

Fabricación y estudio de celdas solares de perovskitas

Por Lic. Walter Oswaldo Herrera Martinez

Directora

Dra. M. Dolores Pérez

Tesis para optar por el Título de Doctor en Ciencias y Tecnología mención Física

Departamento Física de la Materia Condensada

Gerencia de Aplicación, Investigación, Desarrollo e Innovación (GAI+D+i)

Comisión Nacional de Energía Atómica

República Argentina

2023

Resumen.

Desde hace ya varios años, la energía solar se ha convertido en una alternativa muy atractiva para la generación de electricidad gracias a su sustentabilidad y su carácter renovable. Las celdas solares son dispositivos que nos permiten convertir la luz solar directamente en electricidad. Con el tiempo este tipo de tecnología ha ido cambiando, siendo de relevancia para su desarrollo gran cantidad de nuevos materiales diferentes a los semiconductores clásicos como el silicio, el germanio o el Arseniuro de Galio, hoy en día se ha avanzado en el estudio y desarrollo de este tipo de dispositivos en base a polímeros y perovskitas orgánicas que destacan por su alta eficiencia y bajo costo de fabricación.

En este trabajo se explica como a partir de la deposición de películas delgadas, se fabricaron películas de perovskita de alta calidad cristalina, con las que posteriormente se desarrollaron celdas solares en condiciones ambientales, sin el uso de una caja de guantes, logrado alcanzar eficiencias de hasta el 14%.

Para poder lograr dicha eficiencia, primeramente, se realizó una búsqueda exhaustiva de bibliografía, para entender cómo se comportan físicamente los materiales semiconductores, ya que estos son los encargados de realizar todo el proceso de foto conversión. Las celdas solares, básicamente se basan en una juntura PN, que es la unión de dos semiconductores con diferente tipo de dopaje, es decir que cada uno de ellos puede transportar diferentes tipos de carga debido a modificaciones en su estructura cristalina.

Además de lo mencionado anteriormente, se estudió como influye sobre la eficiencia de dichos dispositivos el espectro solar que llega hasta la superficie. Una de las ventajas de la fabricación de celdas basadas en materiales de carácter orgánico, es que su síntesis no requiere de equipos complejos y que además los procesos pueden ser escalados posteriormente.

Cada una de las capas que conforma la celda debió ser estudiada mediante diferentes técnicas de caracterización, como Microscopia electrónica de barrido, con la que se logró estudiar las propiedades estructurales de las muestras y se determinó los espesores adecuados de cada una de las capas para obtener celdas eficientes, la difracción de rayos X, permitió identificar que las muestras poseían alta cristalinidad y la fase adecuada. Cuando se fabricaban las celdas era necesario estudiar sus características eléctricas mediante curvas de corriente voltaje, de esta forma se pudo identificar que materiales se podían usar como capa transportadora de huecos y también otros factores importantes como la densidad de corriente de cortocircuito que en promedio estaba por encima de los 16 mA/cm², el voltaje de corto circuito de aproximadamente 1.0 Voltio y Factor de llenado superior al 73%. También se estudió la cantidad de fotones convertidos en electricidad mediante mediciones de eficiencia cuántica externa, en las cuales se observó que las celdas en algunas ocasiones presentaban problemas de absorción en determinado rango de valores. Mediante la técnica rejilla móvil se logró determinar que los portadores de carga de las películas de perovskita

tenían movilidades de aproximadamente del orden de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para electrones y $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para huecos, que son valores acordes a los reportados en la literatura.

Otra parte de este estudio se basó en el análisis de daño por radiación, todo ello mediante el uso del acelerador Tandem, que es un acelerador de iones pesado perteneciente al Centro Atómico Constituyentes y que fue inaugurado en el año 1985. Se estudiaron películas irradiadas con partículas alfa de energía de 2 MeV, 5 MeV y 10 MeV, que sería el tipo de radiación que recibiría una muestra en una órbita baja, todo esto con el fin de analizar la viabilidad del uso de dichas celdas para aplicaciones espaciales. Mediante la técnica de espectroscopia Raman se notó la formación de óxidos de plomo debido a la superficie irradiada altamente reactiva y su interacción con el oxígeno atmosférico, también se apreció que cuando las muestras irradiadas estaban recubiertas con PMMA (un polímero termoplástico), el espectro no mostraba los picos correspondientes a dichos óxidos.

Basados en el análisis con la espectroscopia Raman, se realizaron en simulaciones con el software wxAMPS para determinar qué tipo de defectos se formaban en las muestras, y se usó el software SRIM/TRIM que permite calcular las interacciones entre iones y la materia. Todo lo anterior, con el propósito de estudiar los efectos de radiación en celdas solares de perovskita, para ello se usó una de las líneas del acelerador Tandem, la cual pertenece al departamento Energía Solar de la Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA, dicha línea cuenta con una recámara especial para desarrollar diferentes estudios de daño por radiación. Se lograron realizar curvas de corriente voltaje in-situ, mientras se irradiaban las muestras con protones de 10 MeV y dichas mediciones mostraron la gran estabilidad de las celdas frente a dicho tipo de radiación, ya que no se observaron cambios relevantes en la J_{sc} ni en el V_{oc} .

Abstract

For several years now, solar energy has become a very attractive alternative for electricity generation due to its sustainability and renewable nature. Solar cells are devices that allow us to directly convert sunlight into electricity. Over time, this type of technology has evolved, and the development of numerous new materials other than classic semiconductors such as silicon, germanium, or gallium arsenide has been crucial. Nowadays, significant progress has been made in the study and development of these devices based on polymers and organic perovskites, which are known for their high efficiency and low manufacturing cost.

This work explains how high-quality crystalline perovskite films were fabricated through the deposition of thin films. Subsequently, solar cells were developed using these films under ambient conditions, without the use of a glovebox, achieving efficiencies of up to 14%.

In order to achieve such efficiency, an exhaustive literature search was conducted initially to understand the physical behavior of semiconductor materials, as they are responsible for the entire photoconversion process. Solar cells are essentially based on a PN junction, which is the junction of two semiconductors with different doping types. This means that each of them can transport different types of charges due to modifications in their crystalline structure.

In addition to what was mentioned earlier, the influence of the solar spectrum reaching the surface on the efficiency of these devices was also studied. One advantage of manufacturing cells based on organic materials is that their synthesis does not require complex equipment, and the processes can be scaled up later.

Each layer that makes up the cell had to be studied using different characterization techniques. Scanning electron microscopy was used to study the structural properties of the samples and determine the appropriate thicknesses of each layer to achieve efficient cells. X-ray diffraction was utilized to identify the high crystallinity and proper phase of the samples. During cell fabrication, it was necessary to study their electrical characteristics using current-voltage curves. This helped identify suitable materials as hole transport layers and other important factors such as the short-circuit current density, which averaged above 16 mA/cm², the short-circuit voltage of approximately 1.0 Volt, and a fill factor above 73%. The amount of photons converted into electricity was examined through external quantum efficiency measurements. It was observed that the cells occasionally exhibited absorption issues within certain value ranges. Using the movable grating technique, the charge carriers' mobilities in the perovskite films were determined to be approximately $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for electrons and $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for holes, values consistent with those reported in the literature.

Another part of this study focused on radiation damage analysis, using the Tandem accelerator, which is a heavy ion accelerator belonging to the Constituyentes Atomic Center and was inaugurated in 1985. Films irradiated with alpha particles of energies 2 MeV, 5 MeV, and 10 MeV were studied, representing the type of radiation a sample would receive in a low Earth orbit. The goal was to analyze the feasibility of using such cells for space applications. Using Raman spectroscopy, the formation of lead oxides was observed due to the highly reactive irradiated surface and its interaction with atmospheric oxygen. It was also noted that when the irradiated samples were coated with PMMA (a thermoplastic polymer), the spectrum did not exhibit the corresponding peaks of those oxides.

Based on the Raman spectroscopy analysis, simulations were conducted using the wxAMPS software to determine the types of defects formed in the samples. The SRIM/TRIM software was also used to calculate the interactions between ions and matter. All of these efforts aimed to study the radiation effects on perovskite solar cells. One of the lines of the Tandem

accelerator, belonging to the Solar Energy Department of the National Atomic Energy Commission (CNEA), was utilized for this purpose. This line has a special chamber for conducting various radiation damage studies. In-situ current-voltage curves were successfully obtained while irradiating the samples with 10 MeV protons. These measurements demonstrated the remarkable stability of the cells against such radiation, as no significant changes were observed in J_{sc} (short-circuit current density) or V_{oc} (open-circuit voltage).

Agradecimientos.

Agradezco de todo corazón a todas las personas e instituciones que de alguna manera contribuyeron en la realización de esta tesis, ya que, gracias a su apoyo fue posible llevar a cabo este arduo proceso.

En primer lugar, quiero agradecer a mi directora M. Dolores Pérez, por su dedicación, paciencia, sus valiosas sugerencias, por haber compartido sus conocimientos en el área de la energía solar y también de química, las muchas horas que paso realizándome correcciones, su gran labor realizando las diferentes tareas administrativas que no son pocas, por proveer y gestionar los recursos y equipos que permitieron alcanzar los resultados obtenidos en este trabajo.

También es importante para mí agradecer a todos aquellos docentes quienes me proporcionaron una buena educación y los conocimientos necesarios para poder abordar este trabajo.

A los miembros del comité evaluador de esta tesis, por el valioso tiempo invertido para realizar la minuciosa revisión de este trabajo, y sus importantes sugerencias que contribuyeron a mejorarlo.

Es importante también reconocer el apoyo y comprensión de mi familia, el apoyo de mi madre y amigos durante este proceso, ya que su ayuda fue fundamental para poder superar los diferentes desafíos y obstáculos durante el camino.

Además, debo agradecer al CONICET, ya que gracias a la beca se pudo lograr llevar a cabo esta tesis. También a las otras instituciones, como la Universidad San Martín, el Instituto Sabato, la Comisión Nacional de Energía Atómica y todos aquellos otros que nos brindaron los espacios físicos para poder realizar los experimentos y las caracterizaciones necesarias.

Finalmente, quiero expresar mi gratitud a todos los que participaron voluntariamente en este trabajo y ayudaron con su tiempo ya fuese realizando mediciones o analizando datos, ya que sin ellos esto no hubiese sido posible.

A Paula Giudici por su ayuda en las mediciones y análisis de espectroscopia Raman para las películas de perovskita.

A Martín Alurralde por su colaboración al momento de realizar los estudios de daño por radiación.

A Federico Ventosinos, por habernos permitido usar sus medidas de estimación de movilidad de portadores en perovskitas.

Finalmente, a todos mis compañeros del DES, en especialmente a los de la oficina quienes son grandes personas y con los que pude compartir grandes momentos y que también aportaron su granito de arena para hacer todo esto posible.

Índice General

Resumen.	3
Abstract.	4
Agradecimientos.	7
Índice general.	8
1. Introducción.	11
1.1. Energía solar.	11
1.2. Celdas solares.	14
1.3. Luz del sol	15
1.4. Principios de las celdas solares.	17
1.5. Tecnologías de generación fotovoltaica.	19
1.5.1. Primera generación.	20
1.5.2. Segunda generación.	21
1.5.3. Tercera generación.	21
1.6. Celdas solares de perovskita.	21
1.7. Resumen de tesis.	24
1.8. Referencias.	25
2. Fabricación de celdas solares de perovskita.	28
2.1. Introducción.	28
2.2. Técnicas de deposición.	30
2.2.1. Método de un solo paso.	30
2.2.2. Método de dos pasos.	31
2.3. Descripción de las técnicas de caracterización empleadas durante la fabricación de películas y de celdas solares de perovskita.	32
2.3.1. Curvas J - V .	32
2.3.2. Eficiencia cuántica externa (EQE).	37
2.3.3. Difracción de Rayos X.	39
2.3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	40

2.3.5. Espectroscopía Raman.	43
2.3.6. Daño por radiación en celdas solares.	47
2.3.7. Simulación de daño mediante WxAMPS.	48
2.3.8. Simulación de interacción de iones pesados mediante SRIM-TRIM.	50
2.4. Resumen de la fabricación y caracterización.	53
2.5. Referencias.	53
 3. Celdas solares de perovskita (camino de la eficiencia).	
3.1. Optimización del proceso de fabricación.	56
3.1.1. Optimización de la capa de TiO ₂ .	57
3.1.2. Optimización de la capa activa.	59
3.1.3. Optimización de la capa transportadora de huecos.	63
3.2. Análisis de las características eléctricas de celdas obtenidas durante un periodo de tres años.	63
3.3. Referencias.	66
 4. Efecto de radiación de protones de alta en energía en películas de MAPbI₃ observado por espectroscopía micro-Raman.	69
4.1. Introducción.	69
4.2. Métodos experimentales.	70
4.3. Resultados y discusión.	71
4.3.1. Caracterización de películas de MAPbI ₃ mediante la técnica de espectroscopía Raman y fotoluminiscencia.	71
4.3.2. Irradiación y caracterización de películas de MAPbI ₃	75
4.4. Conclusiones.	84
4.5. Referencias.	85
 5. Evaluación de la resistencia de celdas solares de perovskita a la irradiación de protones de alta energía para aplicaciones espaciales.	89

5.1. Introducción.	89
5.2. Montaje experimental.	90
5.3. Detalles de la simulación.	92
5.4. Resultados y discusión.	93
5.4.1. Respuesta de la curva J - V con irradiación.	93
5.4.2. Simulación SRIM/TRIM.	96
5.4.3. Respuesta espectral.	98
5.4.4. Efecto de variar el material del HTL.	99
5.4.5. Simulación numérica mediante WxAMPS.	100
5.5. Conclusiones.	105
5.6. Referencias.	106
 6. Estimación de la movilidad de portadores y tiempo de vida de recombinación en Películas de perovskitas de haluro utilizando la técnica de rejilla móvil.	 112
6.1. Introducción.	112
6.2. Técnica de fotoportador con rejilla móvil.	113
6.3. Detalles experimentales y pretratamiento de datos.	117
6.4. Resultados.	119
6.5. Discusión.	121
6.6. Apéndice.	128
6.7. Conclusiones.	130
6.8. Referencias.	131
7. Conclusiones generales	135

Capítulo 1

Síntesis y caracterización de celdas solares de perovskita basadas en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

1. Introducción.

Uno de los principales retos de la ciencia en estos últimos años es la lucha contra el calentamiento global, fenómeno que hace referencia al aumento de la temperatura sobre la superficie de la tierra. La actividad humana libera grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2), metano y otros gases nocivos a la atmósfera que contribuyen al aumento de la temperatura en el planeta.¹ La demanda energética mundial, la industrialización y el hecho de que cada día más procesos son automatizados para la agilización en la fabricación de productos, ha logrado que las grandes plantas industriales requieran enormes cantidades de energía para los procesos de transformación de las materias primas.² Aún hoy en día algunas plantas de energía usan carbón para su funcionamiento, la quema de combustibles fósiles debido a los medios de transporte como los autos, las motocicletas y los aviones, libera grandes cantidades de monóxido de carbono aportando en gran medida al calentamiento global.

Para solventar los problemas energéticos mencionados anteriormente se han desarrollado las llamadas energías renovables y sostenibles, que son aquellas que no generan gases de invernadero. Entre estas se encuentran la energía geotérmica, la energía eólica y la energía solar, desarrollándose rápidamente estas dos últimas durante la última década.³ En cuanto a la energía solar, hoy en día existen diversos tipos de materiales empleados en la industria fotovoltaica y debido a sus bajos costos, facilidades de fabricación, escalabilidad y alta eficiencia, ya no sólo se usan los semiconductores tradicionales en la fabricación de los paneles solares.

1.1 Energía solar.

Cuando se alude a la energía solar, se hace referencia a la obtención de energía a partir de la radiación electromagnética proveniente del sol. La principal ventaja que ofrece este tipo de energía frente a las otras es que procede de una fuente de energía prácticamente inagotable, limpia y además descentralizada, haciendo referencia a que se puede generar y usar localmente, lo cual es una gran ventaja ya que no existiría la necesidad de largas y costosas líneas de transmisión. Otra de sus ventajas es que

permitiría reducir el uso de combustibles fósiles, contribuyendo a la disminución en las emisiones gases de efecto invernadero generados por otras tecnologías.

Existen diversas formas de aprovechar la energía solar, una de las formas más comunes es mediante el uso de colectores de calor, los cuales son sistemas térmicos que permiten intercambiar energía mediante el uso de termotanques donde se pueden calentar líquidos o gases. Los más comunes son los de baja temperatura (entre 40°C y 65°C) y se suelen emplear en uso doméstico, permitiendo obtener agua caliente sin la generación de emisiones contaminantes. Consisten en una caja plana aislada con una cubierta transparente que permite que la luz del sol pase a través de ella calentando algún líquido absorbente de radiación infrarroja y la transforma en calor, permitiendo usar este para calentar agua o aire en alguna edificación.

También existen los sistemas térmicos de media temperatura (entre 100°C y 300°C) y de alta temperatura (superiores a 500°C). Para alcanzar estas temperaturas es necesario el uso de concentradores solares, y en general este tipo de sistemas suelen ser utilizados en procesos industriales como desalinización y producción de químicos y combustibles. Su funcionamiento se basa en el uso de espejos reflectores parabólicos que pueden concentrar la radiación solar en un área muy pequeña, de esta manera se puede producir vapor sobrecalentado de algún tipo de aceite o agua. Luego se puede usar el flujo de vapor a gran presión para mover una turbina transformando la energía térmica en mecánica y posteriormente en energía eléctrica. Esos sistemas suelen ser más eficientes que los mencionados en el párrafo anterior, pero una de sus desventajas es que necesitan un sistema que les permita seguir el movimiento del sol, con lo cual tendrían un coste adicional.

También existen concentradores basados en reflectores lineales de Fresnel,^{4,5} que son espejos planos montados en marcos y dispuestos en filas de tal manera que queden inclinados en ángulo para concentrar la energía solar en un tubo receptor ubicado sobre los espejos, esta energía térmica se usa para calentar un fluido y generar vapor y electricidad con ayuda de una turbina.

La otra forma comúnmente utilizada de aprovechar la energía proveniente del sol es el uso de sistemas fotovoltaicos, los cuales nos permiten convertir directamente la luz

solar en electricidad, ya sea para su uso inmediato o almacenamiento. Estos sistemas se encuentran diseñados en base a un conjunto de dispositivos denominados paneles solares fotovoltaicos constituidos por celdas fotovoltaicas, que son las encargadas de convertir la luz del sol directamente en electricidad. La generación de energía solar fotovoltaica ha crecido considerablemente en los últimos años, manifestándose en la implementación de grandes plantas de recolección.

Los paneles fotovoltaicos están diseñados para capturar la mayor cantidad posible de energía solar y convertirla mediante procesos físicos en electricidad. Dichos paneles se pueden diseñar para ser instalados en diferentes lugares, como por ejemplo techos de edificios, grandes terrenos en zonas libres de vegetación, estructuras flotantes, etc. Además, poseen la ventaja de que la energía producida por estos puede ser inmediatamente utilizada o almacenada en bancos baterías.

Estos sistemas no generan gases de efecto invernadero, ni otros contaminantes mientras son utilizados, además tienen un tiempo de vida estimado de aproximadamente 20 años como en el caso de los paneles solares fabricado de silicio, convirtiéndolos en una gran opción para enfrentar las problemáticas ambientales actuales.

Esta tecnología tuvo un gran avance en los años 70 debido al desarrollo de celdas solares de capa delgada y a la aparición de paneles de silicio monocristalino, lo que permitió aumentar la eficiencia y una reducción en los costos de producción de estos materiales. Mas adelante en la época de los 90's la generación de este tipo de energía se convirtió una opción viable para la generación a gran escala.

En la actualidad estos sistemas tienen una gran variedad de aplicaciones, como por ejemplo en los sistemas de radar que se encuentran en las carreteras, el alumbrado eléctrico que está en las autopistas dentro y fuera de las ciudades, algunas empresas se abastecen de granjas solares, también lo hacen hogares en zonas rurales remotas que no tienen acceso a la red eléctrica. En algunos países del mundo existe la denominada generación distribuida que consiste en la producción de energía eléctrica de forma descentralizada (ya sea de sistemas fotovoltaicos, eólicos, biocombustibles, etc.), es decir no se depende de una central eléctrica principal, es decir que la electricidad

generada es consumida en el lugar donde se produce y en algunos casos el exceso de energía generada puede ser vendida a la empresa que administra la red eléctrica.

El aprovechamiento de la energía solar contribuye al desarrollo sostenible ya que está libre de emisiones comparada con otro tipo de fuentes de energía no renovables, como el petróleo, el gas, etc.

1.2. Celdas solares.

Las celdas solares deben su nacimiento a las observaciones del físico Alexandre-Edmond Becquerel (1839), a quien se le atribuye el descubrimiento del efecto fotovoltaico y a la posterior contribución de otros investigadores como Charles Fritts (1883), Chapin, Pearson y Prince (1954) quienes desarrollaron la primera celda solar moderna en los laboratorios Bell. Estos dispositivos son capaces de convertir la luz solar directamente en electricidad y se basan en el uso de semiconductores, siendo el más común de ellos el silicio que es un material muy abundante y económico, es ideal para este tipo de aplicaciones ya que puede absorber un amplio rango de longitudes de onda. En los años 60's Shockley y Queisser desarrollaron estudios termodinámicos sobre las celdas solares basadas en junturas p-n, llegando a predecir un máximo teórico de eficiencia del 29%, este es el conocido límite de Shockley y Queisser (SQ limit) y que dió paso para analizar la eficiencia de las celdas solares y sus mecanismos de pérdidas.⁶

La figura 1.1 muestra la representación de un corte transversal de una celda solar tradicional, al absorber la radiación proveniente del sol transforma parte de ésta en corriente eléctrica. Este sistema básicamente es un diodo que al absorber fotones de cierta energía $\hbar\omega$, genera portadores de carga dentro de la estructura permitiendo que se muevan en cierta dirección preferencial. En la parte superior de la celda existe una rejilla metálica de contactos eléctricos que permite que entre luz solar a la celda y además hace posible la extracción de la corriente fotogenerada y su posterior uso en algún dispositivo externo. Para mejorar la eficiencia del dispositivo, este se encuentra cubierto por una capa antireflectiva cuyo propósito es que la luz reflejada por el semiconductor regrese nuevamente al interior de la estructura, permitiendo tener una mayor eficiencia en el proceso de conversión de luz solar en energía eléctrica.

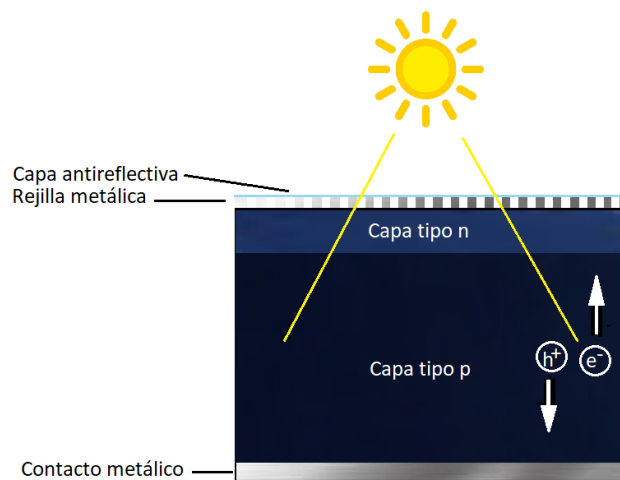


Figura 1.1 Representación esquemática de una celda solar tradicional de silicio y la formación de pares electrón-hueco.

1.3 Luz del sol

Como es bien sabido, el Sol es nuestra principal fuente de radiación electromagnética. Gracias a la radiación solar proveniente de él, se sustentan la mayoría de las formas de vida que conocemos en la tierra. En su superficie tiene una temperatura aproximada de 5800 K, y basados en su espectro, este coincide bastante bien con el modelo de radiación de cuerpo negro,⁷ con un máximo en $0,5 \mu m$ es decir 2,48 eV, además, emite a una tasa de radiación de $3,8 \times 10^{11}$ Watts,⁸ de los cuales solo dos partes por millón llegan a la tierra, con lo que en el borde de la atmósfera terrestre tendríamos una radiación solar de aproximadamente 1353 W/m^2 .⁹

La luz solar está compuesta por fotones, que son paquetes de radiación electromagnética, y ésta se encuentra distribuida en un espectro muy amplio de energía que va desde los 0,4 eV hasta 6,19 eV. Debido a las características de las celdas solares, especialmente su rango de absorción, la parte del espectro que nos interesa es la que abarca energías desde 1,5 eV hasta los 3,0 eV es decir el espectro visible, llegando a los 1,35 eV si se incluye la región infrarroja.

Debido a que la atmósfera está compuesta por diversos gases, estos pueden absorber parte del espectro de la radiación solar que llega a nuestro planeta, entonces para caracterizar el espectro solar en la superficie de la tierra se usa el coeficiente de masa aire (*Air Mass* por sus siglas en inglés), es decir para cierto espesor de la atmósfera l_0 ,

el camino l seguido por la radiación solar incidente con relación a un ángulo α respecto a la normal de la tierra está dado por:

$$l = \frac{l_0}{\cos \alpha} \quad (1.1)$$

Donde la relación $\frac{l}{l_0}$ es el coeficiente masa aire o AM.

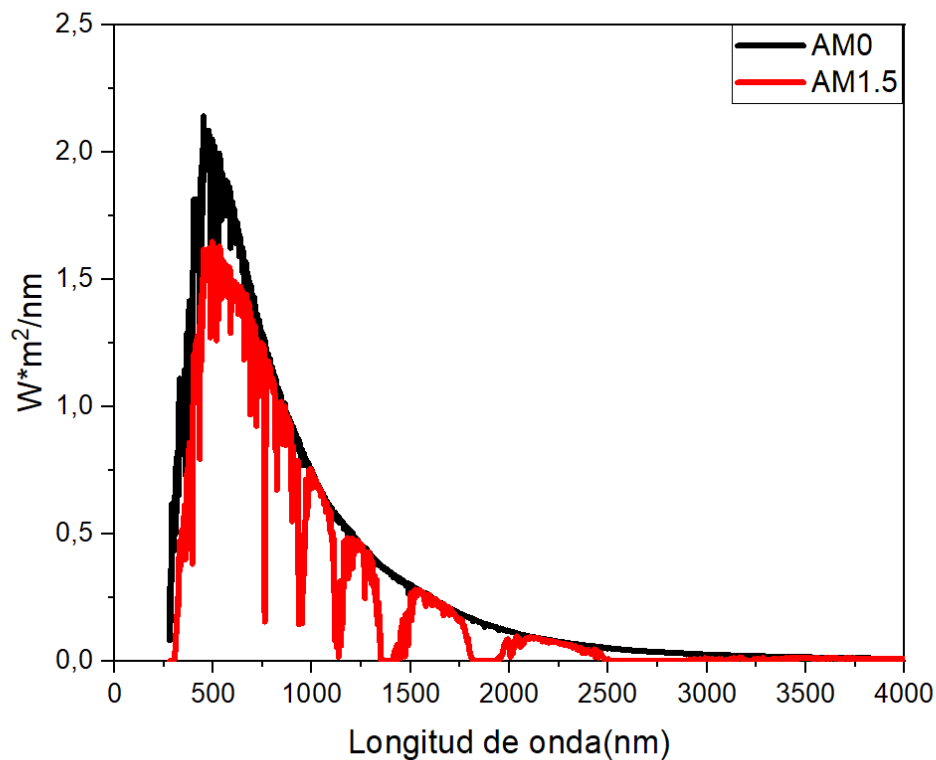


Figura 1.2 Espectros de referencia solar AM0 y AM1.5

De la figura 1.2, la línea negra correspondería al espectro solar al exterior de la atmósfera, típicamente el espectro utilizado para aplicaciones espaciales y se denomina AM0. Por otro lado, típicamente para un clima moderado en la corteza terrestre corresponde el espectro llamado AM1.5 que en este caso está representado por la línea roja, ambos espectros fueron modelados usando el modelo **SMARTS2** (*Simple Model for Atmospheric Radiative Transmission of Sunshine*), y pueden ser descargados directamente de la página www.nrel.gov. Estos modelos de espectros son un estándar usado para la evaluación de la eficiencia de los dispositivos que generan energía solar.

El espectro AM1.5G es una versión ajustada del espectro AM1.5, que tiene en cuenta las variaciones relacionadas con las estaciones del año y la intensidad de la luz solar, con lo que sería una mejor representación de la energía que recibirían los sistemas fotovoltaicos lo largo del año. El espectro AM1.5 D agrega un ajuste más al espectro anterior, ya que tiene en cuenta el efecto sobre la radiación solar que llega a la superficie de la tierra de la luz difusa, debido a reflexión en las nubes, la niebla, el polvo y otros elementos atmosféricos.

1.4 Principios de las celdas solares.

Las celdas solares pueden ser fabricadas en base a diferentes tipos de semiconductores, estos materiales deben sus características eléctricas a su estructura cristalina altamente ordenada, y se pueden comportar como conductores o aislantes. Una forma de cambiar sus propiedades eléctricas es mediante un proceso denominado dopaje, que consiste en agregar impurezas al material y dependiendo de la naturaleza de éstas, se puede generar un exceso de cargas dentro de la estructura. El comportamiento de estos materiales puede explicarse mediante la mecánica cuántica y se basa en la teoría de bandas explicada por el teorema de Bloch.

El movimiento de las cargas en los cristales semiconductores se puede estudiar mediante el modelo de una partícula confinada en una caja tridimensional, al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se puede analizar la dinámica de dichas cargas.

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(\vec{r})]\psi = 0 \quad (1.2)$$

De la ecuación (1.2), m es la masa del electrón, $\hbar$ es la constante de Planck dividido 2π , E es la energía del electrón y $U(\vec{r})$ es el potencial de energía periódico adentro del semiconductor.

Debido a la superposición de los niveles de energía disponibles en el cristal se forman bandas de energía, es decir hay algunos niveles de energía que están permitidos y otros no, en general los electrones de un sistema en equilibrio termodinámico ocuparían primero los niveles más bajos de energía; si se aplica un campo eléctrico externo, en caso de existir estados libres cercanos, los electrones solo pueden moverse a un estado

cuántico ligeramente superior. La figura 1.3 muestra una representación simplificada de este fenómeno.

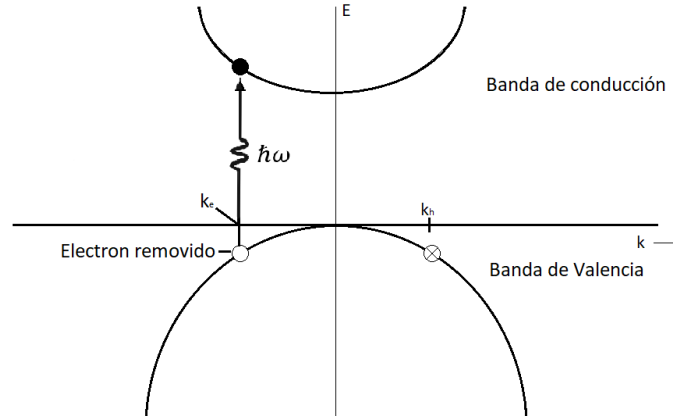


Figura 1.3 Representación simplificada del modelo de bandas de energía vs. el momento del cristal y el mecanismo de transición entre bandas.

En la figura 1.3 se aprecia que un electrón de la banda de valencia llena absorbe un fotón de energía $\hbar\omega$ permitiendo que la carga sea promovida a la banda de conducción, luego el vector de onda en la banda de valencia debería ser $-K_e$ y correspondería al vector de onda del hueco que ocupó la banda de valencia, con lo que $K_h = -K_e$. Después de la absorción del fotón $K_e + K_h = 0$, y el vector de onda del sistema sería invariante después de la absorción del fotón y la creación del par electrón-hueco.

La banda que está completamente ocupada por los electrones se denomina banda de valencia y la banda que está vacía próxima a esta, banda de conducción. Las bandas son parabólicas, pero no necesariamente tienen la misma curvatura, usando la solución de la ecuación 1.2 y la segunda ley de Newton, se puede llegar a la siguiente ecuación.

$$m^* = \left[\frac{d^2 E}{dp^2} \right]^{-1} = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \right]^{-1} \quad (1.3)$$

Donde se demuestra que la curvatura de la banda depende de la masa efectiva de los portadores.

Mediante la ecuación de Schrödinger podemos calcular también la densidad de estados de energía para cada una de las bandas, usando el modelo de una partícula en una caja vacía para este caso, con lo que se puede llegar a las dos siguientes ecuaciones:

$$g_C(E) = \frac{m_n^* \sqrt{2m_n^*(E-E_C)}}{\pi^2 \hbar^3}, g_V(E) = \frac{m_p^* \sqrt{2m_p^*(E-E_V)}}{\pi^2 \hbar^3} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1} \quad (1.4)$$

m_n^* representa la masa efectiva de una partícula con carga negativa y m_p^* la de una con carga positiva, E_C es la energía de la banda de conducción y E_V la energía de la banda de valencia.

En los metales estas bandas están prácticamente superpuestas y los electrones pueden saltar fácilmente de una banda a otra al suminístrale una energía casi despreciable.

La separación de estas bandas se denomina ancho de banda o *Band-Gap* y en el caso de los semiconductores esta brecha de energía es suficientemente baja para que algunos de los electrones de la banda de valencia puedan pasar a la banda de conducción solo debido a la energía térmica del material, haciendo que estos materiales a temperatura ambiente sean conductores débiles. Los semiconductores más estudiados son el silicio y el germanio que poseen un band-gap de 0,7 eV y 1,1 eV respectivamente. Cualquier fotón que posea una energía superior a la del gap, puede ser absorbido y promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

En principio, el efecto fotovoltaico se da en las celdas solares, que son dispositivos hechos en base a la unión de dos semiconductores, uno tipo p que contiene un exceso de huecos y otro tipo n con exceso de electrones, estos conforman una denominada juntura p-n. En la región donde se unen estos materiales, se crea una llamada zona de deflexión que es una región donde se recombinan el exceso de electrones y huecos de los semiconductores, dejando una zona ausente de portadores de carga, con lo que se genera un campo eléctrico que actúa como barrera para el flujo de portadores de carga.

1.5 Tecnologías de generación fotovoltaica.

Durante los últimos años y gracias al avance tecnológico, se han venido desarrollando y estudiando diversos materiales que han dado paso a la mejora en las tecnologías fotovoltaicas emergentes, según se muestra en la figura 1.4.

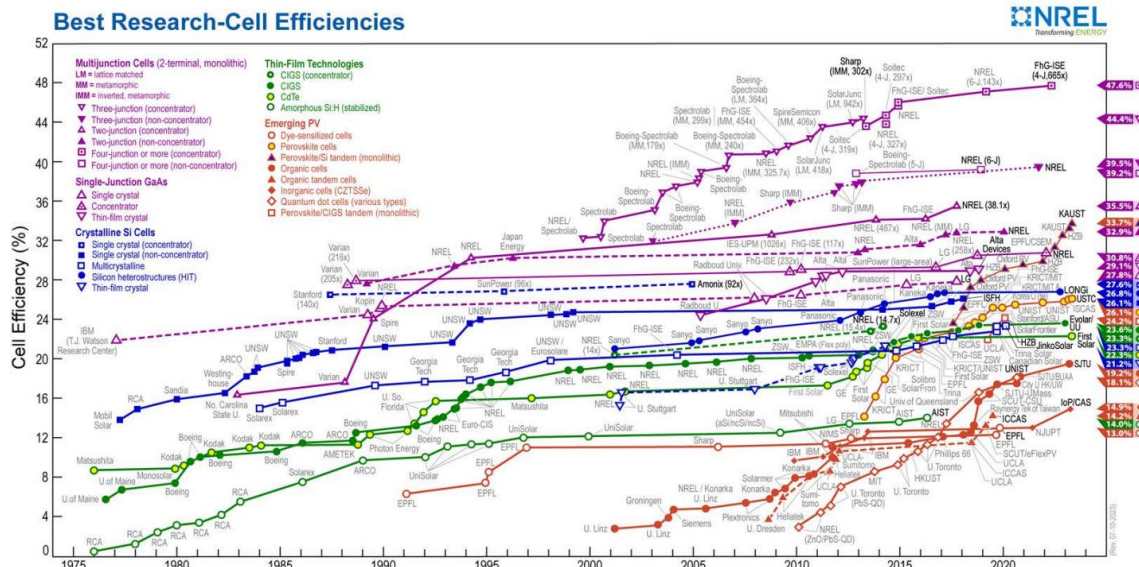


Figura 1.4 Gráfico de las eficiencias récord certificadas (hasta 2023) para cada de tipo de tecnología de generación fotovoltaica conocida.

Las celdas se suelen clasificar dentro de tres generaciones:

1.5.1. Primera generación: basadas en semiconductores como el silicio Si, el germanio Ge o el arseniuro de galio GaAs, son el tipo más común de celdas solares y han sido utilizadas durante muchos años. Las celdas de silicio son fabricadas a partir de obleas extraídas de un bloque de silicio que se obtiene generalmente usando el método de Czochralski. Este método permite producir monocristales de alta calidad y con un mínimo de defectos y consiste en introducir una semilla de cristal del elemento deseado en un crisol con material fundido, al extraer lentamente la semilla, el material se enfría y solidifica formando un monocristal con una longitud y diámetro determinados por la tasa de extracción y la velocidad de rotación de la semilla. Posteriormente el lingote es cortado en obleas pequeñas y tratado para agregar impurezas de manera controlada y mejorar sus propiedades eléctricas.

Las celdas de GaAs se pueden fabricar mediante métodos diferentes, como por ejemplo epitaxia en fase vapor (*vapor-phase epitaxy VPE*), deposición de vapores metalorgánicos (*metal-organic chemical vapor deposition MOCVD*) o también usando el método de Czochralski.

Las celdas de primera generación son las celdas más estudiadas pero sus altos costos de fabricación impulsaron el desarrollo e investigación de nuevas tecnologías.

1.5.2. Segunda generación: hace referencia a las celdas construidas con películas delgadas en base a materiales como el telururo de cadmio (CdTe) o también las de cobre-indio-galio-selenuro (CuInGaSe_2) ó CIGS. Este tipo de celdas tiene una arquitectura diferente a las de primera generación ya que constan de dos semiconductores diferentes con dopajes tipo p y tipo n, depositadas sobre un contacto conductor y recubiertas con un electrodo superior generalmente hecho de algún óxido conductor transparente tipo ITO (*Indium Tin Oxide*) o FTO (*Fluorine Tin Oxide*).

1.5.3. Tercera generación: dentro de estas, tenemos las tecnologías emergentes, que incluye las celdas orgánicas, las inorgánicas y las celdas solares de puntos cuánticos. Debido a su bajo costo de producción este tipo de celdas son bastante atractivas como un futuro sustituto de las celdas de primera generación.

A partir de los 90's se empezaron a usar materiales de carácter orgánico diferentes a los típicos semiconductores empleados en las dos primeras generaciones, pero con propiedades optoelectrónicas adecuadas para su uso como tecnología fotovoltaica.

Dentro de las primeras celdas solares orgánicas, se encuentran las celdas sensibilizadas con tintas, que hicieron su aparición a principios de los 90's, estas celdas fueron denominadas DSSC por sus siglas en inglés (*Dye Sensitised Solar Cells*) y están basadas en un sistema electroquímico que consta de un electrolito entre dos electrodos foto sensibilizados. El sistema fue desarrollado por Brian O'Regan and Michael Grätzel.¹⁰ Estas celdas han llegado a alcanzar eficiencias de hasta el 14,7% en los últimos años.¹¹

1.6 Celdas solares de perovskita.

La perovskita más conocida es el CaTiO_3 , descubierta por Gustav Rose en 1839 y nombrada así en honor al mineralogista ruso Count Lev Alekseevich Perovski. Las celdas de perovskita se basan en compuestos cuya estructura es de la forma ABX_3 , donde A y B son cationes y X es un anión, todo material con esta estructura es denominado perovskita.

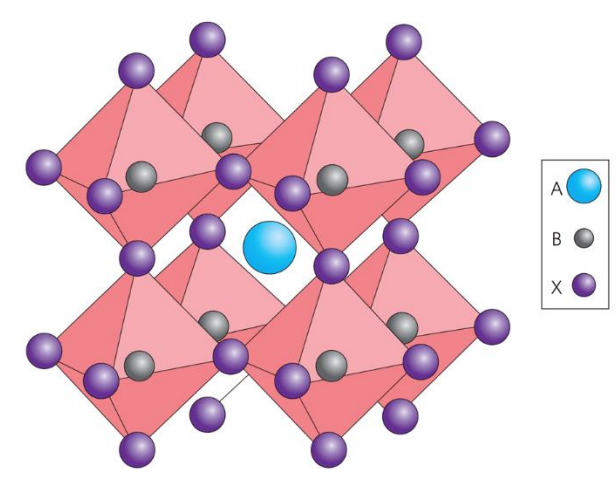


Figura 1.5 Representación de la estructura cristalina de una perovskita.

La perovskita de yoduro de metilamonio plomo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, posee una estructura cúbica cuyo parámetro de red tiene un valor aproximado de $a=6.29 \text{ \AA}$. Los octaedros de PbI_6 , están formados por los vértices de yodo y en su centro un átomo de plomo. En el centro de la celda de perovskita se encuentra la parte orgánica de MAI, que está coordinado por 12 yodos.

La primer celda solar de perovskita fue fabricada por Miyasaka en 2009, en la cual reemplazó el colorante de una DSSC por una película delgada de perovskita, logrando obtener una eficiencia del 3.8%.¹² Tiempo después en 2012 Grätzel y Snaith sustituyeron el electrolito por una película sólida de Spiro-OMeTAD alcanzando una eficiencia del 9.7%.¹³ Teóricamente este tipo de celdas podrían alcanzar eficiencias cercanas al 31%, la máxima eficiencia certificada por el NREL hasta 2023 es del 26,1% Figura 1.4.

Existen dos tipos de arquitectura para este tipo de celdas, la planar y la mesoporosa figura 1.6.

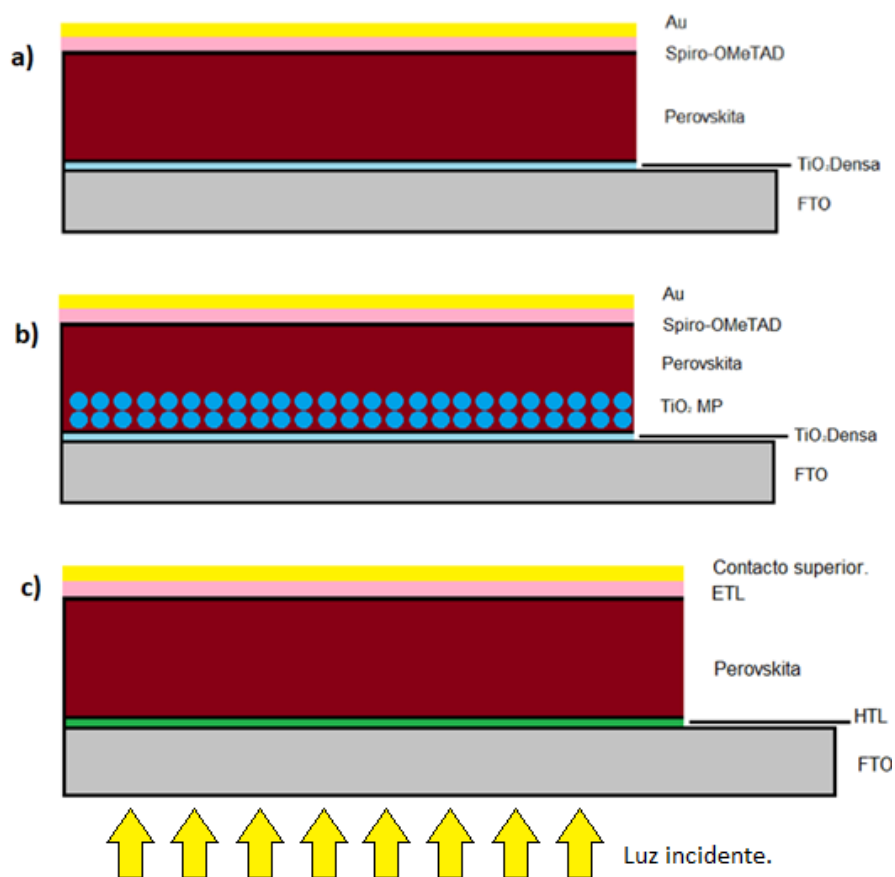


Figura 1.6 a) estructura típica de una heterojuntura mesoporosa, b) estructura de una celda solar planar, y c) celda planar invertida.

En principio, la estructura se comportaría como una celda tipo p-i-n constituida de la forma FTO/ETL/PVK/HTL/Au. Las celdas del tipo heterojuntura mesoporosa poseen una capa de TiO₂ densa de unos pocos nanómetros y cuyo propósito es evitar el contacto entre la perovskita y el electrodo inferior, como capa transportadora de electrones se usa una estructura de TiO₂ mesoporosa con poros de aproximadamente 30 nm y un espesor de 100 nm, donde se embeben los cristales de perovskita. Como HTL se usa una capa de Spiro-OMeTAD y como contacto superior una capa de oro.

A diferencia de las heterojuntas mesoporosas, las celdas planares se pueden hacer de forma invertida es decir tipo n-i-p gracias al uso de materiales orgánicos o poliméricos que son usados como capas transportadoras.^{14–17}

El uso de perovskitas de haluro de plomo en dispositivos fotovoltaicos ha recibido una atención superior debido a las altas eficiencias de conversión logradas en solo unos pocos años. Las diferentes propiedades de las películas de perovskita han sido

estudiadas en profundidad, incluyendo propiedades termodinámicas,¹⁸ efectos del procesamiento debido a los solventes,¹⁹ mecanismos de degradación,²⁰ y difusión iónica,²¹ entre otros. Estos esfuerzos han ayudado a comprender las características de este material, permitiendo a los investigadores fabricar celdas solares de perovskita con eficiencias de conversión de energía de hasta el 25%,²² valor que es comparable con las celdas solares tradicionales de silicio; su alta eficiencia está relacionada con su bandgap, su alto coeficiente de absorción, longitud de difusión²³ y gran tiempo de vida de los portadores de carga.²⁴ Otra de las ventajas que presentan frente a otros materiales es su bajo costo de producción y su escalabilidad, ya que se pueden fabricar por métodos como *roll-to-roll*, *solution processing*, *printing*, *slot-die*²⁵ entre otros. Otro de los factores de su bajo costo es la capa de TiO₂ mesoporosa, que a diferencia de otros materiales orgánicos con que funcionan como ETL, es muchísimo más barata de producir. Las celdas desarrolladas con este material también presentan otras características que hacen que le lleve ventaja a otro tipo de celdas solares, como por el ejemplo de que se pueden fabricar paneles solares flexibles,^{26,27} además de esto se pueden configurar con otro tipo de celdas en modo *tándem* para mejorar la eficiencia.^{28,29}

Uno de los principales desafíos en cuanto a las celdas solares de perovskita es su estabilidad, ya que es bien sabido que la humedad, la temperatura y la misma luz solar contribuyen a su degradación,³⁰ una de las formas de mitigar este fenómeno es el encapsulado de las celdas³¹ o el uso de diferentes materiales para funcionalizar la capa activa, permitiendo aumentar el tiempo de vida de este tipo de celdas.

1.7 Resumen de tesis

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se explicará cómo se realizó el proceso de síntesis de los diferentes materiales que hacen parte de la estructura de una celda solar de perovskita CH₃NH₃PbI₃. Además, también se discutirá cómo se determinó mediante los datos obtenidos a través de diferentes técnicas de caracterización, ya sean morfológicas, estructurales, eléctricas o composicionales, la mejor manera de fabricar una celda solar de CH₃NH₃PbI₃. Por otro lado, respecto a la capa activa, se presentará el estudio de la movilidad de fotoportadores mediante la técnica de la rejilla móvil; el daño por radiación con protones de diferentes energías en película delgada mediante la técnica de espectroscopia Raman y también el estudio de daño por radiación para

aplicaciones espaciales, en celdas solares de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, realizando medidas eléctricas de curvas J - V in situ. Con los resultados de cada uno de estos estudios se hicieron publicaciones en las revistas *Journal of Physics D*, *Materials Advances* y *Solar Energy Materials and Solar Cells*.

Referencias.

1. Franta, B. Early oil industry knowledge of CO_2 and global warming. *Nat. Clim. Chang.* **8**, 1024–1025 (2018).
2. van Vuuren, D. P. *et al.* A new scenario framework for Climate Change Research: scenario matrix architecture. *Clim. Change* **122**, 373–386 (2014).
3. Mukund R, P. O. B. *Wind and solar power systems*. (CRC Press, 2546).
4. Beltagy, H., Semmar, D., Lehaut, C. & Said, N. Theoretical and experimental performance analysis of a Fresnel type solar concentrator. *Renew. Energy* **101**, 782–793 (2017).
5. Liang, K., Xue, K., Zhang, H., Chen, H. & Ni, J. Design and performance analysis of an annular fresnel solar concentrator. *Energy* **210**, 118594 (2020).
6. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (2004).
7. Hirst, L. C. Principles of Solar Energy Conversion. in *Comprehensive Renewable Energy* vol. 1 293–313 (Elsevier, 2012).
8. Book, T. Solar water heating and the plant engineer. in *Plant Engineer's Reference Book* 42-1-42–9 (Elsevier, 2002). doi:10.1016/B978-075064452-5/50097-3.
9. Würfel, P. W. and U. *Physics of solar cells*. (Wiley-VCH).
10. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nat.* 1991 3536346 **353**, 737–740 (1991).
11. Kakiage, K. *et al.* Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chem. Commun.* **51**, 15894–15897 (2015).
12. Akihiro Kojima,[†] Kenjiro Teshima,[‡] Yasuo Shirai, and T. M. Organometal Halide Perovskites as Visible- Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J Am Chem Soc* **131**, 6050–6051 (2009).
13. Kim, H.-S. *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012).
14. Montoya, M. P. *et al.* Study of inverted planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells fabricated under environmental conditions. *Sol. Energy* **180**, 594–600 (2019).

15. Rao, H. *et al.* A 19.0% efficiency achieved in CuOx-based inverted CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x solar cells by an effective Cl doping method. *Nano Energy* **27**, 51–57 (2016).
16. Yu, Z.-K. *et al.* Solution-processed CuO as an efficient hole-extraction layer for inverted planar heterojunction perovskite solar cells. *Chinese Chem. Lett.* **28**, 13–18 (2017).
17. Wang, J. *et al.* Modification of the Highly Conductive PEDOT:PSS Layer for Use in Silver Nanogrid Electrodes for Flexible Inverted Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 7834–7842 (2017).
18. Nagabhushana, G. P., Shivaramaiah, R. & Navrotsky, A. Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, 7717–7721 (2016).
19. Jeon, N. J. *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nat Mater* **13**, 897–903 (2014).
20. Bisquert, J. & Juarez-perez, E. J. The Causes of Degradation of Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 5889–5891 (2019).
21. Peng, W. *et al.* Quantification of Ionic Diffusion in Lead Halide Perovskite Single Crystals Quantification of Ionic Diffusion in Lead Halide Perovskite Single Crystals. (2018) doi:10.1021/acsenerylett.8b00641.
22. Duan, J. H. X. ;W. E. I. S. Y. W. Inorganic perovskite solar cells: An emerging member in photovoltaic community. *Mater. Chem. A* (2019) doi:10.1039/C9TA06674H.
23. Shi, D. *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science (80-.).* **347**, 519–522 (2015).
24. Fang, H. H., Adjokatse, S., Shao, S., Even, J. & Loi, M. A. Long-lived hot-carrier light emission and large blue shift in formamidinium tin triiodide perovskites. *Nat. Commun.* **9**, (2018).
25. Cotella, G. *et al.* One-step deposition by slot-die coating of mixed lead halide perovskite for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159**, 362–369 (2017).
26. Jinno, H. *et al.* Stretchable and waterproof elastomer-coated organic photovoltaics for washable electronic textile applications. *Nat. Energy* **2**, 780–785 (2017).
27. Hu, Y. *et al.* Flexible Perovskite Solar Cells with High Power-Per-Weight: Progress, Application, and Perspectives. *ACS Energy Lett.* **6**, 2917–2943 (2021).
28. Pisoni, S. *et al.* Flexible NIR-transparent perovskite solar cells for all-thin-film tandem photovoltaic devices. *J. Mater. Chem. A* **5**, 13639–13647 (2017).
29. Palmstrom, A. F. *et al.* Enabling Flexible All-Perovskite Tandem Solar Cells. *Joule* **3**, 2193–2204 (2019).

30. Boyd, C. C., Cheacharoen, R., Leijtens, T. & McGehee, M. D. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics. *Chem. Rev.* **119**, 3418–3451 (2019).
31. Hwang, B. & Lee, J.-S. Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Memory with Long-Term Stability in Air. *Sci. Rep.* **7**, 673 (2017).

Capítulo 2

Fabricación de celdas solares de perovskita.

2.1 Introducción

En este capítulo se analiza la fabricación de celdas solares basadas en perovskitas del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y se explican las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para estudiar este tipo de celdas mostrando su aplicación y relevancia en el estudio de cada uno de los fenómenos de interés en este tipo de materiales.

Después de analizar la bibliografía relacionada con este tipo de materiales, el siguiente paso fue la síntesis de las soluciones precursoras de cada una de las capas que constituirán la celda, luego de esto, se optimizaron los parámetros para el proceso de deposición de cada una de las capas, con lo que se logró obtener películas con características que las hacían aptas para este tipo de celdas. Aunque se probaron métodos diferentes de fabricación, se optó por el método más sencillo que es el de un solo paso. Además, para la deposición de cada material, debido a que todo se fabrica a partir de soluciones, se usó la técnica de *spin-coating*. Al final del proceso de fabricación de cada celda, se depositaba un electrodo conductor (Au en este caso) que en un principio poseía de un área de 0.6 mm^2 y a medida que se logró aumentar la eficiencia de las celdas, se extendió a 10 mm^2 .

Para determinar la funcionalidad de las celdas, se caracterizaron mediante curvas corriente voltaje J - V , curvas de eficiencia cuántica o EQE, y a partir de los datos obtenidos se calculan los parámetros eléctricos de importancia. También se utilizaron otras técnicas para determinar características morfológicas y estructurales de las muestras. Durante el resto del capítulo se explicará en detalle el proceso de fabricación y la caracterización, además de cada una de las técnicas utilizadas con las que se pudo optimizar el proceso hasta alcanzar celdas de un 14% de eficiencia.

Para la fabricación de las celdas solares de perovskita, es indispensable contar con un lugar que tenga las condiciones adecuadas, para ello CNEA cuenta con una sala especial que posee un sistema de extracción y purificación de aire, permitiendo tener una mínima cantidad de partículas de polvo en el ambiente, además de contener en ese mismo lugar todos los equipos necesarios para la fabricación de las celdas solares.

Las celdas son fabricadas en sustratos de vidrio que tienen en un lado una capa de óxido conductor con una transmitancia superior al 80%, en este caso óxido de estaño dopado con flúor (FTO), de la marca TEC™ 7, MSE Supplies. Cada uno de ellos es sumergido en una solución acuosa con detergente y sonificado durante 10 minutos para después pasar sucesivamente por un baño de acetona y una mezcla 1:1 de isopropanol y etanol. Luego son secados usando nitrógeno (99,998%). Finalmente se realiza una limpieza de la superficie mediante plasma de ozono, para ello se usó un microondas modificado, en cuyo interior hay una campana de pirex a la cual se le hace vacío de aproximadamente 2×10^{-3} Torr mediante una bomba mecánica, al encender el microondas se genera un plasma de baja presión en la campana y es el que permite eliminar residuos orgánicos de la superficie y funcionalizarla.

La primera capa de la celda se fabrica a partir de una solución de tetracloruro de titanio TiCl_4 obtenida al diluir en etanol una relación 5:1 de una solución inicial con la relación molar $\text{Ti}/40 \text{ EtOH}/10 \text{ H}_2\text{O}$. Se depositan 100 μl de la solución anterior sobre el sustrato a una velocidad de 2000 RPM durante 20 segundos, al finalizar se realiza un tratamiento térmico en una plancha a 120 °C durante 10 minutos. Después, el sustrato se coloca nuevamente en la cámara del *spin coating* donde se deposita sobre la solución precursora de la capa mesoporosa, esta vez 60 μl de TiO_2 nanocrsitalina (NR-D, GreatCell Solar) disuelta en etanol y se lleva a una velocidad de 2000 RPM durante 20 segundos. Al finalizar la deposición de las capas de Titania, se somete el sustrato a un tratamiento térmico en una mufla a una temperatura de 550 °C.

La capa activa de perovskita se prepara usando una solución con una relación estequiométrica 1:1:9.2:1 de PbI_2 :MAI:DMF:DMSO. El yoduro de plomo PbI_2 (Beantown Chemical) se somete a un tratamiento térmico de 120 °C durante 10 minutos, luego se disuelve en DMSO y DMF (Merck) a una temperatura de 80 °C hasta lograr una mezcla homogénea. Después de dejarse enfriar por unos minutos se le agrega el Yoduro de metilamonio MAI ($\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$) (99%, Greatcell Solar) y finalmente se pasa por un filtro de jeringa PVDF (poro de 0,45 μm).

Debido a que toda la celda se hace bajo condiciones ambientales y considerando que la humedad juega un papel importante en el proceso de cristalización de la perovskita,¹ es indispensable controlar la humedad dentro de la cámara de *spin coating* durante el

proceso de crecimiento de los cristales. Para ello, primero se deposita la solución precursora sobre el sustrato, luego se hace circular aire comprimido previamente secado mediante el uso de una columna que contiene perlas de sílica gel. Para que el proceso resulte satisfactorio, se debe bajar la humedad de la cámara hasta aproximadamente un 20% en un tiempo no mayor a 30 segundos a partir del cierre de la tapa del *spin coating*. La solución precursora de perovskita se deposita sobre la capa de TiO₂ a una velocidad de 4000 RPM durante 40 segundos y se usa clorobenceno como anti solvente durante los 5 primeros segundos de la deposición. Por último, se realiza un tratamiento térmico de 100°C por dos minutos.

Para la deposición de la capa transportadora de huecos, se usan 50 µL de una solución que se obtiene a partir de 72,3 mg de Spiro-Ometad disueltos en 1 mL de clorobenceno que contiene 28,8 µL de terbutilpiridina (Sigma Aldrich) y es dopada con 520 mg/mL de Li-TFSI (Sigma Aldrich). Esta capa es depositada a una velocidad de 3000 RPM durante 60 segundos.

Como electrodo superior, se deposita por evaporación térmica una capa de oro de pureza 99,5% con un espesor de 130 nm a una tasa de 5 nm/s con una evaporadora Leybold UNIVEX 300.

2.2 Técnicas de deposición

Una de las principales características que brinda el uso de materiales orgánicos en la construcción de celdas solares, es la facilidad de obtener películas de buena calidad y de espesores del orden de los nanómetros hasta los micrómetros. Todo este proceso de fabricación se facilita mediante el uso de algunas técnicas como la deposición por el método de un solo paso o el método de dos pasos. Estos métodos están esquematizados en la Figura 2.1.

2.2.1 Método de un solo paso

Este mecanismo de crecimiento se basa en la obtención de una solución de perovskita que posteriormente es depositada sobre un sustrato previamente tratado mediante la técnica de *spin coating*, permitiendo formar películas de diferentes espesores y tamaño de grano (Figura 2.1-a). Para ello, el yoduro de plomo PbI₂ se disuelve en una solución

de dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF) a una temperatura de 70 °C. La solución se deja llegar hasta temperatura ambiente y se mezcla con MAI en una relación estequiométrica 1:1:1, durante el proceso de deposición se debe utilizar un antisolvente, generalmente dietiléter o clorobenceno para acelerar el proceso de cristalización. Debido a que en este proceso se usa una sola solución precursora para depositar la película de perovskita, los cristales obtenidos tienen una mejor calidad que con el método de dos pasos.

2.2.2 Método de dos pasos

En este caso (Figura 2.1-b) se prepara una solución disolviendo PbI_2 en DMF y DMSO, que posteriormente se deposita mediante *spin coating* sobre un sustrato adecuado. La película obtenida se sumerge en una solución de alcohol isopropílico y MAI, la película resultante, se somete a un tratamiento térmico para terminar de evaporar los residuos de los solventes orgánicos y dar paso a la formación de los cristales de perovskita.² La principal desventaja de este método es que puede ocurrir que una parte de la película de PbI_2 depositada en el primer paso no alcance a reaccionar con la segunda solución que contiene el MAI y la calidad de los cristales no sea tan buena como es requerido para que la película tenga las propiedades optoelectrónicas adecuadas.

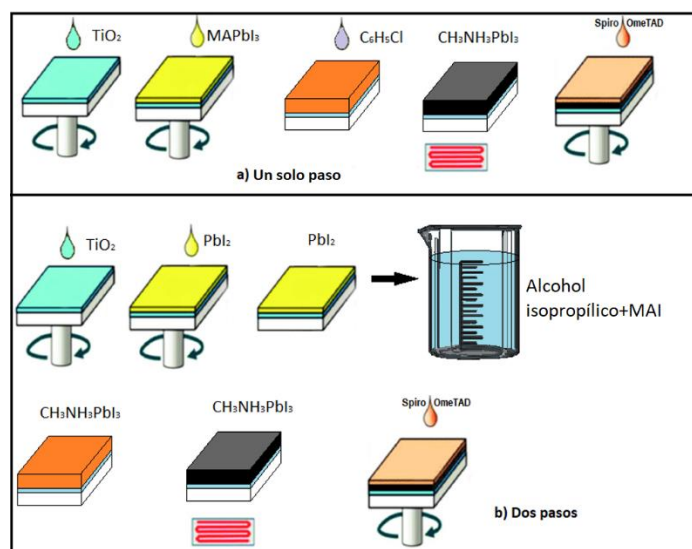


Figura 2.1 Representación gráfica de la síntesis de una celda solar de perovskita mediante el método de uno y dos pasos.

2.3 Descripción de las técnicas de caracterización empeladas durante la fabricación de películas y de celdas solares de perovskita.

2.3.1 Curvas J - V .

Las curvas corriente voltaje o curvas J - V se obtienen al aplicar una rampa de voltaje en cierto rango de valores a una juntura tipo PN y medir su respuesta en corriente. El resultado de la medición puede ser ajustado de acuerdo a la teoría de Shockley mediante el modelo de diodo simple. Tales curvas son de vital importancia a la hora de caracterizar las celdas solares, ya que nos brindan información acerca de parámetros eléctricos de la celda como la corriente de corto circuito, el voltaje de circuito abierto, el factor de llenado FF, el punto de máxima potencia MPP y la eficiencia de la celda o PCE.

Cuando la luz proveniente del sol interactúa con una juntura PN y se realiza una medida corriente-voltaje (J - V) se puede notar un desplazamiento de la curva debido a la generación de foto corriente, en tal caso la ecuación de diodo tendría la siguiente forma:

$$J = J_L - J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

Donde J_L es la corriente foto generada, k es la constante de Boltzman, T la temperatura, J_0 la corriente de saturación inversa, n es el factor de idealidad, cuando su valor es 1 significa que el ajuste es igual al de un diodo ideal, q corresponde a la carga del electrón.

Para bajos voltajes $\ll 100$ mV, la corriente fotogenerada predomina sobre I_0 por lo que cuando la celda está bajo iluminación el término -1 es despreciable, entonces la ecuación (2.1) se puede expresar como:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) \right] - J_L \quad (2.2)$$

En el caso de una celda solar real, debido a los defectos presentes en los materiales, podemos asociarle al modelo una resistencia en serie R_s que puede asociarse con la resistencia en el *bulk* o problemas en las interfaces y una en paralelo R_{sh} que representa generalmente problemas debido a corrientes de perdidas, la combinación de ambos efectos resulta en la disminución del Factor de Llenado de la celda.

Estos términos no pueden ser despreciados a la hora de realizar los cálculos y están relacionados con las pérdidas de la celda. Debido a esto, la ecuación (2.1), se debe expresar como función de R_{sh} y R_s , de la siguiente manera:

$$J = \frac{R_{sh}}{R_{sh} + R_s} \left\{ J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - JR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] \right\} + \frac{V}{R_{sh}} - J_L \quad (2.3)$$

Cuando analizamos la celda en condiciones de circuito abierto, es decir $V = V_{oc}$ y $J_{sc} = 0$, y suponiendo que $R_{sh} \gg R_s$, entonces podemos expresar el V_{oc} , como:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \quad (2.4)$$

En las junturas tipo P-N, la difusión de impurezas genera un campo eléctrico a través de la juntura, este hace que los portadores de carga se alejen de la unión creando una región donde la concentración de cargas libres es baja, esta región se suele conocer como zona de depleción.

De la ecuación 2.4, n corresponde al factor de idealidad del diodo, y puede adoptar valores entre 1 y 2. Cuando el valor es 1, significa que la recombinación en la zona de deflexión debería ser 0 y predominaría la corriente de difusión.³ En la vida real, las celdas presentan corrientes de difusión y diferentes tipos de recombinación.

De la ecuación 2.4 se observa que el V_{oc} es proporcional al valor de n e inversamente proporcional a J_0 . El factor de llenado o FF por sus siglas en ingles es un parámetro que nos permite determinar la máxima potencia que puede generar un dispositivo y lo podemos definir de la siguiente manera:

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_{MP} J_{MP}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (2.5)$$

Gráficamente el FF representaría el área del rectángulo más grande con el que se podría llenar la curva J - V según se observa en la Figura 2.2.

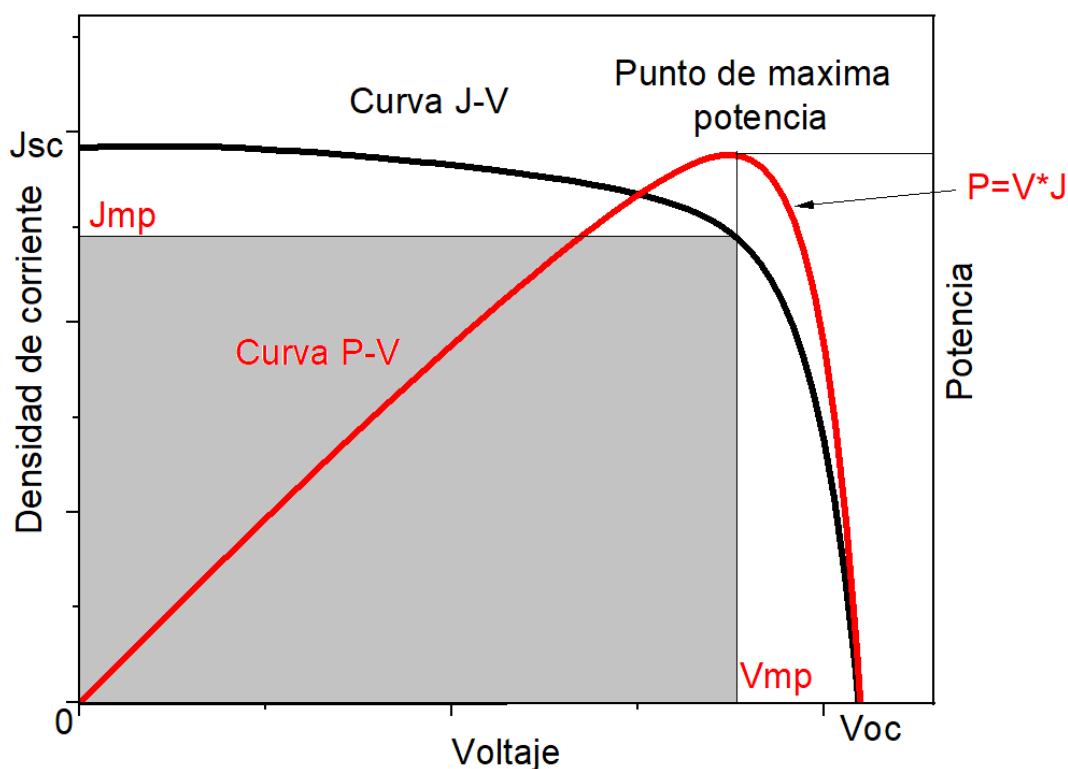


Figura 2.2 Punto de máxima potencia obtenido a partir de una curva $J-V$. P_{MP} representa el punto de máxima potencia, I_{MP} y V_{MP} la corriente y el voltaje en el punto de máxima potencia respectivamente.

Para la iluminación en condiciones estándar se usó un simulador solar ORIEL LCS-100 con filtro AM1.5G que simula el espectro solar en la corteza terrestre o AM0 para la atmósfera espacial. Las mediciones $J-V$ se hicieron en la configuración de 4 puntas con una fuente (SMU®) Keithley 2602. Como celda de referencia se usó un fotodiodo de silicio Hamamatsu S1087 previamente calibrado. La adquisición de datos se hizo mediante el software LabView y los datos obtenidos fueron procesados usando un algoritmo de Matlab que extrae todos los parámetros eléctricos de interés a partir de la curva $J-V$.

Durante el estudio de las celdas solares de perovskita, se probaron diferentes materiales orgánicos como capa transportadora de huecos (HTL), entre ellos el antraceno que es un hidrocarburo policíclico,⁴ el rubreno (5,6,11,12-tetraphenyltetracene) que es otro hidrocarburo aromático que suele ser usado como sensibilizante quimioluminiscente, el P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) que es una molécula polimérica conductora con un

bandgap entre 4,9 eV y 2,8 eV aproximadamente, CuPc (*Copper(II) phthalocyanine*), que es una ftalocianina de cobre con un bandgap entre 5,1 eV y 2,8 eV. Para preparar la solución de este material se usaron 3×10^{-5} g de CuPc disueltos en 1 ml de clorobenceno. También se usó Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) que es una molécula buena conductora de huecos ampliamente usada en diodos orgánicos emisores de luz y en celdas solares orgánicas.⁵⁻⁹

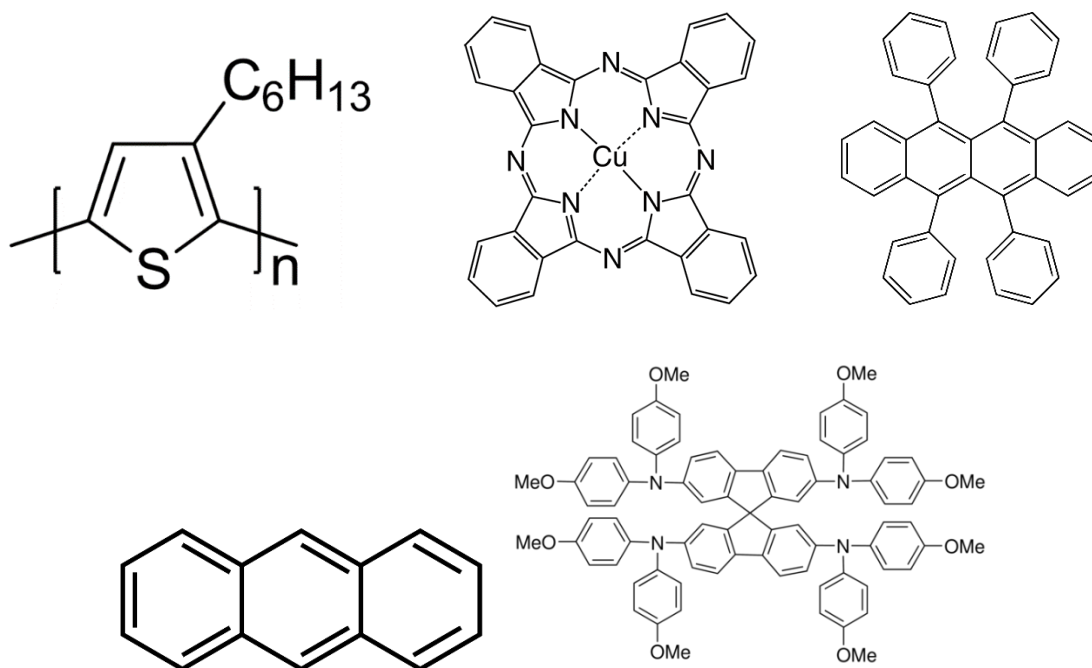


Figura 2.3 a) Representación gráfica de una molécula de P3HT, b) CuPc, c) Rubreno, d) Antraceno, e) Spiro-OMeTAD.

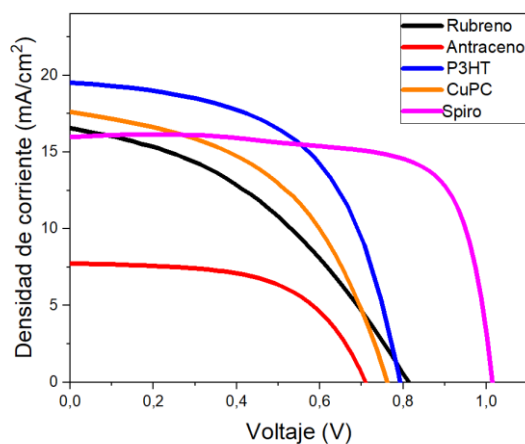


Figura 2.4. Curvas J - V para celdas solares de perovskita que usan diferentes materiales como capa transportadora de huecos.

Tabla 2.1. Parámetros eléctricos de celdas solares de perovskita que usan diferentes materiales como capa transportadora de huecos.

HTL	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	$R_s \left(\frac{\Omega}{cm^2} \right)$	$R_{sh} \left(\frac{\Omega}{cm^2} \right)$
Antraceno	0,71	7,75	57,67	3,17	0,46	2574,30
Rubreno	0,81	17,16	39,91	5,42	15,47	447,50
P3HT	0,79	19,89	55,23	8,56	0,10	497,76
CuPc	0,76	17,95	48,42	6,62	7,14	349,10
Spiro	1,02	15,91	72,67	11,78	0,01	8984,00

De la tabla 2.1, la celda con Spiro-OMeTAD como HTL fue la que presento mayor V_{oc} , FF de 72,67 y eficiencia, 11,78%. La celda con menor eficiencia fue la que contiene Antraceno, aunque es la que presentó el segundo FF más alto de las celdas estudiadas. El V_{oc} de las muestras menos eficientes es bastante bajo, entre 0,76 y 0,81 Voltios. También se puede inferir a partir de la figura 2.4, que la muestra de Rubreno de entre todas las muestras presenta valores muy altos para la resistencia en serie, y aunque la muestra de antraceno presenta un buen factor de llenado, le sigue en valor alto de resistencia en paralelo a la muestra con Spiro_OMeTAD, pero con una densidad de corriente es muy baja, haciendo que la celda sea poco eficiente.

En la figura 2.4 se pueden apreciar las curvas J - V para cinco muestras diferentes y que corresponderían a las celdas fabricadas en condiciones ambientales en la CNEA y en las cuales se usó Antraceno, Rubreno, Spiro-OMeTAD, P3HT y CuPC como HTL. En la, las curvas de la celda en la cual se uso Spiro-OMeTAD, tiene una forma irregular a bajas tensiones, donde de acuerdo al modelo de diodo, deberían ser planas o inclinadas hacia adelante, dependiendo del valor de la resistencia en paralelo que posean dichas celdas. Algunos autores atribuyen este fenómeno a la dinámica de los procesos de las trampas y el doblamiento de las bandas debido a la migración de iones o polarización. También, debido a que la fotocorriente depende en gran parte del tiempo de vida de los portadores minoritarios, al aplicar el voltaje de *Bias* para realizar las mediciones, la recombinación de electrones con el contacto de oro es más rápida que la de los huecos

en la interfaz con el Spiro-OMeTAD, afectando la recolección de carga y dando lugar a que las curvas JV tengan estas formas irregulares.^{10,11}

2.3.2 Eficiencia cuántica externa (EQE).

Un parámetro muy importante a la hora de analizar el rendimiento de las celdas solares es la eficiencia cuántica externa, EQE por sus siglas en inglés (*external quantum efficiency*) la cual está definida como la relación entre el número de portadores colectados por la celda solar y el número de fotones incidentes por cada longitud de onda.

Es sabido que los materiales poseen un índice de refracción característico y las superficies no suelen ser totalmente planas, cuando se habla de la EQE, se hace referencia a aquella eficiencia que no tiene en cuenta las pérdidas debido a reflexión y transmisión en el dispositivo ya que cuenta el total de fotones incidentes, en caso contrario, la eficiencia cuántica interna o IQE toma en cuenta sólo los fotones absorbidos, es decir que a la iluminación incidente se le resta la reflexión y transmisión.

$$EQE = \frac{\text{electrones/segundo}}{\text{fotones/segundo}} = \frac{SR(\lambda)}{\lambda} \cdot \frac{hc}{q}$$

$$IQE = \frac{\text{electrones/segundo}}{\text{fotones absorbidos/segundo}} = \frac{EQE}{1 - \text{reflección} - \text{transmisión}}$$

La EQE ideal consideraría que todos los fotones incidentes en la celda fuesen convertidos en foto portadores, pero en la vida real hay pérdidas en la conversión. Por un lado, en la parte del espectro que se acerca a las longitudes de onda infrarrojas debido a recombinación en la parte posterior de la celda y por la longitud de difusión del espectro incidente y por otra parte en longitudes de onda cerca al ultravioleta debido a recombinación superficial en la parte delantera de la celda.

En la figura 2.5 se observan las EQE de diferentes celdas que utilizan P3HT, Spiro-OMeTAD y CuPc como HTL. Se puede observar que la EQE de Spiro-OMeTAD tiene mayor respuesta en la región entre 575 y 750 nm que las otras celdas, probablemente debido a una mejor cristalización de la capa activa, lo que es acorde con que este tipo de muestra presente una mayor J_{sc} . También se puede apreciar que las celdas con los otros HTL presentan pérdidas por debajo de 475 nm a las cuales se les puede atribuir

el bajo V_{oc} observado al caracterizar esas celdas mediante curvas $J-V$ (Se analizarán en un capítulo posterior), y además indicaría que hay problemas de recombinación interfacial.

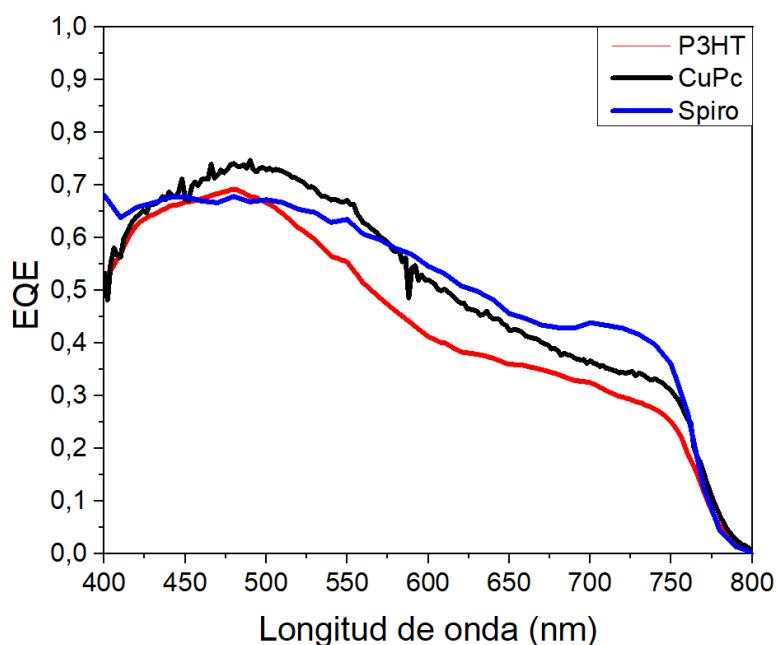


Figura 2.5. Curvas EQE para tres muestras con HTL diferente, P3HT, CuPc y Spiro-OMeTAD.

La respuesta espectral de las celdas que contienen CuPc como HTL muestra que hay pérdidas en la región que correspondería a la capa de perovskita y en la capa posterior debido a que la curva decae a menos de 40% de conversión para longitudes de onda por encima de los 600 nm. También se observó que la curva $J-V$ de las celdas que usaban P3HT como HTL no tenía una forma similar a la de una celda solar convencional, apreciándose una especie de parte lineal y otra exponencial que también ha sido reportada anteriormente por otros autores.¹²

De todas las HTL estudiadas, la que mejores resultados presentó en cuanto a la eficiencia de las celdas fue el Spiro-OMeTAD, las curvas $J-V$ son bastante buenas mostrando valores de resistencia en paralelo y serie muy similares entre diferentes lotes de celdas. Este resultado es congruente con las curvas $J-V$, donde se pudo observar que no tiene tantas pérdidas la fotoconversión en la región de longitudes de onda superiores a 650

nm hasta el corte del bandgap cerca de 760 nm, aunque la EQE en general se encuentra por debajo del 70%.

2.3.3 Difracción de Rayos X.

La cristalografía de rayos-X es una técnica que permite analizar la estructura de materiales mediante patrones de difracción, y generalmente se usa en el estudio de sólidos de estructura cristalina. La técnica se basa en la dispersión elástica (sin pérdida de energía) generada por la interacción de un haz de rayos X monocromático que incide sobre un material. Para obtener el patrón de difracción, el haz se hace incidir a determinado ángulo y se hace además un barrido angular con un detector especializado.

Esta técnica permite obtener información sobre la estructura, fase, orientación de los planos cristalográficos, además de otros parámetros.

Los patrones de difracción de rayos X deben cumplir la condición de reflexión máxima de Laue, donde los vectores de onda k incidentes y reflejados deben cumplir que $R \cdot (k - k') = 2\pi m$, donde R es el vector de red de Bravais y m el triple índice de Miller. Al utilizar rayos X monocromáticos que son elásticamente dispersados, W. H Bragg hizo una construcción geométrica análoga que satisfacía la condición de Laue, donde la difracción constructiva se puede expresar como:

$$2d_{hkl}\sin\theta_b = n\lambda \quad (2.6)$$

d_{hkl} corresponde a la distancia entre los planos de difracción con índices de Miller (h,k,l), λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, θ_b es el ángulo de Bragg y n es un número entero positivo correspondiente al orden de difracción.

En la figura 2.6 se puede apreciar que el difractograma obtenido a partir de las películas de perovskita correspondería a una estructura con alta cristalinidad en fase tetragonal perteneciente al grupo espacial $I4/mcm$ ¹³. Se analizaron muestras protegidas mediante una capa de polimetilmetacrilato (PMMA) y ninguna de ellas presentó signos de degradación identificado por la aparición de un pico a $2\theta \approx 13^\circ$ correspondiente a la presencia de PbI_2 libre como se observa en el difractograma inferior de la figura 2.6.

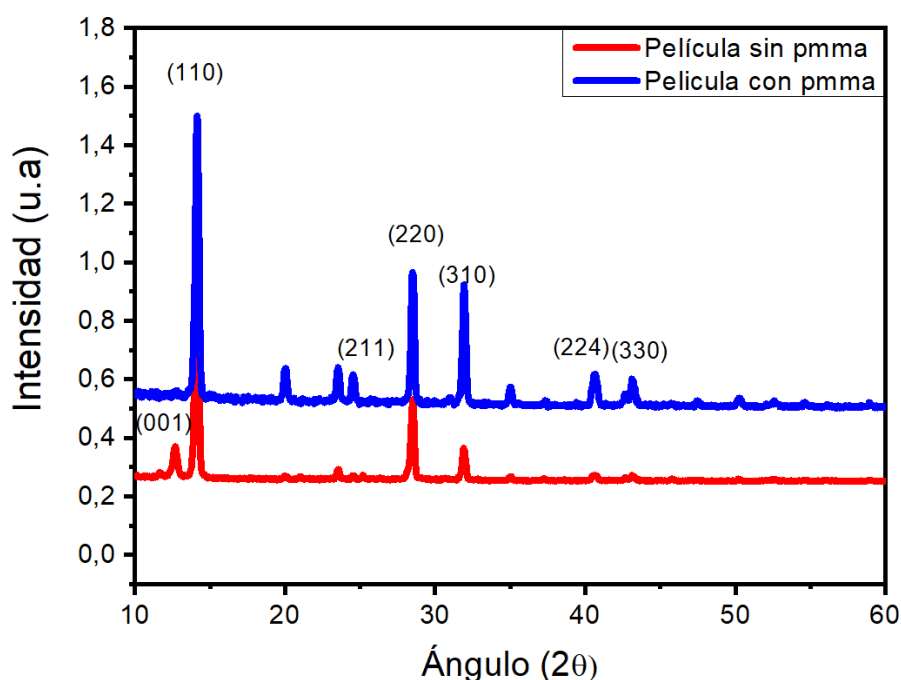


Figura 2.6. Patrones de difracción para una película de MAPbI_3 a) sin recubrimiento de pmma, b) con recubrimiento.

2.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés (*scanning electron microscopy*), permite la formación de imágenes a partir de un haz de electrones generado en un filamento mediante un proceso de emisión termoiónica, luego de estos el haz es acelerado mediante campos eléctricos y focalizado mediante lentes electrostáticas o magnéticas. De esta manera la muestra es iluminada y a partir de un conjunto de diferentes sensores, como detectores de electrones secundarios, de electrones retrodispersados, rayos X, EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), etc. En la figura 2.7 se muestra un diagrama simplificado de un sistema para hacer medidas de SEM. Con la información suministrada por cada tipo de sensor, se puede hacer una reconstrucción de la superficie y otras características como su composición elemental.

Las imágenes obtenidas mediante esta técnica están formadas a partir de la detección de señales asociadas a la interacción entre los electrones incidentes y la muestra de prueba, estas interacciones pueden ser elásticas en las cuales los electrones secundarios (SE por sus siglas en inglés) son emitidos por la muestra después de ser bombardeados

por el haz de electrones primario, siendo el modo más usado para el procesamiento de imágenes. Las interacciones inelásticas están relacionadas con la deflexión del haz primario de electrones al sufrir colisiones con núcleos atómicos o electrones de energía similar. La deflexión de electrones dispersados en ángulos mayores a 90 grados es denominada retrodispersión de electrones o BSE por sus siglas en ingles.

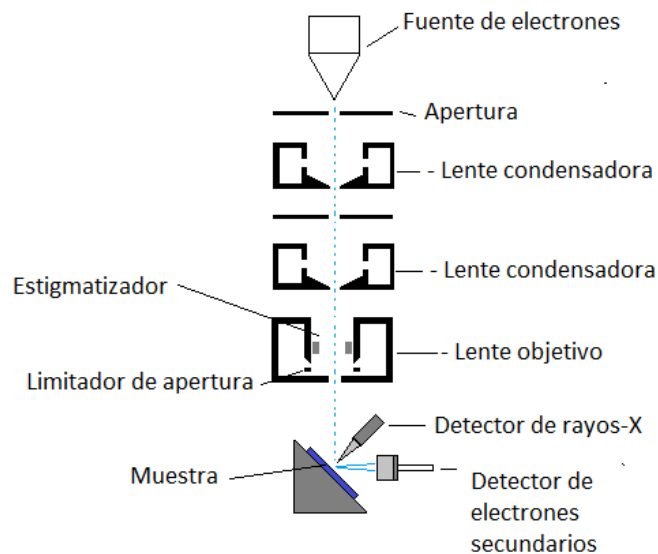


Figura 2.7 Diagrama esquemático básico de un SEM.

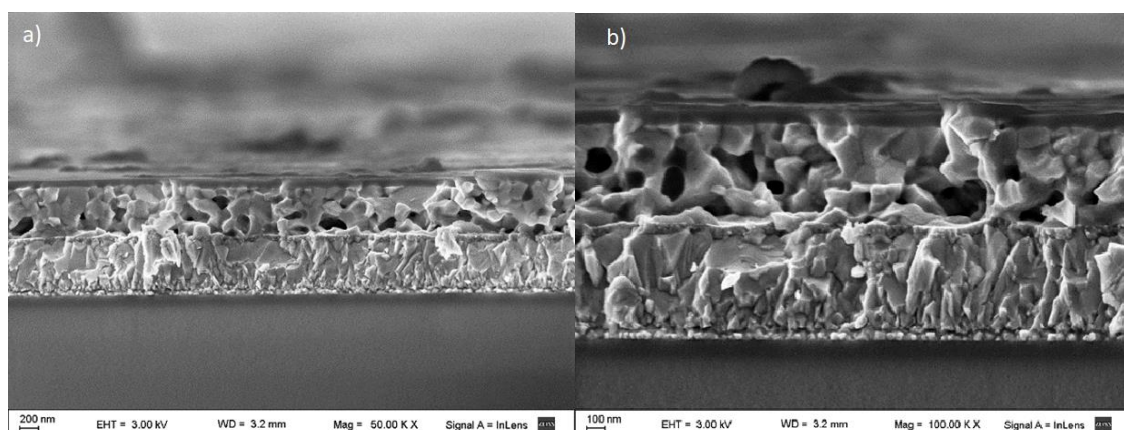


Figura 2.8. Micrografía SEM transversal para una celda solar de perovskita con dos magnificaciones diferentes, a) 50K X, b) 100K X.

En la micrografía de la figura 2.8, se puede apreciar la vista del corte transversal de una celda solar de perovskita con estructura ITO/TiO₂/TiO₂mp/PVK/Spiro. La capa superior correspondería al Spiro-MeOTAD, y tiene una distribución bastante homogénea sobre la superficie con un espesor promedio de 100 nm, la capa activa de perovskita se encuentra embebida en la Titania mesoporosa y entre las dos capas tienen un espesor promedio de 450 nm, aunque se puede observar que existen algunos lugares vacíos en donde probablemente no hubo formación de los cristales. En la parte inferior se observa que la película de TiO₂ densa tiene un espesor de aproximadamente 50 nm.

En la figura 2.9 a y b se observan dos micrografías en vista superior que corresponderían a una película de perovskita el día de fabricación (Izquierda). Los cristales de perovskita tienen un diámetro aproximado de entre 100 y 300 nm, pero la estructura es irregular, lo cual no favorecería la eficiencia de una celda solar fabricada con esta perovskita. En las figuras 2.9 c y d se observa la misma muestra en días posteriores (Derecha) donde se pueden apreciar zonas más oscuras en la muestra con bordes brillantes, estos lugares corresponderían a la degradación de algunos de los cristales probablemente debido a las condiciones de almacenamiento, los bordes brillantes en la muestra indicarían que se está acumulando el material con mayor peso atómico, en este caso debería ser el plomo, ya que la parte orgánica se transforma fácilmente en residuos de naturaleza volátil.

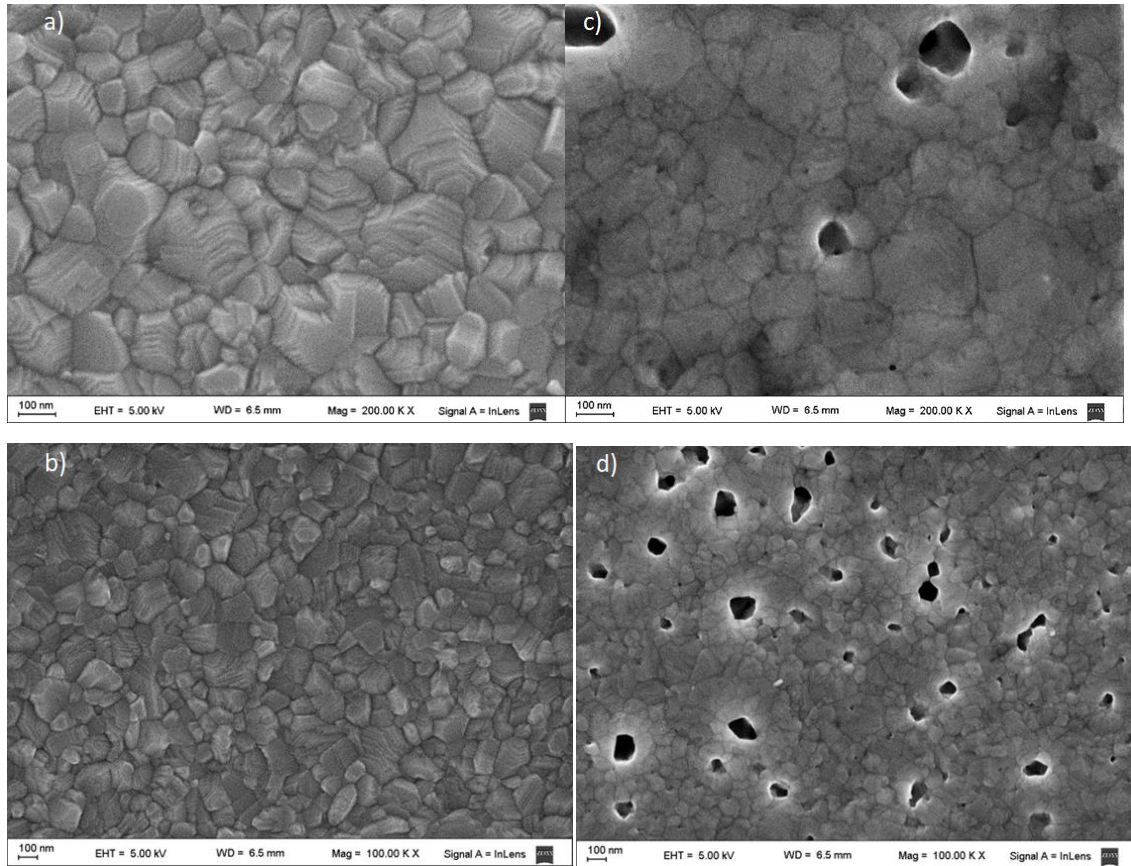


Figura 2.9. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones para un film de perovskita el día de fabricación a, b y un mes después c, d .

2.3.5 Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica que permite analizar y estudiar fenómenos de dispersión inelásticos relacionados con modos vibracionales o rotacionales generados por la interacción de la luz con la materia. Generalmente se usa una luz monocromática para irradiar la muestra y se mide el espectro de la radiación dispersada a cierto ángulo. La intensidad de la señal Raman suele ser muy baja, generalmente del 0,001% de la intensidad de la fuente.

Cuando una molécula interactúa con radiación electromagnética, existe la posibilidad de que haya una transferencia de energía y de que ocurra una transición electrónica. Supongamos que E_2 y E_1 son las energías del estado excitado y el estado base, entonces podemos definir:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (2.7)$$

Se dice que hay un proceso de absorción cuando la molécula pasa del estado E_1 al E_2 y un proceso de emisión en el caso contrario.

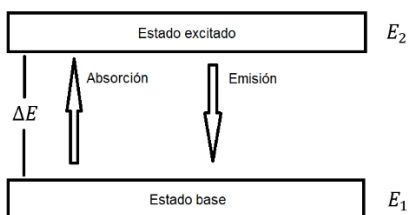


Figura 2.11. Diagrama simplificado para los procesos de emisión y absorción electrónica.

Cuando un material absorbe radiación proveniente de la región infrarroja del espectro electromagnético, se generan procesos vibracionales y rotacionales en la región de entre 10^4 y 10^2 cm^{-1} originados por vibraciones moleculares. El espectro Raman está relacionado con dichas transiciones electrónicas, las cuales están asociadas a estos estados vibracionales.

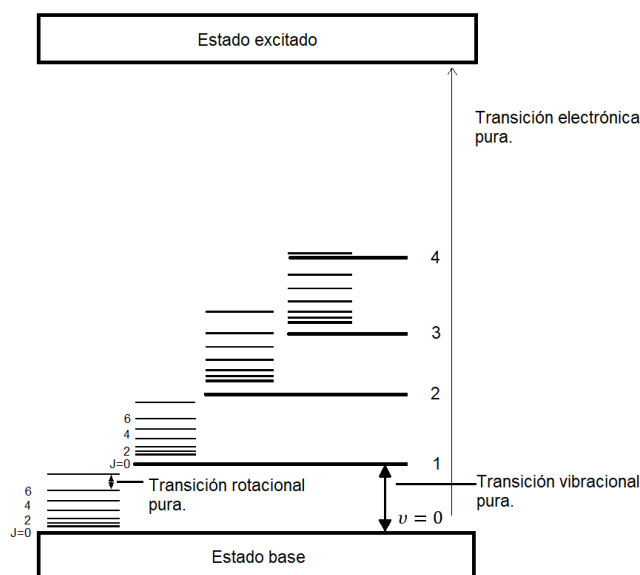


Figura 2.12 Niveles de energía para una molécula diatómica.

Si consideramos una molécula diatómica, cuyos átomos están unidos por un enlace químico, y realizamos un tratamiento clásico donde el enlace se comporta como un resorte que obedece la ley de Hooke, a partir de las ecuaciones de movimiento se puede encontrar una expresión para la frecuencia vibracional, que tendría la siguiente forma:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2.8)$$

Donde μ es la masa reducida del sistema, K la constante de fuerza para la vibración y la energía potencial y cinética de este se expresarían respectivamente como:

$$V = \frac{1}{2} K q^2 \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} V &= 2\pi^2 \nu_0^2 \mu q_0^2 \sin^2(2\pi \nu_0 t + \varphi) \\ T &= 2\pi^2 \nu_0^2 \mu q_0^2 \cos^2(2\pi \nu_0 t + \varphi) \end{aligned} \quad (2.10)$$

La energía total del sistema sería: $E = T + V$

$$= 2\pi^2 \nu_0^2 \mu q_0^2 = \text{constante} \quad (2.11)$$

$V(q)$ tendría forma de potencial parabólico y para $E = T$ con $q = 0$ y $E = V$ con $q = \pm q_0$, se comportaría como un oscilador armónico.

Si se hace un tratamiento cuántico para una molécula diatómica, se puede estudiar como el movimiento de una sola partícula de masa μ cuya energía potencial se puede expresar como (2.10), además podemos escribir la ecuación de Schrödinger para dicho sistema de la siguiente manera:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} k q^2 \right) \psi = 0 \quad (2.12)$$

Si se resuelve la ecuación con la condición de que ψ debe ser un solo valor finito y continuo, los autovalores estarán dados por:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) = hc\tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.13)$$

y las auto funciones:

$$\psi_v = \frac{(\alpha/\pi)^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{2^v v!}} e^{-\alpha q^2/2} H_v(\sqrt{\alpha} q) \quad (2.14)$$

Donde:

$$\alpha = 2\pi\sqrt{\mu K/h} = 4\pi^2 \mu \nu / h \quad (2.15)$$

Y

$$H_\nu(\sqrt{\alpha}q) \quad (2.16)$$

2.16 es un polinomio Hermitiano de grado ν , cuyos autovalores y autofunciones serían:

$$\nu = 0, E_0 = \frac{1}{2}h\nu, \psi_0 = (\alpha/\pi)^{\frac{1}{4}}e^{-\alpha q^2/2} \quad (2.17)$$

$$\nu = 1, E_1 = \frac{3}{2}h\nu, \psi_1 = (\alpha/\pi)^{\frac{1}{4}}2^{\frac{1}{2}}qe^{-\alpha q^2/2} \dots \quad (2.18)$$

El espectro Raman está constituido por emisiones de baja frecuencia llamada difusión tipo Stokes y de frecuencia más alta denominadas anti-Stokes y en general las líneas Stokes son más intensas que las anti-Stokes.^{14,15}

La radiación que incide sobre la muestra es dispersada en todas las direcciones, además de esto genera la excitación de la muestra hasta un estado virtual j (Figura 2.12) con reemisión de un fotón de energía más baja o alta que la de la fuente. El desplazamiento de ambos fonones es idéntico en ambos lados que el número de longitud de onda de la fuente (Ecuaciones 2.17 y 2.18).

Todas las medidas se realizaron con un espectrómetro LabRAM HR UV-Vis-NIR Horiba Jobin Yvon, el cual cuenta con dos fuentes, un láser de Ar^+ (514 nm) y un He-Ne (633 nm), además posee un doble monocromador, detector CCD, microscopio confocal acoplado, x10, x50 y x100, con una resolución espectral de $1,2 \text{ cm}^{-1}$.

Durante la realización de este trabajo, la técnica de espectroscopia micro-Raman permitió determinar los efectos de la irradiación con protones de 10 MeV de películas delgadas de perovskita MAPbI_3 . Se observó que en muestras sin encapsulamiento los modos vibracionales del espectro Raman obtenido, correspondían a frecuencias de fonones de óxido de plomo (PbO) que habían sido previamente reportadas en la literatura y que estarían asociadas a la formación de óxido superficial, dicha información se complementó mediante un análisis EDAXS, sin embargo los cambios correspondientes al PbO no se observaron en la muestras encapsuladas. Efectos similares fueron observados debido a foto-oxidación, con lo que el mecanismo propuesto para dicho fenómeno es que la irradiación promueve la excitación de una

nube electrónica que reduce fácilmente el oxígeno absorbido en la superficie y luego se uno a los átomos de Plomo accesibles.

El análisis de películas de perovskita mediante la técnica de espectroscopía Raman, se realiza en el capítulo 4.

2.3.6 Daño por radiación en celdas solares.

En el espacio exterior existen diferentes tipos de partículas provenientes de los vientos solares y que poseen alta energía, estas suelen concentrarse en la magnetosfera de la tierra en el cinturón del Van Allen. Hoy en día existen gran cantidad de satélites empleados en telecomunicaciones, análisis del clima, navegación,¹⁶ etc. y se encuentran distribuidos en diferentes orbitas de acuerdo a su aplicación. Todos los instrumentos que posee cada satélite artificial necesitan de una fuente de energía que no requiera de mantenimiento, como por ejemplo paneles solares. El principal inconveniente de usar como alimentación eléctrica los paneles solares, es que las celdas suelen estar hechas de semiconductores cristalinos como el Silicio, GaAs o celdas multijuntura. Cuando las partículas cargadas interactúan con estos materiales, pueden generar defectos en la red deteriorando las propiedades electrónicas de los materiales con lo que se pierde eficiencia en la foto conversión, esto implica un tiempo de vida menor para los satélites. Por otro lado, una de las problemáticas es que los paneles solares suelen pesar mucho y los costos por peso para enviar materiales al espacio es bastante alto.¹⁷

2.3.6.1 Irradiación de celdas solares de perovskita.



Figura 2.13. Línea de irradiación del Departamento Energía Solar en el Centro Atómico Constituyentes, b) interior de la cámara de irradiación.

Las celdas solares basadas en materiales orgánicos, como las fabricadas con perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ permitirían una reducción en el peso de los paneles solares ya que se pueden depositar sobre sustratos flexibles conductores y por ende los costos de poner un satélite en órbita bajarían al usar este tipo de materiales. Como se mostrará en un capítulo posterior, las perovskitas de haluros presentan alta resistencia a protones de energías entre 2 MeV y 10 MeV,¹⁸ además de otras energías superiores como ha sido demostrado por otros autores.^{19–22}

2.3.7 Simulación de daño mediante wxAMPS.

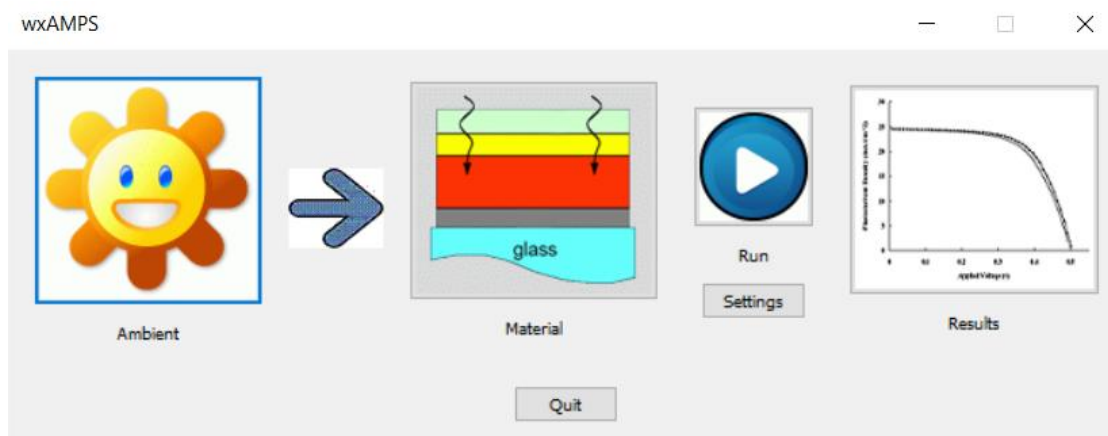


Figura 2.14. Interfaz principal del WxAMPS.

WxAMPS es un software de simulación de celdas solares 1-dimensional basado en el código AMPS (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures) desarrollado por el profesor **Stephen Fonash** perteneciente a la universidad de Pensilvania. AMPS permite simular celdas solares poliméricas tipo BHJ (Bulk Heterojunction), para ello resuelve las ecuaciones de Poisson y de continuidad para electrones y huecos. El programa WxAMPS se basa en dos modelos, tuneleo intrabanda y tuneleo asistido por trampas. El algoritmo fue modificado para combinar el método de Newton y el de Gummel, con lo cual se puede resolver la corriente de tuneleo intrabanda permitiendo una rápida convergencia y estabilidad, además de dar muy buenos resultados aún a bajas densidades de estados.

23

$$f_1(\psi, E_{fn}, E_{fp}) = \frac{d}{dx} \left(\epsilon \frac{d\psi}{dx} \right) - q\rho(x) = 0 \quad (2.19)$$

$$f_2(\psi, E_{fn}, E_{fp}) = \frac{dJ_n}{dx} - qR(x) + qG(x) = 0 \quad (2.20)$$

$$f_3(\psi, E_{fn}, E_{fp}) = \frac{dJ_n}{dx} + qR(x) - qG(x) = 0 \quad (2.21)$$

La ecuación (2.19) corresponde a la ecuación de Poisson, de ahí, ρ es la densidad de carga espacial y está dada por la siguiente expresión:

$$\rho = [p(x) - n(x) + N_D^+(x) + N_A^-(x) + p_t(x) - n_t(x)] \quad (2.22)$$

ψ es el potencial electrostático, E_{fn} es la energía de Fermi en la banda de conducción y E_{fp} energía de Fermi en la banda de valencia, q la carga del electrón, n y p los electrones y huecos libres, n_t y p_t los electrones y huecos atrapados, N_D^+ la concentración de donores ionizados y N_A^- la concentración de aceptores ionizados y ε la permitividad.²⁴

Las ecuaciones (2.20) y (2.21) son las ecuaciones de continuidad, J_n y J_p son las densidades de corrientes de electrones y huecos respectivamente, $R(x)$ es la tasa de recombinación debido a la suma de la recombinación banda-banda (R_D) y la recombinación Shockley–Read–Hall (S–R–H) (R_I) y, $G(x)$ corresponde a la tasa de generación.

$$R(x) = R_D(x) + R_I(x). \quad (2.23)$$

$G(x)$ es la tasa de generación óptica y se expresa como:

$$G(x) = \frac{d}{dx} \sum \phi_i^{FOR}(\lambda_i, x) + \frac{d}{dx} \sum \phi_i^{REV}(\lambda_i, x) \quad (2.24)$$

De donde ϕ_i^{FOR} corresponde al flujo de fotones incidentes y ϕ_i^{REV} los reflejados en la parte de atrás de la superficie para cada longitud de onda λ_i a una distancia x .

Las ecuaciones de difusión están dadas por:

$$J_n(x) = q\mu_n n \left(\frac{dE_{fn}}{dx} \right) \quad (2.25)$$

$$J_p(x) = q\mu_p p \left(\frac{dE_{fp}}{dx} \right) \quad (2.26)$$

En este caso μ_n y μ_p son las movilidades de electrones y huecos respectivamente.

Los estados localizados dentro del bandgap se describen como estados cola tipo aceptor o tipo donador y se modelan mediante la siguiente expresión:

$$g_D(E) = G_{D0} \exp\left(-\frac{E-E_C}{E_D}\right) \quad (2.27)$$

$$g_A(E) = G_{A0} \exp\left(-\frac{E-E_C}{E_A}\right) \quad (2.28)$$

G_{D0} y G_{A0} son factores pre-exponenciales con unidades de $(1/cm^3 eV)$ y representa el número de estados tipo cola por unidad de volumen y unidad de energía en cada una de las bandas, E_D y E_A son el ancho de la cola de la banda de valencia y la banda de conducción respectivamente.

Los estados mid-gap (profundos) son descritos por dos distribuciones gaussianas de la siguiente manera:

$$g_{DG}(E) = \frac{N_{DG}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{DG}} \exp\left[-\frac{(E-E_{DG})^2}{2\sigma_{DG}^2}\right] \quad (2.29)$$

$$g_{AG}(E) = \frac{N_{AG}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{AG}} \exp\left[-\frac{(E-E_{AG})^2}{2\sigma_{AG}^2}\right] \quad (2.30)$$

Donde N_{DG} y N_{AG} son la densidad total de donores y aceptores tipo gaussiano, E_{DG} y E_{AG} es la posición del pico donador y aceptor gaussiano en eV, medido desde el borde de la banda de conducción y valencia respectivamente. σ_{DG} y σ_{AG} son las desviaciones estándar.

Los parámetros utilizados como base para realizar las simulaciones y los resultados de éstas se describen en el capítulo 5.

2.3.8 Simulación de interacción de iones pesados mediante SRIM-TRIM.

SRIM (The Stopping and Range of Ions in Solids) es un conjunto de programas que permiten calcular el rango de frenado para iones en la materia de hasta 2 GeV/uma usando un tratamiento mecánico cuántico de colisiones ion-átomo. Durante las colisiones, el ión y el átomo sufren una colisión de Coulomb apantallada, que incluye interacciones de intercambio y correlación entre las capas de electrones superpuestas.

El ión tiene interacciones de largo alcance que crean excitaciones de electrones y plasmones dentro del blanco. Estos se describen incluyendo una descripción de la estructura electrónica colectiva del objetivo y la estructura de enlace interatómico cuando se configura el cálculo.

El estado de carga del ion dentro del blanco se describe utilizando el concepto de carga efectiva, que incluye un estado de carga dependiente de la velocidad y un apantallamiento de largo alcance debido al mar colectivo de electrones del blanco.

TRIM (the Transport of Ions in Matter) es un programa basado en el método Monte Carlo que permite calcular las interacciones de iones energéticos con blancos amorfos.

25

2.3.8.1 Modelo PKA (primary knock-on atom)

Este modelo permite estudiar la interacción de radiación ionizante y su relación con los desplazamientos de átomos de una red cristalina. PKA utiliza una combinación de teorías y métodos experimentales para hacer las predicciones, como por ejemplo la ionización en cascada (*cumulative ionization*), difracción de electrones, difracción de neutrones, entre otros.

La distribución del PKA describe como se transmite la energía del proyectil a la red atómica. Esta energía se puede calcular mediante una aproximación de colisiones binaria y usando el principio de conservación de momentum y energía, con los que se obtiene la ecuación 2.31, donde M_{ion} corresponde a la masa del proyectil y M_{atom} la masa del blanco, Θ es el ángulo de dispersión del átomo que sufre el retroceso. La máxima energía cinética del PKA puede ser obtenida con la ecuación 2.32.²⁶

$$E_{PKA} = E_{PKAmax} * \sin^2 \left(\frac{\Theta}{2} \right) \quad (2.31)$$

$$E_{PKAmax} = 4 * \frac{M_{ion}M_{atom}}{(M_{ion}+M_{atom})^2} \quad (2.32)$$

A modo de ejemplo, la figura 2.15 (izquierda) muestra algunos de los resultados de la simulación mediante el software SRIM/TRIM para celdas irradiadas con protones de energías de 1 MeV, 5 MeV y 10 MeV, como se puede apreciar a medida de aumenta la energía de las partículas aceleradas la dispersión debido a las colisiones es mucho menor a lo largo de la profundidad de la celda. La parte derecha de la figura muestra las vacancias generadas en cada una de las capas que conforma la celda, presentándose un mayor número de estas en la celda irradiada con menor energía en la zona que

correspondería a la película de perovskita, lo que indicaría que podría presentar menor eficiencia debido a la aparición de centros de recombinación.

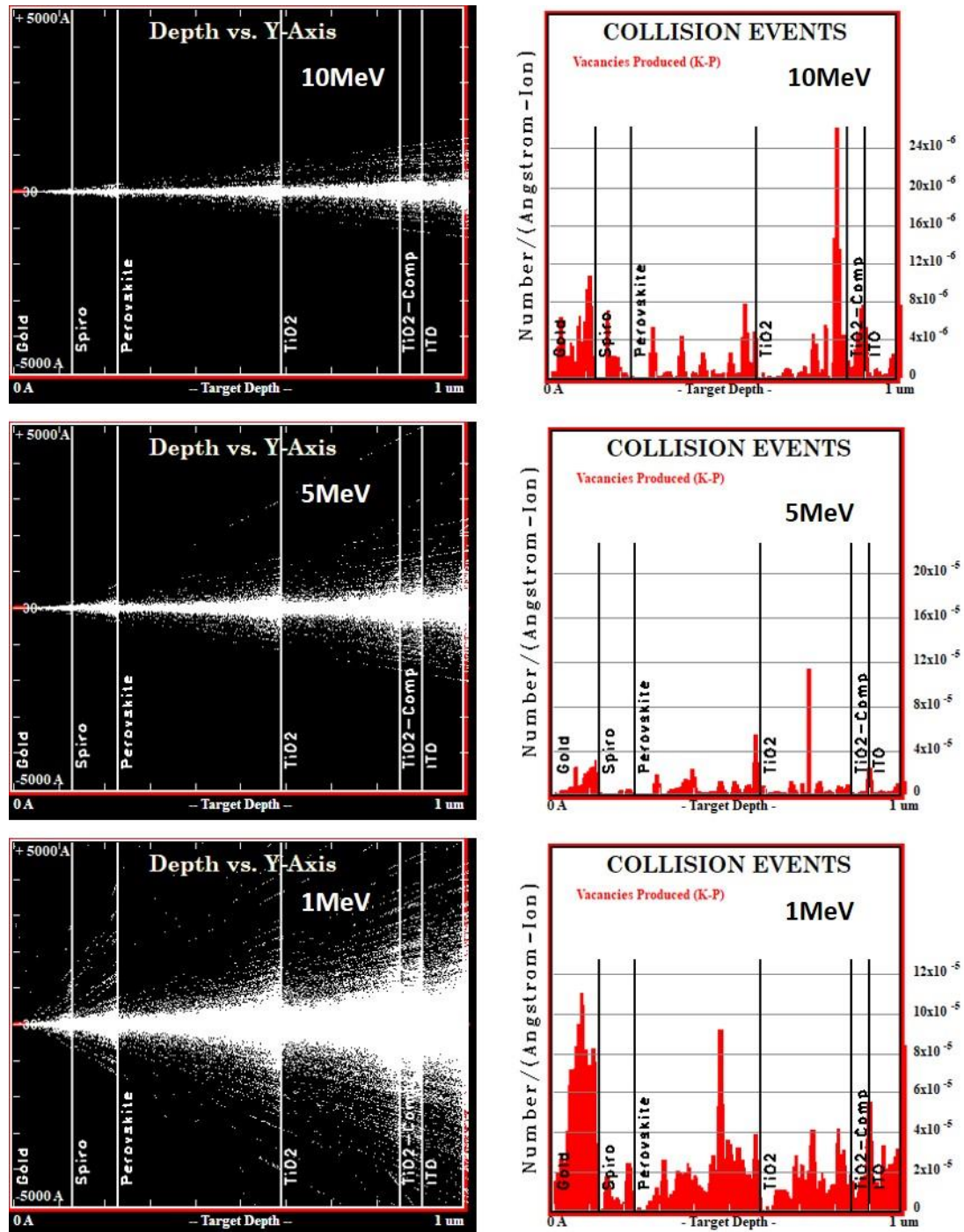


Figura 2.15 Simulación con SRIM/TRIM para celdas solares irradiadas con protones de 1, 5 y 10 MeV de energía.

2.4 Resumen de la fabricación y caracterización.

Para finalizar este capítulo, podemos decir que, aunque se intentó usar el método de fabricación de dos pasos, se optó por usar el de un solo paso ya que de acuerdo a la literatura era con el que se obtenía una mejor formación de los cristales de perovskita mediante la técnica de *spin-coating*, permitiendo que se fabricaran películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ de buena calidad y además celdas con eficiencias de hasta el 14 %. Esto se logró aprovechando toda la información obtenida de las diferentes técnicas de caracterización mencionadas a lo largo del capítulo, cada una de ellas aportó datos relevantes a la hora de determinar que parámetros se debían mejorar para obtener celdas solares con mejores características.

2.5 Referencias.

1. Li, B. *et al.* Constructing water-resistant $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films via coordination interaction. *J. Mater. Chem. A* **4**, 17018–17024 (2016).
2. Fu, Y. *et al.* Solution growth of single crystal methylammonium lead halide perovskite nanostructures for optoelectronic and photovoltaic applications. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 5810–5818 (2015).
3. Elumalai, N. K. & Uddin, A. Open circuit voltage of organic solar cells: An in-depth review. *Energy Environ. Sci.* **9**, 391–410 (2016).
4. Liu, X. *et al.* Anthracene–arylamine hole transporting materials for perovskite solar cells. *Chem. Commun.* **53**, 9558–9561 (2017).
5. Ginting, R. T. *et al.* Low-temperature operation of perovskite solar cells: With efficiency improvement and hysteresis-less. *Nano Energy* **27**, 569–576 (2016).
6. Jiang, C. *et al.* Influences of alcoholic solvents on spray pyrolysis deposition of TiO_2 blocking layer films for solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Solid State Chem.* **198**, 197–202 (2013).
7. Troughton, J., Hooper, K. & Watson, T. M. Humidity resistant fabrication of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells and modules. *Nano Energy* **39**, 60–68 (2017).

8. Ahn, 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.* **137**, 8696–8699 (2015).
9. Jeong, S. *et al.* Blue organic light-emitting diodes based on spiro[fluorene-indeno]pyridine derivatives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **660**, 24–32 (2018).
10. Snaith, H. J. *et al.* Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1511–1515 (2014).
11. Chen, B., Yang, M., Priya, S. & Zhu, K. Origin of J – V Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 905–917 (2016).
12. Xu, F. *et al.* Elucidating the evolution of the current-voltage characteristics of planar organometal halide perovskite solar cells to an S-shape at low temperature. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157**, 981–988 (2016).
13. Kawamura, Y., Mashiyama, H. & Hasebe, K. Structural Study on Cubic–Tetragonal Transition of CH₃NH₃PbI₃. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.71.1694> **71**, 1694–1697 (2013).
14. Wartewig, S. IR and Raman Spectroscopy. in *IR and Raman Spectroscopy i–x* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004). doi:10.1002/3527601635.fmatter.
15. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. vol. 91 (2017).
16. Boley, A. C. & Byers, M. Satellite mega-constellations create risks in Low Earth Orbit, the atmosphere and on Earth. *Sci. Rep.* **11**, 1–8 (2021).
17. Jones, H. W. The Recent Large Reduction in Space Launch Cost. *Environ. Syst.* 1–10 (2018).
18. Herrera Martínez, W. O., Giudici, P., Correa Guerrero, N. B., Ibarra, M. L. & Perez, M. D. Effect of high energy proton irradiation on MAPbI₃ films for space applications observed by micro-Raman spectroscopy . *Mater. Adv.* **1**, 2068–2073 (2020).

19. Yang, J., Bao, Q., Shen, L. & Ding, L. Potential applications for perovskite solar cells in space. *Nano Energy* **76**, 105019 (2020).
20. Lang, F. *et al.* Radiation Hardness and Self-Healing of Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **28**, 8726–8731 (2016).
21. Li, J. *et al.* 1 MeV electron and 10 MeV proton irradiation effects on inverted metamorphic GaInP/GaAs/InGaAs triple junction solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **224**, 111022 (2021).
22. Gao, L. & Yan, Q. Recent Advances in Lead Halide Perovskites for Radiation Detectors. *Sol. RRL* **4**, 1–12 (2020).
23. Liu, Y., Heinzl, D. & Rockett, A. A new solar cell simulator: WxAMPS. in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 002753–002756 (IEEE, 2011). doi:10.1109/PVSC.2011.6186517.
24. Omer, B. M. Understanding photo-degradation mechanism in P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells: AMPS-1D simulation study. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **213**, 2518–2524 (2016).
25. N.Sarsam, Mohammed Saied, O. N. O. Stopping Power for Proton Interacting with Aluminum, Beryllium and Carbon Using Different Formulas. *J. al-qadisiyah pure Sci.* **1**, 10 (2013).
26. Cai, G.-B., Yang, L. & Guo, G.-Q. Optimizing the primary knock-on atom for simulating particle radiation-induced structural damage in Zr-based metals. *EPL (Europhysics Lett.)* **117**, 16001 (2017).

Capítulo 3

Celdas solares de perovskita (camino de la eficiencia)

3.1 Optimización del proceso de fabricación.

Para optimizar el proceso de fabricación, se analizaron diferentes artículos de la literatura relacionados con cada capa de las celdas y se estudió que parámetros eran los más relevantes a la hora de obtener una mayor eficiencia. Dentro de los factores determinantes de la calidad de celdas encontramos: el espesor de las capas, la calidad de la capa fotoactiva, el papel de los solventes en el proceso de cristalización, la temperatura durante la fabricación, la humedad relativa, el tiempo de preparación de cada una de las soluciones, los tiempos de deposición mediante *spin-coating*, entre otros.

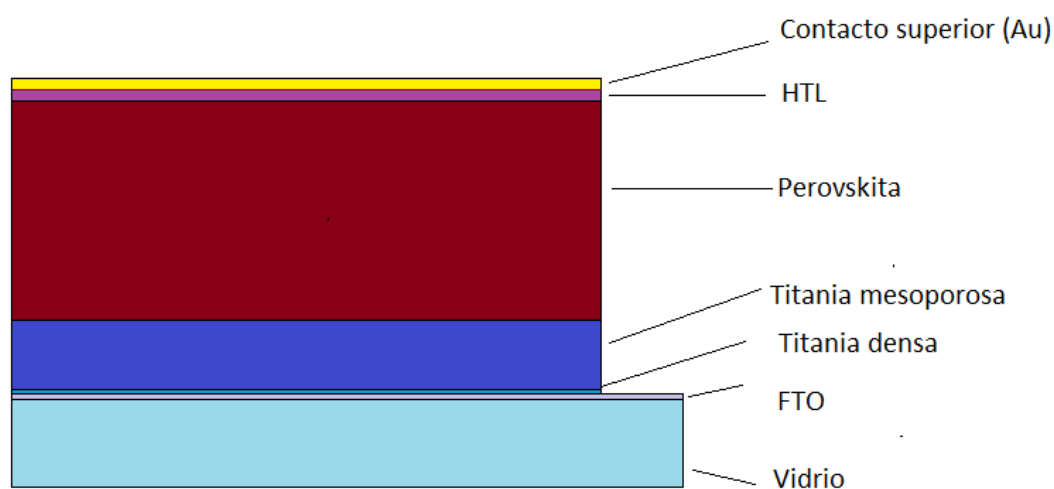


Figura 3.1 Representación general de una celda solar de perovskita con cada una de sus capas.

Ya que las celdas solares de perovskita están constituidas por un conjunto de capas diferentes como se muestra en la figura 3.1, es de esperarse que para obtener un dispositivo eficiente cada una de ellas deba tener cierto espesor, rugosidad y estructura.

3.1.1 Optimización de la capa de TiO_2

El proceso de fabricación de la capa de Titania densa fue explicado en el capítulo 2. Para determinar el espesor adecuado se analizaron artículos de otros autores.¹⁻⁴

Esta capa es necesaria ya que previene que la perovskita entre en contacto directamente con el FTO con lo cual se evita que haya recombinación en esta región. Una característica importante a determinar fue su espesor, ya que se necesita que el transporte de electrones en esta región sea rápido y que haya pocas pérdidas debido a efectos resistivos.

El espesor adecuado está relacionado con la rugosidad del FTO utilizado, la técnica de deposición, el tratamiento posterior de la capa y la calidad de ésta. En general, esta capa suele tener entre 10 y 50 nm. En este caso, como la técnica usada para depositar las películas fue el *spin-coating*, el espesor se puede relacionar con varios parámetros mediante la siguiente ecuación:

$$d = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot \left(\frac{3 \eta m}{2 \rho_0 \omega^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$

Donde d es el espesor, ρ_0 la densidad del solvente, ρ la densidad de la solución, m la tasa de evaporación, η la viscosidad de la solución y ω la velocidad angular.⁵

Para simplificar el cálculo del espesor de la capa, el único parámetro que se hace variable es la velocidad angular, en este caso para obtener una capa de aproximadamente 50 nanómetros se utilizó una velocidad de 2000 rpm.²

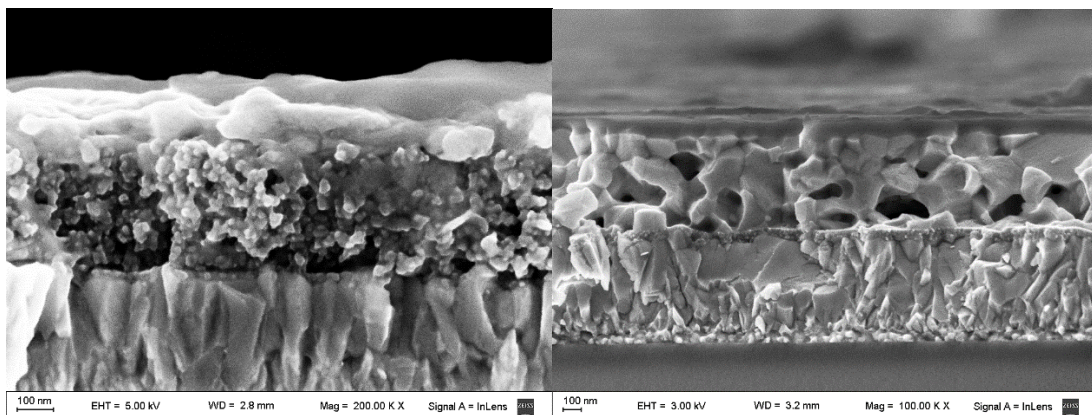


Figura 3.2 sección transversal de una celda solar de perovskita.

En la figura 3.2 se puede apreciar la sección transversal de dos celdas de perovskita, donde la capa de TiO_2 mesoporosa se creció a diferentes velocidades, la a) corresponde a 3000 rpm y la b) a 2000 rpm,

En cuanto a la capa transportadora de electrones en las celdas solares de perovskita se suele utilizar una capa mesoporosa de TiO_2 , la razón principal para esto es que tiene una gran área superficial y permite una colección eficiente de electrones, puede tener una transparencia superior al 80% permitiendo que la capa activa pueda coleccionar mucha luz solar además de ser un material muy estable y de bajo costo. Una forma de mejorar la calidad de la capa es sumergir la muestra en una solución de TiCl_4 disuelta en etanol a una temperatura de 80 grados,⁶ luego la muestra se debe limpiar en etanol a temperatura ambiente, pero debido a que en nuestro caso se obtuvieron los mismos resultados en cuanto a eficiencia sin este tratamiento, se optó por no utilizarlo, además este proceso presentaba un inconveniente y era que en algunos casos, parte de la solución de TiCl_4 se quedaba depositada en la parte frontal del sustrato, con lo que se reducía la transmitancia del mismo y por ende la eficiencia de las celdas. En la figura 3.2 a) se puede apreciar que la región mesoporosa es más granulada y con tamaño de poro menor a la de la parte derecha, donde se aprecia que la perovskita ha permeado a través de la estructura haciendo casi indistinguibles ambas capas.

Un factor determinante en el funcionamiento de la celda solar es el tamaño de poro de la capa mesoporosa, ya que estos sirven como anclaje para los cristales de perovskita, si son demasiado pequeños es posible que la solución del material no pueda penetrar bien, con lo que se pierde área de contacto y por tanto eficiencia de la celda. Debido a que la morfología de esta capa depende de la velocidad de deposición, se usó una velocidad de 2000 rpm para obtener una capa de aproximadamente 400 nm.

En la figura 3.3 se puede apreciar una micrografía correspondiente a la capa de TiO_2 mesoporosa depositada en el mismo tipo de sustrato, pero en condiciones diferentes, la parte a) corresponde a una capa con buenas características ya que cuando la muestra presentaba estos patrones las celdas presentaban una buena eficiencia a diferencia de la parte b) donde se apreciaba a simple vista que la muestra tenía mala transmitancia y la estructura impedía la correcta cristalización de la perovskita.

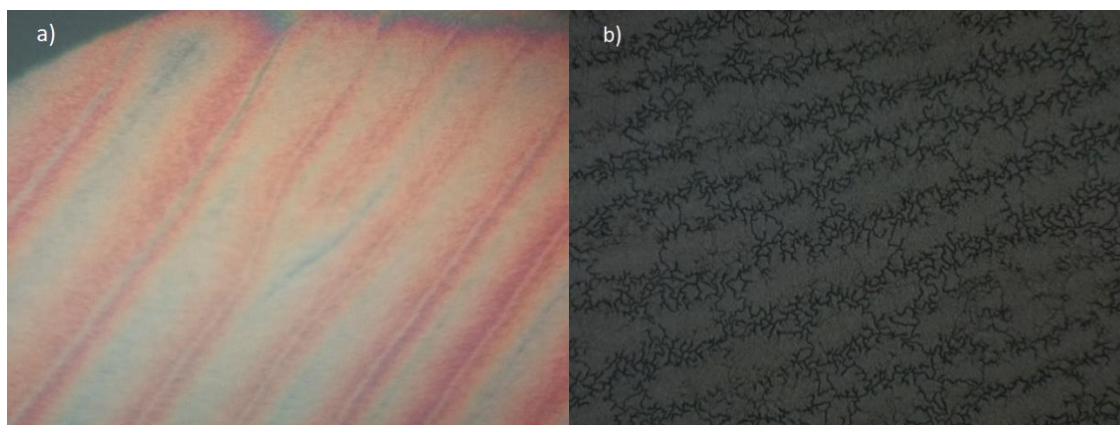


Figura 3.3 a) Imagen de una capa de TiO_2 mesoporosa con características adecuadas para una buena cristalización de la perovskita, b) estructura que presentaba patrones diferentes a los observados generalmente en las muestras de TiO_2 , observadas ambas con un microscopio a 50X, cada una de ellas depositadas sobre vidrio.

Aunque usar métodos visuales como éste no implicaba tener una eficiencia elevada, si era un indicador de que la capa de perovskita iba a cristalizar correctamente sobre el sustrato, es por ello que se realizaba rutinariamente una inspección al microscopio de las muestras de Titania antes de avanzar con el resto de la fabricación de la celda.

3.1.2 Optimización de la capa activa.

De acuerdo con estudios realizados anteriormente por otros autores, es sabido que los cristales de perovskita formados con una mayor relación estequiométrica de DMSO son de mayor tamaño que los obtenidos con DMF, pero presentan inconvenientes, por ejemplo, que la morfología será de tipo aguja, por ello para obtener una mayor área superficial, se debe usar una cantidad menor de DMF en relación con el DMSO. ⁷

Se probaron diferentes relaciones estequiométricas como se muestra en la tabla 3.1 para determinar cuál sería la relación que permitiría obtener mejores cristales de perovskita. Un factor a tener en cuenta durante este estudio es que la humedad relativa juega un papel importante en la cristalización de las muestras, ya que esta también tiene el rol de solvente en este tipo de materiales orgánicos.

Después de analizar los cristales obtenidos a diferentes relaciones estequiométricas entre el DMSO y el DMF, se llegó a la conclusión de que la que permitía obtener mejores

cristales era la relación 1:1:1, siempre y cuando el proceso de crecimiento se realizara a humedades relativas inferiores al 30 % pero superiores al 20%.

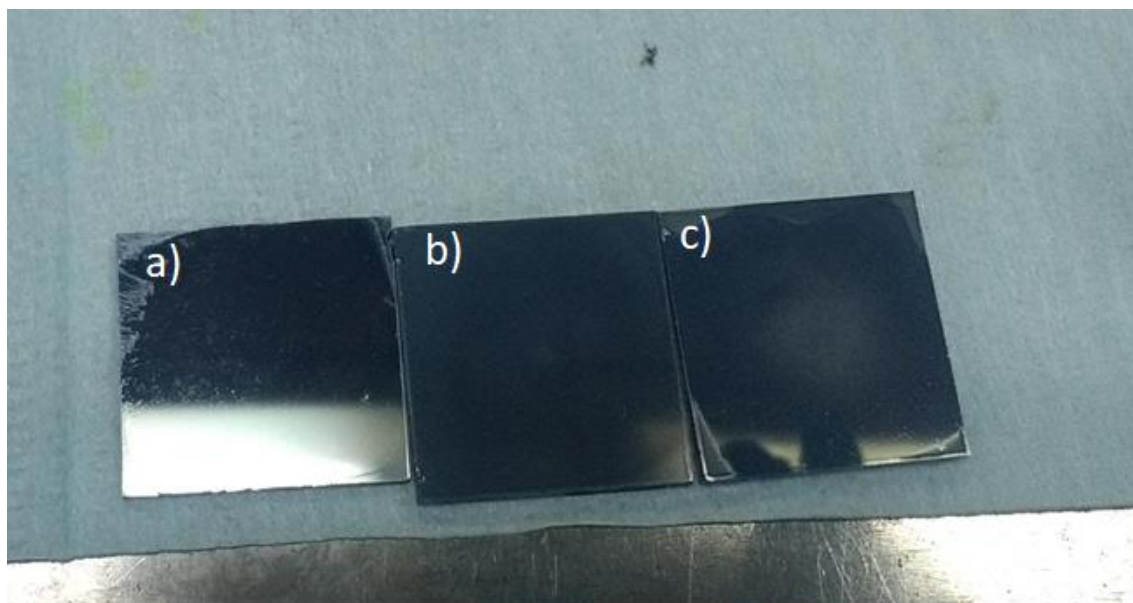


Figura 3.4 Sustratos de vidrio con perovskita depositada con distintas condiciones de control de la cristalización.

En la figura 3.4 se observan 3 sustratos de 25x25 mm, donde se creció una película de perovskita sobre un vidrio previamente limpiado y tratado con plasma de oxígeno, pero sin ninguna capa adicional. Se puede observar que las muestras tienen características diferentes, el sustrato a) se observa un poco más brillante que los b) y c), esto está relacionado con el tiempo de deposición del antisolvente (como se mencionó en el capítulo anterior, clorobenceno). Para la muestra a) el tiempo y el control de humedad fueron los adecuados dentro de la recámara mientras que para las muestras b) y c) se tardó en depositar el antisolvente, dicho tiempo generalmente oscilaba entre 3 y 4 segundos después de empezar la rampa de deposición con el *spin-coating*. Además, también se observa que las muestras a) y c) tiene forma diferente al resto de la muestra en las esquinas, esto se explica en base a la figura 3.5. La mancha en el centro de la figura 3.4 c) se debe a que se la película había comenzado el proceso de cristalización antes de depositar el antisolvente, este patrón también se podía observar cuando se usaban tips de punta muy delgada, una buena solución a ese problema era cortar dichos tips antes de utilizarlos para que la presión al depositar la solución fuese menor y se distribuyera de mejor manera el antisolvente en la superficie de la muestra.



Figura 3.5 Solución de perovskita ubicada sobre el sustrato lista para usarse dentro de la cámara del *spin-coating*

Como se observa en la figura 3.5, cuando la muestra pasaba demasiado tiempo dentro de la cámara del *spin-coating*, si la humedad relativa se encontraba por debajo de 20% la solución comenzaba a cristalizar antes de tiempo desde los bordes hacia al centro, dejando una película inadecuada para una celda solar, la mancha que aparece en el centro de la muestra en la figura 3.4 c) también está relacionada con esto, además de que debido a la volatilidad del antisolvente, las puntas de la micropipeta con la que se depositaba la solución tenían una boquilla muy chica, para evitar que cristalizara mal el centro de la película debían ser cortadas unos 4 milímetros para que la solución se dispersara de manera más homogénea en el sustrato.

Tabla 3.1. Diferentes relaciones estequiométricas entre el DMSO y el DMF usadas en la optimización de la fabricación de films de perovskita.

Relación estequiométrica	1:1:1	1:1:0,5	1:1:0,35	1:1:0,25	1:1:0,10
DMF (μl)	400 ± 1	300 ± 1	400 ± 1	400 ± 1	403 ± 1
DMSO (μl)	38 ± 1	$15,0 \pm 1$	$14,5 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$

PbI₂ (g)	0,2689 ± 0,0001	0,1981 ± 0,0001	0,2689 ± 0,0001	0,2689 ± 0,0001	0,2773 ± 0,0001
MAI (g)	0,0859 ± 0,0001	0,0620 ± 0,0001	0,0927 ± 0,0001	0,0938 ± 0,0001	0,0470 ± 0,0001

Las primeras películas de perovskita se fabricaron variando las concentraciones estequiométricas entre los solventes DMF y DMSO, lo cual era un inconveniente porque se tenían muchas variables a controlar y no todos los días que se fabricaban las muestras la humedad ni la temperatura eran la misma.



Figura 3.6 Cámaras diseñadas para controlar la humedad durante el crecimiento de las películas de perovskita.

Para solucionar este problema, se diseñó una torre rectangular en acrílico de unos 60 cm de alto y 20x20 cm² de base (figura 3.6), con dos kilos de sílica gel en su interior, en la parte lateral superior y en la parte inferior se colocaron conectores rápidos tipo racor, uno de estos conectores iba al sistema de aire comprimido del edificio Tandar o a un compresor de aire, el otro estaba conectado directamente a la tapa del *spin-coating*, de esta manera se podía bajar la humedad relativa de 70% hasta 20% en menos de 20

segundos, con lo que se podían obtener películas de muy alta calidad. Uno de los inconvenientes de usar la cámara de acrílico era el flujo de la línea de aire, ya que éste era muy alto y dañaba la cámara de acrílico, por esta razón se optó por usar una recámara de metal con la que se obtenían los mismos resultados.

Al analizar otros estudios donde se realizaba microscopía SEM, técnicas de crecimiento como el *dip-coating* para métodos de dos pasos,^{8,9} favorecen el proceso de cristalización en una sola dirección, en nuestro caso la única técnica utilizada fue la de crecimiento de películas mediante el método de un solo paso.¹⁰

El tamaño de los haluros también es importante en cuanto a su relación con la estructura que se obtendrá, ya que entre más pequeño el haluro, más fuerte será el enlace Pb-X generando un mayor band-gap en el material. A mayor proporción de MA⁺ menor tamaño de los coloides, debido a que a mayor cantidad de contenido orgánico habrá menos átomos compartidos entre los octaedros de PbX₆.

3.1.3 Optimización de la capa transportadora de huecos.

En principio se probaron diferentes moléculas como HTL, entre ellas Antraceno,¹¹ CuPc,¹² Rubreno, P3HT,¹³ pero finalmente se optó por usar como capa transportadora de huecos una molécula comúnmente utilizada, el Spiro-OMeTAD, ya que con ella otros autores lograron mayores eficiencias.^{14–18}

En la figura 3.7 se pueden apreciar las curvas IV para celdas solares de perovskita en las cuales se utilizaron diferentes materiales como capa transportadora de huecos, y en la tabla 3.2 se encuentran consignados los parámetros eléctricos calculados a partir de las curvas IV.

3.2 Análisis de las características eléctricas de celdas obtenidas durante un periodo de tres años.

Las características eléctricas de las celdas fabricadas fueron analizadas durante un periodo de tres años permitiendo determinar una relación entre estas y las condiciones ambientales tales como la temperatura y la humedad relativa. En las Figuras 3.8 y 3.9 se aprecian los datos clasificados para el año 2018 y 2019 respectivamente, además de la

distribución gaussiana de cada uno de los parámetros de las celdas, y también de la temperatura promedio durante cada uno de los meses de los años analizados.

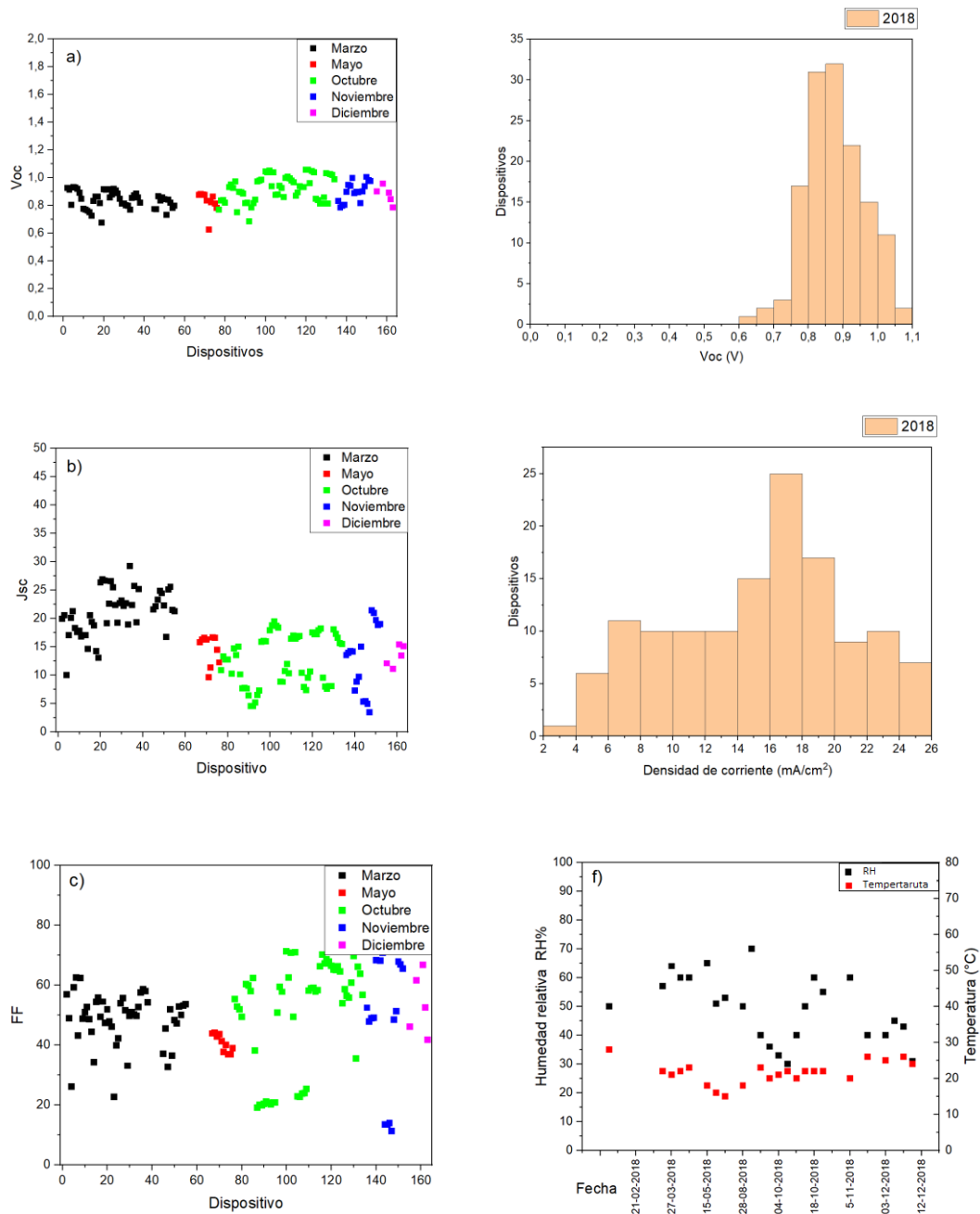


Figura 3.8 a), b) y c) V_{oc} , J_{sc} , FF de muestras fabricadas durante el año 2018 en 5 meses diferentes, f) %RH y temperatura de los días que fueron fabricadas las muestras.

En la figura 3.8 se encuentran los datos correspondientes a las muestras fabricadas durante 2018, se analizaron aproximadamente 160 dispositivos y se encontró que el V_{oc} de las muestras fue en promedio de 0,9 V durante el mes de marzo y el mes mayo y para los otros últimos 3 meses del año algunos valores del V_{oc} alcanzaron 1,0 V. En cuanto a

la densidad de corriente, los valores más altos se obtuvieron en el mes de marzo, mientras que en el resto de los meses analizados tuvo variaciones entre 5 mA/cm² y 18 mA/cm².

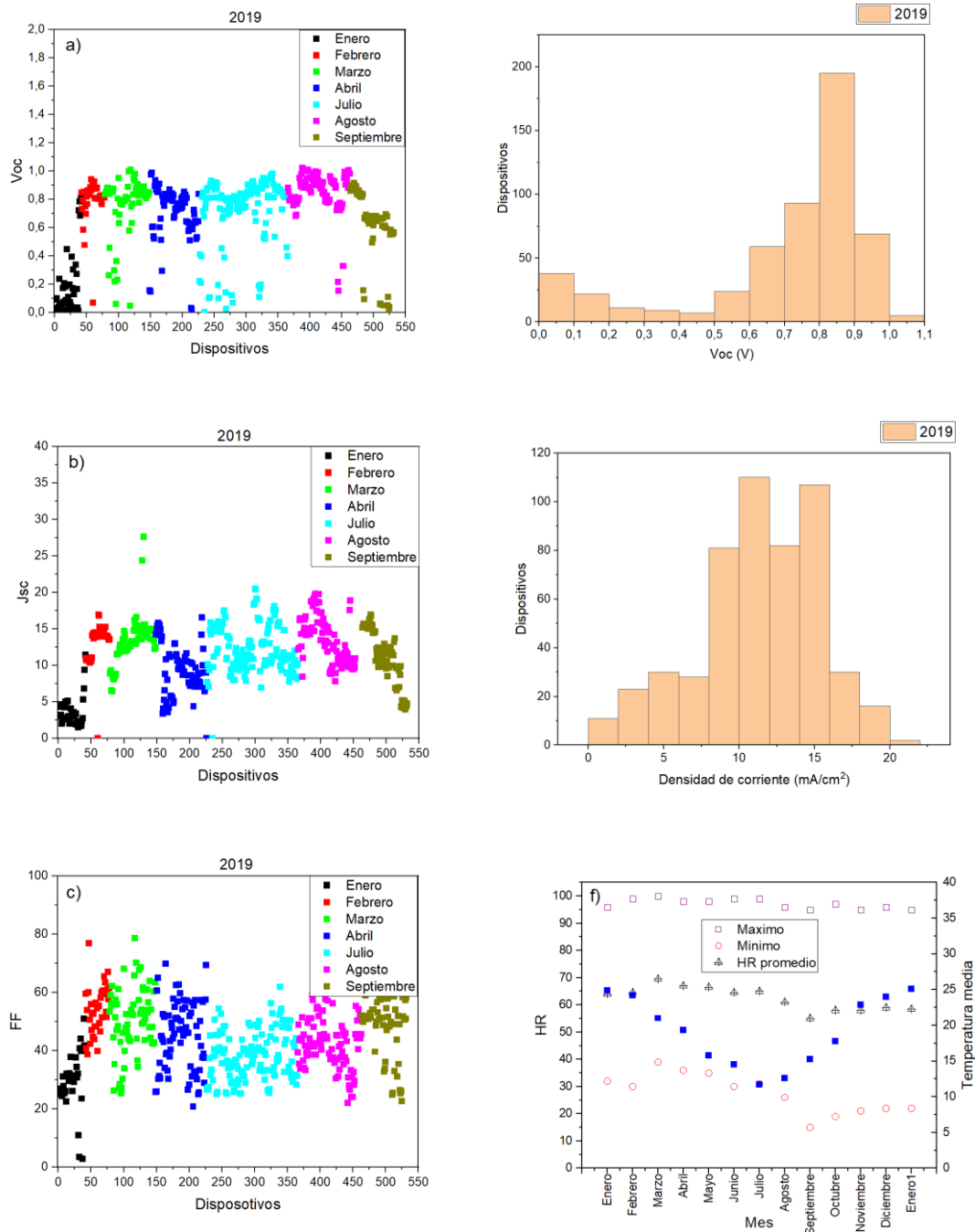


Figura 3.9 a), b) y c) Voc, Jsc, FF de muestras fabricadas en diferentes meses de 2019, f) %RH y temperatura de los días que fueron fabricadas las muestras.

En la figura 3.9 b) se observa que los valores de Jsc en enero son muy bajos, aunque no se descarta que quizá haya algún otro parámetro fuera de la temperatura alta de ese

periodo que haya generado dicho comportamiento. En c) se muestra el FF de todos los dispositivos fabricados durante ese periodo, se puede apreciar que los valores oscilan entre 22% y 70%, esto está relacionado con el hecho de que la cristalización de la perovskita, dependía de la temperatura y la humedad del lugar donde se fabricaron las muestras. Cómo se explicó al principio del capítulo, la humedad se controlaba mediante una columna de aire seco, por otro lado, la temperatura era más difícil de controlar, ya que, dependiendo de la época del año, había momentos en que esta llegaba a 13°C en invierno y a 30°C durante el verano en el sitio de trabajo, además en el lugar se encontraba un horno de difusión que hacía que fuera aún más difícil controlar la temperatura dentro del lugar. En base a los datos obtenidos se puede observar que los meses muy calurosos o muy fríos son los menos indicados para la fabricación de celdas, esto se relaciona con el hecho de que en estos periodos es difícil hacer un control de la temperatura y la humedad en el sitio de fabricación de las muestras. En general para evitar problemas de temperatura durante la fabricación de muestras en CNEA, las celdas se fabricaban los días en que no se hacía uso de un horno de difusión que se encontraba en el laboratorio donde se hacían las muestras de perovskita y se controlaba la temperatura del laboratorio con un aire acondicionado, tratando de mantenerla siempre en 20°C.

Referencias.

1. Frischknecht, A. K., Yaccuzzi, E., Plá, J. & Perez, M. D. Anomalous photocurrent response of hybrid TiO₂:P3HT solar cells under different incident light wavelengths. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157**, 907–912 (2016).
2. Lu, H., Ma, Y., Gu, B., Tian, W. & Li, L. Identifying the optimum thickness of electron transport layers for highly efficient perovskite planar solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 16445–16452 (2015).
3. Huang, P. H. *et al.* The investigation for coating method of titanium dioxide layer in perovskite solar cells. *Crystals* **10**, (2020).
4. Qin, J. *et al.* The optimum titanium precursor of fabricating TiO₂ compact layer for perovskite solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 640 (2017).
5. Meyerhofer, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.*

- 49**, 3993–3997 (1978).
6. Zhang, J., Peng, W., Chen, Z., Chen, H. & Han, L. Effect of Cerium Doping in the TiO₂ Photoanode on the Electron Transport of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 19182–19190 (2012).
 7. Jeon, N. J. *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nat Mater* **13**, 897–903 (2014).
 8. Chen, S., Lei, L., Yang, S., Liu, Y. & Wang, Z. S. Characterization of Perovskite Obtained from Two-Step Deposition on Mesoporous Titania. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 25770–25776 (2015).
 9. Wang, F. *et al.* Manipulation of Crystallization Kinetics for Perovskite Photovoltaics Prepared Using Two-Step Method. *Crystals* **12**, 815 (2022).
 10. Chen, S. *et al.* Crystallization in one-step solution deposition of perovskite films: Upward or downward? *Sci. Adv.* **7**, 26–29 (2021).
 11. Tong, T. *et al.* Two Anthracene-Based Copolymers as the Hole-Transporting Materials for High-Performance Inverted (p-i-n) Perovskite Solar Cells. *Macromolecules* **51**, 7407–7416 (2018).
 12. Duong, T. *et al.* Perovskite Solar Cells Employing Copper Phthalocyanine Hole-Transport Material with an Efficiency over 20% and Excellent Thermal Stability. *ACS Energy Lett.* **3**, 2441–2448 (2018).
 13. Yaghoobi Nia, N. *et al.* Impact of P3HT Regioregularity and Molecular Weight on the Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **9**, 5061–5073 (2021).
 14. Li, M. *et al.* Metal organic framework doped Spiro-OMeTAD with increased conductivity for improving perovskite solar cell performance. *Sol. Energy* **188**, 380–385 (2019).
 15. Hawash, Z., Ono, L. K. & Qi, Y. Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1700623 (2018).

16. Montoya, M. P. *et al.* Study of inverted planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells fabricated under environmental conditions. *Sol. Energy* **180**, 594–600 (2019).
17. Sheibani, E., Yang, L. & Zhang, J. Recent Advances in Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **4**, 2000461 (2020).
18. Lu, C., Zhang, W., Jiang, Z., Zhang, Y. & Ni, C. CuI/Spiro-OMeTAD Double-Layer Hole Transport Layer to Improve Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells. *Coatings* **11**, 978 (2021).

Capítulo 4.

Efecto de radiación de protones de alta en energía en películas de MAPbI₃ observado por espectroscopía micro-Raman.

4.1 Introducción

Como ya se discutió en el capítulo 1, las propiedades optoelectrónicas, el potencial bajo costo y la fácil fabricación hacen que la perovskita de haluro de plomo sea un material prometedor para una amplia gama de aplicaciones electrónicas, como sensores de humedad,¹ láseres,^{2,3} matrices 3D para sensores de imagen⁴ y celdas solares.^{5,6} En particular, el uso de perovskitas de haluro de plomo en dispositivos fotovoltaicos ha recibido una atención superior debido a las altas eficiencias de conversión logradas en solo unos pocos años.

El espacio exterior es un entorno hostil para los materiales semiconductores, durante muchos años los investigadores han estudiado el daño por radiación en dispositivos fotovoltaicos de Si y más recientemente, en celdas solares III-V para aplicaciones espaciales con el fin de comprender el deterioro de las propiedades electrónicas y la formación de defectos.^{7,8} Las perovskitas híbridas de haluro metálico presentan propiedades como alta densidad óptica, gran longitud de difusión de portadores,^{9,10} tiempos de recombinación de portadores pequeños y una alta tolerancia a la formación de defectos,⁵ esto las hace el candidato ideal para celdas solares y particularmente interesante para aplicaciones espaciales.¹¹ Mientras que la radiación puede causar defectos en los semiconductores típicos usados en energía solar, generando pérdidas en J_{sc} (corriente de cortocircuito) y V_{oc} (voltaje de circuito abierto), las celdas solares de perovskita no se ven fuertemente afectadas por protones de 50 KeV como lo muestra Miyazawa et.al.¹⁷ Incluso para protones de alta energía, 68 MeV y fluencias superiores a 10^{12} p/cm², las celdas solares de perovskita muestran pérdidas insignificantes en su rendimiento.^{12,13}

Si bien las perovskitas de haluro son materiales cristalinos híbridos con interesantes propiedades químicas y físicas, también son muy sensibles a la humedad, la luz y las temperaturas moderadas; por tanto, su caracterización debe realizarse con cuidado para no modificar las estructuras sintetizadas. La espectroscopía micro-Raman ha

demostrado ser una técnica poderosa para determinar defectos en diferentes materiales como SiC,^{14,15} semiconductores III-V (como InAs y GaAs),¹⁶ grafeno¹⁷ y semimetales bidimensionales.¹⁸ Algunos estudios Raman realizados recientemente sobre perovskitas de haluro de plomo han permitido analizar las interacciones orgánico-inorgánico y sus fases cristalinas.^{19–22} Estos trabajos han permitido identificar muchos efectos, como cambios estructurales correlacionados con la humedad local que induce degradación en la película²¹, vibraciones torsionales relacionadas con diferentes grados de orden en los dominios del material, cambios espectrales graduales asociados a una nueva estructura fotoinducida posiblemente causados por el reordenamiento del andamio inorgánico de Pb-I o la respuesta estructural al movimiento de los iones.²³

4.2 Métodos experimentales.

Los sustratos consisten en portaobjetos de vidrio (marca Marienfeld) que se limpiaron con una solución acuosa de detergente común en un ultrasonido durante 10 minutos, luego se sumergieron sucesivamente en acetona y en una mezcla 1:1 de etanol y alcohol isopropílico para su posterior lavado. Después fueron secados con nitrógeno (grado de pureza: 4.8) y finalmente se sometieron a plasma de microondas durante 5 segundos para asegurar una completa limpieza de sustancias orgánicas de la superficie.

Usando el método de un solo paso, descrito en el capítulo 1, se obtuvieron películas delgadas de perovskita altamente cristalinas de ≈ 320 nm de espesor medidas por SEM. Para la síntesis de la solución precursora se usó la relación estequiométrica explicada en el capítulo 2. Luego se filtró a través de un filtro de jeringa de PVDF (poro de $0,45\ \mu\text{m}$) y se depositó mediante *spin-coating* sobre el sustrato de vidrio a una velocidad de 4000 rpm durante 50 segundos. Se usó clorobenceno como antisolvente para mejorar la cristalinidad. La encapsulación mediante PMMA se realizó usando una solución de 10 mg PMMA / ml-clorobenceno aplicada por *spin-coating* sobre las películas de perovskita a 4000 rpm durante 30 s.

Las muestras se irradiaron utilizando un acelerador tipo tándem en la CNEA (Tandar). El haz de radiación constaba de protones de 10 MeV de energía y una fluencia de 1×10^{11} p /cm². La intensidad del haz se calibró utilizando una serie de copas de Faraday en la parte trasera de la cámara de irradiación. La corriente de calibración de las copas de

Faraday se midió con un electrómetro *Keithley* 6514. Las películas de perovskita, tanto encapsuladas como no encapsuladas, se introdujeron en la cámara de irradiación con la mitad de la película superficial expuesta y la otra mitad protegida de la radiación con un vidrio grueso, para poder contar con una película control de MAPbI₃ que hubiese pasado por las mismas condiciones experimentales, pero sin sufrir daño por irradiación.

La caracterización Raman se realizó en configuración de retrodispersión usando un espectrómetro LabRAM HR UV-Vis-NIR-Horiba Jobin Yvon con una resolución espectral de 2,5 cm⁻¹. La configuración estaba equipada con dos fuentes de excitación de 514 nm (láser Ar⁺) y 633 nm (láser He-Ne). Los espectros Raman se registraron con un tiempo de integración de 60 s utilizando un objetivo 50X (punto de 3 μm en la muestra) y una potencia de láser entre 0,03 y 1 mW. Además de las mediciones Raman, el equipo permitió hacer medidas de fotoluminiscencia (PL) que se podrían asociar con cambios en el *bandgap* de las muestras estudiadas, más adelante en este capítulo se estudiará detalladamente.

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (las imágenes FE-SEM se obtuvieron con un microscopio electrónico de emisión de campo ZEISS LEO 982 GEMINI en modo de electrones secundarios, utilizando un detector en lente para mejorar la resolución (CMA, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA) Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron en un equipo Empyrean PANanalytical con fuente de radiación monocromática Cu Kα y detector ultrarrápido PIXcel 3D y se escanearon de 10° a 60 ° (2θ) a una tasa de 0,02° por paso.

4.3 Resultados y discusión.

4.3.1 Caracterización de películas de MAPbI₃ mediante la técnica de espectroscopía Raman y fotoluminiscencia.

Para poder realizar el estudio de las muestras mediante la técnica Raman, se plantearon varios experimentos con el fin de determinar las condiciones adecuadas de medición para las muestras, ya que tanto las condiciones ambientales como las del experimento podían llegar a generar daños no intencionales en las muestras.

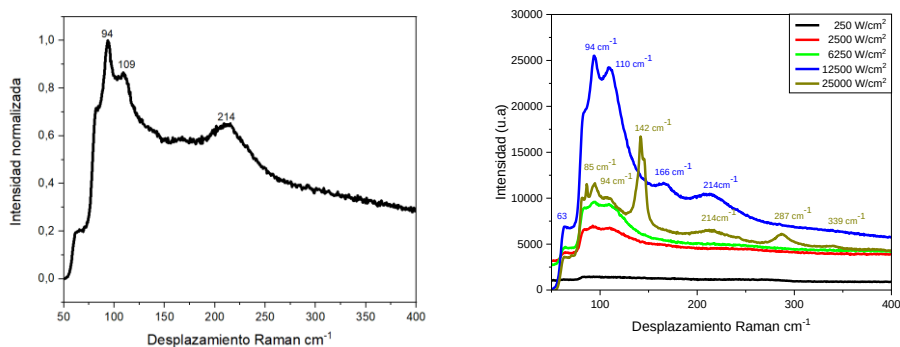


Figura 4.1 a) Espectro Raman característico de una pervoskita MAPbI₃, b) espectro Raman para películas de perovskita en función de la densidad de potencia del láser.

Un claro ejemplo de esto es el deterioro causado con el uso de potencia excesiva del láser o demasiado tiempo de exposición. En la Figura 4.1 se muestran las mediciones a diferentes densidades de energía, desde 250 W/cm² hasta 25000 W/cm², se observa que para cada intensidad a partir de los 12500 W/cm² hay un cambio en el espectro y aparece un pico en 166 cm⁻¹ que puede estar asociado a las libraciones de los cationes orgánicos.²⁴ El modo vibracional que aparece en 94 cm⁻¹ correspondería a libraciones del catión de MA acoplados con extensiones en el Pb-I.²³ En 142 cm⁻¹ aparece un pico bastante definido cuando se usa la máxima densidad de potencia, teóricamente los modos que aparecen entre 100 y 200 cm⁻¹ estarían asociados a libraciones puras del MA,²³ pero en este caso, no coincide con los reportados en la literatura para muestras puras de MAPbI₃, de acuerdo a otros estudios realizados por otros autores, probablemente esté relacionado con cambios en la estructura debido a degradación por aumento de la temperatura en la zona estudiada,^{25,26} ya que la densidad de potencia utilizada era extremadamente alta.

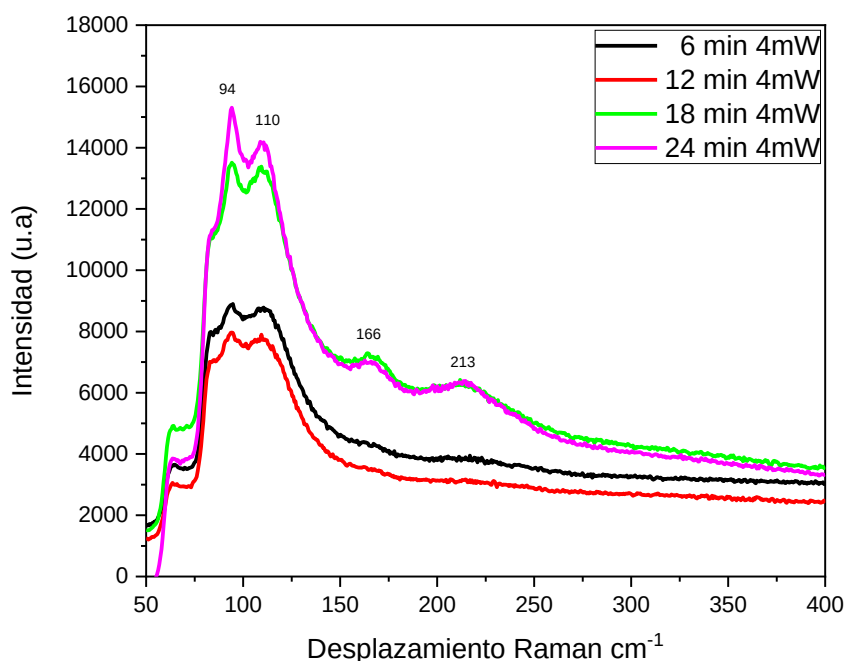


Figura 4.2. Espectro Raman para una película de perovskita medido en función del tiempo a densidad de potencia constante.

Las películas de perovskita fueron medidas en condiciones ambientales, en la Figura 4.2 se aprecia que a medida que se aumenta el tiempo de medición y con una potencia constante relativamente baja del láser (4 mW) sobre la muestra, a partir de los 18 minutos de medición se pueden observar que aparecen picos en 94 cm^{-1} y 110 cm^{-1} y como se mencionó anteriormente, podrían ser asociados a modos vibracionales de los enlaces Pb-I,²³ en este caso probablemente resultado de la degradación del material por aumentos de temperatura en la zona debido a los prolongados tiempos de exposición de la muestra. El pico observado a 166 cm^{-1} sería acorde a modos vibracionales reportados anteriormente correspondientes a libraciones del MA y el de 213 cm^{-1} a modos torsionales, estos modos, además podrían estar relacionados con modos pertenecientes a la aparición de especies yoduro. Cuando las muestras son expuestas a grandes densidades de potencia y a aumentos locales de temperatura prolongados, la red puede incrementar su tamaño, y la movilidad de defectos iónicos (fotostricción) daría lugar a una reducción en la energía de enlace de los hidrógenos del MA con la estructura, con lo que el material tendría una mayor probabilidad de degradarse más rápido.²⁷ Esta expansión de la red también podría relacionarse con el *blueshift* observado en las medidas de PL.

Se realizaron mediciones de películas de perovskita a densidades de potencia más bajas, esto con el fin de determinar las condiciones adecuadas para realizar las mediciones sin llegar a

degradar las muestras. En la Figura 4.2 se observa que para tiempos menores a 18 minutos o una densidad de potencia de 250 W/cm^2 (Figura 4.1 b) no se llega a degradar la muestra, aunque tampoco se observa el espectro característico de una muestra de perovskita (Figura 4.1 a). De acuerdo a otros autores el espectro Raman característico de la perovskita podría verse solapado por los modos vibracionales de otros subproductos generados en las muestras debido a su mala conductividad térmica que llevarían a la formación defectos tipo Frenkel, como lo muestran cálculos teóricos recientes de otros autores.²⁸

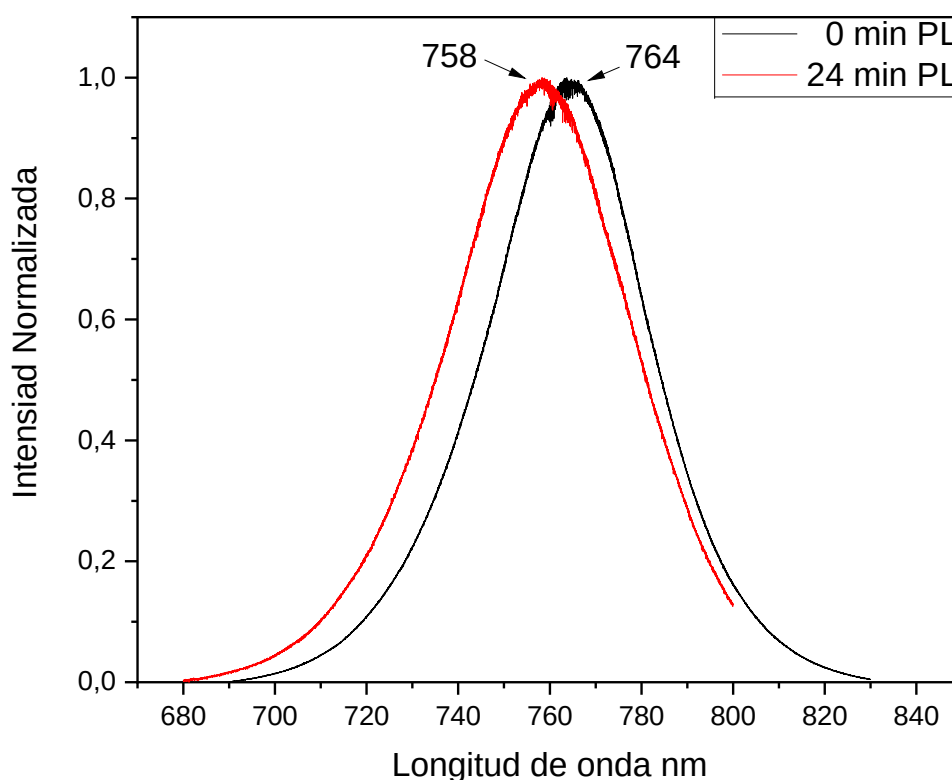


Figura 4.3. Medida del PL de películas de perovskita en función del tiempo a potencia constante.

En la figura 4.3 se observan dos mediciones de PL realizadas en una misma muestra en lugares diferentes, la señal roja corresponde a una medición rápida y la negra a una medición con un tiempo de integración de 24 minutos, se evidencia un *blue-shift* de $\sim 6 \text{ nm}$ en el pico de PL que podría asociarse a la formación de trampas foto-inducidas mediante la segregación de haluros.

²⁸ Los huecos foto-generados pueden estabilizar la formación de dominios ricos en iodo que luego predominan en la fotoluminiscencia.²⁹ Cálculos teóricos han mostrado que las vacancias intersticiales de iodo y sus complejos pueden inducir trampas profundas de huecos en el

*bandgap*³⁰ que conllevarían a un corrimiento de la emisión por PL hacia mayores longitudes de onda.

4.3.2 Irradiación y caracterización de películas de MAPbI₃

Se prepararon películas delgadas de perovskita de MAPbI₃ altamente cristalinas y se irradiaron selectivamente simulando condiciones de radiación espacial para una misión LEO (Low Earth Orbit) típica. La topografía de ambas películas se observó mediante microscopía electrónica de barrido, SEM. La Figura 4.4 muestra las superficies irradiadas y no irradiadas para diferentes aumentos. Se puede observar un grado de reconstrucción de la superficie con granos que se contraen y se conglomeran en ciertas áreas de la superficie de la MAPbI₃ después de la irradiación. Las imágenes c) y d) de la figura 4.4 revelan que después de la irradiación algunos granos permanecen con tamaño y forma similares (~ 100 nm), pero otros parecen dividirse en otros más pequeños con diferente orden cristalino y agrupados en regiones específicas.

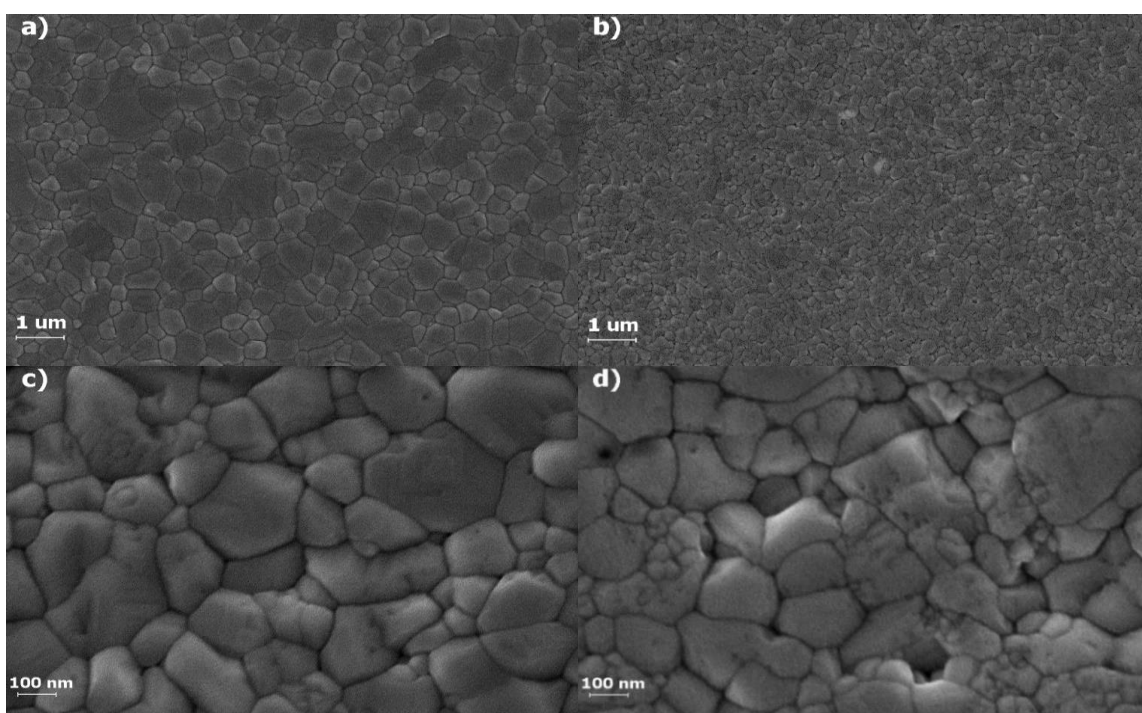


Figura 4.4 a) y c) corresponden a la microscopía SEM de una película de perovskita antes de irradiar y las b) y d) a otra región de la misma muestra irradiada con diferentes magnificaciones.

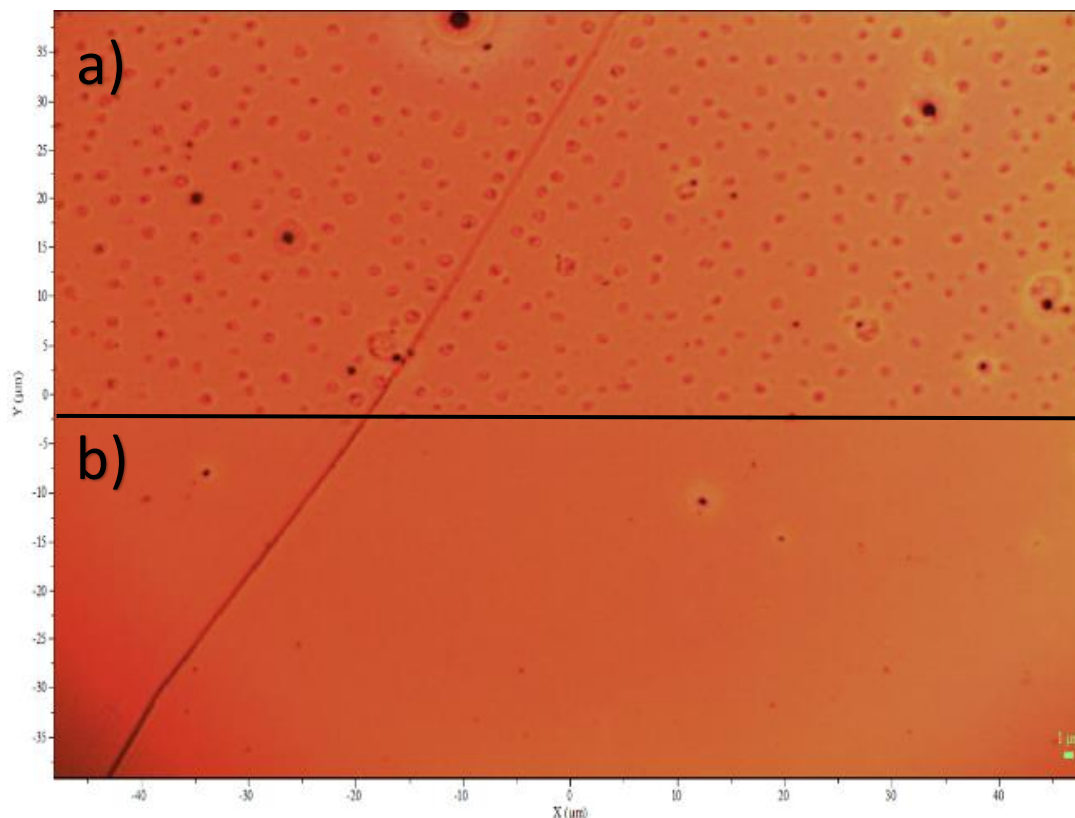


Figura 4.5 Micrografía para una muestra de MAPbI₃ irradiada y sin irradiar.

En la Figura 4.5 se puede observar una micrografía para una muestra de perovskita que fue parcialmente cubierta con un vidrio de 3 mm de espesor antes de irradiar, esto con el fin de obtener una muestra con un sector irradiado y otro sin irradiar (ya que el vidrio superior frena los iones de alta energía), de esta manera las condiciones de la muestra en las dos regiones siempre fueron las mismas. La parte superior de la imagen (a) presenta un patrón de puntos bien distribuidos y corresponde a la zona que recibió la dosis de radiación. Los puntos más oscuros en la imagen se pueden asociar a pequeñas partículas presentes en la manipulación de las muestras ya que las muestras son expuestas a ambiente por fuera de una sala limpia, o también podrían ser atribuidas a *blistering* o ampollas formadas por hidrogeno que se reventaron posteriormente.³¹ La parte inferior de la muestra (b) se ve totalmente diferente a la parte superior y se observa claramente una frontera entre las dos regiones. La imagen fue tomada con microscopio en aumento de 50x.

Las películas sin irradiar y medidas en condiciones ambientales muestran un espectro Raman que es similar al reportado en la literatura anteriormente.³² Por el contrario, la

película irradiada muestra bandas en 143, 284 y 337 cm^{-1} que no han sido reportados previamente para películas MAPbI_3 medidas a baja densidad de potencia.²¹ El espectro Raman obtenido para las muestras irradiadas es, sin embargo, muy similar al correspondiente películas de PbO reportados en la literatura anteriormente. La banda de 143 cm^{-1} se puede asignar al modo vibratorio A_{1g} , que resulta del movimiento de los átomos de plomo paralelos al eje c en una estructura de PbO .³³ La formación de PbO podría explicar la reconstrucción de grano de la superficie observada en el SEM (Figura 4.4). Es incomprensible que el óxido pueda ser causado exclusivamente por irradiación de protones, ya que no hay un átomo de oxígeno dentro de la fórmula química MAPbI_3 . Evidentemente, no puede ser simplemente un defecto formado por irradiación, sino que debe estar asociado a la exposición del material irradiado a una fuente de oxígeno, como por ejemplo a los gases de la atmosfera al romper el vacío de la recámara.

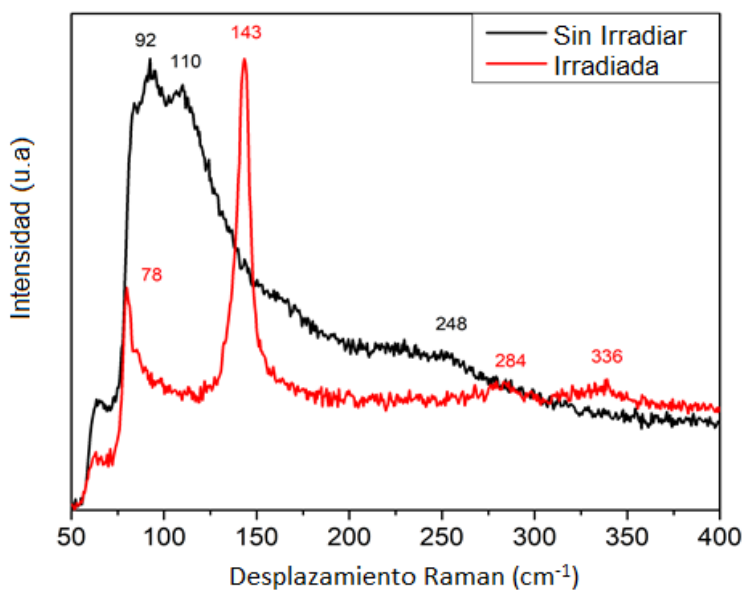
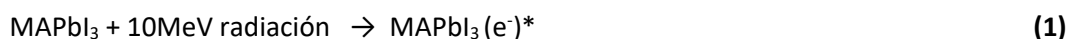


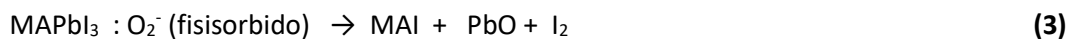
Figura 4.6. Espectros Raman de películas delgadas de MAPbI_3 irradiadas (rojo) y no irradiadas (negro)

Los espectros Raman de las películas de MAPbI_3 se obtuvieron tanto para materiales irradiados como para los no irradiados. Los cambios en las medidas Raman resultan significativamente diferentes para ambas películas, como se puede observar en la Figura 4.6. Ambos espectros se obtuvieron usando un láser de muy baja intensidad ($P < 25 \text{ W/}$

cm²) con el fin de minimizar los efectos de degradación debido al calentamiento local por láser Raman según fue descrito anteriormente.^{21,28,30}

La formación de PbO a partir de películas de yoduro de metilamonio y plomo ha sido descrito en trabajos recientes sobre degradación inducida por luz.^{34,35} En estos trabajos se verifica que al iluminar la perovskita con fotones de alta energía (UV) la perovskita reacciona con el O₂ molecular ambiental para crear el ion superóxido (O₂⁻) altamente reactivo. A diferencia del oxígeno molecular, el ion superóxido tiene una energía de enlace relativamente más alta a la superficie MAPbI₃, tanto a las superficies terminadas en Pb-I como a las terminadas en MAI (001). Ouyang et. al. y Zhang et al. sugieren que la fisisorción del ión superóxido es seguida rápidamente por la quimisorción, mientras que el O₂ fisisorbido no formará un enlace químico.^{36,37} La quimisorción por formación de un enlace Pb-O ocurre reemplazando un átomo de yodo que se volatiliza como I₂, o por desplazamiento de dos átomos de hidrógeno de metilamonio que consecuentemente forma H₂O dejando atrás el enlace Pb-O. En este trabajo, en condiciones experimentales normales, no observamos la formación de PbO por fotodegradación ya que la muestra no irradiada (que pasó por las mismas condiciones experimentales que la muestra irradiada) presenta un espectro Raman correspondiente a muestras de perovskita pura como se informó anteriormente. Por el contrario, las muestras irradiadas con protones muestran una extensa formación de óxido de plomo. En este caso, proponemos que el ion superóxido se forma por la interacción de un exceso de electrones promovidos en la película de perovskita por la radiación de protones de 10 MeV. A esta energía, los protones tienen 10⁵ veces más probabilidades de interactuar con la nube electrónica que con el núcleo estructural, lo que provoca una densidad de electrones de alta energía y altamente reactivos. La superficie altamente reactiva resultante reduce el oxígeno atmosférico para formar el ion superóxido que luego fisisorbe y quimisorbe en la superficie de la perovskita. El mecanismo de reacción propuesto es el siguiente:





No está claro si la incorporación de oxígeno ocurre dentro de la cámara de irradiación o después de que la muestra se extrae y se expone al ambiente. Aunque la concentración de oxígeno en una cámara de vacío es muy baja, podría ser suficiente para reaccionar con el exceso de electrones altamente reactivos de la superficie MAPbI₃.

La formación de superóxido debe ocurrir más rápido que la tasa de relajación de MAPbI₃ (e⁻) * al estado fundamental. Se deben realizar más estudios para evaluar el tiempo de vida del estado excitado de perovskita después de la irradiación mediante experimentos de resolución temporal acoplados a la línea experimental del acelerador de partículas para determinar la relevancia de la concentración de oxígeno en el segundo paso del mecanismo. Sin embargo, creemos que es poco probable que el estado MAPbI₃ (e⁻) * tenga un tiempo de vida lo suficientemente largo para no decaer durante 2-3 horas que es el tiempo de espera necesario para poder abrir la cámara de irradiación de forma segura luego de un ensayo de irradiación con protones de alta energía.

El espectro Raman para películas de PbO se ha estudiado a fondo en trabajos anteriores de Wiechert et al.³¹ En ese informe, los polimorfos α- y β-PbO presentan relaciones de intensidad específicas para la señal de 284 y 335 nm. Para las relaciones I (284) / I (335) > 1, la fase predominante es la fase ortorrómbica β-PbO, mientras que la fase α es predominante cuando la relación se invierte. Se pueden observar las fases tetragonal α-PbO y β-PbO ortorrómbica para las muestras irradiadas en diferentes regiones de la muestra, con relaciones que varían de 1,46 a 0,84 para la Figura 4.7, arriba y abajo, respectivamente.

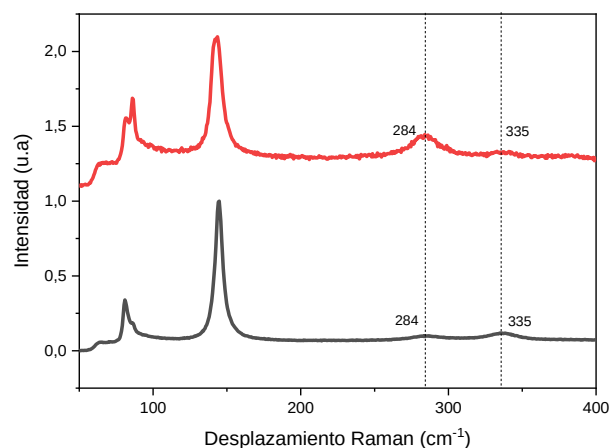


Figura 4.7. Espectros Raman para películas MAPbI₃ irradiadas en diferentes regiones de una misma muestra.

Un método simple para confirmar que la formación de polimorfos de PbO se origina por la convolución de la irradiación de protones y posterior exposición al oxígeno atmosférico es encapsulando la superficie con PMMA. El PMMA es transparente a la irradiación debido a su espesor pequeño y además protege eficientemente la superficie del oxígeno atmosférico. La Figura 4.8 muestra los espectros Raman para ambas muestras de MAPbI₃ irradiadas con y sin encapsulación de PMMA. La superficie desprotegida muestra un típico pico Raman en 140 cm⁻¹ correspondiente a PbO como se observa en la Figura 4.7. Por el contrario, la muestra encapsulada no presenta una oxidación significativa en PbO ya que los espectros Raman no presentan los correspondientes desplazamientos de PbO. Proponemos que la nube electrónica excitada causada por la irradiación se recombinará y se relajará reversiblemente al estado fundamental si ningún compuesto oxidativo se encuentra con la interfaz. Debe mencionarse que los espectros Raman para la muestra encapsulada no coinciden exactamente con los espectros de perovskita nítidos presentados en la Figura 2, sino que son similares al espectro de la película de perovskita apenas degradada por el calentamiento local del láser Raman.^{26,30}

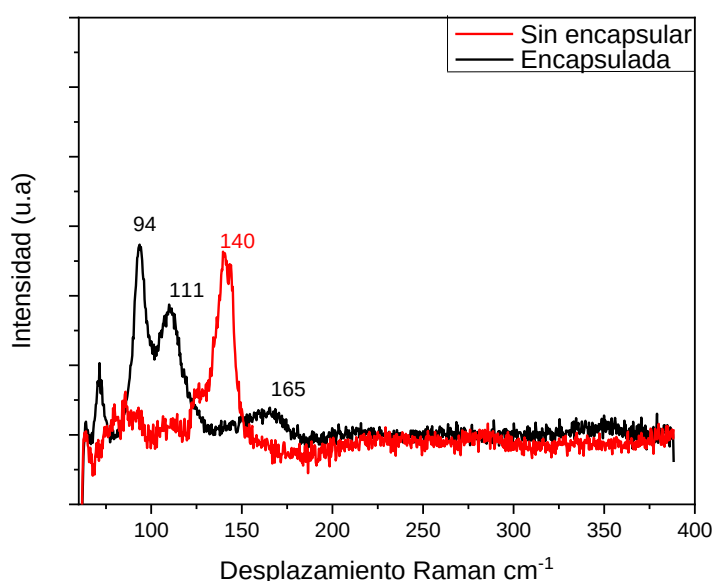


Figura 4.8. Espectros Raman de películas delgadas de MAPbI₃ irradiadas encapsuladas con PMMA y sin encapsulación.

La presencia de la capa superior de PMMA exige el uso de un láser más intenso para lograr una señal significativa. Si se usa una potencia extremadamente baja, no se observa ninguna señal, por lo tanto, aumentamos la intensidad de la potencia durante la medición hasta que se logró una relación señal-ruido suficientemente buena, lo que provocó cierta degradación de la perovskita por el láser Raman, como se informó en otras partes de la literatura.^{26,28} En estos espectros obtenidos luego de cierta degradación debido al haz Raman para nuestras películas de perovskita, no se observan las señales características de PbO. Se puede afirmar positivamente que la irradiación de protones no provoca ningún defecto permanente en el material semiconductor de perovskita a diferencia de otros semiconductores inorgánicos aplicados en celdas solares como Si, CIGS, III-V, etc. Este resultado está acorde a la literatura publicada que demuestra la dureza de la perovskita frente a la radiación^{17,18} donde la excitación electrónica por irradiación puede no provocar la oxidación de las capas adyacentes (TiO₂ y Spiro-OMeTAD, típicamente) y la película se relaja rápidamente a su estado fundamental.

La presencia de los diferentes elementos atómicos en la película fue evaluada por análisis de rayos x de energía dispersiva, EDAXS por sus siglas en inglés *Energy Dispersive*

X-Ray Analysis. La Tabla 4.1 muestra los elementos representativos de la muestra y la diferencia porcentual entre la muestra no irradiada y la irradiada, sin encapsular. Observamos una clara reducción del % atómico de Pb e I debido a un aumento del porcentaje de O para las muestras irradiadas frente a las películas preparadas. Además, se observa la relación estequiométrica de 3: 1 de yodo a plomo de MAPbI_3 , lo que sugiere que el cristal de perovskita sigue siendo el material mayoritario. La señal de silicio también está presente, ya que forma parte del material del sustrato de vidrio (SiO_2).

Se podría argumentar que un aumento de la señal de oxígeno provendría del sustrato de vidrio y que respondería a la exposición del sustrato tras la irradiación mediante la formación de huecos y trampas, sin embargo, la cantidad de Si es casi constante para ambas muestras, mientras que el aumento de oxígeno es significativo para las muestras irradiadas. Las imágenes SEM presentadas en la Figura 4.4 tampoco muestran un daño aparente del sustrato con inhomogeneidades.

Tabla 4.1. Porcentaje atómico de elementos representativos para las muestras irradiadas y no irradiadas según lo observado por EDAXS.

Elemento	MAPbI ₃ sin irradiar % Atómico	MAPbI ₃ irradiada % Atómico	Diferencia %
O	19,36	22,48	+16,12
Si	14,64	14,97	+2,25
I	5,96	5,30	-11,07
Pb	1,94	1,76	-9,28

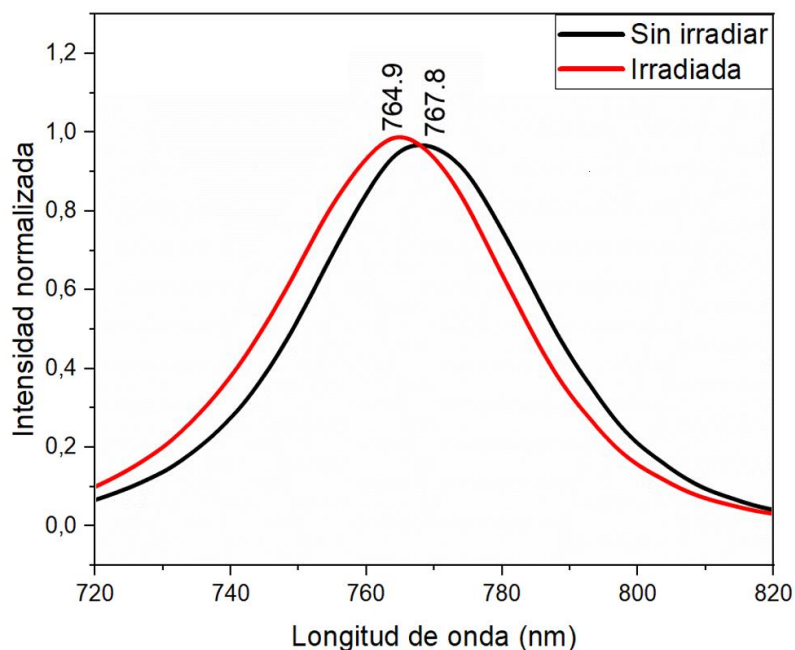


Figura 4.9 Medida del fotoluminiscencia de películas de perovskita antes y después de irradiar.

Adicionalmente el material irradiado fue caracterizado mediante XRD y espectroscopía de fotoluminiscencia (PL). El patrón de difracción de rayos X de ángulo rasante no muestra una diferencia apreciable para las películas irradiadas y no irradiadas. Los difractogramas se presentan en la Figura 4.9 y muestran la fase tetragonal de MAPbI_3 típica. No hay características observables de PbI_2 o PbO por degradación / oxidación ni por humedad ni por irradiación. Como se aprecia en la figura 4.9, la señal de emisión PL de la película MAPbI_3 tampoco se ve afectada en su mayor parte después de la irradiación, el espectro PL se midió en dos regiones diferentes de una misma muestra, en un región irradiada y otra no irradiada, para no confundir la degradación ocasionada por diferencias en el tiempo de las muestras con la generada por la irradiación

La ausencia de una señal de PbO en el patrón de difracción de rayos X para la muestra irradiada parece confirmar que el seno de la perovskita no se ve afectado y el PbO solo se forma como una capa superficial delgada que no puede ser detectado por la técnica DRX. A medida que el superóxido reacciona con la perovskita de la superficie, forma un recubrimiento que evita que se produzcan más reacciones, ya que el ión O_2^- ya no puede acceder a la capa más profunda de MAPbI_3 . Este efecto de pasivación se ha informado anteriormente para el mecanismo de fotodegradación ³⁴ por lo que es plausible que en

nuestro experimento solo se obtenga una fina capa superior de PbO. Durante la medición Raman, es probable que la película superior de PbO absorba el rayo láser incidente normal, protegiendo no sólo que el láser alcance la perovskita en la parte interior, sino también evitando que se observe su respuesta de señal débil.

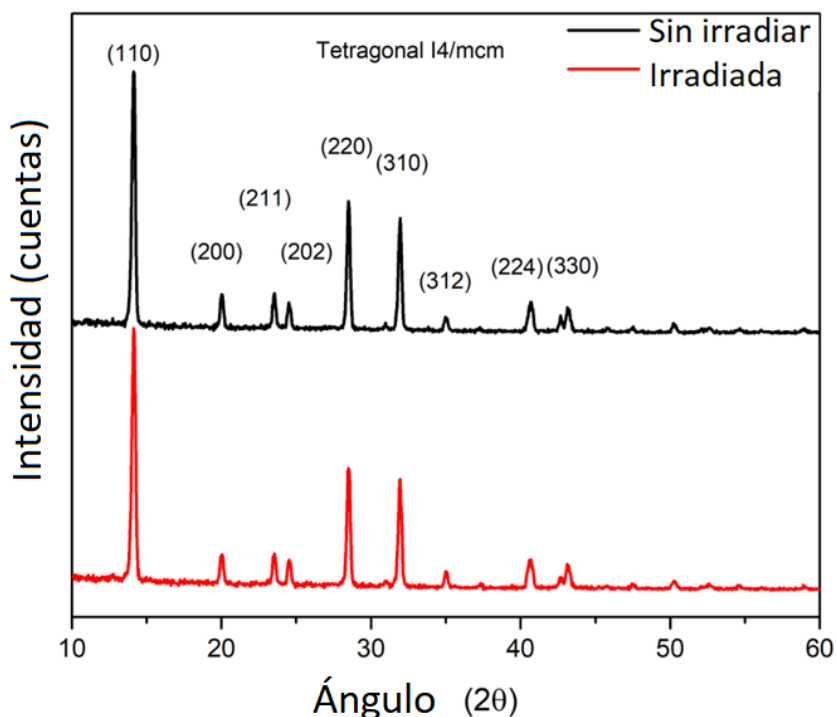


Figura 4.9. Patrón de difracción de rayos X de ángulo rasante para una película de perovskita sin irradiar e irradiada.

4.4 Conclusiones.

Las celdas solares de perovskitas híbridas de haluros orgánicos han mostrado excelentes propiedades bajo irradiación para aplicaciones espaciales. Investigamos el efecto de la irradiación de protones en películas de MAPbI_3 mediante espectroscopía Raman y confirmamos la resistencia de la perovskita a la radiación. Las muestras encapsuladas irradiadas no presentan ninguna nueva señal en los espectros Raman que pueda asignarse a un cambio químico irreversible o a la formación de defectos. Por el contrario, cuando las películas se exponen a la atmósfera ambiental después de la irradiación, la señal Raman revela la formación de PbO. Se supone que la incorporación de oxígeno en la estructura de la perovskita sigue el mismo mecanismo que la fotooxidación: la nube

electrónica excitada causada por las colisiones de protones de alta energía promueve la formación de superóxido que oxida fácilmente la superficie superior de la MAPbI_3 formando PbO . La formación de óxido da como resultado una capa superior delgada que pasiva la perovskita evitando una oxidación adicional. La presencia de óxido superficial en la película irradiada expuesta a la atmósfera ambiental fue confirmada por EDAXS, mientras que la medición de GI-XRD no revela ninguna señal de PbO , y solo se pueden observar los planos cristalográficos de la perovskita pura. Estas observaciones son consistentes con la presencia de una capa delgada superior de PbO : una señal Raman muy débil de la perovskita (apantallada por la capa de PbO), una señal Raman intensa de PbO y un difractograma de rayos X que muestra solo el seno de la perovskita de haluro. Además, podemos concluir que el material MAPbI_3 es inerte a la irradiación con protones de alta energía siempre que no entre en contacto con una sustancia oxidante; esto es relevante en términos de diseño de la arquitectura del dispositivo cuando se somete a irradiación, de modo que la capa de perovskita no solo esté aislada del oxígeno atmosférico sino también en contacto con capas que no promoverán una interfaz oxidada.

4.5 Bibliografía

1. Ren, K. *et al.* Turning a disadvantage into an advantage: synthesizing high-quality organometallic halide perovskite nanosheet arrays for humidity sensors. *J. Mater. Chem. C* **5**, 2504–2508 (2017).
2. Zhu, H. *et al.* Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors. *Nat. Mater.* **14**, 636–642 (2015).
3. Jia, Y. *et al.* Diode-pumped organo-lead halide perovskite lasing in a metal-clad distributed feedback resonator. *Nano Lett.* **16**, 4624–4629 (2016).
4. Gu, L. *et al.* 3D Arrays of 1024-Pixel Image Sensors based on Lead Halide Perovskite Nanowires. *Adv. Mater.* **28**, 9713–9721 (2016).
5. Correa-Baena, J.-P. *et al.* The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **10**, 710–727 (2017).
6. Duong, T. *et al.* Perovskite Solar Cells Employing Copper Phthalocyanine Hole-

- Transport Material with an Efficiency over 20% and Excellent Thermal Stability. *ACS Energy Lett.* **3**, 2441–2448 (2018).
7. Alurralde, M. *et al.* Experimental and theoretical radiation damage studies on crystalline silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **82**, 531–542 (2004).
 8. Ochoa, M. *et al.* 10 MeV proton irradiation effects on GaInP/GaAs/Ge concentrator solar cells and their component subcells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159**, 576–582 (2017).
 9. Shi, D. *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science* vol. 347
<https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aaa2725> (2015).
 10. Tian, Y. & Scheblykin, I. G. Artifacts in absorption measurements of organometal halide perovskite materials: What are the real spectra? *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3466–3470 (2015).
 11. Miyazawa, Y. *et al.* Tolerance of Perovskite Solar Cell to High-Energy Particle Irradiations in Space Environment. *iScience* **2**, 148–155 (2018).
 12. Miyazawa, Y. *et al.* Evaluation of radiation tolerance of perovskite solar cell for use in space. in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* 1–4 (IEEE, 2015). doi:10.1109/PVSC.2015.7355859.
 13. Nickel, N. H. *et al.* Radiation hardness and self-healing of perovskite solar cells under proton irradiation (Conference Presentation). in *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices VII* (eds. Freundlich, A., Lombez, L. & Sugiyama, M.) vol. 10527 (SPIE, 2018).
 14. Litrico, G., Piluso, N. & La Via, F. Detection of crystallographic defects in 3C-SiC by micro-Raman and micro-PL analysis. in *Materials Science Forum* vol. 897 MSF 303–306 (2017).
 15. S.Nakashima. Detection of defects in SiC crystalline films by Raman. *Phys. B* **310**, 684–686 (2001).
 16. Tanta, R. *et al.* Micro-Raman spectroscopy for the detection of stacking fault

- density in InAs and GaAs nanowires. *Phys. Rev. B* **96**, 1–7 (2017).
17. Eckmann, A. *et al.* Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **12**, 3925–3930 (2012).
 18. Kanahashi, K. *et al.* Formation of environmentally stable hole-doped graphene films with instantaneous and high-density carrier doping via a boron-based oxidant. *npj 2D Mater. Appl.* **3**, (2019).
 19. Shi, D. *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science (80-.).* **347**, 519–522 (2015).
 20. Wojciechowski, K. *et al.* Heterojunction Modification for Highly Efficient Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **8**, 12701–12709 (2014).
 21. Ledinský, M. *et al.* Raman spectroscopy of organic-inorganic halide perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 401–406 (2015).
 22. Park, B. W. *et al.* Resonance Raman and excitation energy dependent charge transfer mechanism in halide-substituted hybrid perovskite solar cells. *ACS Nano* **9**, 2088–2101 (2015).
 23. Gottesman, R. *et al.* Photoinduced reversible structural transformations in free-standing CH₃NH₃PbI₃ perovskite films. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2332–2338 (2015).
 24. Quarti, C. *et al.* The raman spectrum of the CH₃NH₃PbI₃ hybrid perovskite: Interplay of theory and experiment. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 279–284 (2014).
 25. Misra, R. K. *et al.* Temperature- and Component-Dependent Degradation of Perovskite Photovoltaic Materials under Concentrated Sunlight. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 326–330 (2015).
 26. Chen, X., Wang, Z., Wu, R.-J., Cheng, H.-L. & Chui, H.-C. Laser-Induced Thermal Annealing of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Microwires. *Photonics* **8**, 30 (2021).
 27. Castaneda, J. F. *et al.* Domain Size, Temperature, and Time Dependence of Photodegradation in MAPbI₃ Probed by Raman Spectroscopy. *ACS Energy Lett.* **7**, 3095–3103 (2022).

28. Phung, N. *et al.* Photoprotection in metal halide perovskites by ionic defect formation. *Joule* **6**, 2152–2174 (2022).
29. Hoke, E. T. *et al.* Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chem. Sci.* **6**, 613–617 (2015).
30. Zohar, A. *et al.* What is the Mechanism of MAPbI₃ p-Doping by I₂? Insights from Optoelectronic Properties. *ACS Energy Lett.* **2**, 2408–2414 (2017).
31. Sznajder, M., Geppert, U. & Dudek, M. R. Hydrogen blistering under extreme radiation conditions. *npj Mater. Degrad.* **2**, 3 (2018).
32. Pistor, P., Ruiz, A., Cabot, A. & Izquierdo-roca, V. Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide : Development of a Non-destructive Characterisation Methodology. *Nat. Publ. Gr.* 1–8 (2016) doi:10.1038/srep35973.
33. Wiechert, D. U., Grabowski, S. P. & Simon, M. Raman spectroscopic investigation of evaporated PbO layers. *Thin Solid Films* **484**, 73–82 (2005).
34. Aristidou, N. *et al.* Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **8**, 15218 (2017).
35. Kong, W., Rahimi-Iman, A., Bi, G., Dai, X. & Wu, H. Oxygen Intercalation Induced by Photocatalysis on the Surface of Hybrid Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **120**, 7606–7611 (2016).
36. Ouyang, Y. *et al.* Photo-oxidative degradation of methylammonium lead iodide perovskite: mechanism and protection. *J. Mater. Chem. A* **7**, 2275–2282 (2019).
37. Linghai Zhang, P. H.-L. S. (School of energy and environment). Ab initio study of the role of oxygen and excess electrons in the degradation of CH₃NH₃PbI₃. *J. Mater. Chem.* (2017) doi:10.1039/C7TA01091E.

Capítulo 5

Evaluación de la resistencia de celdas solares de perovskita a la irradiación de protones de alta energía para aplicaciones espaciales.

5.1 Introducción

Es bien sabido que las celdas solares no solo se limitan a aplicaciones terrestres, sino que también se utilizan ampliamente en el espacio como fuente de energía para satélites de comunicación y sondas espaciales.¹⁻³ Recientemente, el número de satélites en la órbita terrestre baja (LEO) ha aumentado debido al interés comercial de empresas como SpaceX y otras, de expandir las telecomunicaciones utilizando constelaciones de satélites.⁴ En el entorno espacial, el tamaño, peso y eficiencia de las celdas solares son características críticas, por ello es común utilizar celdas multijuntura de alta eficiencia cuyos espesores están en el rango de aproximadamente 200 nm.^{5,6} Sin embargo, las celdas solares multijuntura requieren equipos especializados para su compleja fabricación y resultan extremadamente caras. Por esta razón, las celdas solares de perovskita están surgiendo como una alternativa prometedora para reducir costos en la búsqueda de la expansión de satélites comerciales.

Todos los materiales en el entorno espacial están sujetos a condiciones más duras que las existentes en la superficie terrestre, incluyendo cambios bruscos de temperatura, luz ultravioleta, alto vacío y colisiones con partículas de alta energía. Por esta razón, antes de enviar cualquier material al espacio, debe cumplir con ciertos estándares de correcto funcionamiento y resistencia a la radiación, ya que el mantenimiento es imposible mientras está en órbita. Las partículas cargadas atrapadas en el cinturón de radiación de Van Allen son principalmente protones y electrones que pueden causar daños graves en la mayoría de los semiconductores. Los electrones y protones de energías del orden de unos pocos KeV a cientos de MeV pueden transferir energía mediante procesos de ionización y producir desplazamientos en los átomos de la red del material afectado.⁷ Las celdas solares típicas sufren degradación por la radiación espacial ya que la interacción de los materiales con las partículas de alta energía conlleva a la formación de defectos permanentes en los semiconductores que deterioran directamente las propiedades optoelectrónicas de los materiales.⁸⁻¹³ Por el contrario, las celdas solares

de perovskita han mostrado una gran resistencia a la radiación de alta energía debido a un efecto de autocuración.^{14–17} Recientemente, ha habido una serie de investigaciones relacionadas con el uso de perovskitas en el campo espacial. Si bien algunos informes se centran en el uso de perovskitas híbridas como detectores de centelleo,^{18–21} otros se han centrado en el estudio del efecto de la irradiación en diferentes rangos de fluencias y energías de protones.^{16,22–24} Anteriormente se realizó el estudio de daño por radiación mediante espectroscopia Raman en películas MAPbI₃ a 10 MeV y fluencias de 1×10^{11} p/cm² acorde a la prueba estándar aceptada para la órbita LEO y muestreo de la formación de defectos superficiales insignificantes inducidos por radiación en un entorno de vacío.^{25,26} La tolerancia a la radiación observada para los materiales de perovskita junto con la alta eficiencia de fotoconversión, la disponibilidad de materias primas y el uso de sustratos flexibles permitirían la existencia de dispositivos extremadamente delgados y livianos, haciendo que las celdas solares de perovskita sean un candidato ideal para las aplicaciones espaciales.²⁷

En este capítulo, se realizó el estudio de daño por radiación en las típicas celdas solares n-i-p MAPbI₃ con el fin de proporcionar un análisis en profundidad sobre la viabilidad de las celdas solares de perovskita para aplicaciones espaciales. Se hicieron mediciones *J-V* antes y después de la irradiación para celdas con diferentes materiales transportadores de huecos y para protones acelerados a diferentes energías. Además, con el fin de contemplar condiciones de funcionamiento similares a las que son sometidas las celdas solares en el espacio bajo irradiación y vacío, se realizaron curvas *J-V* in situ entre cada una de las dosis que recibieron las celdas. Se logró determinar la tolerancia de las celdas de perovskita a la irradiación y mediante la simulación extendida de las curvas *J-V* a dosis de baja energía, permitiendo identificar los mecanismos de daño.

Las celdas solares se fabricaron acorde al método explicado en el capítulo 2.

5.2 Montaje experimental

Los dispositivos fabricados se sometieron a irradiación de protones de 10 MeV con el interés de probar el uso potencial de las celdas solares de MAPbI₃ para aplicaciones espaciales en la órbita LEO. La irradiación incide a través del lado del contacto de Au para presentar el peor de los casos, ya que el lado del vidrio podría bloquear muchos de

los protones incidentes y reducir el número de colisiones con el material activo. Los dispositivos se evalúan con un espectro AM0 antes y después de la irradiación. Cabe señalar que después de la irradiación, algunas partes de la cámara pueden presentar una mínima radiactividad residual, por lo que las muestras se dejan dentro del vacío durante algunas horas para garantizar un funcionamiento seguro. No se observa calentamiento de la muestra después de la irradiación, por lo que no esperaríamos ningún cambio en el comportamiento del dispositivo durante este período de espera.

Con el propósito de someter la muestra a irradiación de protones y posterior medición de las curvas J - V iluminadas in situ, los dispositivos se colocaron en una configuración especial con un portamuestras rotativo en una cámara de vacío acoplada a una de las líneas experimentales del acelerador tándem de CNEA (Tandar).²⁶ Durante la irradiación con protones, el haz se interrumpió tres veces para aumentar paulatinamente la dosis recibida por la celda, luego la muestra dentro de la cámara se gira e ilumina con espectro AM0 para realizar cada curva J - V . Se utilizó un simulador solar Sciencetech con filtro AM0 acoplado a la cámara de irradiación a través de una ventana de borosilicato. Las mediciones eléctricas se realizaron utilizando un Keithley 2602A en la configuración de cuatro puntas. Las muestras se irradiaron con protones de 10 MeV y una fluencia total de 1×10^{11} p/cm². La intensidad del haz se calibró utilizando una serie de copas de Faraday ubicadas en la parte trasera de la cámara de irradiación.

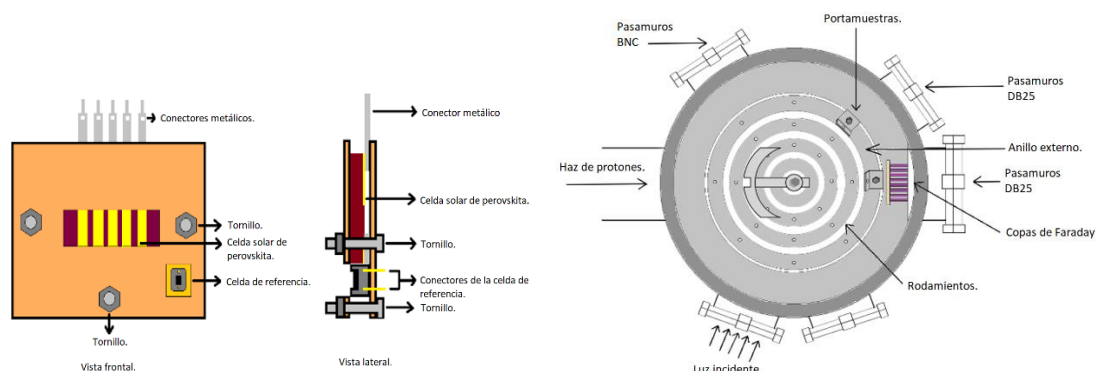


Figura 5.1. A) Portamuestras para las mediciones in situ. b) Diagrama para la vista superior de la cámara de irradiación y conexiones eléctricas.

La Figura 5.1 muestra la configuración del portamuestras especialmente diseñado para poder realizar la irradiación de protones y la caracterización in-situ. La configuración está hecha de fibra de vidrio con conectores de metal flexibles que permiten que la celda se conecte sin daños. También cuenta con una celda de referencia de silicio previamente caracterizada que permite la calibración antes de cada medición. La cámara de irradiación tiene un rodamiento de empuje que permite la rotación del portamuestras para alinearla con la luz AM0 entrante. Para realizar los experimentos a menores energías, se redujo el haz de 10 MeV utilizando láminas de aluminio de 195 μm y 500 μm respectivamente, el espesor requerido se determinó calculando la potencia de frenado de los protones en aluminio utilizando el software SRIM / TRIM. Para las pruebas *J-V* fuera de la cámara, las muestras simplemente se irradian con una dosis de 1×10^{11} p/cm² y luego se retiran para realizar las medidas de PCE.

5.3 Detalles de la simulación.

Para estudiar el daño por radiación en celdas solares de perovskita, se usaron dos programas de simulación, uno que permite estudiar las interacciones de iones pesados con la materia y otro que permite estudiar las propiedades eléctricas mediante la solución de la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos.

SRIM-TRIM (Frenado y rango de iones en la materia / Transporte de iones en la materia) es un software basado en el modelo de Monte Carlo que utiliza la aproximación de colisión binaria para simular la interacción de átomos en movimiento rápido con sólidos.²⁸ El código permite utilizar una amplia gama de energía, fuentes y objetivos de modelado en una disposición de capas. Se modelaron los espectros PKA (*Primary Knock-on Atom*) ya que son una imagen realista del daño inicial obtenido de las colisiones primarias. La aproximación de colisión binaria del SRIM/TRIM presenta la limitación de que, al no tener en cuenta la dinámica posterior al evento de colisión, los defectos en cascada pueden estimarse incorrectamente. Para comprender el proceso de daño en la celda solar, se realizaron simulaciones para las tres energías y los archivos de salida se analizaron mediante un código desarrollado por el Dr. Martín Alurralde,⁷ de este código

se extraen los espectros de energía integral y los espectros de profundidad para $EPKA > 10\text{eV}$ donde todos los eventos producen al menos un par de Frenkel.

WxAMPS-1D es un software de simulación de celdas solares AMPS (Análisis de estructuras microelectrónicas y fotónicas) actualizado que agrega corrientes de túnel para mejorar los cálculos y usa un modelo de túnel intrabanda que proporciona características más realistas para las simulaciones de celdas solares de heterojuntura. Para aumentar la convergencia, emplea un algoritmo que combina el método de Newton y el de Gummel.²⁹

5.4 Resultados y discusión

5.4.1 Respuesta de la curva J - V con irradiación

En la Figura 5.2 se presentan los valores de V_{oc} y J_{sc} obtenidos para varios dispositivos que emplean la molécula Spiro-OMeTAD como capa transportadora de huecos, medidos antes y después de la irradiación. No se pueden observar cambios significativos o una tendencia definida ya que la dispersión es bastante extensa para estos dos parámetros. En este punto, es difícil decidir si la irradiación produce algún efecto sobre el rendimiento de la celda solar o si la variabilidad es normal a la manipulación de la muestra en condiciones atmosféricas.

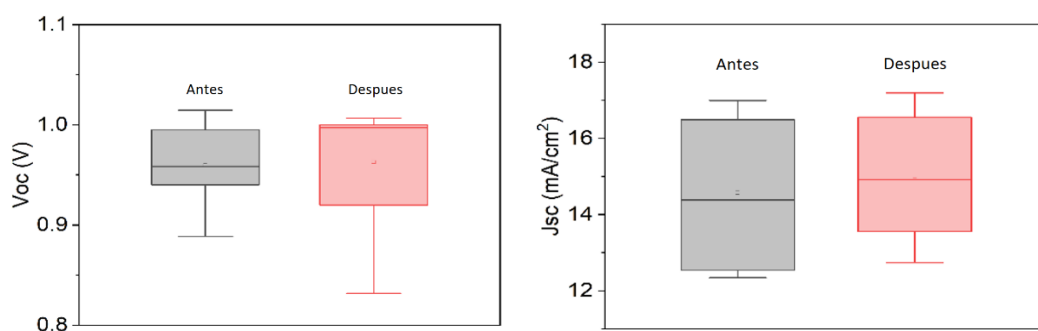


Figura 5.2. Boxplot para los valores V_{oc} y J_{sc} de celdas solares que tienen Spiro-OMeTAD como HTL, medidos antes y después de la irradiación con protones de 10 MeV ($1 \times 10^{11} \text{ p}/\text{cm}^2$).

Con el fin de confirmar la ausencia de daño en las celdas solares por irradiación con un haz de protones de 10 MeV, se realizó un experimento in situ que consistió en irradiar

las celdas solares con protones de energía de 10 MeV y dosis acumuladas que alcanzarán una fluencia cercana a 10^{11} p/cm². Después de cada irradiación, el dispositivo se prueba dentro de la misma cámara de irradiación sin necesidad de romper el vacío. El soporte del sustrato se gira de manera que el dispositivo quede enfrente a una ventana de vidrio, donde incide una luz con espectro AM0 previamente calibrada con una celda de referencia que está colocada en el mismo soporte y es adyacente a la celda solar de perovskita. El fotodiodo de Si de referencia también se somete a irradiación de protones, y se evalúa su respuesta de manera de comparar el daño. Todos los dispositivos están conectados a cables eléctricos que salen de la cámara de irradiación a través de un conector que permite realizar mediciones eléctricas. La Figura 5.3 muestra las curvas *J-V* bajo iluminación AM0 para las celdas solares de MAPbI₃ y el dispositivo de referencia, cuando se someten a diferentes dosis de protones.

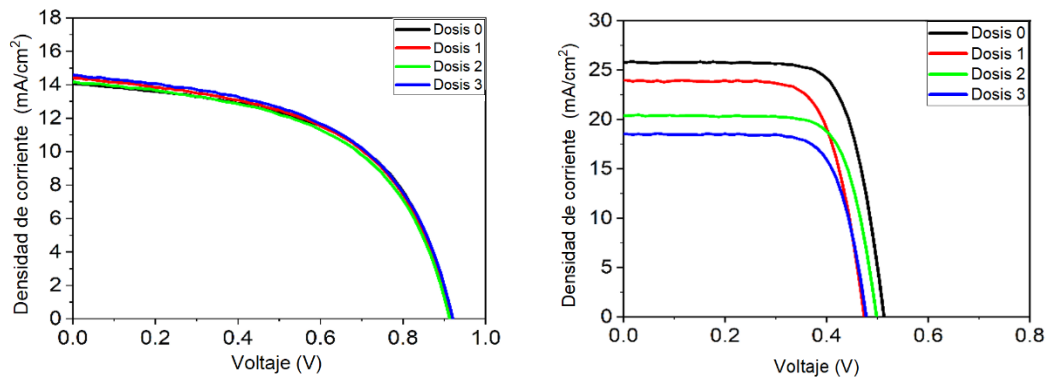


Figura 5.3. Curvas *J-V* in situ para (a) celdas solares de MAPbI₃ que contienen Spiro-OMeTAD como HTL y (b) célula de referencia de silicio durante la irradiación con protones de 10 MeV y una fluencia acumulada de $\approx 1 \times 10^{11}$ p/cm².

La degradación de la celda solar de perovskita medida in situ es insignificante para las diferentes dosis, como se puede apreciar en la Tabla 5.1. Si bien no se observa ningún cambio significativo para el *Voc*, el *Jsc* aumenta ligeramente en un 3,4% entre la primera y la última dosis, y al mismo tiempo el *FF* cae un 2,8%. Estas variaciones insignificantes solo modifican el PCE en menos del 0,7%. Esto puede estar relacionado con el hecho de que la radiación incidente no afecta la capa de perovskita siempre que no entre en contacto con el ambiente atmosférico, como se informó en nuestro estudio anterior.²⁵ Por el contrario, otros dispositivos que emplean semiconductores como el silicio (Si) se

ven fuertemente afectados por la irradiación de protones como se observa para el sensor de referencia en la Figura 5.3. Para los materiales de Si, la irradiación de protones causa daños al introducir defectos en el medio del band gap, ya que las partículas incidentes pueden producir desplazamientos de átomos que provocan una disminución de la longitud de difusión³⁰ y una mayor recombinación que disminuye la eficiencia cuántica hacia la parte roja del espectro.³¹ El daño se amplifica por el hecho de que, como semiconductor indirecto, los dispositivos requieren un mayor espesor de silicio para proporcionar la suficiente captura de fotones, con lo que aumenta el número de colisiones de protones y el daño por radiación. Asimismo, también se ha demostrado que los semiconductores III-V se degradan bajo fluencias y energías de radiación similares.^{11,32,33}

También expusimos las celdas solares a energías de 5 y 1 MeV y se pudo observar un daño estadísticamente significativo en la eficiencia de conversión fotovoltaica en contraposición a la irradiación de 10 MeV (Figura 5.4). Tanto los parámetros V_{oc} como J_{sc} se reducen significativamente para los dispositivos después de la irradiación. La mediana del V_{oc} desciende un 4,7 y un 4,4% para energías de 5 y 1 MeV, respectivamente. De manera similar, la mediana de J_{sc} cae un 35,9 y un 44,6% para 5 y 1 MeV, respectivamente. Entonces parece que si bien los protones con energías de 10 MeV no provocan daños permanentes ya que el número de colisiones con los diferentes materiales que componen la celda solar es menor, reducir esta energía a la mitad es suficiente para estropear permanentemente la generación y recolección de carga efectiva.

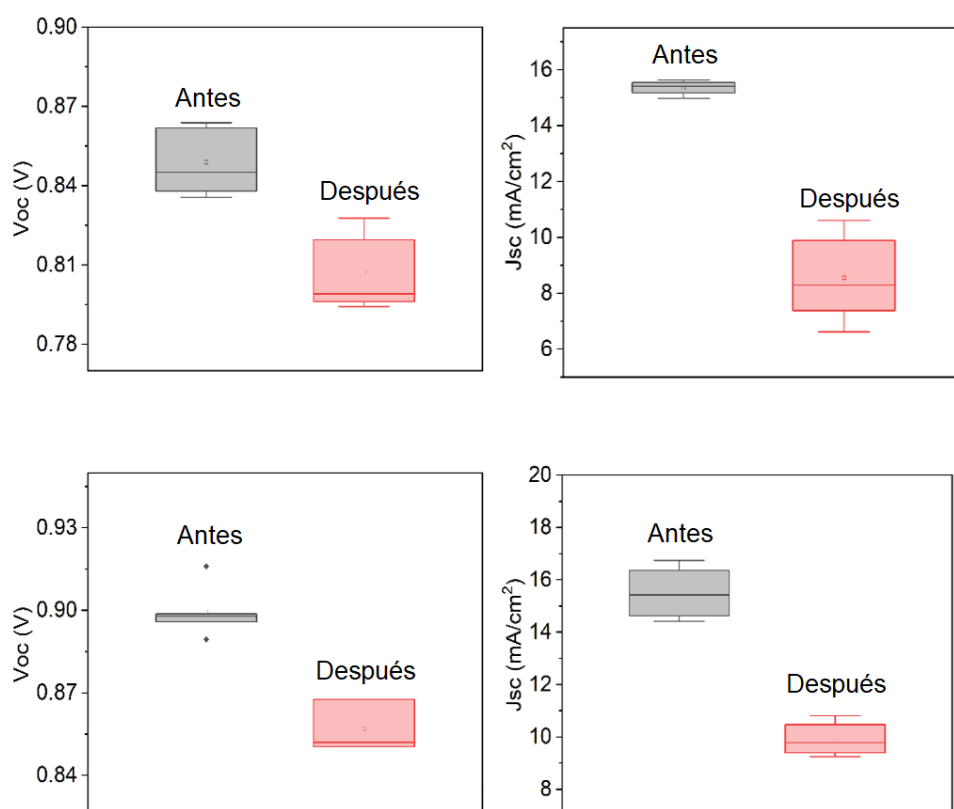


Figura 5.4. Valores de V_{oc} y J_{sc} de celdas solares que contienen Spiro-OMeTAD como HTL medidos antes y después de la irradiación con 1 (arriba) y 5 (abajo) protones MeV (1×10^{11} p/cm²).

5.4.2 Simulación SRIM/TRM

Tabla 5.1. Parámetros J - V de la celda solar bajo iluminación AM0 para las diferentes dosis de protones con energía de 10 MeV.

Dosis	Fluencia por dosis (p/cm ²)	Fluencia acumulada (p/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
Sin dosis	0	0	0,925	14,16	54,60	7,15
Dosis 1	$3,7 \times 10^{10}$	$3,7 \times 10^{10}$	0,923	14,47	53,40	7,14
Dosis 2	$4,2 \times 10^{10}$	$7,9 \times 10^{10}$	0,919	14,32	53,66	6,95
Dosis 3	$4,4 \times 10^{10}$	$8,6 \times 10^{10}$	0,926	14,65	53.08	7,20

Para protones de baja energía, es esperable que el daño en los materiales aumente debido a que las partículas incidentes tienen más probabilidad de colisiones a medida que la sección transversal de Coulomb aumenta para energías de iones incidentes más bajas. Este efecto se modela con el software SRIM/TRIM para la capa de perovskita y se muestra en la Figura 5.5. Las colisiones en cascada para toda la construcción de la celda según lo calculado por el modelo de Kinchin-Pease frente a la profundidad de penetración para las diferentes energías de protones se muestran en figura 4.1. Tanto los espectros de energía PKA como los espectros de profundidad se modelan para $EPKA > 10\text{eV}$ para tener en cuenta todas las colisiones que producen al menos un par de Frenkel.

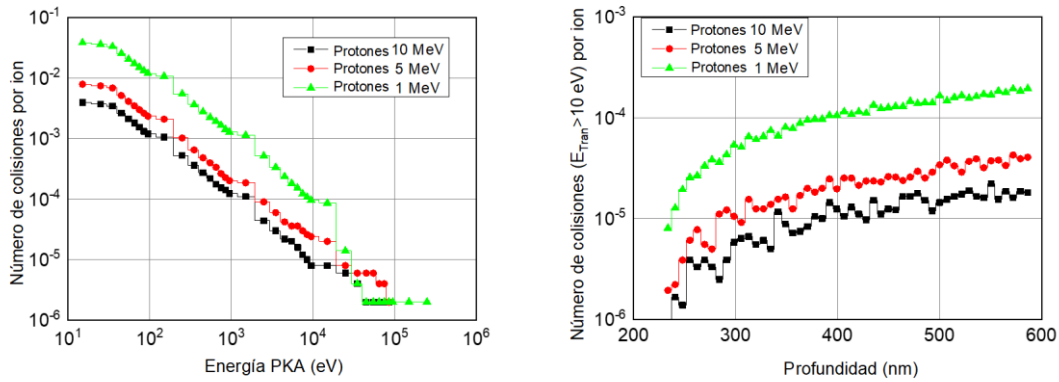


Figura 5.5. Simulación SRIM / TRIM del espectro de energía PKA (izquierda) y el número de colisiones vs. la profundidad de penetración en la celda solar de perovskita para protones de 10, 5 y 1 MeV.

La Figura 5.5 (izquierda) muestra que para todas las energías de PKA, el número de colisiones primarias es mayor para los protones de 1 MeV seguido de los de 5 y 10 MeV respectivamente. Para energías de PKA superiores a 1×10^4 eV, las tres energías de protones convergen, pero son eventos poco comunes ($< 10^{-5}$ colisiones) y pueden pasarse por alto. A medida que la energía de los PKA aumenta, el número de colisiones disminuye, sin embargo, a medida que estos átomos son golpeados se liberan con más alta energía, el daño en cascada puede ser significativamente mayor, de modo que existe un contrapeso entre el número de eventos de colisión y el daño en cascada producido por átomos golpeados. Por otro lado, para toda la profundidad de la capa de perovskita, podemos observar que el número integral de colisiones para $EPKA > 10\text{eV}$ es

mayor para 1 MeV y menor para 5 y 10 MeV (Figura 5.5 derecha). Además, el número de colisiones aumenta a medida que los protones penetran a través de la capa de perovskita, de modo que el daño se concentrará más profundamente en la capa.

Se puede observar que la potencia de frenado es mayor para energías bajas, con más colisiones desarrollándose dentro de las diferentes capas que componen la celda solar. Es importante determinar si para protones incidentes con más bajas energías, las celdas solares sufrirán daños permanentes, asumiendo que los protones de baja energía inducen más colisiones como se predice en la Figura 5.5, y por lo tanto causan un daño irreversible en el rendimiento de la celda.

5.4.3 Respuesta espectral

Las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) se midieron antes y después de la exposición a la irradiación con protones de 1 y 5 MeV y se muestran en la Figura 5.6. Ambas celdas solares muestran un comportamiento espectral similar antes y después de ser irradiadas, con las principales pérdidas de J_{sc} en longitudes de onda por debajo de 600 nm, y un ligero aumento en la respuesta para longitudes de onda superiores.

Si bien los EQEs iniciales anteriores a la exposición a la irradiación con protones muestran una respuesta deficiente a longitudes de onda superiores a 600 nm, lo que es debido a una recolección de carga deficiente en el contacto posterior de Spiro-OMeTAD, un aumento de la fotorrespuesta en esta región sugeriría que puede haber cierta cantidad de “reparación” o dopaje de la interfase Spiro-OMeTAD, como se ha informado en informes previos de la literatura para muestras irradiadas.^{22,23,34,35}

Sin embargo, la disminución de J_{sc} a energías más altas puede ser el resultado de una degradación de la estructura de la perovskita como resultado de los defectos generados por la colisión de protones que pueden causar centros de recombinación de vacantes permanentes o pérdida de cristalinidad con la posterior modificación del nivel de Fermi que impide una recolección eficiente de carga. En cualquier caso, el resultado general es un J_{sc} reducido en ambos casos y que es consistente con la pérdida de eficiencia observada en las curvas J - V en la Figura 5.4.

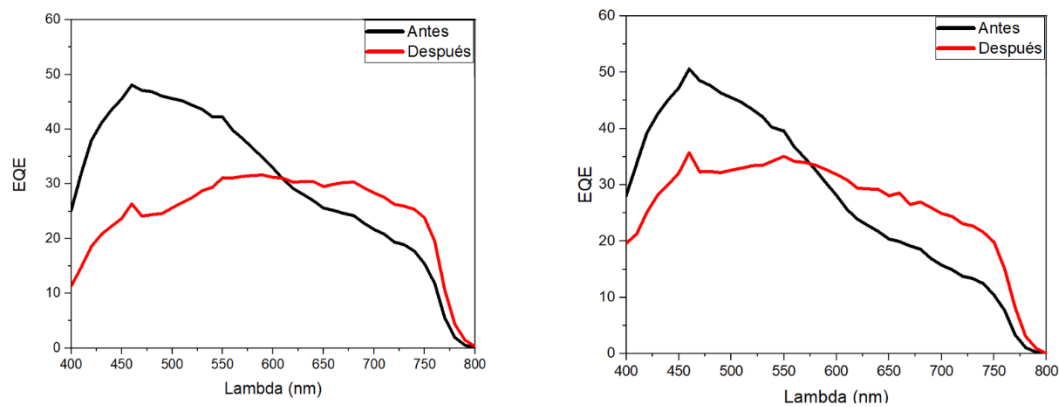


Figura 5.6. Espectros EQE de celdas solares que contienen Spiro-OMeTAD como el HTL medido antes y después de la irradiación con protones con 1 MeV (izquierda) y 5 MeV (derecha).

5.4.4 Efecto de variar el material del HTL

Las celdas solares que contienen P3HT como HTL también se irradiaron a 10 MeV para probar su respuesta en un entorno espacial para la órbita terrestre baja. A diferencia de las celdas que usan Spiro-OMeTAD, los parámetros J - V iluminados parecen mejorar con la irradiación, como se observa en la Figura 5.7. En particular, el V_{oc} muestra un notable aumento del 10% después de la irradiación. La J_{sc} , en cambio, presenta una modesta mejora. Un trabajo anterior de Miyazawa et al. de celdas MAPbI₃ / P3HT bajo irradiación de protones no muestran degradación para los protones de alta energía de 68 MeV dado que la energía de los protones es demasiado grande para ser detenida por las capas apiladas de este tipo de celdas solares. De manera similar, para la irradiación de 50 KeV con mayor poder de frenado, tampoco se observó una degradación relevante.³¹ En nuestros experimentos, no sólo no observamos una degradación de la eficiencia de la celda solar, sino que también vemos una mejora del PCE promedio en un 42,1%. El V_{oc} mejora como resultado de una recombinación reducida. Antes de la irradiación, las celdas que contienen P3HT presentan eficiencias y V_{oc} más bajas que los dispositivos con Spiro-OMeTAD, probablemente debido a defectos en el nivel de P3HT que resultan "curados" o pasivados por la irradiación de protones y se reduce la recombinación, aumentando así el V_{oc} . Mientras que la capa de Spiro-OMeTAD está dopada extrínsecamente y proporciona una mejor alineación del nivel de energía para una extracción eficiente de huecos, el P3HT no está dopado y puede resultar beneficiado al

detener los protones que producen un efecto dopante con un mayor rendimiento. La diferencia observada con respecto a informes bibliográficos anteriores puede deberse a la calidad de los materiales.

Por otro lado, informes previos de la literatura han demostrado que la irradiación de protones de alta energía puede compensar las trampas profundas que surgen en la capa de perovskita por fotodegradación. Los defectos de Frenkel inducidos por protones, como la vacante de yodo V_I y el intersticial I_i , la vacante de plomo V_{Pb} y el intersticial Pb_i , dan lugar a estados poco profundos cerca de los bordes de la banda de valencia y conducción que producen un efecto dopante positivo y por lo tanto compensan el aumento en la recombinación de los defectos profundos fotogenerados.^{24,36} Este efecto también se ha observado en perovskitas mixtas como $(FASn)_{0.6}(MAPb)_{0.4}I_3$ ²² y en todas las celdas solares de perovskita tipo tándem que tienen un alto band gap una perovskita FACsDMAPbIBr y un bajo band gap FACsPbSnI.³⁵

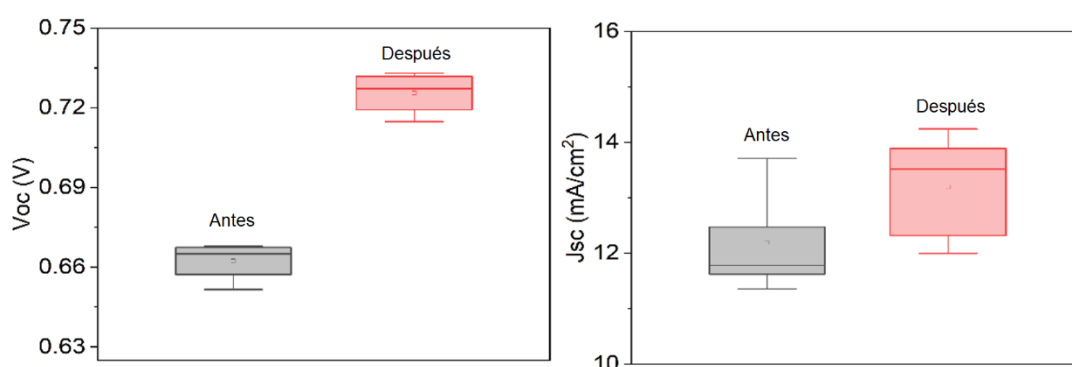


Figura 5.7. Valores de V_{oc} y J_{sc} de celdas solares que contienen P3HT como HTL medidos antes y después de la irradiación con protones de 10 MeV ($1 \times 10^{11} p/cm^2$).

5.4.5 Simulación numérica mediante WxAMPS.

Se realizó una simulación de las celdas solares irradiadas por debajo de 1 y 5 MeV para modelar las curvas iluminadas J - V representativas y establecer el origen de la degradación del rendimiento por protones de baja energía. Los dispositivos se simularon con el software WxAMPS usando como base los parámetros de simulación enumerados en la Tabla 5.2. Las curvas coincidieron estrechamente como se observa en la Figura 5.8. Los parámetros para cada capa (Tablas 5.3 y 5.4) que pueden denotar efectos en los

valores de V_{oc} y J_{sc} son los defectos de tipo gaussiano totales (N_t) y la densidad efectiva de estados de la banda de conducción y valencia (N_C y N_V).

Tabla 5.2 parámetros eléctricos base, usados para realizar la simulación de las curvas I-V.

Parámetros y unidades	Compacta TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Spiro- MeOTAD
Constante dieléctrica	100 ³⁷	30 ³⁸	3 ³⁹
Band Gap (eV)	3.2	1.5 ⁴⁰	2.91 ⁴¹
Afinidad electrónica (eV)	4	3.93 ⁴⁰	2.2 ⁴¹
Espesor (nm)	90	400	400
Mobilidad de electrones y huecos (cm ² /V/S)	0.006, 0.006	50, 50 ⁴²	0.0001, 0.0001 ⁴³
Concentración de aceptores (cm ⁻³)	0	(2.14×10 ¹⁷) ⁴⁰	(3×10 ¹⁸) ⁴⁴
Concentración de donores (cm ⁻³)	(5×10 ¹⁹) ³⁷	0	0
Densidad efectiva de la banda de conducción (cm ⁻³)	(1×10 ²¹) ⁴⁵	(2.5×10 ²⁰) ⁴⁰	2.5×10 ²⁰
Densidad efectiva de la banda de valencia (cm ⁻³)	(2×10 ²⁰)	(2.5×10 ²⁰) ⁴⁰	2.5×10 ²⁰
Characteristic Energy for Donor and Acceptor-Like Tails (eV)	0.01,0.01	(0.015, .015) ⁴⁶	0.01, 0.01
Band Tail Density of States(1/cm ³ /eV)	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴
Capture Across Section for Electrons and Holes in Donor Tail States (cm ²)	1×10 ⁻¹⁵ , 1×10 ⁻¹⁷	1×10 ⁻¹⁵ , 1×10 ⁻¹⁷	1×10 ⁻¹⁵ , 1×10 ⁻¹⁷
Capture Cross Section for Electrons and Holes in Acceptor Tail States (cm ²)	1×10 ⁻¹⁷ , 1×10 ⁻¹⁵	1×10 ⁻¹⁷ , 1×10 ⁻¹⁵	1×10 ⁻¹⁷ , 1×10 ⁻¹⁵

Gaussian Defects Donor and Acceptor State Density (cm ⁻³)	1×10 ¹⁷ , 1×10 ¹⁷	1×10 ¹⁴ , 1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁶ , 1×10 ¹⁶
Gaussian Defects Donor and Acceptor Peak Energy (eV)	1.1, 1.1	1.2, 1.2	1.1, 1.1
Standard Deviation (eV)	0.1, 0.1	0.1, 0.1	0.1, 0.1
Capture Cross Section of Donor-Like Gaussian State for Electron and Holes (cm ²)	1×10 ⁻¹⁹ , 1×10 ⁻¹⁸	1×10 ⁻²⁰ , 1×10 ⁻¹⁹	1×10 ⁻¹⁹ , 1×10 ⁻¹⁸
Capture Cross Section of Acceptor-Like Gaussian State for Electron and Holes (cm ²)	1×10 ⁻¹⁸ , 1×10 ⁻¹⁹	1×10 ⁻¹⁹ , 1×10 ⁻²⁰	1×10 ⁻¹⁸ , 1×10 ⁻¹⁹

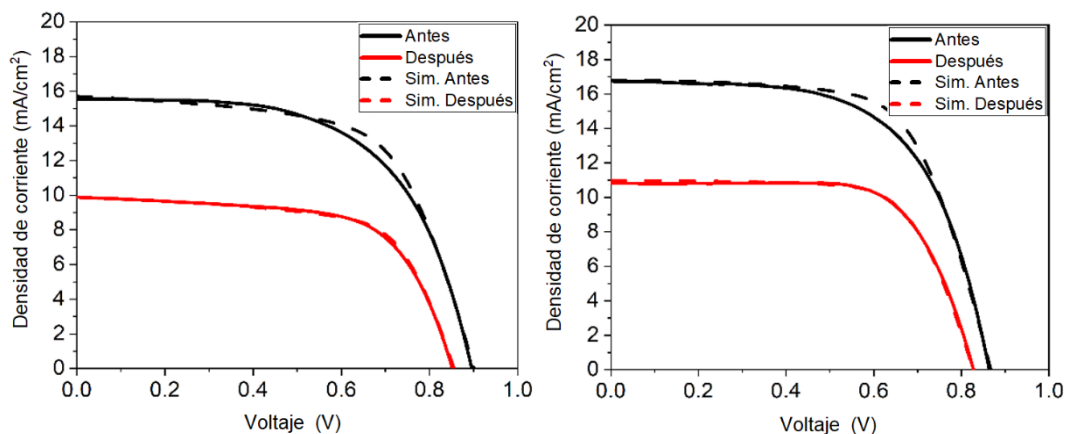


Figura 5.8. Curvas *J-V* iluminadas experimentales y simuladas para irradiación con protones de 1 MeV (izquierda) y 5 MeV (derecha) y una fluencia de 1×10¹¹ p/cm².

Tabla 5.3 Simulaciones usando WxAMPS para una celda solar de perovskita irradiada con protones de 1 MeV.

Capa	TiO ₂	MAPbI ₃	Spiro-OMeTAD
------	------------------	--------------------	--------------

Parámetros de irradiación (cm ⁻³)	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
N_t	5,20x10 ¹⁹	5,20x10 ¹⁹	1,10x10 ¹⁹	1,31x10 ¹⁹	1,20x10 ¹⁸	1,4x10 ¹⁸
N_c	1,00x10 ¹⁹	1,00x10 ¹⁹	1,00x10 ²⁰	6,50x10 ²⁰	2,20x10 ¹⁸	2,20x10 ¹⁹
N_v	2,00x10 ¹⁹	2,00x10 ¹⁹	1,20x10 ²¹	9,00x10 ²⁰	1,80x10 ¹⁸	1,80x10 ¹⁸

Tabla 5.4. Simulaciones usando WxAMPS para una celda solar de perovskita irradiada con protones de 5 MeV.

Capa	TiO ₂		MAPbI ₃		Spiro-OMeTAD	
Parámetros de irradiación (cm ⁻³)	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
N_t	5,19x10 ¹⁹	5,20x10 ¹⁹	1,27x10 ¹⁹	1,58x10 ¹⁹	1,90x10 ¹⁷	5,90x10 ¹⁷
N_c	1,00x10 ¹⁹	1,00x10 ¹⁹	1,20x10 ²⁰	6,50x10 ²⁰	2,20x10 ¹⁹	2,20x10 ¹⁸
N_v	2,00x10 ¹⁹	2,00 x10 ¹⁹	3,00x10 ²¹	9,00x10 ²⁰	1,80x10 ¹⁸	1,80x10 ¹⁸

Para ambas energías estudiadas se puede observar que el material más afectado por la irradiación es la capa de perovskita MAPbI₃. La densidad efectiva de los estados del producto de las bandas de valencia y conducción ($N_c \times N_v$) aumenta después de la irradiación de protones, lo que podría explicar los valores más bajos de V_{oc} como esta reportado en la literatura.^{47,48} Un aumento de la densidad efectiva de estados podría estar relacionado con cierto grado de degradación de la MAPbI₃ que crea nuevos estados de energía, de modo que la densidad efectiva de estados ahora es $N = \sum_{i=0}^n N_i x e^{\frac{-(E_i - E_0)}{KT}}$, donde N_i y E_i son la densidad efectiva de estados y el nivel de energía de la i ésima banda⁴⁸. Además, un aumento de la densidad efectiva de los estados podría atribuirse a un deterioro de la cristalinidad, se ha demostrado que la amorfización o el desorden local producen estados localizados cerca de los bordes de las bandas de

conducción y valencia ^{49,50} o incluso regiones locales de cambio de fase creando un aumento del DOS. ^{51,52}

Un aumento de la densidad del defecto (Nt) dentro de la capa absorbente es originado por las vacantes iónicas inducidas en la MAPbI₃, generadas por las colisiones de protones para energías más bajas como se muestra en la simulación SRIM/TRIM de la Figura 5.4. La aparición de vacantes por ion dentro de la capa de perovskita simulada por el software SRIM/TRIM se presenta en la Figura 5.9.

Como era de esperar, las vacantes más comunes para el material MAPbI₃ son las de los iones I y Pb y hay un incremento definido del número de vacantes de I y Pb a medida que disminuye la energía de los protones. Para protones de 1 MeV, los impactos en el yoduro alcanzan casi 1×10^{-4} colisiones y caen casi en un orden de magnitud para 5 y 10 MeV.

Aquellos iones con mayor número atómico Z, tendrán la mayor sección transversal para la colisión de partículas como se observa para I y Pb. También se debe tener en cuenta la concentración, ya que la cantidad de I es 3 veces mayor que la de Pb. El alto número de colisiones para el átomo de H surge debido a la alta atomicidad (6 veces mayor que C y N) en la fórmula MAPbI₃, a pesar de su baja Z. Ambos átomos de C y N presentan el menor número de colisiones ya que tienen baja Z y baja concentración.

Se observó que el aumento en el número de defectos a nivel de perovskita afecta el valor de J_{sc} al reducir la duración de la longitud de difusión y la vida útil de los portadores mediante el aumento de la recombinación no radiativa de *Shockley-Read-Hall* (SRH) debido a las vacantes de defectos, ⁵³⁻⁵⁵ a diferencia del efecto dopaje observado en informes anteriores. ²⁴

Las tablas 5.3 y 5.4 también muestran un ligero aumento de Nt para la HTL de Spiro-OMeTAD creado por las vacantes de colisión. Sin embargo, como se muestra en la medición de EQE (Figura 5.6), parece que estos defectos pueden no ser necesariamente perjudiciales para el rendimiento de la celda y pueden interpretarse como un dopaje que mejora la extracción de carga a medida que mejora la respuesta a longitudes de onda más altas. Sin embargo, este efecto tiene un impacto mínimo en el rendimiento general ya que la degradación de la perovskita produce un J_{sc} total reducido.

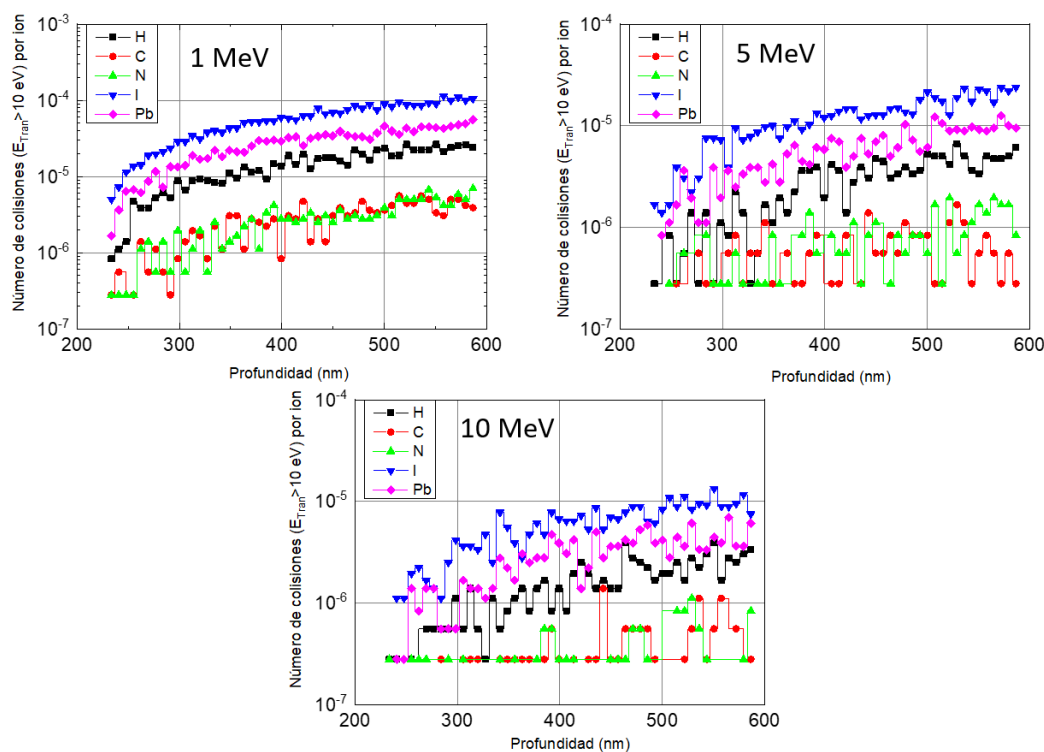


Figura 5.9. Distribución de vacancias de C, H, N, Pb y I en la capa de perovskita para irradiación con protones de 1, 5 y 10 MeV.

5.5 Conclusiones.

Se logró irradiar celdas solares de perovskita con protones de 10 MeV a una fluencia fija de $1 \times 10^{11} \text{ p/cm}^2$. Las muestras no presentaron mayor variación durante las mediciones de $J-V$ in-situ mostrando lo resistentes que son estos materiales frente a partículas ionizantes de alta energía y la viabilidad de su uso en aplicaciones espaciales, ya que al no estar sometidas al aire atmosférico la perovskita no tendría la posibilidad de reaccionar y que se formen defectos como superóxidos que conlleven a una posible degradación del material.

Las muestras irradiadas a energías más bajas presentaron pérdidas en el V_{oc} , y en mayor medida en la J_{sc} , debido a que a medida que disminuye la energía de las partículas incidentes, disminuye la profundidad de penetración y aumenta la probabilidad de colisiones además del número de defectos que se generan en el material, lo cual es acorde a las simulaciones realizadas con SRIM/TRIM.

La información obtenida a partir de las mediciones in situ permitió identificar que las muestras no desmejoraban sus propiedades eléctricas siempre y cuando se

mantuviesen en vacío. Algunas muestras fueron irradiadas y se midieron sus curvas J - V un día después, con lo que estarían expuestas a condiciones ambientales, se observó que estas muestras presentaban una disminución en su V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE. También se irradiaron muestras con diferentes HTL y aunque las celdas eran menos eficientes que las que usaban Spiro como HTL, estas presentaban un aumento en la J_{sc} , el V_{oc} y en la J_{sc} . Estas muestras también fueron irradiadas a 10 MeV y una fluencia de 1×10^{11} p/cm², las mediciones de EQE presentaron un aumento en la región que se encuentra hacia el rojo probablemente relacionado con la pasivación y curación de defectos en el P3HT debido a la interacción de la radiación y sus grandes cadenas moleculares, con lo que se estaría generando una especie de dopaje.

El ajuste realizado a las curvas J - V para muestras irradiadas con protones de 1 y 5 MeV usando el programa WxAMPS, mostro que la capa más afectada debido a la formación de defectos seria la perovskita debido a la cambios en la densidad efectiva de estados a causa de estados deslocalizados cerca de los bordes de la banda de conducción y valencia.

5.6 Referencias.

1. Sanchez-Torres, A. Radioisotope Power Systems for Space Applications. *Radioisot. - Appl. Phys. Sci.* (2011) doi:10.5772/20928.
2. Bizon, N. Hybrid power sources (HPSs) for space applications: Analysis of PEMFC/Battery/SMES HPS under unknown load containing pulses. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **105**, 14–37 (2019).
3. Andreev, V. M. GaAs and High-Efficiency Space Cells. in *Practical Handbook of Photovoltaics* 399–416 (Academic Press, 2012). doi:10.1016/B978-0-12-385934-1.00012-X.
4. Boley, A. C. & Byers, M. Satellite mega-constellations create risks in Low Earth Orbit, the atmosphere and on Earth. *Sci. Rep.* **11**, 1–8 (2021).
5. Takamoto, T., Washio, H. & Juso, H. Application of InGaP/GaAs/InGaAs triple junction solar cells to space use and concentrator photovoltaic. in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* 1–5 (IEEE, 2014).

doi:10.1109/PVSC.2014.6924936.

6. Yoon, H. *et al.* Recent advances in high-efficiency III-V multi-junction solar cells for space applications: ultra triple junction qualification. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **13**, 133–139 (2005).
7. Alurralde, M. Method using the primary knock-on atom spectrum to characterize electrical degradation of monocrystalline silicon solar cells by space protons. *J. Appl. Phys.* **95**, 3391–3396 (2004).
8. Warner, J. H. *et al.* High-energy proton irradiation effects in GaAs devices. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **51**, 2887–2895 (2004).
9. Wilson, J. W., Walker, G. H. & Outlaw, R. A. Proton Damage in GaAs Solar Cells. *IEEE Trans. Electron Devices* **31**, 421–422 (1984).
10. Elfiky, D. *et al.* Study the effects of proton irradiation on GaAs/Ge solar cells. in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 002528–002532 (IEEE, 2010). doi:10.1109/PVSC.2010.5614633.
11. Ochoa, M. *et al.* 10 MeV proton irradiation effects on GaInP/GaAs/Ge concentrator solar cells and their component subcells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159**, 576–582 (2017).
12. Li, J. *et al.* A Brief Review of High Efficiency III-V Solar Cells for Space Application. *Frontiers in Physics* vol. 8 657 at <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.631925> (2021).
13. Orlova, M. N., Yurchuk, S. Y., Didenko, S. I. & Tapero, K. I. Study of degradation of photovoltaic cells based on A3B5 nanoheterostructures under ionizing radiation. *Mod. Electron. Mater.* **1**, 60–65 (2015).
14. Miyazawa, Y. *et al.* Evaluation of radiation tolerance of perovskite solar cell for use in space. in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* 1–4 (IEEE, 2015). doi:10.1109/PVSC.2015.7355859.
15. Motoki, K. *et al.* Degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite due to soft x-ray irradiation as analyzed by an x-ray photoelectron spectroscopy time-dependent

- measurement method. *J. Appl. Phys.* **121**, 1–5 (2017).
16. Miyazawa, Y. *et al.* Tolerance of Perovskite Solar Cell to High-Energy Particle Irradiations in Space Environment. *iScience* **2**, 148–155 (2018).
 17. Cardinaletti, I. *et al.* Organic and perovskite solar cells for space applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **182**, 121–127 (2018).
 18. Li, Y. *et al.* Lead-halide Cs₄PbBr₆ single crystals for high-sensitivity radiation detection. *NPG Asia Mater.* **13**, 0–6 (2021).
 19. Kakavelakis, G. *et al.* Metal Halide Perovskites for High-Energy Radiation Detection. *Adv. Sci.* **7**, 1–33 (2020).
 20. Pan, W., Wei, H. & Yang, B. Development of Halide Perovskite Single Crystal for Radiation Detection Applications. *Front. Chem.* **8**, 1–9 (2020).
 21. Gao, L. & Yan, Q. Recent Advances in Lead Halide Perovskites for Radiation Detectors. *Sol. RRL* **4**, 1–12 (2020).
 22. Durant, B. K. *et al.* Tolerance of Perovskite Solar Cells to Targeted Proton Irradiation and Electronic Ionization Induced Healing. *ACS Energy Lett.* **6**, 2362–2368 (2021).
 23. Kanaya, S. *et al.* Proton Irradiation Tolerance of High-Efficiency Perovskite Absorbers for Space Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 6990–6995 (2019).
 24. Brus, V. V. *et al.* Defect Dynamics in Proton Irradiated CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600438 (2017).
 25. Herrera Martínez, W. O., Giudici, P., Correa Guerrero, N. B., Ibarra, M. L. & Perez, M. D. Effect of high energy proton irradiation on MAPbI₃ films for space applications observed by micro-Raman spectroscopy. *Mater. Adv.* **1**, 2068–2073 (2020).
 26. Ibarra, M. L. *et al.* E.D.R.A., the Argentine facility to simulate radiation damage in space. *Radiat. Phys. Chem.* **154**, 79–84 (2019).
 27. Tu, Y. *et al.* Perovskite Solar Cells for Space Applications: Progress and

- Challenges. *Adv. Mater.* **33**, 1–22 (2021).
28. Möller, W. & Eckstein, W. Tridyn - A TRIM simulation code including dynamic composition changes. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **2**, 814–818 (1984).
 29. Liu, Y., Heinzl, D. & Rockett, A. A new solar cell simulator: WxAMPS. in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 002753–002756 (IEEE, 2011). doi:10.1109/PVSC.2011.6186517.
 30. Loferski, J. J. The effects of electron and proton irradiation on thin film solar cells. *Rev. Phys. Appliquée* **1**, 221–227 (1966).
 31. Verkerk, A. D., Rath, J. K. & Schropp, R. E. I. Degradation of thin film nanocrystalline silicon solar cells with 1 MeV protons. *Energy Procedia* **2**, 221–226 (2010).
 32. Gruginskie, N. *et al.* Proton irradiation induced GaAs solar cell performance degradation simulations using a physics-based model. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **223**, 110971 (2021).
 33. Li, J. *et al.* 1 MeV electron and 10 MeV proton irradiation effects on inverted metamorphic GaInP/GaAs/InGaAs triple junction solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **224**, 111022 (2021).
 34. Nickel, N. H. *et al.* Radiation hardness and self-healing of perovskite solar cells under proton irradiation (Conference Presentation). in *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices VII* (eds. Freundlich, A., Lombez, L. & Sugiyama, M.) vol. 10527 (SPIE, 2018).
 35. Lang, F. *et al.* Proton-Radiation Tolerant All-Perovskite Multijunction Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **11**, 2102246 (2021).
 36. Lang, F. *et al.* Radiation Hardness and Self-Healing of Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **28**, 8726–8731 (2016).
 37. Wojciechowski, K., Saliba, M., Leijtens, T., Abate, A. & Snaith, H. J. Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1142–1147 (2014).

38. Poglitsch, A. & Weber, D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **87**, 6373 (1998).
39. Poplavskyy, D. & Nelson, J. Nondispersive hole transport in amorphous films of methoxy-spirofluorene-arylamine organic compound. *J. Appl. Phys.* **93**, 341 (2002).
40. Laban, W. A. & Etgar, L. Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 3249–3253 (2013).
41. Wang, M. *et al.* Surface Design in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Effects of Zwitterionic Co-adsorbents on Photovoltaic Performance. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2163–2172 (2009).
42. Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D. & Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* **52**, 9019–9038 (2013).
43. Snaith, H. J. & Grätzel, M. Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: Implication to dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262114 (2006).
44. García-Cañadas, J. *et al.* Determination of electron and hole energy levels in mesoporous nanocrystalline TiO₂ solid-state dye solar cell. *Synth. Met.* **156**, 944–948 (2006).
45. Bisquert, J. Hopping Transport of Electrons in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **111**, 17163–17168 (2007).
46. Wolf, S. De *et al.* Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1035–1039 (2014).
47. Shamna, M. S., Nithya, K. S. & Sudheer, K. S. Simulation and optimization of CH₃NH₃SnI₃ based inverted perovskite solar cell with NiO as Hole transport

- material. *Mater. Today Proc.* **33**, 1246–1251 (2020).
48. Zhou, Y. & Long, G. Low density of conduction and valence band states contribute to the high open-circuit voltage in perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. C* **121**, 1455–1462 (2017).
 49. Horowitz, G. Validity of the concept of band edge in organic semiconductors. *J. Appl. Phys.* **118**, 115502 (2015).
 50. Kouimtz, S. D. Localized States in Crystalline Semiconductors. *Phys. status solidi* **153**, 675–681 (1989).
 51. Kim, B., Kim, J. & Park, N. First-principles identification of the charge-shifting mechanism and ferroelectricity in hybrid halide perovskites. *Sci. Rep.* **10**, 1–7 (2020).
 52. Landi, G. *et al.* Correlation between Electronic Defect States Distribution and Device Performance of Perovskite Solar Cells. *Adv. Sci.* **4**, 1700183 (2017).
 53. Jamal, M. S. *et al.* Effect of defect density and energy level mismatch on the performance of perovskite solar cells by numerical simulation. *Optik (Stuttg)*. **182**, 1204–1210 (2019).
 54. Rai, S., Pandey, B. K. & Dwivedi, D. K. Modeling of highly efficient and low cost $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ based perovskite solar cell by numerical simulation. *Opt. Mater. (Amst)*. **100**, 109631 (2020).
 55. Ouslimane, T., Et-taya, L., Elmaimouni, L. & Benami, A. Impact of absorber layer thickness, defect density, and operating temperature on the performance of MAPbI_3 solar cells based on ZnO electron transporting material. *Heliyon* **7**, e06379 (2021).

Capítulo 6.

Estimación de la movilidad de portadores y tiempo de vida de recombinación en películas de perovskitas de haluro utilizando la técnica de rejilla móvil.

6.1 Introducción.

Desde el advenimiento de las perovskitas de halogenuros metálicos como candidatos altamente eficientes para la generación de energía solar, se ha dedicado una gran cantidad de investigación a la caracterización de estos materiales con el fin de conocer los parámetros de transporte que rigen su comportamiento eléctrico. Las técnicas más frecuentemente utilizadas para analizar películas de perovskitas de haluro (PVK) han sido métodos de resolución en el tiempo, como la fotoluminiscencia resuelta en el tiempo (TRPL),¹⁻³ espectroscopía de terahercios resuelta en el tiempo,⁴ tiempo de vuelo (TOF),⁵ y conductividad de microondas resuelta en el tiempo (TRMC)⁶, entre otros. Sin embargo, como fue reportado recientemente,⁷ la interpretación de los resultados de estas técnicas puede ser engañosa principalmente porque las condiciones experimentales difieren de las condiciones de estado estacionario en la operación normal de las celdas solares. Además, los fuertes pulsos de luz utilizados en las técnicas de resolución temporal pueden causar cambios morfológicos y estructurales en la Pvk,⁸ algunos de ellos son irreversibles. Respecto a las técnicas de estado estacionario que se han aplicado con éxito al estudio del transporte electrónico en películas delgadas de Perovskita, podemos mencionar corriente inducida por haz de electrones (EBIC),⁹ microscopía de fotocorriente de barrido (SPCM),¹⁰ corriente limitada por carga espacial (SCLC),¹¹ espectroscopía de impedancia (IS),^{12,13} transistor de efecto de campo (FET),¹⁴ efecto Hall DC,¹⁵ Extracción de carga por aumento lineal de voltaje (CELIV),^{16,17} Fotoconductividad en estado estacionario (SSPC) y rejilla fotoportadora de estado estacionario (SSPG).¹⁸⁻²⁰ Una revisión reciente de algunos de los métodos eléctricos utilizados para estudiar el transporte de carga en Pvk se pueden encontrar en la Ref. [21].²¹ La mayoría de estos métodos pueden proporcionar la longitud de difusión, la movilidad o la vida útil de uno o ambos portadores de carga. Por ejemplo, mientras que IS puede dar información sobre las movilidades y la longitud de difusión para los portadores mayoritarios, SPLC, FET, CELIV y efecto Hall dan información de las movilidades para uno de los dos portadores, EBIC y SSPC proporcionan información

sobre la longitud de difusión de los portadores mayoritarios, y SSPG proporciona el producto de portadores minoritarios. Sin embargo, ninguno de estos métodos puede proporcionar información separada y simultánea sobre la vida útil y las movilidades de los portadores tanto minoritarios como mayoritarios.

En este capítulo mostramos que esta información se puede estimar mediante la técnica de rejilla móvil, introducida por Haken, Hundhausen y Ley a principios de los 90s.^{22,23} Esta técnica fue desarrollada originalmente para estimar la movilidad y la vida útil de muestras de silicio amorfo hidrogenado (a-Si: H). Mostramos que la aplicación de esta técnica en películas de perovskita, produce curvas que se asemejan a las medidas en muestras de a-Si: H. Además, las mediciones realizadas en ambos materiales tienen la misma tendencia cuando los parámetros externos (flujo de fotones, período de rejilla) cambian, lo que nos da confianza en la aplicabilidad de la técnica para las películas de Pvk. Discutimos la mejor forma de usar la información experimental para comprender mejor los parámetros de transporte. Finalmente, estudiamos la dependencia de la intensidad de la luz con los parámetros de transporte en una muestra de Perovskita.

Este capítulo y el estudio desarrollado en él fue realizado en conjunto con el Instituto de Física del Litoral (IFIS-Litoral), donde el Dr. Federico Ventosinos adaptó la técnica de la rejilla móvil para la medición de movilidad de fotoportadores en perovskitas híbridas de haluros y se realizaron todas las mediciones con el equipo que ellos diseñaron.

6.2 Técnica de fotoportador con rejilla móvil.

La técnica de fotoportador con rejilla móvil, MGT por sus siglas en inglés (*moving grating technique*) se introdujo en 1993^{22,23} como una forma de obtener información sobre las movilidades (tanto de los portadores mayoritarios como minoritarios) y el tiempo de vida de recombinación en semiconductores amorfos, siendo a-Si: H el utilizado en las publicaciones originales. Desde entonces, también se ha utilizado para estudiar semiconductores de amplio *bandgap*,²⁴ aleaciones de carbono de silicio,²⁵ transporte de portadores en Películas de C₆₀,²⁶ cristales de óxido de galio,²⁷ cristales fotogalvánicos²⁸ y para estudiar ondas de carga espacial,²⁹ entre otros. La idea central de esta técnica es lograr una iluminación que no solo tenga una distribución espacial, otorgada por la

interferencia de dos haces de luz coherentes que tienen la misma polarización, sino también una rejilla ligera que se mueve a velocidad constante. Para lograr este tipo de patrón de interferencia, debe introducirse una diferencia de frecuencia Δf entre ambos haces (intensidades I_1 e I_2), resultando en un patrón que se mueve con una velocidad $V_{gr} = \lambda \cdot \Delta f$, donde λ es el período de rejilla. Para crear este delta de frecuencia, se utilizan moduladores acusto-ópticos (AOM). La configuración experimental se muestra en la figura 6.1. Se usó un rayo láser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), el cual se divide mediante un divisor de haz, uno de los rayos es atenuado por un filtro de densidad neutra. Ambos haces se desplazan en frecuencia mediante el uso de moduladores acusto-ópticos, con el fin de introducir una diferencia de frecuencia entre los haces que interfieren en la superficie de la muestra. Esto da como resultado una rejilla de intensidad que se mueve a lo largo de la superficie, lo que conduce a una corriente continua que se mide sin ningún voltaje aplicado externamente. Note que la corriente se mide únicamente como resultado del movimiento del patrón de luz, ya que no hay voltaje externo aplicado a la muestra (condiciones de cortocircuito). Para lograr este efecto, la muestra debe contener dos contactos óhmicos coplanares.

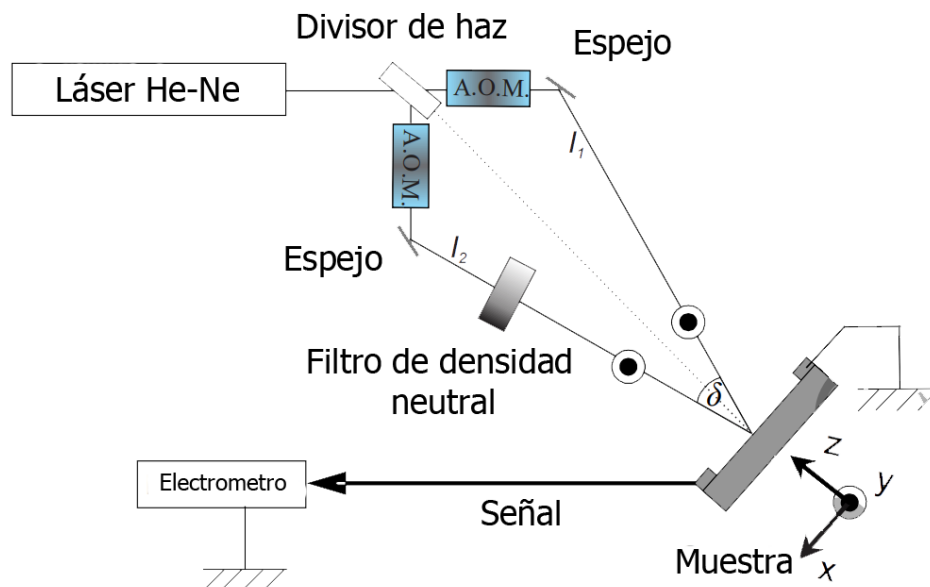


Figura 6.1. Configuración experimental utilizada para implementar la técnica de rejilla móvil.

En la publicación original, ²² los autores desarrollaron un tratamiento analítico de las ecuaciones de transporte que no distingue entre portadores atrapados y libres. De esta forma llegaron a una fórmula analítica para la densidad de corriente de cortocircuito generada en función de V_{gr} , con tres parámetros de ajuste: ambas movilidades, μ_N y μ_P , y el tiempo de vida de recombinación común, τ_R . Ajustando las curvas experimentales con esta función se obtienen los valores de estos tres parámetros. Es importante señalar que, dado que tanto los electrones como los huecos se tratan como cantidades promedio (de carga atrapada), las movilidades resultantes también son un promedio de movilidades libres y atrapadas. Con respecto al parámetro de tiempo de vida τ_R , debe considerarse como el tiempo total transcurrido entre la creación y el final de la recombinación de las cargas fotogeneradas, incluido también el tiempo empleado como carga atrapada. Teniendo esto en cuenta, la técnica puede ser realmente poderosa ya que es rápida (una curva se puede medir en menos de cinco minutos), es una técnica de estado estacionario, funciona a intensidades de iluminación cercanas a las condiciones de funcionamiento de las celdas solares, y proporciona información relevante para evaluar la calidad de un material. Puede ser muy útil comparar entre muestras con diferentes técnicas de deposición, diferentes composiciones, para evaluar la degradación, entre otras posibilidades.

En la figura 6.2 se muestra una comparación de los datos obtenidos de corriente de cortocircuito en función de la velocidad del patrón de iluminación, V_{gr} , para el silicio amorfo intrínseco (a-Si: H, triángulos rojos del lado derecho) y para una muestra de perovskita de yoduro de metilamonio-plomo (MAPbI₃, triángulos verdes del lado izquierdo). Lo primero que hay que notar es que esta técnica es sensible al tipo de semiconductor (tipo n o tipo p) evaluado. Como es bien sabido, el a-Si: H dopado ligeramente de manera involuntaria es de tipo n debido a la presencia de contaminantes de oxígeno y nitrógeno, que desplazan el nivel de Fermi más cerca de la banda de conducción. ³⁰ Como se puede ver, la medición de la muestra de MAPbI₃ se invierte alrededor del eje horizontal en comparación con a-Si: H, sugiriendo su carácter de tipo p. Este carácter de tipo p es bien conocido en las PVKs y se ha explicado en cálculos de primeros principios ³¹ y confirmado experimentalmente. ³²

También se puede ver, comparando las escalas verticales, que la fotocorriente inducida es mayor para la muestra de a-Si: H. Dado que la corriente en sí puede variar para muestras de diferentes geometrías, no resulta un buen parámetro para comparar entre muestras; es por ello que en las siguientes secciones usaremos la densidad de corriente y la fotoconductividad para tal fin. Finalmente, se observa la presencia de diferentes compensaciones para ambas muestras, lo que sugiere una asimetría en el movimiento de la rejilla en cualquier dirección (físicamente, es decir, la presencia de una corriente generada para $V_{gr} = 0$). Esto se debe al bajo nivel de las corrientes medidas (inferior a los nanoamperios), y puede provenir de ligeras asimetrías en el posicionamiento de los haces de luz entre los contactos, potenciales de contacto menor u otros artefactos. En la siguiente sección se muestra cómo corregir este efecto para obtener una curva adecuada.

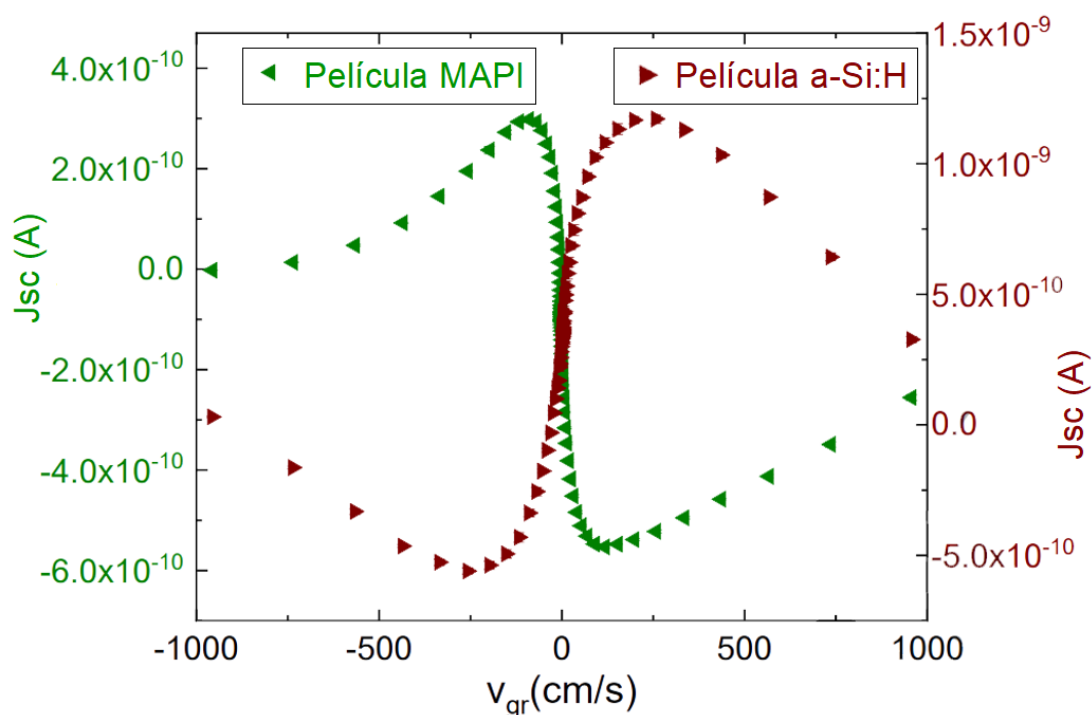


Figura 6.2. Comparación de la corriente de cortocircuito medida con el MGT en películas delgadas de PVK (triángulos verdes del lado izquierdo) o a- Si: H (triángulos rojos del lado derecho).

Una breve explicación del origen de la señal MGT y la razón por la cual las curvas J_{sc} vs. V_{gr} tienen su forma característica, se explica en el final del capítulo en el apéndice. Para

un análisis más completo, sugerimos consultar el trabajo de Haken et al.²² o una publicación anterior sobre la técnica de fotoportadora con rejilla oscilante, que involucra la misma física.³³ El hecho de que la señal medida en la PVK se parezca (con signo opuesto) a las obtenidas en silicio amorfo, indicaría que se están produciendo los mismos fenómenos de transporte en ambos materiales. En las siguientes secciones probaremos si para las perovskitas se encuentran los mismos comportamientos que en la Ref. [33]³³ para muestras de silicio amorfo, cuando se varían parámetros externos como la intensidad de la luz y el período de la rejilla. Eso daría más confianza en que la técnica se puede aplicar completamente para estimar los parámetros de transporte de la PVK.

6.3 Detalles experimentales y pretratamiento de datos.

Las películas de perovskita se depositaron sobre sustratos de vidrio previamente limpiados con agua y una solución detergente en un ultrasonido durante 10 min y lavados posteriormente en acetona y luego con una mezcla de etanol y alcohol isopropílico 1: 1. Los sustratos limpiados con disolvente se secaron posteriormente con flujo de nitrógeno (4.8) y finalmente se expusieron a plasma de microondas. Se obtuvieron películas delgadas de perovskita de alta calidad mediante el método de un solo paso explicado en el capítulo 2

La muestra de a-Si: H fue depositada sobre un sustrato de vidrio Corning 1737 mediante una deposición de vapor químico mejorado con plasma (PECVD) en un reactor convencional acoplado capacitivamente operado a 50 MHz, con silano puro a un flujo de 40 sccm, una presión de cámara de 0,53 Torr y una temperatura del sustrato de 250 °C. Se pintaron dos electrodos de plata coplanares, con una altura de 1 cm y una separación entre ellos de 1 mm. en el material. Después de un recocido térmico a 150 °C, se comprobó la ohmicidad de los contactos eléctricos. Finalmente, el material se iluminó homogéneamente durante dos horas para minimizar los cambios de parámetros de transporte de material inducidos por la luz durante las mediciones.

Se usó un láser He-Ne de 10 mW como fuente de luz coherente, mientras que la corriente de cortocircuito fue medida con un electrómetro Keithley 6514. Esta configuración permite medir desde 0,75 μm hasta 6 μm de período de rejilla, pero con

alguna mejora en los valores de configuración se puede alcanzar hasta 20 μm . Para las curvas presentadas en las figuras (6.3, 6.4 y 6.5) se midió cada punto de datos 20 veces para calcular el valor promedio y el error estándar, mientras que el tiempo de espera después de cambiar la velocidad de rejilla se fijó en 3 segundos.

Con el fin de tener una curva adecuada para hacer el ajuste sugerido por Haken et al.²² primero se necesita corregir la señal MGT medida, lo que significa que debe tender a cero para las frecuencias cercanas a cero. Dado que idealmente las curvas deberían ser simétricas, realizamos la simetrización cambiando V_{gr} por $-V_{gr}$ e I_{sc} por $-I_{sc}$, y luego se promediaron. De esta forma usamos la información de ambas ramas de la curva, minimizando los errores estadísticos. Por otro lado, para pasar de corriente a densidad de corriente es necesario conocer la sección transversal a través de la cual los portadores fluyen hacia los contactos. Dado que la luz de 633 nm del láser He-Ne se absorbe de manera bastante uniforme en la película de perovskita, tomamos todo el espesor de la muestra como una de las dimensiones para calcular la sección transversal. Es importante recordar que en las mediciones de estado estacionario, la longitud de los contactos debe ser al menos 10 veces mayor que la espacio entre ellos, para tener un campo eléctrico uniforme. En nuestro caso, la distancia entre los contactos es de 1 mm y el largo es de 1 cm. Dado que el punto del láser es de alrededor de 0,35 cm en diámetro, usamos este largo para calcular la sección transversal (para conductividad sin luz, se debe usar toda la longitud del contacto). Es importante señalar que el tratamiento teórico desarrollado por Haken et al.²² requiere un valor insignificante de corriente a oscuras ($I_{sc} \gg I_{dark}$), una condición que generalmente se cumple para semiconductores amorfos, pero no siempre para la PVK. Para la muestra utilizada en este trabajo, se comprobó que la fotoconductividad es casi 3 órdenes de magnitud mayor que la conductividad sin luz, cumpliendo con la condición mencionada previamente.

Se realizaron mediciones para varios flujos de fotones (desde $1,6 \times 10^{16}$ a $6,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) y períodos de rejilla (1 a 6 μm). Habiendo mostrado cómo realizar el pretratamiento de las curvas para su análisis y ajuste, en la siguiente sección probaremos el efecto de la variación de los parámetros externos como el flujo o el período de rejilla.

6.4 Resultados.

Para comprobar si los comportamientos encontrados para a-Si: H en la Ref. [33] también se observan en las muestras de PVK, se realizaron mediciones variando el flujo de fotones y el período de rejilla. La figura 6.3 muestra los resultados de la densidad de corriente MGT en función de Δf , para diferentes períodos de rejilla. Los datos corresponden a la máxima intensidad del láser, dando un flujo $\Phi = 6.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Como se observa, la diferencia de frecuencia que da la señal MGT máxima, Δf^{max} , es casi la misma para las tres curvas presentadas, siguiendo la tendencia observada en muestras de a-Si: H.³³ Para explicar esto, cabe mencionar que Δf^{max} está relacionado con algún tiempo característico de la muestra, ya sea la vida útil τ_R o el tiempo de relajación dieléctrica τ_{diel} . Estos tiempos pueden depender de la temperatura, la tasa de generación y la densidad de estados de la muestra, pero son independientes del período de la rejilla. Por tanto, todas las curvas presentan el máximo para la misma diferencia de frecuencia.

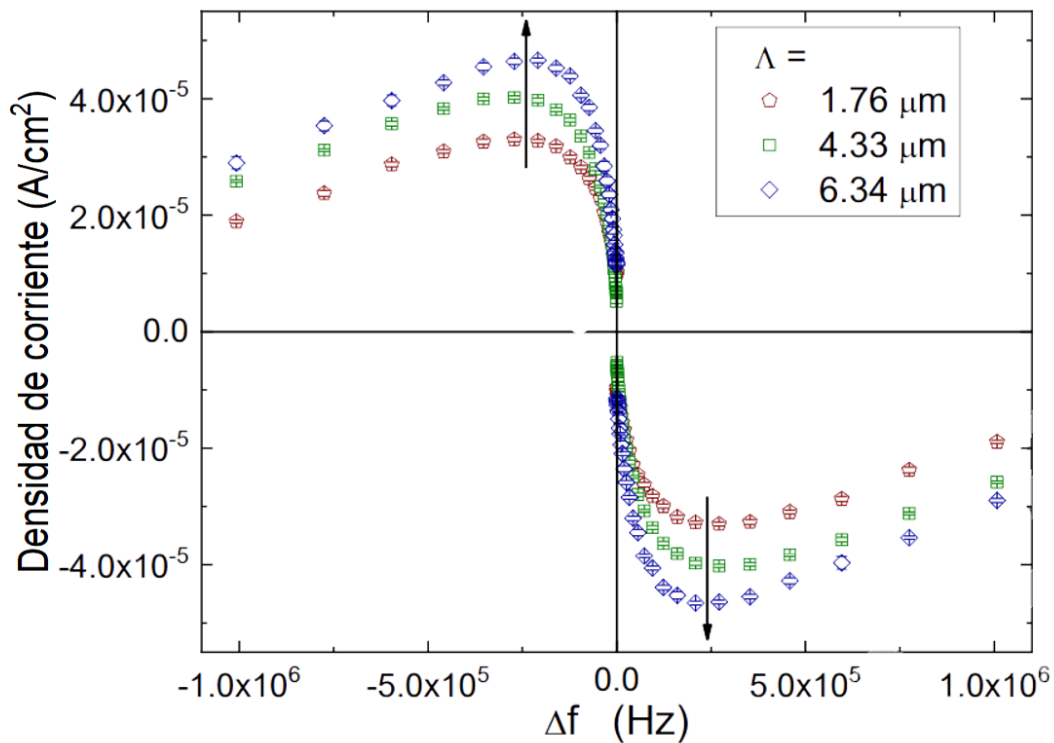


Figura 6.3. Curvas MGT de PVK para diferentes períodos de rejilla indicados en la leyenda. Como puede verse, no hay un desplazamiento aparente de los máximos de las curvas. Las flechas son una guía.

En la figura 6.4 se muestran las mediciones realizadas para diferentes intensidades de luz. Los pentágonos rojos corresponden a la curva MGT resultante para un flujo completo, mientras que los triángulos azules y los círculos verdes son el resultado dividido por 2 y por 4 veces la intensidad original, respectivamente. Se utilizó un filtro de densidad neutra variable para cambiar la intensidad de la luz de ambos haces y se midió con un fotodiodo de silicio calibrado. Todas estas medidas se realizaron utilizando un período de rejilla de $1,76 \mu\text{m}$. Como puede verse, aumentando la intensidad de la luz no solo aumenta la densidad de corriente (en valor absoluto), sino que también los máximos de las curvas cambian a mayor Δf . Esto se puede explicar teniendo en cuenta que, cuando aumenta la intensidad, los cuasi-niveles de Fermi se acercan más a los bordes de la banda, convirtiendo más estados en centros de recombinación. Este hecho disminuye la vida útil de los fotoportadores, por lo que aumenta Δf^{max} ya que son inversamente proporcionales.

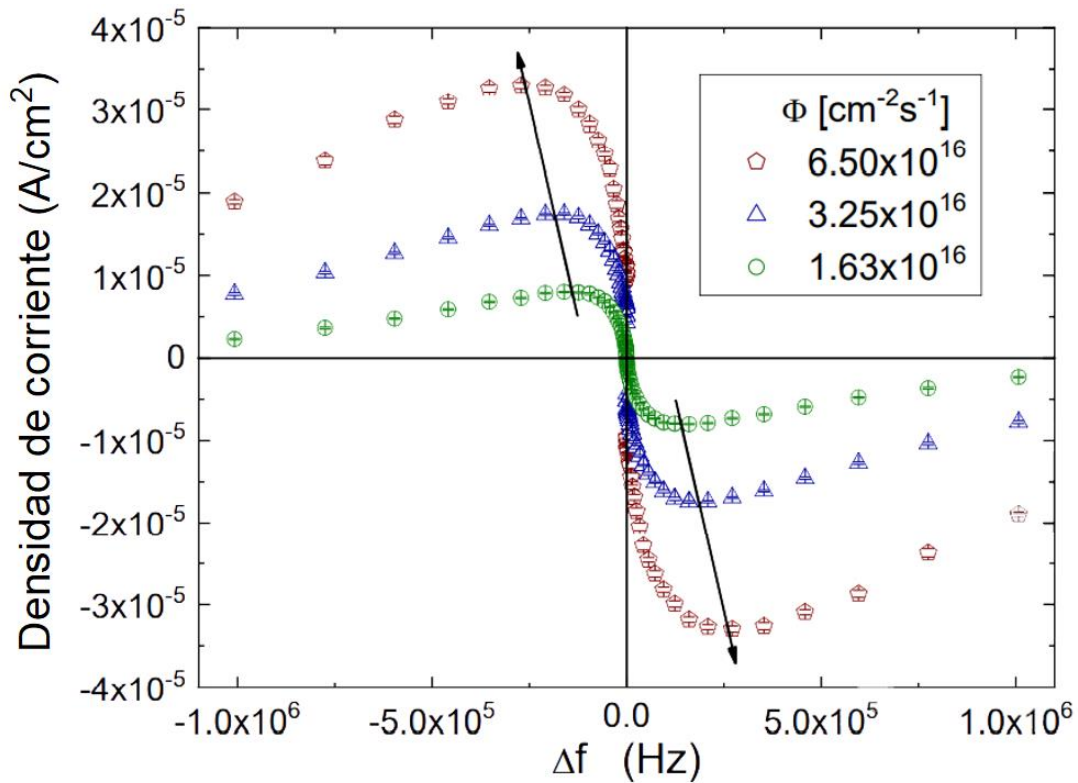


Figura 6.4. Curvas MGT para diferentes flujos de fotones indicados en la leyenda. Como puede verse, la densidad de corriente aumenta y los máximos de las curvas cambian a valores de Δf más altos cuando aumenta el flujo.

6.5 Discusión

Una vez verificado que la muestra de PVK sigue las mismas tendencias generales que el a-Si: H al variar el parámetros externos, intentaremos utilizar MGT para estimar los parámetros de transporte de la PVK. La ecuación derivado de Haken et al. ²² para la densidad de corriente MGT en función de V_{gr} es:

$$J_{sc}(V_{gr}) = \frac{C_1 V_{gr}}{C_2 + C_3 V_{gr}^2 + C_4 V_{gr}^4} \quad (6.1)$$

$$C_1 = \frac{q^2}{2\epsilon\epsilon_0} (g_{ac} \tau_R k)^2 \frac{KT}{q} (\mu_N + \mu_p)(\mu_N - \mu_p), \quad (6.2)$$

$$C_2 = \tau_R^{-2} \left[\left(\alpha + \frac{(b+1)^2}{4b} l^2 \right) (1 + l^2) \right]^2, \quad (6.3)$$

$$C_3 = k^2 \left[1 + \alpha^2 + \frac{((b+1)^2 + 2\alpha(b^2+1))}{2b} l^2 + \frac{(b+1)^2(b^2+1)}{4b} l^4 \right], \quad (6.4)$$

$$C_4 = k^4 \tau_R^2.$$

En estas ecuaciones, q es el valor absoluto de la carga del electrón, KT es la energía térmica, $g_{ac} = 2\sqrt{G_1 G_2}$ (G_1 y G_2 son las tasas de generación correspondientes a los haz 1 y 2 solos, respectivamente), μ_N y μ_p la movilidad de electrones y huecos respectivamente, $k = 2\pi / \lambda$ es la frecuencia espacial, D el coeficiente de difusión y las notaciones abreviadas α , b y l son:

$$\alpha = \frac{\tau_R}{\tau_{diel}}; \quad b = \frac{\mu_N}{\mu_p}; \quad l = k\sqrt{\tau_R D_{amb}}; \quad D_{amb} = 2 \frac{KT}{q} \frac{\mu_N \times \mu_p}{(\mu_N + \mu_p)}. \quad (6.5)$$

Lo primero que hay que notar es que $C_1 = 0$ para $\mu_N = \mu_p$, dando una señal MGT nula. En este contexto, deberíamos recordar que estas movilidades no son las de estados extendidos, sino cantidades promedio teniendo en cuenta los múltiples procesos de captura que pueden experimentar los portadores. Teniendo esto en cuenta, el semiconductor debe tener movilidades de deriva diferentes de electrones y huecos para presentar una señal en la técnica de rejilla móvil. Además, en la figura 6.2 podemos ver

que este término es el responsable de cambiar el signo de la corriente entre materiales de tipo n y tipo p. Esencialmente, esto nos dice que al ajustar materiales de tipo n debemos usar valores positivos para la densidad de corriente para valores positivos de V_{gr} , mientras que para materiales de tipo p como la PVK deberíamos usar densidades de corriente negativas, de lo contrario, μ_N y μ_p se intercambiarían en el ajuste.

En la figura 6.5 se muestran los resultados de ajustar una medida MGT en una muestra de PVK con la ecuación 4, realizado con un flujo de $1,63 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y un período de rejilla de $1,76 \text{ } \mu\text{m}$. Lo primero que debe notar es que, incluso si R^2 es un valor aceptable ($R^2 = 0,94$) y la forma general de la curva está de acuerdo a los datos, el ajuste con los tres parámetros (μ_N , μ_p y τ_R) no da la precisión deseada, ya que los errores calculados para dos de los parámetros son mayores que sus valores. Hemos encontrado que este es el caso de casi todas las medidas realizadas en esta muestra (independientemente de la intensidad de la iluminación o el período de rejilla). Con el fin de ver si este problema es específico de las muestras de perovskitas, intentamos ajustar los datos para la muestra de silicio amorfo presentada en la figura 6.2. Los resultados se muestran en la figura 6.6.

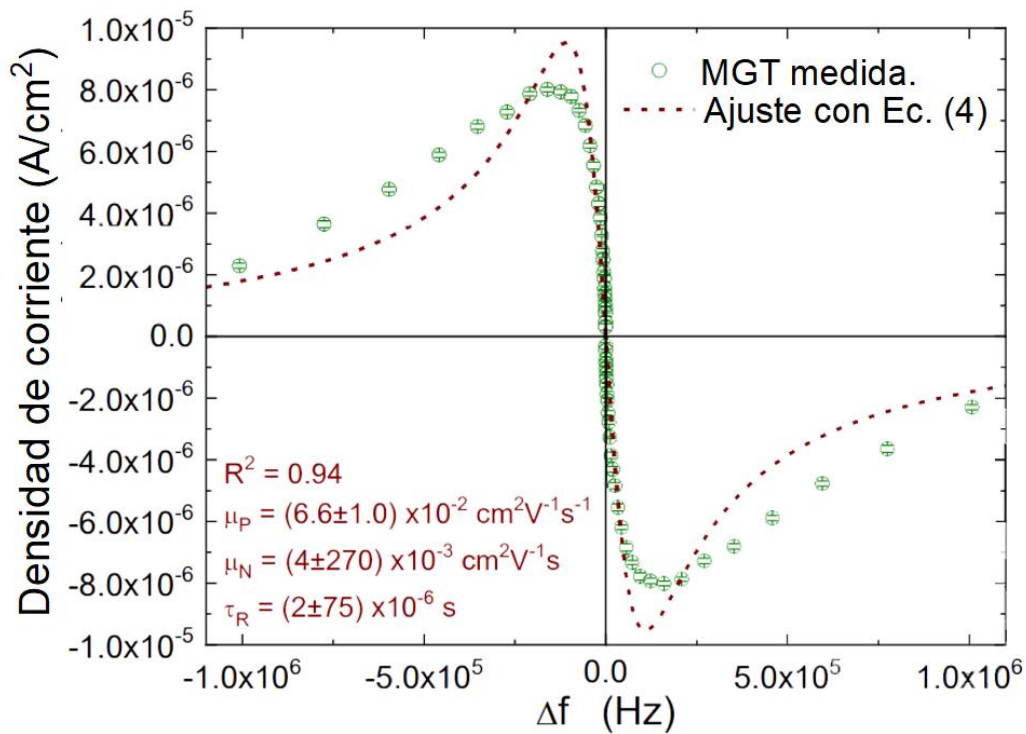


Figura 6.5. Mediciones MGT (símbolos) y curva ajustada (línea punteada) usando la ecuación 4.

Como puede verse en la figura 6.5, incluso si el parámetro R^2 es 0,94, los errores para dos de los parámetros son mayores que sus respectivos valores. Las barras de error de la medida son más pequeñas que el tamaño de los símbolos.

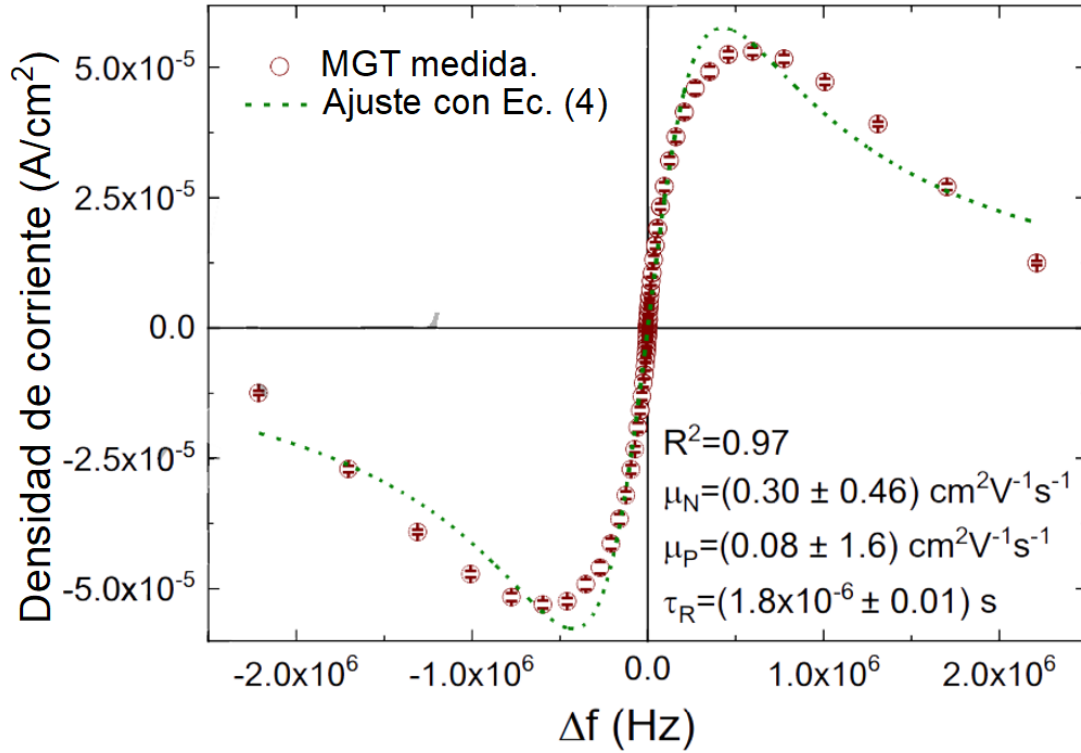


Figura 6.6. Mediciones de MGT en una muestra de a-Si: H (símbolos) y curva de ajuste (línea punteada) usando la ecuación 4.

Como en el caso de las PVK, en la figura 6.6 encontramos que los errores son mayores que los parámetros. El flujo de fotones fue de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ y el período de rejilla fue de $2,28 \text{ } \mu\text{m}$. Las barras de error son más pequeñas que el tamaño de los símbolos. Incluso cuando el parámetro R^2 mejora hasta 0,97, el procedimiento de ajuste no da resultados mucho mejores que los de las PVK. Estos resultados sugieren que el problema puede no provenir del material sí mismo, pero puede estar relacionado con la naturaleza de la función de ajuste, que no es demasiado sensible a la movilidad del portador minoritario.

En otras palabras, la función parece estar sobre-parametrizada. Este problema para la obtención de los tres parámetros de ajuste con buena precisión también ha sido encontrada por Haken et al, ²² quien sólo pudo citar un rango de valores para la

movilidad de los portadores minoritarios. En la publicación original²² los autores proponen un método para verificar la consistencia de los parámetros ajustados, basado en comparar la fotoconductividad experimental (σ_{exp}) con la calculada a partir de la ecuación teórica para la fotoconductividad:

$$\sigma_{ph} = q(\mu_N + \mu_p)\tau_R G_0 \quad (6.6)$$

En nuestro caso, dado que los errores encontrados son mayores que los propios valores, varias combinaciones de estos parámetros darían valores más cercanos a σ_{exp} haciendo que esta forma de verificar los valores ajustados no sea válida.

En este sentido, proponemos adoptar un enfoque diferente al seguido por Haken et al.²². Hemos encontrado que se obtienen mejores resultados si usamos la ecuación 5 para expresar μ_N en términos de μ_p , τ_R y los parámetros experimentales G_0 y σ_{ph} . En la figura 6.7 mostramos los mismos datos presentados en la figura 6.5, pero ajustando sólo dos parámetros, μ_p y τ_R (línea discontinua roja). Usando esta metodología, hemos encontrado errores relativos por debajo del 4% para ambos parámetros, μ_p y τ_R , mientras que R^2 es del orden de 0,94. También es necesario que los parámetros ajustados den lugar a un valor positivo para μ_N , lo cual se cumple en este caso ya que se obtuvo un valor de $\mu_N \approx (6.6 \pm 3.4) \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

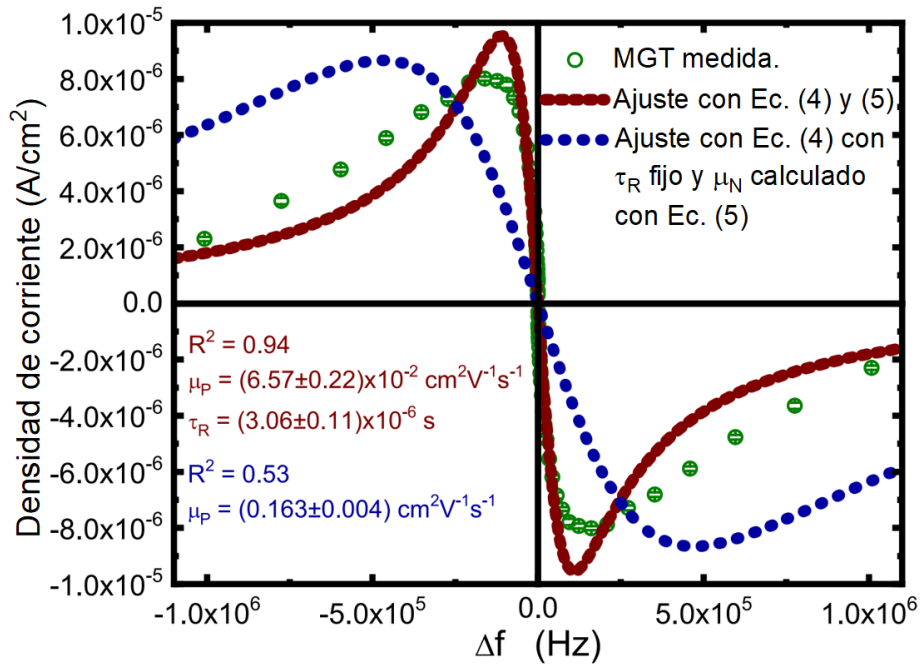


Figura 6.7. Medición MGT (símbolos) y curvas ajustadas (líneas), usando las Ecs. (4) y (5) para ajustarse con solo dos parámetros, μ_p y τ_R (línea discontinua roja), o arreglando τ_R y encajar con un solo parámetro, μ_p (línea de puntos azul). El flujo de fotones es $1,63 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ y el período de rejilla $1,76 \mu\text{m}$. El tamaño de las barras de error es menor que el de los símbolos.

Siguiendo el mismo enfoque, es interesante investigar si el uso de los máximos de las curvas puede ser útil para utilizar sólo un parámetro de ajuste. En la publicación original los autores sugieren que cuando se mide en el régimen de vida útil, la velocidad de rejilla a la que se produce el máximo de la curva es inversamente proporcional a τ_R , $v_{gr}^{max} = (k\tau_R)^{-1}$.²² Usando los datos presentados en la figura 6.7 encontramos que el tiempo obtenido de v_{gr}^{max} es $\approx 9,9 \times 10^{-7} \text{ s}$, que se encuentra entre $\tau_R = 3,06 \times 10^{-6} \text{ s}$ (obtenido del ajuste de la figura 6.7) y el tiempo de relajación dieléctrica calculado a partir de la fotoconductividad, $\tau_{diel} \approx 7,0 \times 10^{-8} \text{ s}$. Esto sucede porque no podemos garantizar que la medición se haya realizado en el régimen de tiempo de vida, incluso en la medición a flujo más bajo. La medición a intensidades aún más bajas comienza a ser problemático para el MGT, ya que las mediciones realizadas con un electrómetro se vuelven más ruidosas y la conductividad sin luz ya no es despreciable. Para intentar superar estos problemas, en trabajos futuros intentaremos incluir la conductividad sin luz en el tratamiento formal del método, e implementaremos la técnica de rejilla oscilante³³ o la técnica de rejilla en movimiento³⁴, ambas alternativas para medir MGT en condiciones de baja intensidad.

Si intentamos realizar el ajuste con un solo parámetro, como se puede ver en la figura 6.7 (línea de puntos azul) el ajuste no es aceptable. Al utilizar el valor de $\tau_R = 9.9 \times 10^{-7} \text{ s}$, como se sugiere por v_{gr}^{max} , da un resultado incorrecto por el valor bajo de R^2 . En estudios futuros investigaremos este enfoque con más detalle, ya que en una publicación anterior [33] se encontró que para una densidad de estados típico para a-Si:H, en el régimen de tiempo de vida v_{gr}^{max} se acerca al tiempo de vida de señal pequeña τ' , que es diferente del tiempo de vida de recombinación τ_R . Si ese fuera el caso también para los PVKs, la aproximación del ajuste con solo un parámetro no sería posible.

Finalmente, usando las curvas MGT que se muestran en la figura 6.4, aplicamos el procedimiento de ajuste usando dos parámetros, μ_p y τ_R . Los valores de los parámetros que proporcionan el mejor ajuste para las mediciones MGT se muestran en la Tabla 1. Los valores de μ_N se calculan a partir de la ecuación 6.5. Los exponentes que describen la dependencia de la ley de potencia de μ_p , μ_N y τ_R en la tasa de generación también se indica en la Tabla 6.1.

Tabla 1. Parámetros de transporte obtenidos de las curvas MGT presentadas en la figura 6.4

	Flujo total/4	Flujo total/2	Flujo total	Exponente
$\mu_p [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$(6,57 \pm 0,22) \times 10^{-2}$	$(8,59 \pm 0,46) \times 10^{-2}$	$(10,19 \pm 0,47) \times 10^{-2}$	0,32
$\mu_N [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$ calculados	$(6,6 \pm 3,4) \times 10^{-3}$	$(5,8 \pm 6,9) \times 10^{-3}$	$(6,7 \pm 7,1) \times 10^{-3}$	~ 0
$\tau_R [\text{s}]$	$(3,06 \pm 0,11) \times 10^{-6}$	$(2,00 \pm 0,11) \times 10^{-6}$	$(1,28 \pm 0,07) \times 10^{-6}$	-0,63
R^2	0,94	0,86	0,90	

Una comparación directa con los valores de movilidad reportados en la literatura, obtenidos de otras técnicas de estado estacionario en películas delgadas de MAPbI₃, muestra que nuestras mediciones están dentro del rango de valores citados. Khan et al.¹³ obtuvieron por IS una movilidad de difusión de electrones de $0.011 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($1.27 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en dispositivos); Abdi-jalebi et al.¹¹ hallaron mediante SCLC una movilidad electrónica de $0.02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y movilidad de huecos de $0.008 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$; Ahn et al.¹⁷ encontraron por Foto-CELIV una movilidad electrónica de entre 2.7×10^{-3} y $3.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$; Senanayak et al.¹⁴ usando FETs reportaron una movilidad μ_{FET} ENTRE 0,001 Y 0.5 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a temperatura ambiente). Por otro lado, teniendo las medidas para los valores de las movilidades de arrastre y tiempo de vida de recombinación, podemos calcular la longitud de difusión para ambos tipos de portadores usando la relación³⁵

$$\tau_R \times \mu_{(N,P)} = \tau_{(n,p)}^0 \times \mu_{(n,p)}^0 \quad (6.7)$$

Donde el super índice 0 está situado para identificar las movilidades de estados extendidos y el tiempo de vida de portadores libres. Usando la ecuación 6.6 la longitud de difusión para electrones y huecos puede ser calculada como:

$$L_{d,N} = \sqrt{2KT\mu_N\tau_R} \quad , \quad L_{d,P} = \sqrt{2KT\mu_P\tau_R} \quad (6.8)$$

Usando la dependencia de las longitudes de difusión en la tasa de generación, se calcularon los exponentes característicos γ_{LDN} y γ_{LDP} , usando las expresiones $L_{d,N}$ y $L_{d,P}$ respectivamente. Por otro lado usando la fotoconductividad y el hecho de que σ_{ph} y $G^{\gamma_{LDP}}$, calculamos el factor asociado $\gamma_{\sigma ph}$. Se pudo calcular la contribución de electrones y huecos en la fotoconductividad de $\sigma_{ph} = q\mu_N\tau_R G + q\mu_P\tau_R G = \sigma_N + \sigma_P$. Como tenemos las dependencias individuales, también podemos calcular los exponentes $\gamma_{\sigma N}$ y $\gamma_{\sigma P}$ con $\sigma_N \propto G^{\gamma_{\sigma N}}$ y $\sigma_P \propto G^{\gamma_{\sigma P}}$, respectivamente, los valores están graficados en la figura 6.8.

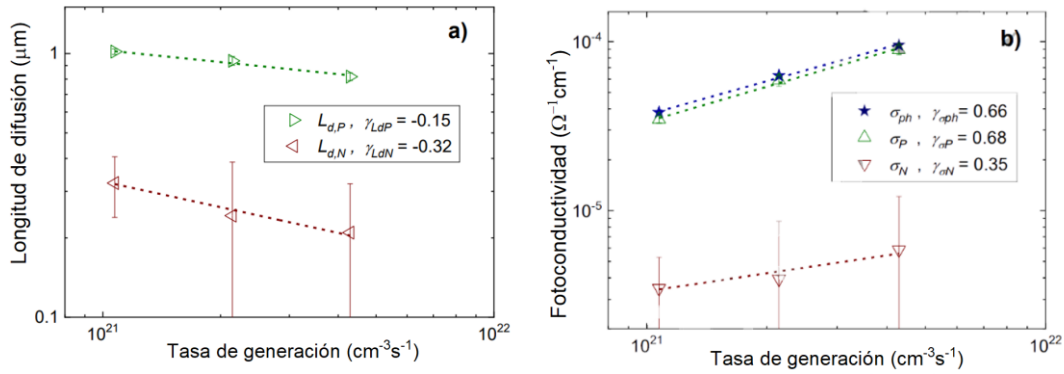


Figura 6.8. Tasa de generacion vs coeficiente de difusion de portadores.

La figura 6.8 muestra la longitud de difusion electronica (triángulos rojos del lado izquierdo) y huecos (triángulos verdes del lado derecho). Los valores obtenidos para los portadores minoritarios (electrones en semiconductores tipo p, $L_{d,N}$) son de 0,21 a 0,32 μm . Comparadando con los valores reportados en la literatura, medidos por SSPG, muestra buena concordancia, ya que Levine et al. [18] encontró $L_{d,N} = 0,3 - 0,4 \mu\text{m}$, Adhyaksa et al. ³⁶ obtenido $L_{d,N} = 0,3 - 0,5 \mu\text{m}$ y Zohar et al. ²⁰ medido $L_{d,N} = 0,4 - 0,6 \mu\text{m}$. Además, en la figura 6.8 (a) una disminución La tendencia de $L_{d,N}$ con la tasa de generación parece estar presente, con un exponente $\gamma_{\sigma N} = -0,32$, pero la Los errores de estimación son demasiado grandes para confirmar una tendencia clara. Los grandes errores encontrados no se deben a la material en sí, ya que los errores obtenidos para la muestra a-Si: H también son grandes, como ya lo señaló Haken y col. para el portador minoritario. ²² La fuente de estos grandes errores en la determinación del La movilidad

de la portadora minoritaria puede estar relacionada con las aproximaciones introducidas para obtener la ecuación 6.4. Una posibilidad para intentar superar este problema, que se estudiará en una publicación futura, es utilizar un formalismo más general para el MGT que puede distinguir entre portadores atrapados y libres. Con respecto a la mayoría de los portadores (huecos), $L_{d,p}$ está en el rango de $0,8 - 1,0 \mu m$.

Se puede observar una disminución de la longitud de difusión con el aumento de la intensidad de la iluminación, al menos para la región medida, con una característica $\gamma_{\sigma p} = -0,15$. Tanto el rango de valores encontrados para $L_{d,p}$ como la dependencia con G están en concordancia con los valores reportados por Levine et al.⁷, mientras que Edri et al.⁹ medido por EBIC $L_{d,p} \sim 1 \mu m$, Zohar et al.²⁰ obtuvo $L_{d,p} = 0,7 - 0,9 \mu m$ y Stoddard et al.³⁷ informó $L_{d,p} = 0,5 - 1,5 \mu m$ a partir de medidas SSPC.

En cuanto a los valores de fotoconductividad presentados en la figura 6.8 (b), las estrellas azules muestran los valores medidos con un voltaje aplicado externamente de 5 voltios, mientras que los triángulos verdes hacia arriba y los triángulos rojos hacia abajo muestran los valores calculados a partir de los parámetros ajustados (huecos y electrones, respectivamente). Como puede verse, la información más importante que se ve en esta figura es que las curvas para el total La fotoconductividad y la contribución de los huecos son paralelas, lo que significa que la contribución de los electrones es insignificante en toda la gama de tasas de generación. El valor de $\gamma_{\sigma Ph}$ (0,66) es ligeramente superior al informado por Levine et al.⁷ para el mismo rango de tasas de generación, ya que estos autores encontraron valores cercanos a 0,5. Esto puede ser un indicio de diferencias a nivel de material, ya que las condiciones de preparación de las muestras son diferentes. De la contribución de los electrones a la fotoconductividad obtenemos un exponente $\gamma_{\sigma N} = 0,35$, aunque los errores en la determinación de σN son bastante grandes.

6.6 Apéndice.

La intensidad de la iluminación generada sobre la muestra $I(x, t)$, se puede expresar de la siguiente forma:

$$I(x, t) = I_0 + \Delta I. \cos \left(k(x - v_{gr}t) \right) \quad (6.9)$$

Donde x es la coordenada espacial entre los contactos, t el tiempo, $I_0 = I_1 + I_2$, $\Delta I = \sqrt{I_1 \cdot I_2}$ y $k = 2\pi/\lambda$. Haciendo que I_1 sea mucho más grande que I_2 ($I_0 \gg \Delta I$), mediante un filtro de densidad neutra, la distribución de portadores sigue el patrón de iluminación generado por este (forma sinusoidal con la misma frecuencia y periodo). La ecuación general para la corriente generada por la muestra está dada por:

$$j(t) = \frac{1}{L} \int_0^L [q\mu_N N(x, t) + q\mu_P P(x, t)] [\xi_{ext} + \xi(x, t)_{int}] dx \quad (6.10)$$

Donde L es la distancia entre los contactos coplanares, μ_N y μ_P las movilidades de arrastre para electrones y huecos (parámetros promedio en el tratamiento de Haken's) N y P la población de electrones y huecos libres más atrapados, y ξ el campo eléctrico. La distribución de carga (teniendo en cuenta las cargas libres y atrapadas) se relaciona mediante con el campo eléctrico interno mediante la ecuación de Poisson de la siguiente forma:

$$\frac{d\xi(x, t)_{int}}{dx} = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0} [P(x, t) - N(x, t)] \quad (6.11)$$

Ahora consideremos el caso donde v_{gr} es casi nula, sin campo externo aplicado, se puede observar que en la ecuación 6.10 el término que representa la concentración de electrones y huecos está completamente desfasado respecto al campo eléctrico interno, esto se debe a la derivada con respecto a x de la ecuación 6.11, lo que significa que la integral de la ecuación 6.10 desaparece. Por esta razón, en una técnica como la SSPG, es necesario aplicar un campo eléctrico externo con el fin de poder generar una corriente. Incluso aun cuando el campo eléctrico genere consecuencias como el desbalance de cargas. La integral de la ecuación 6.10 desaparece debido a los componentes totalmente desfasados. Cuando v_{gr} empieza a incrementar, la carga atrapada no reacciona inmediatamente al movimiento del patrón de luz y la distribución de carga comienza a quedarse atrás. Sin embargo, debido a las diferentes movilidades de electrones y huecos se desarrolla un desplazamiento de fase entre $P(x, t)$ y $N(x, t)$, de acuerdo con la ecuación 6.11, tal desfase crea una componente de campo eléctrico en fase con la distribución de carga dando lugar a una corriente de cortocircuito en estado estacionario que no desaparece. Esto continua hasta que se alcanza una corriente máxima, para una velocidad de rejilla v_{gr}^{max} relacionada con un tiempo

relevante en la muestra. Si las condiciones son como cuando la muestra está en el régimen del tiempo de vida, [22] sugiere que $v_{gr}^{max} = (k\tau_{diel})^{-1}$ donde τ_{diel} es el tiempo de relajación dieléctrico. Para velocidades aún mayores, hay una "borrosidad" de la distribución de carga, ya que la rejilla cambia en tiempos que son demasiado cortos en comparación con los tiempos de respuesta de las cargas. Esto se traduce en un valor decreciente de la corriente de cortocircuito, dando las curvas típicas que se muestran en la figura 6.2. Como se indicó anteriormente, este comportamiento se puede ver con mayor detalle en [33] gracias al uso de simulaciones numéricas para explicarlo. La explicación da cuenta de materiales desordenados en los que el campo eléctrico interno está dominado principalmente por la distribución de carga atrapada.

6.7 Conclusiones

Las técnicas de estado estacionario que se han utilizado hasta ahora para medir las propiedades de transporte eléctrico de las películas delgadas de perovskita suelen dar información sobre la fotoconductividad debida a la mayoría de los portadores, o la difusión longitud de los portadores minoritarios, pero no puede dar por separado las movilidades y el tiempo de vida de recombinación involucrado. En este estudio, mostramos que la técnica de rejilla móvil (MGT) se puede aplicar completamente a las Pvk, recuperar información sobre las movilidades de ambos portadores y su tiempo de vida de recombinación común. En primer lugar, se demostró que al configurar el mismo experimento para a-Si: H y Pvk, las mismas formas de curva típicas

se obtienen, pero rotados alrededor del eje horizontal, lo que significa que son diferentes tipos de semiconductores (tipo n y p, respectivamente). Realizamos mediciones bajo diferentes condiciones externas, variando tanto el flujo y el período de interferencia, comprobando que las tendencias son similares para ambos materiales.

Se analizó el problema de extraer los parámetros de transporte de las mediciones MGT. verificando que al intentar ajustar con tres parámetros (μ_N , μ_P y τ_R) los errores del procedimiento de ajuste eran mayores o cercanos a los propios parámetros. Esto también se observó para la muestra a-Si: H, lo que significa que la fórmula utilizada para ajustar los datos, que se dedujo mediante el uso de una simplificación basada en el promedio de carga libre y atrapada, no es lo suficientemente sensible para determinar

la movilidad de los portadores minoritarios. Para resolver este problema, propusimos utilizar la fotoconductividad medida para eliminar un parámetro, que encaja con el tiempo de vida de recombinación y la movilidad de portadores mayoritarios (μ_p en el caso de un semiconductor tipo p como la película de pvk estudiada). Comparamos los valores que obtuvimos para las longitudes de difusión de portadores minoritarios y mayoritarios con datos ya reportados en la literatura, encontrando una buena relación. Finalmente, presentamos los exponentes que describen la dependencia de la ley de potencias de los parámetros de transporte sobre la tasa de generación.

6.8 Bibliografía

1. Chen, Q. *et al.* Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Lett.* **14**, 4158–4163 (2014).
2. Staub, F. *et al.* Beyond Bulk Lifetimes: Insights into Lead Halide Perovskite Films from Time-Resolved Photoluminescence. *Phys. Rev. Appl.* **6**, 044017 (2016).
3. DeQuilettes, D. W. *et al.* Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. *Science (80-.).* **348**, 683–686 (2015).
4. Wehrenfennig, C., Eperon, G. E., Johnston, M. B., Snaith, H. J. & Herz, L. M. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Adv. Mater.* **26**, 1584–1589 (2014).
5. Peng, J., Sun, Y., Chen, Y., Yao, Y. & Liang, Z. Light and Thermally Induced Evolutional Charge Transport in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **1**, 1000–1006 (2016).
6. MacDonald, G. A. *et al.* Methylammonium lead iodide grain boundaries exhibit depth-dependent electrical properties. *Energy Environ. Sci.* **131**, 6050–6051 (2016).
7. Levine, I. *et al.* Can we use time-resolved measurements to get steady-state transport data for halide perovskites? *J. Appl. Phys.* **124**, 103103 (2018).
8. Milot, R. L., Eperon, G. E., Snaith, H. J., Johnston, M. B. & Herz, L. M.

Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 6218–6227 (2015).

9. Edri, E. *et al.* Why Lead Methylammonium Tri-Iodide Perovskite-Based Solar Cells Require a Mesoporous Electron Transporting Scaffold (but Not Necessarily a Hole Conductor). *Nano Lett.* **14**, 1000–1004 (2014).
10. Semonin, O. E. *et al.* Limits of Carrier Diffusion in n-Type and p-Type CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Single Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3510–3518 (2016).
11. Abdi-Jalebi, M. *et al.* Impact of monovalent cation halide additives on the structural and optoelectronic properties of CH₃NH₃PbI₃ perovskite. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1502472 (2016).
12. Aranda, C., Bisquert, J. & Guerrero, A. Impedance spectroscopy of perovskite/contact interface: Beneficial chemical reactivity effect. *J. Chem. Phys.* **151**, 124201 (2019).
13. Khan, M. T., Salado, M., Almohammed, A., Kazim, S. & Ahmad, S. Elucidating the Impact of Charge Selective Contact in Halide Perovskite through Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater. Interfaces* **6**, 1901193 (2019).
14. Senanayak, S. P. *et al.* Understanding charge transport in lead iodide perovskite thin-film field-effect transistors. *Sci. Adv.* **3**, e1601935 (2017).
15. Chen, Y. *et al.* Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).
16. Chen, Y., Peng, J., Su, D., Chen, X. & Liang, Z. Efficient and balanced charge transport revealed in planar perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 4471–4475 (2015).
17. Ahn, 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.* **137**, 8696–8699 (2015).

18. Levine, I. *et al.* Mobility-Lifetime Products in MAPbI₃ Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 5219–5226 (2016).
19. Longeaud, C. Study of transport parameters and defect states in thin film perovskites under different environments - Air or vacuum - And after light-soaking. *EPJ Photovoltaics* **11**, 5 (2020).
20. Zohar, A. *et al.* What Is the Mechanism of MAPbI₃ p-Doping by I₂? Insights from Optoelectronic Properties. *ACS Energy Lett.* **2**, 2408–2414 (2017).
21. Taukeer Khan, M., Almohammed, A., Kazim, S. & Ahmad, S. Electrical Methods to Elucidate Charge Transport in Hybrid Perovskites Thin Films and Devices. *Chem. Rec.* **20**, 452–465 (2020).
22. Haken, U., Hundhausen, M. & Ley, L. Analysis of the moving-photocarrier-grating technique for the determination of mobility and lifetime of photocarriers in semiconductors. *Phys. Rev. B* **51**, 10579–10590 (1995).
23. Haken, U., Hundhausen, M. & Ley, L. Moving grating technique: A new method for the determination of electron and hole mobilities and their lifetime. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3066–3068 (1993).
24. Sokolov, I. A., Bryushinin, M. A., Ordin, S. V., Kulikov, V. V. & Petrov, A. A. Space- and-time current spectroscopy of wide-gap semiconductors. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39**, 1063–1068 (2006).
25. Schmidt, J. A., Hundhausen, M. & Ley, L. Transport properties of a-Si_{1-x}C_x: H films investigated by the moving photocarrier grating technique. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **62**, 13010–13015 (2000).
26. Könenkamp, R., Priebe, G. & Pietzak, B. Carrier mobilities and influence of oxygen in (formula presented) films. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **60**, 11804–11808 (1999).
27. Bryushinin, M. A., Sokolov, I. A., Pisarev, R. V & Balbashov, A. M. *MATERIAL CHARACTERIZATION OF A α -Ga₂O₃ CRYSTAL*. (2016).
28. Kukhtarev, N. V. *et al.* Self-enhancement of dynamic gratings in photogalvanic

- crystals. *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **58**, 4051–4055 (1998).
29. Petrov, M. P. *et al.* Rectification of space charge waves in the semiconductor InP:Fe. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 241201 (2004).
 30. Morimoto, A., Matsumoto, M., Yoshita, M., Kumeda, M. & Shimizu, T. Doping effect of oxygen or nitrogen impurity in hydrogenated amorphous silicon films. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2130–2132 (1991).
 31. Yan, Y., Yin, W. J., Shi, T., Meng, W. & Feng, C. Defect physics of CH₃NH₃PbX₃ (X=I, Br, Cl) perovskites. in *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures* 79–105 (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-35114-8_4.
 32. Azulay, D. *et al.* On the influence of multiple cations on the in-gap states and phototransport properties of iodide-based halide perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 24444–24452 (2018).
 33. Ventosinos, F., Budini, N., Longeaud, C. & Schmidt, J. A. Analysis of the oscillating photocarrier grating technique. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44**, 295103 (2011).
 34. Kopprio, L., Ventosinos, F. & Schmidt, J. The chopped moving photocarrier grating technique. *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 123902 (2019).
 35. Crandall, R. S. & Balberg, I. Mobility-lifetime products in hydrogenated amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 508–510 (1991).
 36. Adhyaksa, G. W. P. *et al.* Carrier Diffusion Lengths in Hybrid Perovskites: Processing, Composition, Aging, and Surface Passivation Effects. *Chem. Mater.* **28**, 5259–5263 (2016).
 37. Stoddard, R. J., Eickemeyer, F. T., Katahara, J. K. & Hillhouse, H. W. Correlation between Photoluminescence and Carrier Transport and a Simple in Situ Passivation Method for High-Bandgap Hybrid Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3289–3298 (2017).

Conclusiones generales.

Durante el desarrollo de este trabajo se elaboraron películas delgadas de perovskita, el uso de las diferentes técnicas de caracterización mencionadas en el capítulo 2 permitió identificar los parámetros adecuados para obtener películas de buena calidad. Después de esto, se logró fabricar celdas solares usando perovskita orgánica de yoduro de metilamonio plomo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ alcanzando una eficiencia promedio de entre 10% y 12% y una máxima de entre 13% y 14%.

Se debe tener en cuenta que controlar las variables físicas durante la fabricación de cualquier tipo de material es de vital importancia, en este caso se consiguió correlacionar la humedad relativa y la temperatura ambiente en el lugar de fabricación con la calidad de las películas de perovskita, encontrando que los valores de RH durante la elaboración de las muestras deben estar entre un rango de 20% y 30%, con una temperatura entre 20 °C y 28 °C. A temperaturas cercanas a los 16°C se observaba la cristalización de la solución de perovskita, ya que el punto de fusión del DMSO es de 19°C.

Después de analizar las características eléctricas de todas muestras fabricadas durante el periodo del doctorado, se determinó que se puede obtener muestras con eficiencias por encima del 10%, controlando parámetros como la humedad relativa y la temperatura durante el proceso de fabricación. También se identificó que no es viable fabricar muestras si la humedad ambiente supera el 70%, aun cuando los valores de RH puedan ser controlados dentro de la cámara del *Spin-coating*.

Se determino mediante espectroscopia Raman la aparición de defectos superficiales debido a la formación de superóxidos en las películas de perovskita después de ser irradiadas y entrar en contacto con la atmosfera. Una manera de solucionar este problema es usar una capa delgada de pmma que evita que la muestras se vean expuestas a las condiciones ambientales de manera directa, con lo que es recomendable siempre usar un recubrimiento protector, ya sea en las películas delgadas o en las celdas.

Se demostró mediante mediciones IV insitu que las celdas solares de perovskita eran resistentes a la radiación de protones de 10 MeV y fluencias de hasta 1×10^{11} p/cm².

Se determino el tiempo de vida de recombinación y la movilidad de los portadores minoritarios de carga en películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante la técnica de rejilla móvil. Las mediciones mostraron valores acordes a los reportados en la literatura por otros autores.

Es evidente que aun falta un largo camino por recorrer en el estudio y fabricación de dicho tipo de celdas solares, pero con la información aportada por este trabajo, se aporta un granito de arena para que sigan desarrollandose a futuro celdas mas eficientes en CNEA. Es indispensable continuar con los estudios de daño por radiación en celdas solares de perovskita, ya que aunque no se menciona en la tesis, se observo un comportamiento anormal en las muestras irradiadas a bajas energías que usaban como HTL P3HT.

Tambien es necesario que se continúe el estudio de celdas del tipo n-i-p o invertidas, ya que debido a los problemas ocasionados por el Covid-19, quedo inconcluso parte del trabajo que deseaba realizarse, sin embargo fue posible desarrollar la mayoría de objetivos, con lo que se logro culminar esta tesis.