Clark, J., Chang, J., Spano, F., Friend, R. y Silva, C. Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 163306 1-4.
- [219] Jacobs, T., Junge, T. y Pastewka, L. Quantitative characterization of surface topography using spectral analysis. Surf. Top. Met. Prop. 2017, 5, 1-30.
- [220] Ananthakumar, S., Ramkumar, J. y Babu, S.M. Synthesis of thiol modified CdSe nanoparticles/P3HT blends for hybrid solar cell structures. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 2014, 22, 44-49.
- [221] Roghabadi, F., Kokabi, M., Ahmadi, V. y Abaeiani, G. Structure optimization of P3HT:CdSe hybrid solar cell using optical analysis and electrochemical impedance spectroscopy. *Thin Solid Films* 2017, 621, 19-25.
- [222] Jabeen, U., Adhikari, T., Shah, S., Pathak, D. y Nunzi, J.M. Synthesis, characterization and photovoltaic performance of Mn-doped ZnS quantum dots- P3HT hybrid bulk heterojunction solar cells. *Opt. Mater.* 2017, 73, 754-762.
- [223] Colbert, A.E., Wu, W., Janke, E., Ma, F. y Ginger, D. Effects of ligands on charge generation and recombination in hybrid polymer/quantum dot solar cells. J. Phys. Chem. C 2015, 119, 24733-24739.

- [224] Böckmann, M., Schemme, T., de Jong, D.H., Denz, C., Heuer, A. y Doltsinis, N. Structure of P3HT crystals, thin films, and solutions by UV/Vis spectral analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 28616-28625.
- [225] Arranz, J. y Blau, W. Enhanced device performance using different carbon nanotube types in polymer photovoltaic devices. *Carbon* 2008, 2067-2075.
- [226] Tanaka, S., Matsumoto, K. et. al. Effects of bromination of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells. RSC Adv. 2017, 7, 46874-46880.
- [227] Wang, W., Knez, M. et. al. Efficient and controllable vapor to solid doping of the polythiophene P3HT by low temperature vapor phase infiltration. J. Mater. Chem. C 2017, 5, 2686-2694.
- [228] Méndez, H., Salzmann, I. et. al. Charge-transfer crystallites as molecular electrical dopants. Nat. Commun. 2015, 6, 8560 1-11.
- [229] Jouane, Y., Chapuis, Y. et. al. Annealing treatment for restoring and controlling the interface morphology of organic photovoltaic cells with interfacial sputtered ZnO films on P3HT:PCBM active layers. J. Mater. Chem. 2012, 22, 1606-1612.
- [230] Sugiyama, K., Shimoyama, Y. et. al. ESR and X-ray diffraction studies on thin films of poly-3hexylthiophene: Molecular orientation and magnetic interactions. *Thin Solid Films* 2008, 516, 2691-2694.
- [231] Brinkmann, M. Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3hexylthiophene). J. Polym. Sci. Pol. Phys. 2011, 49, 1218-1233.
- [232] Rigaku. *Percent crystallinity of polymers*. Disponible en <u>https://www.rigaku.com/en/products/xrd/rapid/app003</u> [Consulta: mayo 2019].
- [233] Tanaka, S., Matsumoto, K. et. al. Effects of bromination of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells (sup. info.). RSC Adv. 2017, 7, 46874-46880.
- [234] Zhokhavets, U., Erb, T., Gobsch, G., Al-Ibrahim, M. y Ambacher, O. Relation between absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 418, 347-350.
- [235] Aparicio, M., Guadalupe, G. y Arizaga, C. Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano* 2010, 3, 62-72.
- [236] Arain, Z., Dai, S. et. al. Elucidating the dynamics of solvent engineering for perovskite solar cells. Sci China Mater 2019, 62, 161-172.
- [237] Christians, J., Manser, J. y Kamat, P. Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of *Making Bad Cells Look Good. J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 852-857.
- [238] Aranda, C., Cristobal, C., Shooshtari, L., Li, C., Huettner, S. y Guerrero, A. Formation criteria of high efficiency perovskite solar cells under ambient conditions. *Sustain. Energ. Fuels* 2017, 1, 540-547.
- [239] Heo, J., Im, S. *et. al.* Hysteresis-less mesoscopic CH₃NH₃PbI₃ perovskite hybrid solar cells by introduction of Li-treated TiO₂ electrode. *Nano Energy* 2015, 15, 530-539.
- [240] Balenzategui, J.L. y Chenlo, F. Measurement and analysis of angular response of bare and encapsulated silicon solar cells. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 2005, 86, 53-83.
- [241] Day, J., Senthilarasu, S. y Mallick, T. Improving spectral modification for applications in solar cells: A review. *Renew. Energ.* 2019, 132, 186-205.
- [242] Mariano, M., Kozyreff, G., Gerling, L., Romero-Gomez, P., Puigdollers, J., Bravo-Abad, J. y Martorell, J. Intermittent chaos for ergodic light trapping in a photonic fiber plate. *Light Sci Appl* 2016, 5, e16216 1-7.

- [243] Martínez-Denegri, G., Colodrero, S., Liu, Q., Toudert, J., Kozyreff, G. y Martorell, J. Ergodic light propagation in a half-cylinder photonic plate for optimal absorption in perovskite solar cells. Adv. Optical Mater. 2019, 1900018 1-7.
- [244] Luo, D., Zhu, R. *et. al.* Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells. *Science* 2018, 360, 1442-1446.
- [245] Seo, J., Seok, S. et. al. Benefits of very thin PCBM and LiF layer for solution-processed p-i-n perovskite solar cells. Energy Environ. Sci. 2014, 7, 2642-2646.
- [246] Peng, H., Liang, G. et. al. High-quality perovskite CH₃NH₃PbI₃ thin films for solar cells prepared by single-source thermal evaporation combined with solvent treatment. *Materials* 2019, 12, 1237 1-10.
- [247] González-Pedro, V. Juárez-Pérez, E.J., Arsyad, W., Barea, E.M., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I. y Bisquert, J. General working principles of CH₃NH₃PbX₃ perovskite solar cells. *Nano Lett.* 2014, 14, 888-893.
- [248] Zarazúa, I., Sidhik, S., López-Luke, T., Esparza, D., De La Rosa, E., Reyes-Gómez, J., Mora-Seró, I. y García-Belmonte, G. Operating mechanisms of mesoscopic perovskite solar cells through impedance spectroscopy and J-V modeling. J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 6073-6079.
- [249] Juárez-Pérez, E.J., Wuβler, M., Fabregat-Santiago, F., Lakus-Wollny, K., Mankel, E., Mayer, T., Jaegermann, W. y Mora-Seró, I. Role of the selective contacts in the performance of lead halide perovskite solar cells. J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 680-685.
- [250] Kim, H.S., Mora-Seró, I., González-Pedro, V., Fabregat-Santiago, F., Juárez-Pérez, E.J., Park, N.G. y Bisquert, J. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. *Nat. Commun.* 2013, 4, 2242.
- [251] Fabregat-Santiago, F., García-Belmonte, G., Mora-Seró, I. y Bisquert, J. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 9083-9118.
- [252] Zarazúa, I., Han, G., Boix, P.P., Mhaisalkar, S., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Bisquert, J. y García-Belmonte, G. Surface recombination and collection efficiency in perovskite solar cells from impedance analysis. J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 5105-5113.
- [253] Almora, O., Zarazúa, I., Mas-Marzá, E., Mora-Seró, I., Bisquert, J., García-Belmonte, G. Capacitive dark currents, hysteresis, and electrode polarization in lead halide perovskite solar cells. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 1645-1652.
- [254] Juárez-Pérez, E.J., Sánchez, R.S., Badia, L., García-Belmonte, G., Kang, Y.S., Mora-Seró, I. y Bisquert, J. Photoinduced giant dielectric constant in lead halide perovskite solar cells. J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 2390-2394.
- [255] Raga, S.R., Barea, E.M. y Fabregat-Santiago, F. Analysis of the origin of open circuit voltage in dye solar cells. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 1629-1634.
- [256] Snaith, H.J. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 3623-3630.
- [257] Kim, G. Y., Senocrate, A., Yang, T.-Y., Gregori, G., Grätzel, M. y Maier, J. Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition. *Nat. Mater.* 2018, 17, 445-449.
- [258] Peng, W., Aranda, C., Bakr, O.M., García-Belmonte, G., Bisquert, J. y Guerrero, A. Quantification of ionic diffusion in lead halide perovskite single crystals. ACS Energ. Lett. 2018, 3, 1477-1481.
- [259] Eperon, G. E., Ginger, D.S. *et. al.* The importance of moisture in hybrid lead halide perovskite thin film fabrication. *ACS Nano* 2015, 9, 9380-9393.

- [260] Gangishetty, M. K., Scott, R.W.J. y Kelly, T.L. Effect of relative humidity on crystal growth, device performance and hysteresis in planar heterojunction perovskite solar cells. *Nanoscale* 2016, 8, 6300-6307.
- [261] Müller, C., Lovrinčić, R. *et. al.* Water infiltration in methylammonium lead iodide perovskite: fast and inconspicuous. *Chem. Mater.* 2015, 27, 7835-7841.
- [262] Sveinbjörnsson, K., Johansson, E.M.J. et. al. Probing photocurrent generation, charge transport, and recombination mechanisms in mesostructured hybrid perovskite through photoconductivity measurements. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 4259-4264.
- [263] Almora, O., Aranda, C., Zarazúa, I., Guerrero, A. y García-Belmonte, G. Noncapacitive hysteresis in perovskite solar cells at room temperature. ACS Energ. Lett. 2016, 1, 209-215.
- [264] Li, Z., Zhu, K. et. al. Extrinsic ion migration in perovskite solar cells. Energy Environ. Sci. 2017,10, 1234-1242.
- [265] Giordano, F., Abate, A., Correa Baena, J., Saliba, M., Nazeeruddin, M., Gräetzel, M. *et. al.* Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat. Commun.* 2016, 7 10379 1-6.
- [266] Heo, J., Im, S. *et. al.* Hysteresis-less mesoscopic CH₃NH₃PbI₃ perovskite hybrid solar cells by introduction of Li-treated TiO₂ electrode. *Nano Energy* 2015, 15, 530-539.
- [267] Lopez-Varo, P., Jiménez-Tejada, J., García-Rosell, M., Ravishankar, S., García-Belmonte, G., Bisquert, J. y Almora, O. Device physics of hybrid perovskite solar cells: theory and experiment. Adv. Energy Mater. 2018, 14, 1702772 1-98.
- [268] Guo, M., Xie, K., Liu, X., Wang, Y., Zhouc, L. y Huang, H. A strategy to reduce the angular dependence of a dye-sensitized solar cell by coupling to a TiO₂ nanotube photonic crystal. *Nanoscale*, 2014, 6, 13060-13068.
- [269] Ball, J., Stranks, S., Hörantner, M., Hüttner, S., Zhang, W., Crossland, E., Ramirez, I., Riede, M., Johnston, M., Friend, R. y Snaith, H. Optical Properties and Limiting Photocurrent of Thin-Film Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 602-609.
- [270] Tian, H., Yu, X., Zhang, J., Duan, W., Tian, F. y Yu, T. The Influence of Environmental Factors on DSSCs for BIPV. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 4686-4691.
- [271] Lim, J.H., Leem, J.W. y Yu, J.S. Solar power generation enhancement of dye-sensitized solar cells using hydrophobic and antireflective polymers with nanoholes. *RSC Adv.*, 2015, 5, 61284-61289.

Apéndices

1. Optimización de las distintas etapas necesarias para las síntesis de capas activas y construcción de celdas solares en el GDMEA

1.1. Estudio de las condiciones de deposición de las capas de PEDOT:PSS por spin coating En las primeras etapas de este proyecto se comenzó utilizando la unidad UD-3 (Universal Dispenser 3), disponible como accesorio del spin coater adquirido. Esta unidad constaba de un sistema de válvulas y jeringas ensambladas para realizar la dispensación automática. En todos los casos se utilizó CDA y el método de dispensación dinámico. Los resultados fueron los siguientes.

Ajustes de suck- back y speed control	Purgado de sistema de válvulas con CDA Control de volumen muerto en el sistema de válvulas		Volumen dispensa- do (mL)	Programa de dispensación y secado	Resultados
Prede- termina- dos	No	No	0.3	45 s a 5000 rpm y 5000 rpm / s con válvulas de presión de je- ringa y de dispensación abiertas	Depósito heterogéneo, sin cobertura en los bordes
Prede- termina- dos	Si	No	0.3	Igual que el anterior	Depósito no apropiado, con patrón en forma de aspas
Determi- nados manual- mente	Si	Si	1	15 s a 5000 rpm y 5000 rpm/s con ambas válvulas abiertas y luego 20 s a 5000 rpm con am- bas válvulas cerradas	Método de dispensación no apropia- do. Capa homogénea
Determi- nados manual- mente	Si	Si	1	Igual que el anterior	Mejorías en método de dispensación. Capa homogénea Condiciones óptimas preliminares
Determi- nados manual- mente	Si	Si	1	5 s a 5000 rpm y 5000 rpm/s con ambas válvulas abiertas y luego 30 s a 5000 rpm y 5000 rpm/s con ambas válvulas ce- rradas	Sin cambios en comparación con resultado anterior. Condiciones óptimas preliminares
Determi- nados manual- mente	Si Si Si 1 2 s a 5000 rpm y 2000 rpm/s con ambas válvulas abiertas y luego 30 s a 5000 rpm y 2000 rpm/s con ambas válvulas ce- rradas		2 s a 5000 rpm y 2000 rpm/s con ambas válvulas abiertas y luego 30 s a 5000 rpm y 2000 rpm/s con ambas válvulas ce- rradas	Método de dispensación apropiado. Capa homogénea Condiciones óptimas preliminares	
Los usa- dos en el caso anterior	os usa- os en el Si Si 1 nterior		1	2 s a 1000 rpm y 500 rpm/s con ambas válvulas abiertas, luego 15 s a 1000 rpm y 1000 rpm/s con ambas válvulas cerradas y finalmente 15 s a 4000 rpm y 4000 rpm/s con ambas válvulas cerradas	Método de dispensación apropiado. Capa de mayor espesor pero no homogénea

 Tabla 1.1.A. Resultados obtenidos en los experimentos de deposición de la capa de PEDOT:PSS por spin coating con el sistema UD-3 bajo atmósfera de CDA

Puesto que con el sistema UD-3 se requería mucha cantidad de sustancia a depositar debido al vo-

lumen muerto del sistema de válvulas, se realizaron los estudios nuevamente sin usar la unidad UD-3, es decir, con dispensación manual. En este nuevo caso, además se hizo énfasis en analizar la reproducibilidad. A continuación se tienen todas las condiciones empleadas y los respectivos resultados.

Método de deposición	Forma de dispensación	Volumen dis- pensado (mL)	Programa de dispensación y secado	Resultados
Dinámico	Continua	0.10		Capa no homogénea
Dinámico	Continua	0.15		Capa no homogénea
Dinámico	Con goteo	0.15		Capa no homogénea
Dinámico	Con goteo	0.10		Capa homogénea
Dinámico	Con goteo	0.10		Capa no homogénea
Dinámico	Con goteo	0.10	45 a 5000 mm 5000 mm /a	Capa no homogénea
Dinámico	Con goteo	0.15	458 5000 rpm, 5000 rpm/s	Capa homogénea
Dinámico	Con goteo	0.15		Capa homogénea
Dinámico	Con goteo	0.15		Capa homogénea
Dinámico	Con goteo	0.15		Capa homogénea
Estático	-	0.60		Capa homogénea
Estático	-	0.60		Capa no homogénea

 Tabla 1.1.B. Resultados obtenidos en los experimentos de deposición de la capa de PEDOT:PSS por spin coating con dispensación manual bajo atmósfera de CDA

De todos los resultados conseguidos se tomaron como condiciones óptimas preliminares las correspondientes al método de dispensación dinámico y con goteo de 0.15 mL de muestra con el programa 3 s a 5000 rpm y 5000 rpm/s; 45s 5000 rpm, 5000 rpm/s, así como la relativa al método de dispensación estático de 0.6 mL con el mismo programa.

Todos los experimentos anteriores se hicieron con los sustratos sin patrón Delta Technologies Ltd de 20 mm x 20 mm. Cuando ya se dispuso de los sustratos Ossila Ltd de 20 mm x 15 mm y de nitrógeno dentro de la *glove box* fue necesario optimizar algunas de las condiciones anteriores. Además, se apostó a seguir reduciendo cantidades y se evaluaron los resultados del tratamiento previo con NaOH. En la siguiente tabla se tienen algunas de las condiciones y resultados.

Tabla 1.1.C. Resultados obtenidos en los experimentos de deposición de la capa de PEDOT:PSS
por spin coating con dispensación manual bajo atmósfera de nitrógeno y sin trata-
miento con NaOH

Forma de dispensa- ción	Volumen dispen- sado (mL)	Método de deposición	Programa de dispensación y seca- do	Resultados	
Continua	0.35	Dinámico	45 s 5000 rpm, 5000	Parte central bien; algu- nos píxeles con patrón radial	
Continua, más rápido	0.35	Dinámico	rpm/s	Peor; patron radial	
Continua, más lento que 1 y 2	0.35	Dinámico		Similar al anterior	

Con gotoo lonto	7 gotas con mi- Estátic			Similar al anterior	
Con goteo lento	cropipeta		45s 6000 rpm, 6000		
Con goteo lento	7 gotas con jerin-	Estático	rpm/s	Deficiente pero mejor	
Con goteo tento	ga con filtro			que anteriores	

En esta ocasión se veía que los sustratos no eran muy hidrofílicos, es decir, el PEDOT:PSS no mojaba bien la superficie de los sustratos. Estos resultados sirvieron de insumos para retomar los lavados con NaOH. Luego de sucesivos experimentos de optimización en donde se fueron variando sistemáticamente las distintas variables, se llegó a las condiciones óptimas señaladas en el Capítulo 3.

1.2. Estudio de las condiciones de deposición de las capas de P3HT:NPs

1.2.1. Capas de P3HT:HgS

A continuación se presenta un resumen de las condiciones y los resultados obtenidos en esta etapa. Es necesario mencionar que los experimentos que se hicieron en igualdad de condiciones con la finalidad de evaluar la reproducibilidad de los resultados, se recogen en la tabla como una única corrida.

Tabla 1.2.1.A. Algunos de los resultados obtenidos en los experimentos de deposición de la capade P3HT:HgS por spin coating con dispensación manual bajo atmósfera de nitró-geno. Los resultados se verificaron mediante inspección visual. Tiempos totales de 3min en todos los casos

	Condic	iones para c	capa activa	Con	diciones para s		
N°	AE	Prop. P3HT:HgS	Conc. HgS (mg/mL)	Volumen dispen- sado (mL)	Método	Velocidad de giro del sustrato (rpm)	Resultados
1	PVP	1:2	20	0.50	Dinámico	700	Capa no total- mente homogé- nea
2	PVP	1:2	20	0.50	Dinámico	1000	Capa menos he- terogénea que la anterior
3	PVP	1:2	20	0.25	Dinámico	1000	Capa homogénea
4	PVP	1:2	20	0.25	Dinámico	700	Capa homogénea
5	PVP	1:6	20	0.25	Dinámico	700	Capa homogénea
6	PVP	1:6	30	0.25	Dinámico	700	Capa homogénea
7	PVP	1:6	30	0.25	Dinámico	1000	Capa homogénea
8	PVP	1:1	20	0.25	Dinámico	1000	Capa homogénea
9	PVP	1:2	20	0.40	Estático	1000	Capa heterogé- nea (cuarteada)
10	PVP	1:2	20	0.40	Estático	1000	Capa homogénea
11	PVP	1:2	20	0.40	Estático	500	Capa homogénea
12	PVP	1:1	20	0.40	Estático	500	Capa homogénea
13	HDT	1:2	20	0.20	Dinámico	700	Capa homogénea
14	HDT	1:2	20	0.10	Dinámico	700	Capa con patrón de aspas
15	HDT	1:2	20	0.10	Dinámico	1000	Capa con patrón de aspas
16	HDT	1:2	20	0.20	Dinámico	1000	Capa homogénea
17	HDT	1:4	20	0.20	Dinámico	1000	Capa homogénea
18	HDT	1:2	20	0.40	Estático	700	Capa homogénea
19	HDT	1:4	20	0.40	Estático	700	Capa homogénea
20	HDT	1:4	20	0.40	Estático	500	Capa homogénea

Al ensayar las condiciones de la corrida 1 se obtuvo una capa que no era totalmente homogénea a simple vista. Por esta razón se decidió, en primera instancia, aumentar la velocidad de giro del sustrato (corrida 2). En este caso se obtuvo una mejoría pero la capa seguía sin ser homogénea. En vista de que con las corridas 1 y 2 también se observó experimentalmente que el volumen dispensado parecía ser mucho, se decidió dispensar la mitad del volumen (corrida 3), con lo cual se obtuvo una capa homogénea. Lo anterior sugiere que la falta de homogeneidad en las capas era más bien debida a que se estaba dispensando mucha cantidad de tinta, lo cual dificultaba dos de las buenas prácticas de deposición por spin coating dinámico: la deposición en una acción rápida y suave y la deposición en una y solo una gota para evitar múltiples capas. Lo anterior fue corroborado con la corrida 4, en la que se usó el mismo programa de la corrida 1, pero empleando el mismo volumen de la corrida 3. Las condiciones de la corrida 4 fueron también empleadas en las corridas 5 y 6, pero esta vez aumentando, sistemáticamente, la proporción de nanopartículas y la concentración de estas en la suspensión de capa activa, con lo cual se obtuvieron resultados similares. Es de hacer notar que el aumento de la concentración de las nanopartículas puede aumentar el espesor de la capa, por lo que se hizo la corrida 7 bajo las mismas condiciones pero a mayor velocidad. Por su parte, en la corrida 8 la variable empleada fue una disminución de la proporción de nanopartículas.

Posteriormente se hicieron corridas con las mismas nanopartículas pero empleando el método de deposición estático. Esto se hizo para poder usar menores velocidades de giro. Con el fin de hacer un cambio sistemático, se empezó (corrida 9) con el mismo programa de la corrida 3 y se aumentó el volumen dispensado, de modo de garantizar la total cobertura del sustrato antes de empezar el proceso de *spinning*. En esta ocasión se obtuvo una película cuarteada, lo cual puede deberse a que se evaporó parte del solvente durante el tiempo que duró la deposición. Esto se tuvo en cuenta en la corrida 10, en la cual la deposición se hizo en menos tiempo y se obtuvo así un resultado satisfactorio. Finalmente, en las corridas 11 y 12 se emplearon las menores velocidades de giro mencionadas al comienzo de este párrafo. En el caso de la corrida 12 adicionalmente se disminuyó la proporción de nanopartículas en la capa activa.

Por su parte, las corridas con las nanopartículas de HgS_HDT se presentan a partir de la número 13. En las primeras corridas (13 y 14) se emplearon las mismas condiciones de la corrida 4, pero se disminuyó el volumen dispensado con la finalidad de disminuir el consumo de capa activa. El resultado de la corrida 14 pone de manifiesto que el volumen empleado en ese caso es muy pequeño o que la velocidad de giro es muy baja. Lo anterior se dilucidó mediante las corridas 15 y 16, en donde se demostró que la opción correcta era la primera.

En la corrida 17 se emplearon las mismas condiciones que en la 16 pero se aumentó la proporción de nanopartículas, mientras que en las corridas 18 a 20 se empleó el método estático. Una vez más, para realizar un cambio sistemático, las corridas 18 y 19 sólo difieren en la proporción de nanopartículas, mientras que la 19 y 20 difieren solo en la velocidad de giro del sustrato.

En la siguiente figura se tienen fotos con ejemplos representativos de los resultados.



Figura 1.2.1.A. Ejemplos representativos de los resultados obtenidos. Se escogió el caso de una capa no totalmente homogénea (corrida 1), capa heterogénea cuarteada (corrida 8), capa con patrón de aspas (corrida 14) y capa homogénea (corrida 16)

1.2.2. Capas de P3HT:SnS₂

Para la deposición de estas capas se emplearon como punto de partida los resultados obtenidos en la sección anterior⁶⁴. Inicialmente, se usó la proporción 1:2 de P3HT:NPs en todos los casos. En la tabla siguiente se presentan algunas de las condiciones empleadas y los resultados obtenidos.

Tabla 1.2.2.A. Algunos de los resultados obtenidos en los experimentos de deposición de capas de P3HT:SnS₂ por spin coating con dispensación manual bajo atmósfera de nitrógeno. Los resultados se verificaron mediante inspección visual. Tiempos totales de 3 min en todos los casos

N°	Condicio capa	ones para activa	Cond	Resultados		
	Prop. P3HT:SnS ₂	Conc. SnS ₂ (mg/mL)	Volumen dis- pensado (µL)	Método	Velocidad de giro del sustrato (rpm)	
1	2:1	0.6	125	Dinámico	700	Capa heterogénea
2	2:1	0.6	125	Estático	500	Capa menos hete- rogénea que la anterior
3	2:1	20	125	Estático	500	Capa no totalmen- te homogénea y no cubierta por completo
4	2:1	20	150	Estático	500	Capa no totalmen- te homogénea
5	2:1	20	125	Dinámico	700	Capa no totalmen- te homogénea
6	2:1	20	125	Dinámico	1000	Capa no totalmen- te homogénea

En los primeros intentos de deposición (corridas 1 y 2) la concentración de nanopartículas empleada obedece a que se logró disponer de muy poca cantidad las mismas, por lo cual se decidió usar los ensayos como punto de partida para analizar el comportamiento de la capa activa y para corroborar si efectivamente era necesario usar capas activas con las concentraciones descritas en la sección experimental o si más bien se podía ahorrar material (nanopartículas y P3HT). Como se dijo anteriormente, se corroboró por espectroscopía UV-vis y por análisis de SEM-EDS que las concentraciones empleadas eran muy bajas, pues los espectros UV-vis no aportaban información relevante, las imágenes de SEM mostraban una superficie muy poco cubierta y el análisis por EDS no detectó las señales correspon-

⁶⁴ En este caso los sustratos eran diferentes a los empleados con el HgS, por lo que se probó dispensar con volúmenes menores.

dientes al Sn.

Lo anterior se tuvo en cuenta a partir de la corrida 3. En este caso se evidenció que el volumen dispensado era muy poco, lo cual fue considerado en la corrida 4. En vista de que las capas obtenidas no fueron totalmente homogéneas, se decidió retomar el método dinámico. Sin embargo, los resultados fueron similares. Es necesario mencionar que la falta de homogeneidad se deriva del hecho de que se tienen algunas partículas de SnS₂ perceptibles a simple vista⁶⁵, las cuales se constituyen en focos a partir de los cuales se crea un patrón en la capa y además dan origen a películas de aspecto arenoso. Por esta razón no se intentó aumentar la velocidad de giro del sustrato, lo cual además conllevaría a tener que usar mayor concentración de mezcla (para poder mantener un espesor aceptable), lo que contribuiría a la mayor aglomeración de nanopartículas en suspensión.

Cabe acotar además que las capas de las corridas 3 a 6 fueron analizadas mediante SEM-EDS y no se observó ninguna diferencia significativa entre ellas.

1.2.3. Capas de P3HT:BiI₃

En esta sección se usaron los mismos criterios descritos en las secciones 1.2.1. y 1.2.2. En la tabla siguiente se tienen algunas de las condiciones ensayadas y los resultados obtenidos para los tres tipos de nanopartículas estudiadas: BiI₃_ani_ht, BiI₃_sae_ht y BiI₃_sae_hi. Una vez más, se utilizaron diferentes proporciones de P3HT:NPs y concentraciones de ambos en la suspensión de capa activa con la intención de estudiar la influencia de estos parámetros en el desempeño de los dispositivos a construir. Los cambios de concentraciones también obedecieron al intento de obtener capas con partículas menos aglomeradas. Adicionalmente, se ajustaron sistemáticamente los parámetros de la deposición, tomando en cuenta la ventaja del método dinámico al ser más controlado y la del estático al dar capas de mejor calidad a velocidades de giro por debajo de 1000 rpm. La velocidad más baja se fijó en 700 rpm por ser una velocidad en la cual ambos métodos pueden ser igualmente efectivos. Los distintos volúmenes de dispensado obedecieron a la intención de no tener tanta pérdida de capa activa (ahorro de material) pero tomando en cuenta que la capa debe cubrir totalmente las áreas activas.

Tabla 1.2.3.A. Algunos de los resultados obtenidos en los experimentos de deposición de capas de P3HT:BiI₃ por *spin coating* con dispensación manual bajo atmósfera de nitrógeno. Los resultados se verificaron mediante inspección visual. Tiempos totales de 3 min en todos los casos

N°	Condiciones para capa activa			Condicio	nes para spi		
	AE	Prop. P3HT:BiI ₃	Conc. BiI ₃ (mg/mL)	Volumen dispensado (µL)	Método	Velocidad de giro del sustrato (rpm)	Resultados
1	ani	1:2	20	50	Dinámico	700	Capa heterogénea y no cubierta totalmente

⁶⁵ Como se dijo en la sección 2.2.1. del Capítulo 3, se hicieron varios intentos para tratar de deshacerse de estas partículas, pero los resultados infructuosos demostraron que es necesario controlar el tamaño desde la síntesis de las mismas.

2	ani	1:2	20	100	Dinámico	700	Capa heterogénea y no cubierta totalmente
3	ani	1:2	20	100	Dinámico	1000	Capa heterogénea
4	ani	1:2	20	140	Estático	700	Capa homogénea
5	ani	1:4	20	140	Estático	700	Capa homogénea
6	ani	1:4	20	135	Estático	700	Capa homogénea
7	ani	1:4	20	130	Estático	700	Capa homogénea
8	ani	1:1	10	125	Estático	700	Capa homogénea
9	ani	2:1	10	120	Estático	700	Capa homogénea
10	sae_ht	1:2	20	50	Dinámico	700	Capa no totalmente homogénea
11	sae_ht	1:2	20	100	Estático	700	Capa no totalmente homogénea y no cubier- ta por completo
12	sae_ht	1:2	20	140	Estático	700	Capa no totalmente homogénea pero total- mente cubierta
13	sae_ht	1:2	20	125	Estático	700	Capa similar a 11
14	sae_ht	1:2	20	105	Estático	700	Capa similar a 11 pero no cubierta totalmente
15	sae_ht	1:2	20	110	Estático	700	Capa similar al de 11
16	sae_hi	1:2	20	110	Estático	700	Capa no totalmente homogénea
17	sae_hi	1:2	20	90	Dinámico	700	Capa no totalmente homogénea pero con menos patrón por partí- culas
18	sae_hi	1:2	20	90	Dinámico	1000	Capa más heterogénea que 16 y 17
19	sae_hi	1:2	20	70	Dinámico	1000	Capa más heterogénea que 16 y 17
20	sae_hi	1:2	20	110	Estático	1000	Capa menos heterogé- nea que 16 y 17

En los casos de las muestras con BiI₃_sae_ht y BiI₃_sae_hi la falta de homogeneidad venía dada por una situación similar a la descrita en la sección 1.2.2., donde se generaba un patrón en la capa a partir de alguna partícula visible a simple vista.

1.3. Estudio de las condiciones de metalizado

En los primeros ensayos, la deposición metálica de Pd se hizo directamente sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO. Se obtuvieron como condiciones óptimas preliminares las siguientes: 10 A hasta incandescencia del filamento de tungsteno y 17 A una vez incandescente durante 20 s; distancia del sustrato con respecto al filamento: 3.5 cm; altura del sustrato con respecto al filamento: 4 cm (por debajo). El detalle de las condiciones empleadas y los respectivos resultados se presentan a continuación.

Tabla 2.3.A. Resultados obtenidos en los ensayos de deposición del cátodo de Pd mediante condiciones de alto vacío (10⁻⁵ mbar), empleando 30 mm de alambre de Pd de 0.2 mm de espesor y una máscara de acetato

(
Intensidad de corriente del filamento y tiempo	Distancia del sustrato con respecto al fila- mento (cm)	Altura del sustrato con respecto al filamento (cm por debajo)	Resultados	
15 A por 15 s	13	2	El metalizado fue muy poco, no satisfactorio	
10 A hasta incandescencia y 15 A una vez incandescente, por 20 s	Igual que el anterior	Igual que el anterior	Mejoró el metalizado, pero seguía siendo escaso	
10 A hasta incandescencia y 17 A una vez incandescente, por 20 s	Igual que el anterior	Igual que el anterior	Mejoró el metalizado, pero se podía seguir optimizando	
Igual que el anterior	3.5	4	Condiciones óptimas prelimina- res. Resistencia en el extremo más cercano al filamento: 39.7Ω Resistencia en el extremo más alejado del filamento: 17.2Ω	

Estos resultados permitieron optimizar la altura y distancia de la superficie a metalizar con respecto al filamento, con lo que se obtuvieron los insumos técnicos para construir un dispositivo que permitiera el ingreso al evaporador desde la *glove box* y garantizara que la celda se mantuviese en todo momento a la distancia y altura óptimas. A continuación se encuentra una foto del sistema.



Figura 1.3.A. Imagen del sistema diseñado en una primera etapa para los depósitos metálicos

Los metalizados posteriores se hicieron sobre las capas de P3HT:NPs, una vez que se habían realizado todas las etapas preliminares en la construcción de las celdas. Se probaron dos condiciones: (1) 10 A hasta incandescencia del filamento y 19 A una vez incandescente, durante 40 s y (2) 10 A hasta incandescencia y 15 A una vez incandescente, por 15 s. Con ambas se obtuvo un buen metalizado, pero dado que la (2) conlleva menos intensidad de corriente y tiempo, esta es la que se empleó en lo sucesivo.

Estos resultados fueron el punto de partida para la deposición del cátodo metálico empleando otros metales como plata y oro. Posteriormente, gracias a los reportes que demostraban que el P3HT se afec-

taba por la luz luego de estar expuesto a períodos de tiempo mayores, se pudo cambiar el sistema para poder metalizar simultáneamente una mayor cantidad de sustratos, siendo necesario optimizar solamente la forma de colocación de los sustratos. En este nuevo sistema (cuya foto se puede ver a continuación) era necesario sacar los sustratos de la *glove box*, para lo cual igualmente se tenía la precaución de hacerlo bajo luz roja.



Figura 1.3.B. Imagen del sistema diseñado para los depósitos metálicos de etapas sucesivas

Si bien se podía predecir que la naturaleza del metalizado era apropiada, se probaron diferentes cantidades de metal con la intención de tener diferentes espesores de capas, que era uno de los parámetros a optimizar a la hora de fabricar celdas solares. Para ello se fabricaron celdas de perovskita en el GDMEA, empleando el mismo procedimiento usado en el INAM. Se observó que al aumentar la cantidad de oro de ~18 mg a ~33 mg, la eficiencia de las celdas se cuadruplicó.

En las siguientes figuras se pueden observar imágenes de AFM de una capa de oro depositada sobre un sustrato de vidrio/ITO de acuerdo a las condiciones óptimas.



Figura 1.3.C. Imágenes de AFM de una capa de oro depositada sobre un sustrato de vidrio/ITO. Izquierda: imagen morfológica. Derecha: imagen de altura

1.4. Contactos eléctricos y medidas eléctricas de celdas

Debido a que el equipamiento para la caracterización eléctrica de celdas solares fue adquirido al comienzo de este trabajo, se hizo la puesta a punto del mismo mediante la celda de referencia de silicio Abet Technologies Inc. RR-219-O. Se buscó corroborar primero el correcto funcionamiento caracteri-



zando esta celda, así como una celda comercial de silicio. En la siguiente figura se presenta un ejemplo de las curvas obtenidas para la celda de referencia y se muestran además los parámetros de la celda.

Figura 1.4.A. Ejemplo de parámetros de celda y curva J-V bajo iluminación directa equivalente a 1 sun, espectro AM 1.5 (1000 W m⁻²), obtenida para la celda de referencia de silicio

En el caso de la celda de silicio comercial se obtuvo un comportamiento similar, pero con valores de eficiencia de conversión de 6 %. Los resultados corresponden con el comportamiento esperado, tanto en la forma de las curvas, como en el hecho de que la eficiencia de la celda comercial sea menor que la correspondiente a la celda de referencia usada para calibrar el equipo. Además, se tiene buena concordancia entre los valores de los parámetros de celda obtenidos experimentalmente y los reportados por el fabricante para este último caso.

Como contactos eléctricos para las celdas construidas primero se probó usando cables soldados a las *legs* de Ossila para conexión con cocodrilos-banana al simulador y luego con cocodrilos conectados directamente a las *legs* de Ossila. Debido al comportamiento observado se cambió a la *test board* de Ossila, para descartar un problema de contacto (buena conexión de la celda con el simulador). En la siguiente figura se tienen imágenes de algunas de las conexiones usadas.



Figura 1.4.B. Contactos eléctricos empleados para la conexión de los dispositivos fabricados. Izquierda: con legs Ossila (patrón de celda única). Derecha: con testboard Osilla (patrón de 8 píxeles)

Debido a que las celdas solares construidas en la primera etapa no dieron resultados satisfactorios, se estableció contacto con el Kroto Innovation Centre-Ossila Ltd (Sheffield, Inglaterra), quienes proporcionaron⁶⁶ una celda de PCDTBT:PC70BM no comercial ya caracterizada. Esta celda era de carac-

⁶⁶ Las celdas como las del presente trabajo o las celdas orgánicas como la proporcionada por el Kroto Innovation

terísticas relativamente similares a las celdas que se pretendían desarrollar en este trabajo, en comparación con las celdas comerciales de silicio. Con esto se quiso descartar la posibilidad de que el uso del equipamiento con celdas solares de baja eficiencia fuera un inconveniente.

En la siguiente figura (izquierda) se presentan las curvas J-V reportadas por el fabricante⁶⁷, donde claramente se ve que los píxeles 5, 6 y 7 no tenían, ya en origen, el comportamiento esperado. Por ello se hizo énfasis en las medidas de los píxeles 1 a 4 y 8. Un ejemplo de la curva J-V obtenida es el de la figura de la derecha⁶⁸.



Figura 1.4.C. Curvas J-V de la celda orgánica analizada: (a) reportadas por el fabricante; (b) obtenida para el píxel 4

Los resultados obtenidos corresponden con el comportamiento tipo diodo esperado para una celda solar y la forma del gráfico coincide con la reportada. No obstante, a pesar de que se hicieron numerosos esfuerzos por reproducir los resultados reportados, en términos generales en todos los casos los valores de Jsc fueron aproximadamente la mitad, lo cual conduce a que los valores de las PCE sean también la mitad. Por ejemplo, para el píxel 4 se tienen los valores comparativos de la siguiente tabla.

Parámetro	Valores reportados	Valores obtenidos		
Voc (V)	0.9140	0.9106		
Jsc (mA/cm ²)	9.0	4.6		
FF (%)	62.3	59.1		
V _{mpp} (V)	0.76	0.72		
J_{mpp} (mA/cm ²)	6.7713	3.4487		
PCE (%)	5.15	2.48		

Tabla 1.4.A. Comparación de los valores reportados por el fabricante y los valores obtenidos para los parámetros de la celda analizada

Centre no se encuentran disponibles comercialmente, por lo que no es sencillo tener una celda que sirva de referencia

⁶⁷ Los resultados fueron suministrados mostrando las curvas en los cuatro cuadrantes

⁶⁸ Los resultados se presentan en el primer cuadrante, como es habitual

Esto podía deberse a que la celda se hubiera degradado con las condiciones de transporte y por el paso del tiempo desde su elaboración. Sin embargo, también se tomó en cuenta que los resultados podían indicar que debía profundizarse más en la forma de realizar las medidas eléctricas. Por ello, para los trabajos posteriores se realizaron las medidas con cables de alta calidad (con resistencias eléctricas bajas) y se hizo un estudio exhaustivo sobre las velocidades de barrido y demás parámetros de la estación de trabajo. Para esto se usó la celda de perovskita mencionada anteriormente, con lo cual se descartaron los problemas de contacto eléctrico o de forma de medida de las celdas.

2. Curvas J-V y parámetros obtenidos de la caracterización eléctrica de las celdas empleadas en el estudio del efecto de la humedad (sección 2.4 del Capítulo 4)





3. Curvas J-V (en sentido directo e inverso) de celdas mesoporosas normales bajo condiciones de oscuridad a diferentes porcentajes de humedad relativa (sección 2.4 del Capítulo 4)







4. Parámetros eléctricos correspondientes a una celda mesoporosa normal en función del ángulo de incidencia de la luz obtenidos en la primera etapa de optimización de procesos y sistema de medidas (sección 2.6. del Capítulo 4)

	Sentido antihorario, barrido directo										
Ángulo (grados)	Jsc (mA/cm ²)	Jsc norm.	Voc (V)	Voc norm.	FF (%)	FF norm.	$P_{máx}$ (W/cm ²)	PCE (%)	PCE norm.		
0	21.9	1.00	1.046	1.00	60	1.0	13.8	13.8	1.0		
15	20.5	0.94	1.053	1.01	60	1.0	13.0	13.5	1.0		
30	18.4	0.84	1.065	1.02	62	1.0	12.1	14.0	1.0		
45	13.8	0.63	1.050	1.01	63	1.1	9.1	12.9	0.9		
60	9.0	0.41	1.044	0.998	65	1.1	6.1	12.2	0.9		
75	3.5	0.16	1.015	0.970	67	1.1	2.4	9.1	0.7		
	Sentido antihorario, barrido inverso										
Ángulo (grados)	Jsc (mA/cm ²)	Jsc norm.	Voc (V)	Voc norm.	FF (%)	FF norm.	$P_{máx}$ (W/cm ²)	PCE (%)	PCE norm.		
0	21.4	1.00	1.038	1.00	63	1.0	14.1	14.1	1.0		
15	20.5	0.96	1.046	1.01	63	1.0	13.4	13.9	1.0		
30	18.3	0.86	1.058	1.02	63	1.0	12.3	14.2	1.0		
45	13.8	0.65	1.042	1.00	64	1.0	9.3	13.1	0.9		
60	9.1	0.42	1.034	0.997	67	1.1	6.2	12.5	0.9		
75	3.4	0.16	1.002	0.965	70	1.1	2.4	9.3	0.7		
		S	entido ho	orario, bai	rido di	recto					
Ángulo (grados)	Jsc (mA/cm ²)	Jsc norm.	Voc (V)	Voc norm.	FF (%)	FF norm.	$\frac{P_{máx}}{(W/cm^2)}$	PCE (%)	PCE norm.		
0	20.4	1.00	1.065	1.00	62	1.0	13.6	13.6	1.0		
15	19.5	0.96	1.064	0.999	62	1.0	12.9	13.4	1.0		
---------------------------------------	--	--	--	--	---	--	--	---	---		
30	17.7	0.87	1.060	0.996	62	1.0	11.6	13.4	1.0		
45	13.9	0.68	1.052	0.988	63	1.0	9.2	13.0	1.0		
60	8.4	0.41	1.045	0.981	67	1.1	5.9	11.7	0.9		
75	3.5	0.17	1.015	0.953	67	1.1	2.4	9.1	0.7		
Sentido horario, barrido inverso											
Ángulo	Jsc	Jsc	Voc	Voc	FF	FF	Pmáx	PCE	РСЕ		
(grados)	(mA/cm^2)	norm.	(V)	norm.	(%)	norm.	(W/cm^2)	(%)	norm.		
(grados) 0	(mA/cm ²) 20.6	norm. 1.00	(V) 1.055	norm. 1.00	(%) 63	norm. 1.0	(W/cm²) 13.6	(%) 13.6	norm. 1.0		
(grados) 0 15	(mA/cm ²) 20.6 19.7	norm. 1.00 0.96	(V) 1.055 1.055	norm. 1.00 1.00	(%) 63 63	norm. 1.0 1.0	(W/cm ²) 13.6 13.1	(%) 13.6 13.6	norm. 1.0 1.0		
(grados) 0 15 30	(mA/cm ²) 20.6 19.7 17.7	norm. 1.00 0.96 0.86	(V) 1.055 1.055 1.052	norm. 1.00 1.00 0.998	(%) 63 63 63	norm. 1.0 1.0 1.0	(W/cm ²) 13.6 13.1 11.8	(%) 13.6 13.6 13.7	norm. 1.0 1.0 1.0		
(grados) 0 15 30 45	(mA/cm ²) 20.6 19.7 17.7 14.0	norm. 1.00 0.96 0.86 0.68	(V) 1.055 1.055 1.052 1.043	norm. 1.00 1.00 0.998 0.989	(%) 63 63 63 63 63 64	norm. 1.0 1.0 1.0 1.0	(W/cm ²) 13.6 13.1 11.8 9.4	(%) 13.6 13.6 13.7 13.2	norm. 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0		
(grados) 0 15 30 45 60	(mA/cm ²) 20.6 19.7 17.7 14.0 8.6	norm. 1.00 0.96 0.86 0.68 0.42	(V) 1.055 1.055 1.052 1.043 1.033	norm. 1.00 0.998 0.989 0.979	(%) 63 63 63 64 67	norm. 1.0 1.0 1.0 1.0 1.10	(W/cm ²) 13.6 13.1 11.8 9.4 5.9	(%) 13.6 13.6 13.7 13.2 11.8	norm. 1.0 1.0 1.0 0.9		