

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



Evaluación experimental de los parámetros de una celda de perovskita invertida para la construcción de un modelo matemático

Tesis que como requisito para obtener el título de:
Maestro en Ingeniería Química (Integración de Procesos)

PRESENTA:

I.Q. FABIÁN DAVID PINO BAUTISTA

Director:

Dr. Guillermo Martínez Rodríguez

Co- Directores:

Dr. Alejandro Alatorre Ordaz

Dra. Tzarara López Luke

Guanajuato, Gto
México
16 de marzo de 2019

Tabla de Contenido

1	INTRODUCCIÓN -----	1
2	GENERALIDADES -----	1
2.1	LA NECESIDAD DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES	1
2.2	ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA	4
2.2.1	<i>Radiación Solar</i>	4
2.2.2	<i>Efecto fotovoltaico</i>	7
2.3	MATERIALES FOTOVOLTAICOS.....	12
2.3.1	<i>Celdas fotovoltaicas de primera generación</i>	13
2.3.2	<i>Celdas fotovoltaicas de segunda generación</i>	13
2.3.3	<i>Celdas solares sensibilizadas por colorantes</i>	15
2.3.4	<i>Celdas fotovoltaicas basadas en perovskitas híbridas</i>	16
2.4	INTERACCIÓN DE LA LUZ CON UNA CELDA FOTOVOLTAICA	2
2.4.1	<i>Perdidas por transmisión</i>	2
2.4.2	<i>Perdidas por reflexión</i>	2
2.4.3	<i>Recombinación</i>	3
2.5	MATERIALES FOTOVOLTAICOS BASADOS EN COMPUESTOS CON ESTRUCTURA PEROVSKITA	3
2.5.1	<i>Estructura tipo perovskita</i>	3
2.5.2	<i>Evolución de las perovskitas en el ámbito fotovoltaico</i>	4
2.5.3	<i>La perovskita híbrida de CH₃NH₃(PbI₃)</i>	5
2.6	DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	10
2.6.1	<i>Definición</i>	10
2.6.2	<i>Estructura del diseño experimental</i>	11
2.6.3	<i>Definiciones (estructura de diseño)</i>	13
2.6.4	<i>Estructuras de tratamientos factoriales 3^k</i>	13
2.7	JUSTIFICACIÓN.....	15
2.8	OBJETIVOS.....	16
2.8.1	<i>Objetivo General</i>	16
2.8.2	<i>Objetivos Específicos</i>	16
2.8.3	<i>Identificar las variables importantes y con niveles que intervienen en el experimento del ensamblado de la celda fotovoltaica de perovskita.</i>	16
2.8.4	<i>Escoger el mejor tipo de diseño de experimentos que se adapte para encontrar las mejores condiciones para el ensamble de la celda fotovoltaica.</i>	16
2.8.5	<i>Realizar la corrida de los experimentos sintetizando la perovskita híbrida (orgánica- inorgánica) de CH₃NH₃(PbI₃); y depositándolas sobre el ITO para armar la celda solar de perovskita).</i>	16
2.8.6	<i>Caracterizar de forma estructural la celda fotovoltaica de perovskita por medio de la técnica de difracción de rayos X.</i>	16
2.8.7	<i>Caracterizar de forma morfológica las celdas fotovoltaica de perovskita por usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).</i>	16
2.8.8	<i>Calcular la eficiencia de las celdas</i>	16
2.8.9	<i>Ajustar los datos obtenidos a un modelo en el que se muestre como se ve afectada la capa de perovskita ante los diversos factores previamente identificados.</i>	16

3	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS CELDAS FOTOVOLTAICAS DE PEROVSKITA	17
3.1	REACTIVOS, INSTRUMENTAL Y MÉTODOS.....	17
3.1.1	<i>Metilamonio de yodo - MAI</i>	17
3.1.2	<i>N-N, Dimetilformalamida - DMF</i>	17
3.1.3	<i>Dimetilsulfóxido - DMSO</i>	18
3.1.4	<i>PEDOT:PSS</i>	18
3.1.5	<i>PCBM</i>	18
3.1.6	<i>Metilamonio de bromo</i>	18
3.1.7	<i>Dietileter</i>	19
3.2	CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA DE PEROVSKITA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ INVERTIDA.....	19
3.2.1	<i>Spin-coating (Recubrimiento por centrifugación)</i>	21
3.2.2	<i>Evaporadora de plata</i>	21
3.2.3	<i>Difracción de rayos x – DRX</i>	22
3.2.4	<i>Microscopía electrónico de barrido - SEM</i>	22
3.2.5	<i>Incidencia fotón a corriente - IPCE</i>	22
3.2.6	<i>Curvas de corriente - voltaje - I-V</i>	23
3.2.7	<i>Eficiencia</i>	24
3.3	IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES.....	25
3.4	DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	26
3.5	PREPARACIÓN DE LOS VIDRIOS CONDUCTORES	27
3.5.1	<i>Lavado de los vidrios conductores</i>	27
3.5.2	<i>Tratamiento de superficie por UV</i>	27
3.6	DISOLUCIONES	28
3.6.1	<i>Preparación de la disolución de perovskita</i>	28
3.6.2	<i>Preparación de la disolución de MABr (Metilamonio de Bromo)</i>	28
3.6.3	<i>Preparación de la disolución de PCBM ([6,6] fenil-C₆₁-ácido butírico metil ester)</i> 28	
3.7	ENSAMBLADO DE LA CELDA FOTOVOLTAICA DE PEROVSKITA	28
3.7.1	<i>PEDOT:PSS</i>	28
3.7.2	<i>PEROVSKITA</i>	29
3.7.3	<i>MABr</i>	29
3.7.4	<i>PCBM</i>	29
3.7.5	<i>Depósito de plata</i>	30
4	RESULTADOS -----	31
4.1	CARACTERIZACIÓN DE FORMA MORFOLÓGICA LAS CELDAS POR MEDIO DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, (SEM)	31
4.2	CARACTERIZAR DE FORMA ESTRUCTURAL LAS CELDAS POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X .	32
4.3	IPCE	33
4.4	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	34
4.5	MODELO MATEMÁTICO.....	40
5	CONCLUSIONES GENERALES -----	42
6	BIBLIOGRAFÍA -----	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diseño de Plackett- Burman para 7 factores.	14
Tabla 2. Parámetros para el diseño de experimentos para la construcción de una celda de perovskita invertida.	26
Tabla 3. Tabla de diseño de experimentos.	27
Tabla 4. Resultados del diseño de experimentos.	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Panorama actual de la generación de energía eléctrica en México [2]	2
Figura 2. Espectro solar normalizado. [5].....	5
Figura 3. a) Instalación solar fotovoltaica sin inversor b) Instalación solar fotovoltaica con inversor.[3]	6
Figura 4. Materiales conductores según la teoría de bandas [7].	8
Figura 5. Materiales semiconductores según la teoría de bandas [7].	8
Figura 6. Materiales aislantes según la teoría de bandas [7].	9
Figura 7. Semiconductor tipo n.	10
Figura 8. Semiconductor tipo p.	11
Figura 9. Eficiencia de las distintas tecnologías usadas en las celdas solares. [9]	12
Figura 10. Celda sensibilizada con colorante [11].	16
Figura 11. Configuración de una celda fotovoltaica.....	1
Figura 12. Interacción de la luz con una celda fotovoltaica invertida.....	2
Figura 13. Estructura tipo perovskita del CaTiO_3	3
Figura 14. MAPbI_3 con estructura cúbica ($T > 327.4 \text{ K}$).	6
Figura 15. MAPbI_3 con estructura tetragonal ($327.4 \text{ K} > T > 162.2 \text{ K}$).	6
Figura 16. MAPbI_3 con estructura ortorrómbica ($T < 162.2 \text{ K}$).	7
Figura 17. Síntesis de película fina de perovskita por deposición o inmersión.	8
Figura 18. Esquema general de fabricación de un dispositivo fotovoltaico de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	9
Figura 19. Método de síntesis de la película de perovskita: Lavado anti-solventes.	10
Figura 20. Vidrio con depósitos de ITO.	17
Figura 21. Estructura de la celda fotovoltaica de perovskita invertida.....	20
Figura 22. Equipo de Spin-Coating.	21
Figura 23. Evaporadora de metal Balzer ba510.	22
Figura 24. Curva característica de la celda solar I-V. [30].	24
Figura 25. Diagrama de flujo del procedimiento para fabricación de la celda fotovoltaica.	25
Figura 26. Microscopía electrónica de barrido de la celda de perovskita. a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{FTO}$ b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ITO}$	31
Figura 27. Difracción de rayos x del vidrio/FTO.	32
Figura 28. Difracción de Rayos X de la película de perovskita.	32
Figura 29. IPCE.....	34
Figura 30. Celdas de perovskita invertida	35
Figura 31. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de J_{sc}	36
Figura 32. Regresión de los datos de la densidad de corriente, J_{sc}	36
Figura 33. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de V_{oc}	37
Figura 34. Regresión de los datos del voltaje en circuito abierto, V_{oc}	38
Figura 35. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de FF.	38
Figura 36. Regresión de los datos del factor de llenado, FF.....	39
Figura 37. Gráfica de superficie de J_{sc} vs V_{oc} y FF.....	40

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Cálculo de Tratamientos	14
Ecuación 2. Vector generador	14
Ecuación 3. Ecuación de eficiencia	24
Ecuación 4. Densidad de corriente	37
Ecuación 5. Voltaje en circuito abierto.....	38
Ecuación 6. Factor de llenado.....	39
Ecuación 7. Modelo matemático.....	41

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

La población mundial está en constante aumento, y se prevé que para el año 2050, supere los nueve mil millones de habitantes [1]. Entre los muchos problemas que esta sobrepoblación acarrearán, el aumento relativo en la demanda de energía será de los más importantes, ya que las economías de países emergentes aumentan constantemente el nivel de vida de sus habitantes, los cuales a su vez demandan mayor confort, ligado al incremento en el uso de la energía.

La mayor parte de esta energía se produce actualmente a partir de combustibles fósiles, generando los bien conocidos problemas de contaminación ambiental, salud pública, y el eminente agotamiento de las reservas mundiales en hidrocarburos. La problemática arriba expuesta ha generado la necesidad de encontrar fuentes alternativas de energía, entre las cuales, las denominadas energías renovables [2], [3] están ganando cada vez más terreno, especialmente en los países industrializados. En efecto, la energía solar (fotovoltaica), eólica, corrientes oceánicas, mareas, etc., son objeto de amplios programas de estímulos fiscales y apoyo a la investigación en países europeos (España, Francia, Alemania), asiáticos (Japón, China), e incluso, en el mayor consumidor de combustibles fósiles del planeta, Estados Unidos [4][5]. En México, la situación no es alentadora, dado que existe muy poca investigación a nivel fundamental, y comparativamente poco desarrollo tecnológico en el campo de las energías renovables.

Existe sin embargo áreas de oportunidad para generar investigación básica y aplicada en la generación de energía; un ejemplo es la limitante de las energías renovables como la fotovoltaica, que está siendo apoyada por CONACyT y otras dependencias gubernamentales como SENER.

Esta tesis se enfocará en el estudio de la energía fotovoltaica mediante el desarrollo e implementación de una celda de tipo perovskita híbrida e invertida.

Una celda fotovoltaica es un dispositivo electrónico que convierte la energía luminosa, proveniente del sol, en energía eléctrica. Estos dispositivos están hechos de materiales semiconductores, uno de carga positiva (p) y otro de carga negativa (n).

Cuando estos son expuestos a la luz permiten que un fotón de la luz solar “arranque” un electrón, el electrón libre deja un “hueco” que será llenado por otro electrón que a su vez fue arrancado de su propio átomo [6].

Este proceso produce una diferencia de potencial y por tanto una corriente eléctrica, es decir, que se producirá un flujo de electricidad del punto de mayor potencial al de menor potencial hasta que en los dos puntos el potencial sea el mismo.

En la actualidad las celdas solares de semiconductores inorgánicos tales como las de silicio mono y poli-cristalino pueden aprovechar más del 24% de la energía solar. Sin embargo, su construcción requiere de procesos a altas temperaturas, condiciones de alto vacío, limpieza extrema y una serie de tratamientos físicos adicionales que encarecen en gran medida la producción de estas celdas, y sobre todo restringen su producción a pocos monopolios a nivel mundial.

Como solución a esta problemática, se plantea el sustituir al silicio por otros materiales de menor costo y de fácil acceso como lo es el metilamonio de yoduro de plomo.

Esta tesis, se centra en el estudio de la energía fotovoltaica, para esto se realizó un diseño de experimento del tipo Plackett Burman, esto con el fin de hacer el menor número de experimentos con menos gasto de insumos y de tiempo.

Una vez ensamblada las celdas se realizaron mediciones, las cuales fueron obtenidas por medio de una caracterización eléctrica. Los datos que se obtuvieron fueron usados para proponer un modelo matemático, el cual tiene como finalidad ver el comportamiento de las celda variando tres niveles, los cuales se exponen más adelante.

El modelo matemático tiene como finalidad observar como se ve afectada la eficiencia de la celda al variar los parámetros que se usan para su construcción, los cuales son, el grosor de la capa de perovskita, la evaporación de solventes que están presentes en la síntesis de la misma, así como la concentración del polímero que está en contacto directo en la capa superior de la perovskita en la celda fotovoltaica.

Este libro esta seccionado en 5 capítulos, distribuidos de la siguiente forma:

Capítulo 1. Generalidades, en este capítulo se encontrará con el estado del arte de la investigación que se realizó para el desarrollo de este proyecto y con la información necesaria para la comprensión del documento.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de las celdas fotovoltaicas de perovskita, en este capítulo se describen los reactivos, herramientas y equipos que se implementaron para el ensamble de la celda fotovoltaica de perovskita.

Capítulo 3. Resultados, en este apartado se muestran los resultados obtenidos, del diseño de experimentos, de las síntesis de las soluciones usadas, caracterizaciones (Rayos X, SEM e IPCE); así como el modelo matemático obtenido a partir de los datos recolectados.

Capítulo 4. Conclusiones, en esta sección están plasmadas las resoluciones obtenidas del trabajo desarrollado.

Capítulo 5. Bibliografía, por último, se tiene la revisión bibliográfica en la que se basó para la escritura de este manuscrito.

CAPÍTULO 2

2 GENERALIDADES

2.1 La necesidad de las energías renovables

El funcionamiento de las sociedades modernas, industriales y postindustriales se caracteriza por el uso de grandes cantidades de energía [7]. La mayor parte de la energía que se utiliza procede de la combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) de los cuales las reservas son limitadas y finitas, aquí el por qué la importancia de la generación de energía eléctrica, mediante fuentes de energía alterna.

El consumo exponencialmente creciente de estos recursos (carbón, petróleo y gas natural), ha desencadenado una gran cantidad de problemas que pueden clasificarse en tres categorías:

- a) Problemas medioambientales: el calentamiento global, debido al efecto invernadero provocado por el incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera originado por la quema de combustibles fósiles. En este apartado también se considera la lluvia ácida y la contaminación de grandes núcleos de población.
- b) Problemas de sostenibilidad: Al ritmo de consumo actual de las principales fuentes de energía que la humanidad consume a base de combustibles fósiles, principalmente da lugar al agotamiento de estas fuentes energéticas tradicionales. Un desarrollo sostenible se define como “un desarrollo que cumple las necesidades actuales sin comprometer la capacidad de futuras generaciones para satisfacer sus propias necesidades”. El esquema actual, compromete el acceso a la energía de las futuras generaciones.
- c) Problemas sociales y políticos: La forma actual de acceso a la energía da lugar a la dependencia extrema que padecen las sociedades desarrolladas con respecto a

los combustibles fósiles. La localización de las fuentes energéticas en los diferentes puntos del planeta tierra son motivo de conflictos y son causa de guerras y tensiones continuas.[7]

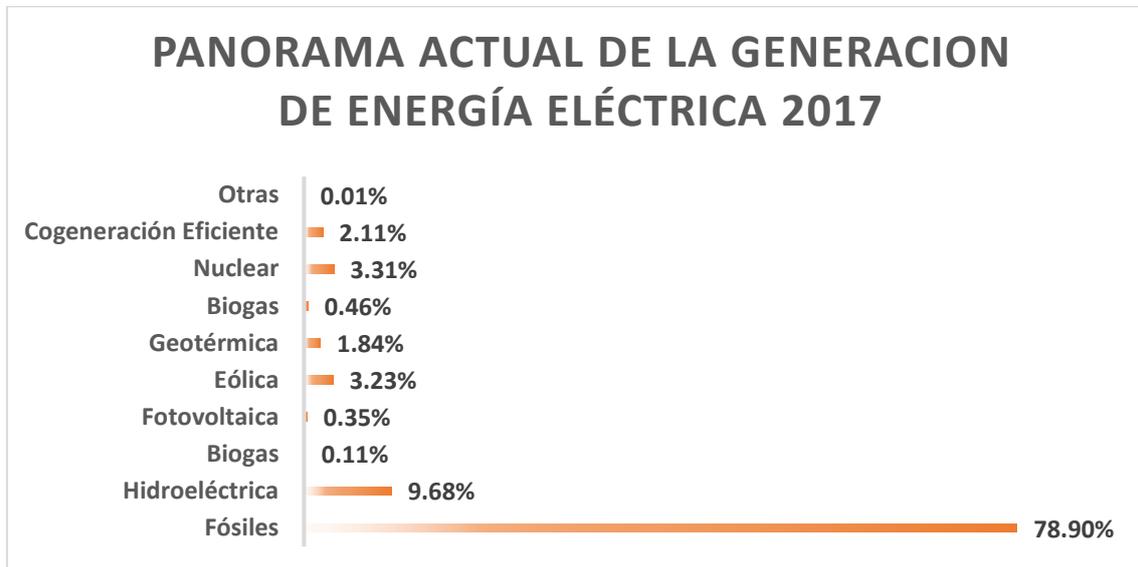


Figura 1. Panorama actual de la generación de energía eléctrica en México [2]

En la Figura 1 se muestra el panorama actual de la generación de energía eléctrica en México [2], en esta se puede observar como la mayor parte de la producción de energía es proveniente del crudo, y la que la energía fotovoltaica representa apenas un 0,35% y es aprovechada para la generación de electricidad.

Las energías renovables, como lo son la eólica, hidráulica, biomasa y energía solar, pueden ayudar a sustituir de manera total o parcial a las fuentes convencionales de energía (fósiles) y a responder a las dificultades de abastecimiento que al parecer se presentarán en un futuro no lejano. De hecho, en países europeos como España o Alemania, contribuyen con un mayor porcentaje para satisfacer la demanda de energía de esos países.

Las energías renovables al producirse de manera continua y ser inagotables tienen la ventaja adicional de poder complementarse entre sí, favoreciendo la integración entre ellas. Son respetuosas con el medioambiente y aunque ocasionen efectos negativos sobre el entorno, son mucho menores que los impactos ambientales de las energías convencionales provenientes de combustibles fósiles (carbón, petróleo

y gas natural), la energía nuclear, entre otras; a continuación, se describen las principales fuentes de energías renovables:

- a) **Energía eólica:** El sol provoca en la tierra las diferencias de presión que dan origen a los vientos. La energía del viento se deriva del calentamiento diferencial de la atmósfera por el sol y las irregularidades de la superficie terrestre. Aunque sólo una pequeña parte de la energía solar que llega a la tierra se convierte en energía eólica, la cantidad total es enorme.
- b) **Energía hidráulica:** Tiene su origen en el ciclo del agua, generado por el sol. El sol evapora las aguas de los mares, lagos, etc. Esta agua cae en forma de lluvia y nieve sobre la tierra y vuelve hasta el mar donde el ciclo se reinicia. La energía hidráulica se obtiene a partir de la energía potencial asociada a los saltos de agua debido a la diferencia de alturas entre dos puntos del curso de un río.
- c) **Biomasa:** La fuente de la biomasa son las plantas, que necesitan del sol para poder realizar la fotosíntesis. Es la energía renovable con mayor potencial, ya que la fotosíntesis permite convertir la energía solar en materia orgánica de la que se obtienen los combustibles.
- d) **Energía Solar:** Es la energía del sol, que calienta e ilumina. Se divide en tres categorías:

Energía solar térmica pasiva: Consiste en la utilización directa de la energía solar mediante la incorporación directa de acristalamientos y otros elementos arquitectónicos con elevada masa y capacidad de absorción de energía térmica.

Energía solar térmica: Consiste en el aprovechamiento de la radiación que proviene del sol para calentar fluidos que circulan por el interior de captadores solares térmicos.

Energía solar fotovoltaica: Permite transformar en electricidad la radiación solar por medio de celdas fotovoltaicas integrantes de módulos solares [8].

El sol es la fuente de energía de la tierra, la cual se recibe en forma de radiación que retiene la atmosfera y permite que la tierra se mantenga a una temperatura más o menos constante haciendo posible que haya vida. La radiación solar, además de proporcionar luz también se transforma en biomasa por del efecto de la fotosíntesis, en viento por los gradientes térmicos que se producen en la atmosfera o en energía hidráulica por la evaporación de los mares [3].

2.2 Energía solar fotovoltaica

2.2.1 Radiación Solar

El sol es una estrella que se encuentra a una temperatura media de 5,500°C en cuyo interior tienen lugar una serie de reacciones que producen una pérdida de masa que se transforma en energía. Esta energía liberada es la radiación solar.

La radiación en la superficie del sol es de 63.54 MW/m². Si suponemos que el sol emite en todas las direcciones y en forma esférica que llegue hasta la atmósfera terrestre, es decir, que tenga un radio (distancia) de 149,6 millones de km, se puede determinar cuál es la radiación en este punto. Este valor de radiación solar recibida fuera de la atmósfera sobre una superficie perpendicular a los rayos solares es conocido como constante solar (1,353 W/m²), variable durante el año un ±3% a causa de la característica elíptica de la órbita terrestre [9]. A la tierra sólo llega aproximadamente un tercio de la energía total proveniente del sol, y de ella el 70 % incide sobre el mar.

La luz del sol aparenta no tener color y se denomina “luz blanca”. Pero en realidad, está compuesta por diferentes longitudes de onda (colores). Sólo podemos verlo cuando la luz pasa a través de un prisma que separa los colores como un

espectro llamado “arco iris”. Este espectro se muestra en la **Figura 2** y se compone de:

Rango ultravioleta que representa un 5% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 300 y 400 nm. El rango visible el cual es de 43% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 400 y 700 nm (rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, añil y violeta), y el rango infrarrojo que corresponde al 52% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 700 y 2500 nm [10].

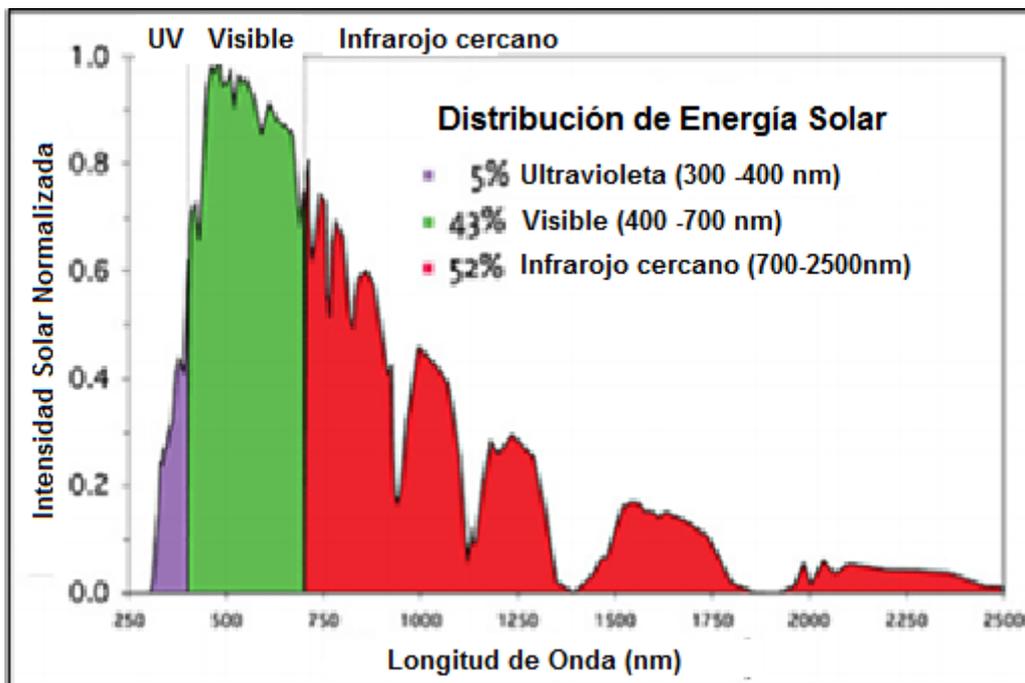


Figura 2. Espectro solar normalizado. [5]

Los dispositivos fotovoltaicos son capaces de absorber las longitudes de onda comprendidas entre el rango visible y el ultravioleta, lo que supone un 48% de la energía solar.

2.2.1.1 Sistemas fotovoltaicos

Un sistema fotovoltaico es el conjunto de componentes mecánicos, eléctricos y electrónicos que concurren para captar la energía solar disponible y transformarla en utilizable como energía eléctrica.

Existen diferentes opciones para construir un sistema fotovoltaico que incluya la conversión y el almacenamiento de la energía, sin embargo, cada sistema fotovoltaico esencialmente posee los siguientes componentes:

- a) **Generador fotovoltaico:** encargado de captar y convertir la radiación solar en corriente eléctrica mediante módulos fotovoltaicos.
- b) **Baterías o acumuladores:** almacenan la energía eléctrica producida por el generador fotovoltaico para poder utilizarla en períodos en los que la demanda exceda la capacidad de producción del generador fotovoltaico.
- c) **Regulador de carga:** encargado de proteger y garantizar el correcto funcionamiento de la carga de la batería y evitar sobretensiones que puedan destruirla.
- d) **Inversor o acondicionador de la energía eléctrica:** encargado de transformar la corriente continua producida por el generador fotovoltaico en corriente alterna, necesaria para alimentar algunas cargas o para introducir la energía producida en la red de distribución eléctrica.
- e) **Elementos de protección del circuito:** Los elementos pueden ser interruptores de desconexión, diodos de bloqueo, entre otros, los cuales están para proteger la descarga y derivación de elementos en caso de fallo o situaciones de sobrecarga.[8]

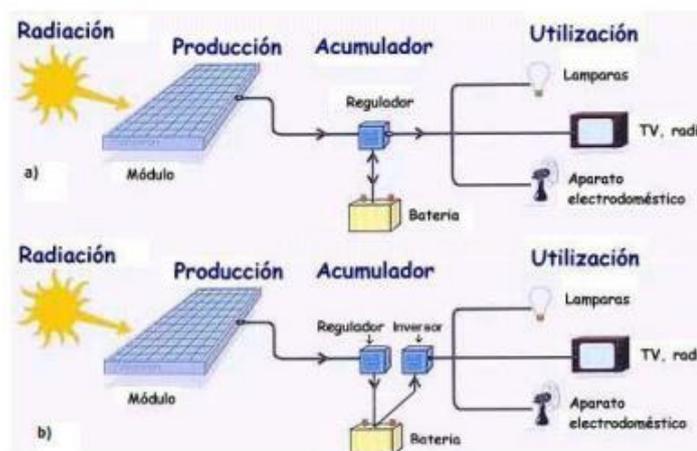


Figura 3. a) Instalación solar fotovoltaica sin inversor b) Instalación solar fotovoltaica con inversor.[3]

Una vez almacenada la energía eléctrica en el acumulador hay dos opciones, sacar una línea directamente de éste para la instalación y utilizar en lámparas y elementos de consumo de continua (Figura 3-a) o bien transformar la corriente continua en alterna de 110 V a través de un inversor (Figura 3-b).

2.2.2 Efecto fotovoltaico

La luz está formada por entidades físicas llamadas fotones, los cuales son capaces de interactuar con los electrones de los cuerpos sobre los que inciden. Existen dos tipos de interacción:

- a) **Efecto fotoeléctrico:** consiste en el desprendimiento de electrones de la superficie de los metales que al hacer incidir radiación electromagnética (luz visible o ultravioleta) da lugar a una corriente eléctrica denominada fotoeléctrica.
- b) **Efecto fotovoltaico:** es el efecto fotoeléctrico caracterizado por la producción de una corriente eléctrica entre dos piezas de material diferente que están en contacto y expuestas a la luz o, en general, a una radiación electromagnética, en pocas palabras, consiste en convertir la luz solar en energía eléctrica por medio de las celdas fotovoltaicas.

Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía discretos como ocurre en los átomos aislados.

Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independientemente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas.

La banda de valencia está ocupada por los electrones de valencia de los átomos y la banda de conducción está ocupada por los electrones libres o de conducción que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. La banda de energía que separa a la banda de valencia y la banda de conducción se denomina banda prohibida o band-gap (gap) en la cual no pueden encontrarse los electrones.

Según este modelo, los materiales pueden clasificarse en (Figura 4):

- a) **Conductores:** son materiales (generalmente metales) cuyas bandas de valencia y de conducción se encuentran muy próximas entre sí, en algunos casos incluso se encuentran traslapadas. En este caso, los electrones de valencia pueden ser promovidos fácilmente hacia la banda de conducción con una pequeña perturbación.

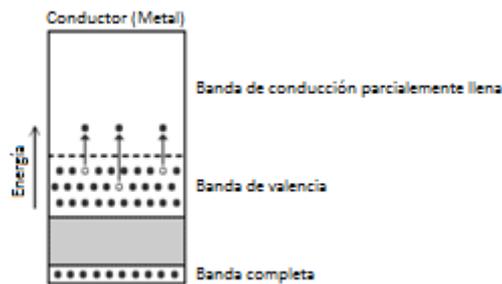


Figura 4. Materiales conductores según la teoría de bandas [7].

- b) **Semiconductores:** son materiales que se encuentran entre los conductores y los aislantes ya que poseen un ancho de banda prohibida pero que puede ser superado aportando una pequeña cantidad de energía para que los electrones de valencia puedan ser promovidos a la banda de conducción.

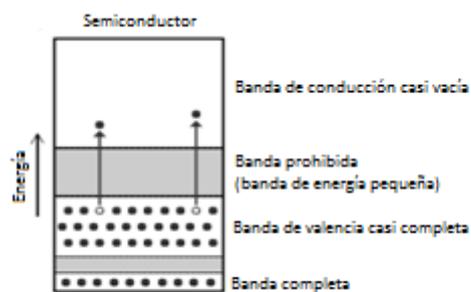


Figura 5. Materiales semiconductores según la teoría de bandas [7].

- c) **Aislantes:** son materiales cuyas bandas de valencia y de conducción se encuentran excesivamente separadas por un elevado valor de la banda prohibida o band gap

(mayor a 2.2 eV), por lo que resulta imposible promover un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción.

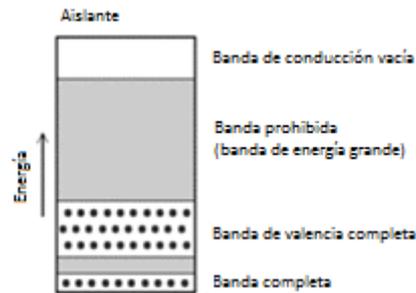


Figura 6. Materiales aislantes según la teoría de bandas [7].

Los materiales que se emplean en las celdas fotovoltaicas son los semiconductores con un band-gap entre 1.4 eV y 2.2 eV ya que la energía necesaria para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (y de esta forma, generar corriente eléctrica) es similar a la energía de los fotones del rango UV-Vis que forman los rayos solares.

Los semiconductores pueden doparse, es decir, agregar impurezas al material puro con el fin de incrementar su conductividad y generar propiedades interesantes como las responsables del funcionamiento de celdas solares.

a) Semiconductores tipo n: Cuando se dopa un semiconductor con un material que contiene un electrón de valencia más, se obtiene un semiconductor tipo n.

El átomo dopante se une mediante enlaces covalentes a sus vecinos, dejando el electrón sobrante libre en la banda de conducción. Por tanto, hay una gran cantidad de electrones como portadores de carga, generando de esta manera dos tipos principales:

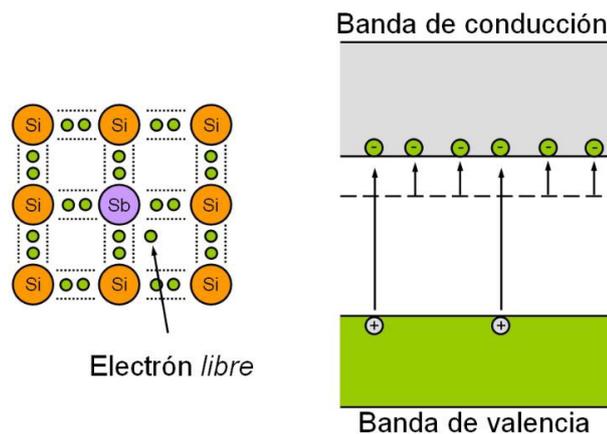


Figura 7. Semiconductor tipo n.

En la figura 7, se puede observar que en la configuración mostrada el Sb (antimonio) comparte un electrón por cada átomo de Si (silicio), pero al tener un electrón de más, éste queda con cierta libertad para moverse en el cristal, siempre y cuando se proporcione la energía suficiente para que se separe del átomo de Sb.

En el diagrama de bandas de la derecha de la figura anterior y hablando en términos de energía, en los niveles localizados que están dentro de la banda prohibida, pero que están cerca de la banda de conducción, los electrones pueden saltar a la banda de conducción y moverse en esta. De este modo, dopando el Si con Sb (es decir, introduciendo en el cristal de Si impurezas de Sb) conseguimos un material rico en electrones que son libres de moverse.

- b) Semiconductores tipo p:** Cuando se dopa un semiconductor con un material que contiene un electrón de valencia de menos, se obtiene un semiconductor tipo p. El átomo dopante se une mediante enlaces covalentes a sus vecinos, dejando un hueco libre en la banda de valencia. Por tanto, hay una gran cantidad de huecos como portadores de carga.

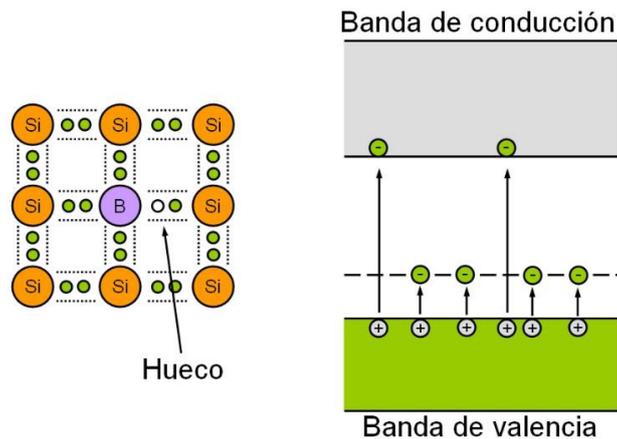


Figura 8. Semiconductor tipo p.

A diferencia de la configuración anterior, se sustituye algunos átomos de Si por otros de otro elemento (figura 8), esta vez por uno con tres electrones de valencia, como el B (Boro). El átomo de la impureza comparte sus tres electrones de valencia con tres de sus átomos de Si vecinos, pero le queda haciendo falta uno para el cuarto átomo de silicio, lo que implica que se genera un hueco, el cual puede ser llenado por un electrón del átomo de Si vecino, siempre y cuando a dicho electrón se le proporcione suficiente energía como para abandonar su átomo original. Así, el hueco puede ir saltando de átomo en átomo, y transportar su carga.

En un diagrama de bandas, (grafico de derecho de la figura 8); los átomos de impureza introducen unos niveles energéticos que están vacíos, y que están localizados en la banda de energía prohibida, un poco por encima del borde de la banda de valencia. Los electrones en la banda de valencia deben adquirir suficiente energía para llenar esos niveles, y dejar un hueco atrás, que es el que se encarga de conducir la electricidad.

Mediante la “unión p-n” se pone en contacto una superficie de semiconductor tipo “p” con la de un semiconductor tipo “n”. Los electrones libres del material tipo “n” tienden a ocupar los huecos del material tipo “p” y viceversa, creándose así un campo eléctrico a medida que los electrones y los huecos van difundándose hacia lados opuestos. Cuando la luz incide sobre la celda, los fotones generan el par electrón-hueco. Llevando a los electrones de la zona “n” a los huecos de la zona “p” evitando que se recombinen.

Mediante un conductor externo se conecta la capa negativa a la positiva, generándose espontáneamente un flujo de electrones (corriente eléctrica) de la zona “p” a la zona “n”.

2.3 Materiales fotovoltaicos

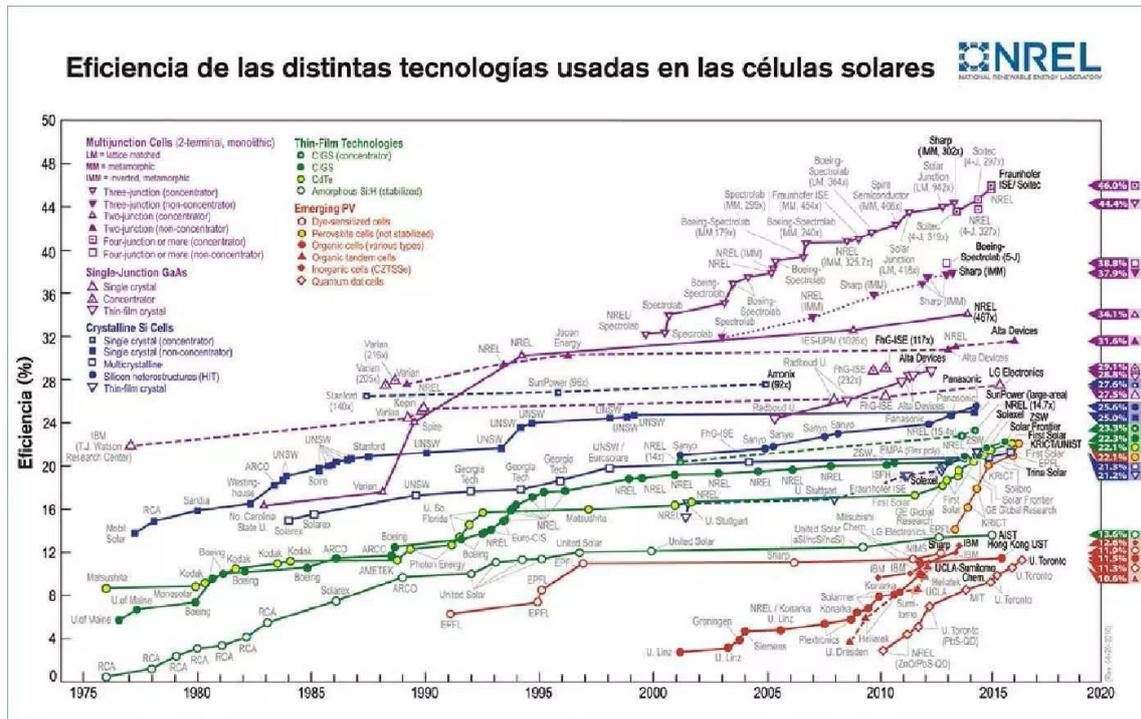


Figura 9. Eficiencia de las distintas tecnologías usadas en las celdas solares. [9]

La figura 9 (tomada de la base de datos de National Renewable Energy Laboratory), muestra la evolución de las tecnologías usadas para la síntesis de las celdas solares, así como las eficiencias reportadas a lo largo de los años. A mediados del año 2000, comienza el desarrollo de celdas solares de perovskitas, y desde ahí al presente se ha evolucionado en las tecnologías, así como en el uso de diferentes compuestos para la síntesis de las celdas solares. A continuación, se presentan las principales celdas fotovoltaicas desarrolladas a lo largo de los años, desde el descubrimiento del efecto fotoeléctrico.

2.3.1 Celdas fotovoltaicas de primera generación

La primera generación de celdas fotovoltaicas es de silicio cristalino (Si-sc: silicio monocristalino, Si-pc: silicio policristalino), el cual es el material semiconductor por excelencia, con un band-gap de 1.11 eV a 300 K. Las células de silicio monocristalino están formadas por un cristal de máxima pureza de silicio, sin apenas defectos. Este tipo de silicio se puede obtener a partir del silicio policristalino mediante el Método Czochralski [11].

Cada celda fotovoltaica se compone de una delgada capa de material tipo “n” y otra de mayor espesor de material tipo “p”. Para conseguir un semiconductor de silicio tipo “n” se sustituyen algunos átomos del silicio (que posee 4 electrones de valencia) por átomos del grupo 15, como el fósforo, que poseen 5 electrones de valencia. Como se necesitan cuatro electrones para formar los enlaces con los átomos contiguos, queda un electrón libre en la banda de conducción. De forma análoga, si se sustituyen átomos de silicio por átomos del grupo 13, como el boro, que poseen 3 electrones de valencia, se consigue un semiconductor tipo “p”. Al igual que en el caso anterior, falta un electrón para formar los enlaces con los átomos contiguos, o dicho de otra forma, hay un hueco disponible en la banda de valencia. Las obleas son la base de las celdas solares cristalinas, cuanto más finas sean se necesitará menos cantidad de silicio para fabricar una celda, reduciendo así el coste.

El espesor medio de las obleas se ha reducido de 0,32 mm en el año 2003 a 0,17 mm en el año 2008 aumentando su rendimiento de un 14% a un 16%.

La eficiencia de las celdas solares será menor debido a la cantidad de defectos cristalinos e impurezas de contaminantes. No obstante, se han conseguido rendimientos alrededor 23% [12] . Esta generación de celdas fotovoltaicas posee las ventajas de elevadas eficiencias, pero la gran desventaja es su elevado costo de fabricación [13].

2.3.2 Celdas fotovoltaicas de segunda generación

En este apartado se considera la tecnología fotovoltaica de láminas delgadas donde todas las celdas poseen una capa fina o absorbente con un espesor de pocos micrómetros. Este tipo de celdas solares pueden fabricarse a partir de películas muy

finas de silicio amorfo, Si-a, en la que los átomos están desordenados y no se encuentran en la estructura cristalina previamente descrita. En el caso del Si-a, no todos los átomos de silicio están rodeados por sus vecinos, haciendo ineficaz cualquier unión p-n. Se forma usualmente una unión llamada p-i-n que consta de una capa tipo p extremadamente fina de silicio dopado con un elemento del grupo 15 en la parte superior, seguida por una gruesa capa intrínseca de silicio no dopado y finalmente una capa muy fina tipo n de silicio dopado con un elemento del grupo 13. El funcionamiento del efecto fotovoltaico en un Si-a es generalmente similar a lo que daría en el silicio cristalino, excepto que en Si-a la separación entre bandas, aunque más ancha, está menos definida. Una importante característica que presenta este tipo de silicio es que tiene un alto coeficiente de absorción, lo que permite el uso de láminas muy delgadas, bajando así el coste de fabricación respecto a las células convencionales de silicio.

Sin embargo, presentan el inconveniente de la degradación inducida por la luz lo cual produce una disminución de la eficiencia de conversión durante las primeras semanas, aunque a partir de entonces, la eficiencia permanece prácticamente constante.

Se han alcanzado valores de eficacia superiores al 10% aunque son valores inferiores a las celdas solares de silicio cristalino. Existe la posibilidad de utilizar otros materiales en lugar del Si-a, en particular el cobreindio-diselenio (Cu-In-Se_2 , conocido usualmente como CIS), el cobre-indio-galio-diselenio (CIGS), cadmio-teleruro (CdTe). La desventaja de este tipo de celdas es la poca abundancia en la naturaleza principalmente el In (indio) y distribución muy restringida, siendo China el principal productor.

Estas opciones son generalmente denominadas celdas fotovoltaicas de heterounión formadas por la unión entre delgadas láminas de tipo-n de CdS y otra tipo-p de CdTe ó CIGS. Los módulos de teleruro de cadmio pueden ser fabricados utilizando un proceso relativamente sencillo y económico de electrolámina. La separación entre bandas es más estrecha del óptimo, y se obtienen eficiencias en torno al 16% sin que tenga lugar la degradación que se presenta en caso del silicio amorfo.

Sin embargo, los módulos contienen cadmio, sustancia altamente tóxica, por lo que deben tomarse numerosas precauciones durante el proceso de fabricación. Se está estudiando el uso de materiales alternativos como ZnS para reemplazar el CdS en las

celdas para poder solventar el problema. Esta generación de celdas fotovoltaicas posee la ventaja de ser de bajo coste de fabricación, pero diferentes inconvenientes como son la degradación de las células basadas en el Si-a y la toxicidad del cadmio así como la escasez del telurio [14].

2.3.3 Celdas solares sensibilizadas por colorantes

En las celdas solares basadas en uniones p-n, la absorción de luz seguida de la generación de cargas que se transportan a los electrodos se lleva a cabo en el mismo material, un semiconductor inorgánico. Sin embargo, las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC Dye-Sensitized Solar Cells) tienen un funcionamiento fundamentalmente diferente basado en un principio foto-electro-químico, inspirado en la fotosíntesis.

La absorción de luz y la generación de cargas ocurren por separado en distintos componentes (Figura 10):

- a) **Captador de luz:** es un colorante fotoactivo que puede ser sintético (como la eosina o el mercurocromo, así como complejos de Rutenio con ligandos derivados de la 2,2-bipiridina) o natural (como los extraídos de plantas: clorofila, carotenos, antocianinas de granadas, puntos cuánticos, entre otros.).
- b) **Electrodo:** consiste en una película de semiconductor de óxido metálico nanoestructurado, generalmente TiO_2 y/o ZnO y es donde se encuentra anclado el captador de luz.
- c) **Contraelectrodo:** por lo general es un substrato conductor metálico, como Cu_2S , entre otros.
- d) **Sistema REDOX:** compuesto generalmente por un electrolito líquido de par redox, por ejemplo I^-/I_3^- [15].

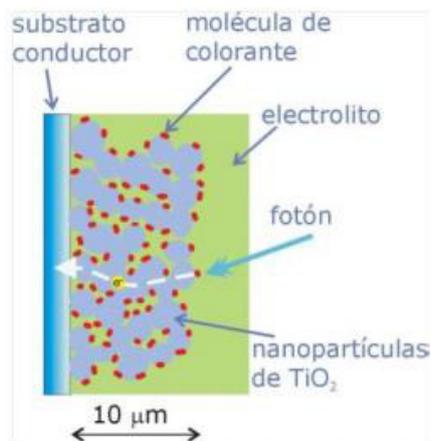


Figura 10. Celda sensibilizada con colorante [11].

A diferencia de las celdas solares basadas en uniones p-n, la generación de cargas en DSSC sólo tiene lugar en la interfase de los materiales y como consecuencia, la pureza del material puede ser mucho menor. El inconveniente de estas células fotovoltaicas es el empleo de un electrolito líquido ya que puede dificultar la fabricación y funcionamiento de las celdas. Para solventarlo, se introducen las ss-DSSC (Solid State Dye-Sensitized Solar Cells), cuyo principio de funcionamiento es similar, pero se sustituye el empleo del electrolito líquido por un material transportador de huecos (HTM Hole Transporting Material). Para construir un ss-DSSC, una capa de colorante se adsorbe en el semiconductor (TiO_2) y luego se infiltra el HTM en los poros. La penetración del HTM en el TiO_2 es un paso crucial para obtener elevados rendimientos, ya que, si el poro no está completamente cubierto, el colorante adsorbido no será capaz de transferir los huecos tras la inyección de éste en la película de TiO_2 hacia la HTM.

La principal ventaja de este tipo de celdas fotovoltaicas es el bajo coste de fabricación, pero poseen una baja eficiencia y una estabilidad limitada [16].

2.3.4 Celdas fotovoltaicas basadas en perovskitas híbridas

Uno de los principales inconvenientes de las celdas solares fotovoltaicas sensibilizadas por colorantes en los dispositivos de estado sólido es que la actuación óptima sólo se lleva a cabo cuando una monocapa de colorante es adsorbida en la superficie del semiconductor, combinando una elevada área superficial del electrodo

con el transporte eficiente a través de los cristales del óxido metálico. Un incremento del espesor del material absorbente no implica un aumento en la fotocorriente. La solución obvia es el empleo de materiales absorbentes de la luz con coeficientes de extinción elevados y que actúen de forma efectiva cuando más de una monocapa es depositada, estos coeficientes indican cuan fuertemente una sustancia absorbe la luz a una dada longitud de onda.

La búsqueda de estas características lleva a materiales inorgánicos absorbentes y más recientemente a una familia de perovskitas híbridas (orgánico-inorgánicas) con elementos halógenos en su estructura [17].

Este tipo de células solares emplean materiales semiconductores como capas absorbentes de luz y tiene como características atractivas:

1. **Elevados coeficientes de extinción:** un compuesto con un alto valor de coeficiente de extinción molar es muy eficiente en la absorción de luz de la longitud de onda adecuada.
2. **Amplio espectro de absorbancia,** ya que absorben en la mayor parte del espectro visible y cerca del infrarrojo de la luz solar.
3. **Elevada movilidad intrínseca de cargas:** la carga eléctrica podrá ser transportada por los electrones de la banda de conducción o por los huecos dejados en la banda de valencia (corriente eléctrica de electrones o huecos) al hacer incidir la luz sobre ellos.
4. **Elevada polaridad:** que representa la separación de las cargas eléctricas en la misma molécula.
5. **Elevada estabilidad termodinámica** en comparación con los colorantes orgánicos o complejos de coordinación [18].

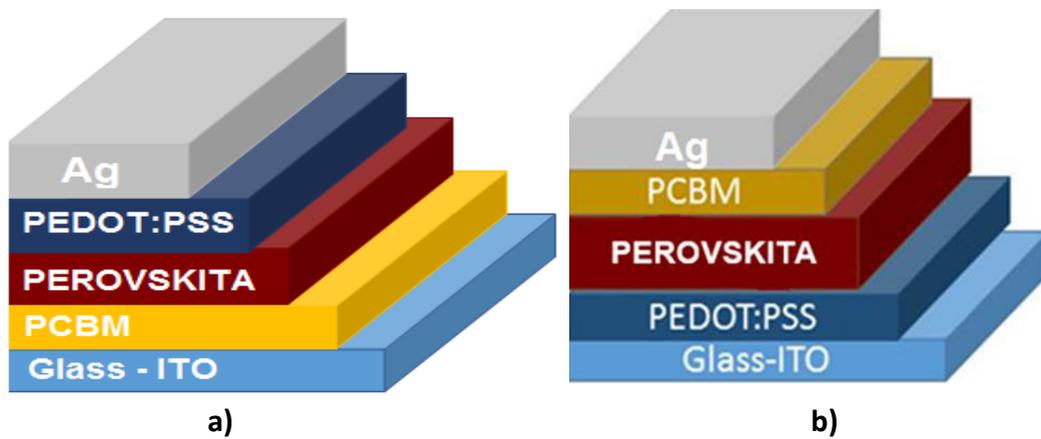


Figura 11. Configuración de una celda fotovoltaica

- a) Celda de perovskita directa
- b) Celda de perovskita inversa

En la figura 11, se puede observar las configuraciones de la una celda de perovskita, la figura de la izquierda corresponde a una celda de perovskita directa, y la de la derecha a la una configuración de una celda de perovskita invertida, se diferencian en la disposición en la que están organizadas sus capas, es decir, se puede ver como el polímero aceptor de electrones (PCBM), se encuentra invertido con el polímero donador de electrones (PEDOT:PSS).

2.4 Interacción de la luz con una celda fotovoltaica

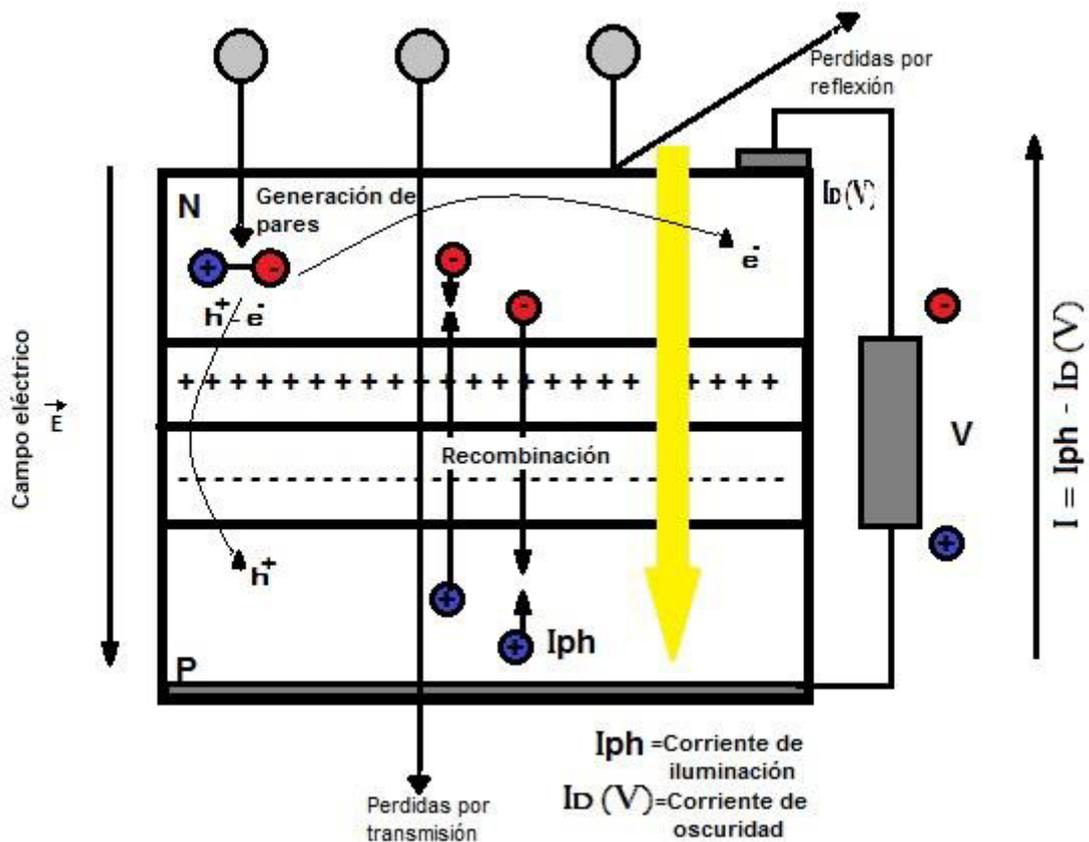


Figura 12. Interacción de la luz con una celda fotovoltaica invertida.

En la figura anterior, se observa como es el flujo de electrones en la celda fotovoltaica invertida, así mismo como los diferentes tipos de pérdidas de energía que ocurren en la misma. La luz solar incide sobre la celda fotovoltaica excitando los electrones, generando huecos libres los cuales viajan desde la capa del polímero donador hacia la capa del polímero aceptor, durante este proceso ocurren diferentes pérdidas, las cuales son explicadas a continuación.

2.4.1 Pérdidas por transmisión

La luz atraviesa la celda sin generar los pares electrón-hueco y por tanto sin provocar los movimientos de los portadores de carga que generan la corriente.

2.4.2 Pérdidas por reflexión

La luz se refleja en la superficie de la celda de forma en la que no interaccionan con los e^- de la interfase p-n.

2.4.3 Recombinación

La luz provoca la promoción de los electrones generando los pares electrón- hueco. Sin embargo, estos se recombinan antes de llegar a los electrones de la celda perdiendo la energía aportada.

2.5 Materiales fotovoltaicos basados en compuestos con estructura perovskita

2.5.1 Estructura tipo perovskita

Perovskita es un nombre asociado en general a una familia de cristales que adoptan la estructura tipo perovskita, que debe su nombre al mineralogista ruso Lev Aleksevich von Perovski que la descubrió por primera vez en el titanato de calcio (CaTiO_3), donde el Ti^{4+} se encuentra en un entorno octaédrico rodeado por seis aniones O^{2-} y el Ca^{2+} se aloja en los huecos cubooctaédricos que existen entre ocho octaedros formados por TiO_6 como puede observarse en la Figura 13.

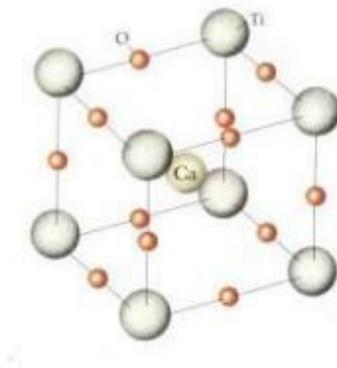


Figura 13. Estructura tipo perovskita del CaTiO_3 .

El átomo de Ti se ubica en las posiciones de la esquinas del cubo, las cuales corresponde a $(0,0,0)$, el átomo de calcio, Ca, se sitúa en la posición central del cuerpo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y los átomos de oxígeno se encuentran distribuidos en las posiciones centradas en la cara $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

Los compuestos con estructura tipo perovskita han sido muy estudiados en la química y en la física del estado sólido debido a sus múltiples propiedades eléctricas, dieléctricas, ópticas, magnéticas y catalíticas entre otras.

Las perovskitas forman además una familia muy numerosa, ya que casi todos los iones metálicos de la tabla periódica pueden incorporarse a esta estructura.

2.5.2 Evolución de las perovskitas en el ámbito fotovoltaico

La primera generación de una corriente fotoeléctrica que se observó en un material con estructura tipo perovskita fue en el titanato de bario (BaTiO_3) y un fenómeno similar fue encontrado en el niobato de litio, LiNbO_3 .

En base a esto, se empieza a explorar el potencial de otras perovskitas de tipo oxidico en aplicaciones fotovoltaicas.

El mecanismo físico del efecto fotovoltaico en estas perovskitas oxídicas aún no se entiende completamente. Por otra parte, la eficiencia del efecto fotovoltaico en dichas perovskitas es muy bajo (inferior al 1%).

Las perovskitas de halógenos (de fórmula general ABX_3 , con aniones halógeno o halogenados en lugar de oxígeno), se dividen en dos grupos: perovskitas de halogenuros híbridos inorgánicos-orgánicos y perovskitas de halogenuros álcali.

Las perovskitas de halogenuros híbridos inorgánicos-orgánicos que contienen metales del grupo 14 (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}) en la posición B de la estructura (ABX_3) y cationes orgánicos en la posición A, atraen interés debido a sus buenas propiedades óptico-electrónicas y fácil fabricación a bajas temperaturas.

La primera celda fotovoltaica basada en estas perovskitas fue una celda solar de óxido de titanio, TiO_2 , con estructura mesoporosa sensibilizada con metilamonio de halogenuro de plomo, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, (MAPbX_3), obteniéndose eficiencias de conversión

moderadas (alrededor del 3-4%) debido a la poca estabilidad de la celda con un electrolito líquido.[19]

Se aumentó la eficiencia de conversión hasta el 6.54% empleando nanocristales de metilamonio de yoduro de plomo, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) con medio reducción-oxidación I/I_3^- . Esta mejoró optimizando la superficie de TiO_2 y sustituyendo el disolvente DMF (dimetilformamida) por γ -butirolactona.[20]

El siguiente gran paso fue la combinación de MAPbI_3 como recolector de luz en combinación con el conductor de huecos sólido spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,Ndimetoxifenil-amina)-9,9'-espirobi-fluoreno) en el TiO_2 mesoporoso.

2.5.3 La perovskita híbrida de $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{PbI}_3)$

2.5.3.1 Estructura

La posición octaédrica del Pb^{2+} de las perovskitas ABX_3 es inusual ya que en la mayoría de las perovskitas, el plomo se encuentra en la posición A. Este desplazamiento de la posición A hacia la posición B es debido a que el catión electropositivo de mayor tamaño CH_3NH_3^+ ocupa la posición A.

En estas perovskitas, la alineación orientada de los cationes orgánicos (grandes) acoplados de forma inclinada, distorsionando los octaedros generando una superred [21].

La perovskita MAPbI_3 posee 3 polimorfos según la temperatura:

A elevadas temperaturas, posee una estructura de perovskita cúbica (**Figura 14**) donde la red de octaedros PbI_6 está perfectamente alineada y presenta 24 estados desordenados del MA^+ ; conforme se baja la temperatura, tienen lugar dos transiciones de fase debidas 'al ordenamiento progresivo de los cationes MA^+ , así como a la inclinación progresiva de la red de octaedros PbI_6 .

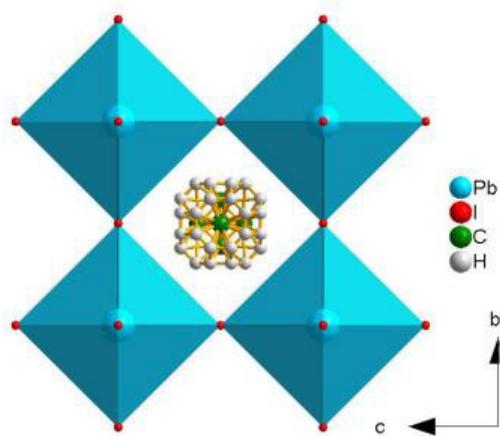


Figura 14. MAPbI₃ con estructura cúbica ($T > 327.4$ K).

La primera transición de fase tiene lugar a 327.4 K y va de la estructura cúbica a la tetragonal (**Figura 15**), decreciendo el número de estados desordenados del MA⁺ a 8. La segunda transición de fase tiene lugar a 162.2 K y va de la estructura tetragonal a la ortorrómbica (**Figura 15**) y en ella, los cationes MA⁺ están ordenados.

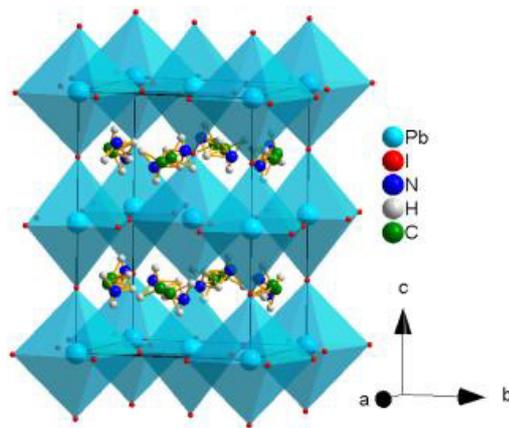


Figura 15. MAPbI₃ con estructura tetragonal (327.4 K $>$ T $>$ 162.2 K).

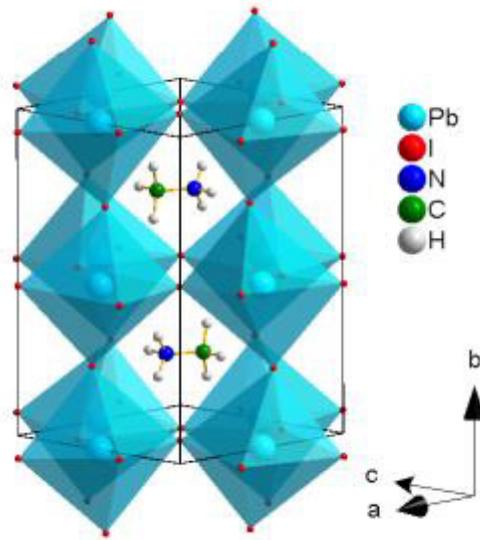


Figura 16. MAPbI₃ con estructura ortorrómbica (T < 162,2 K).

2.5.3.2 Propiedades

El comportamiento óptico, así como la conductividad eléctrica en las perovskitas de halogenuros híbridas inorgánicas-orgánicas de fórmula ABX₃ con elementos del grupo 14 en la posición B, se cree que es debido a la donación de densidad electrónica de la banda de valencia, constituida por orbitales antienlazantes formados por la hibridación de los orbitales “s” del metal y “p” del halógeno, hacia la banda de conducción, formada por orbitales de no-enlace “p” del halógeno.

El estudio de la absorbancia del MAPbI₃, revela que en la fase cúbica (T > 327.4K) posee un bien definido band-gap de 1.3 eV el cual va aumentando conforme disminuye la simetría y la inclinación de la red octaédrica aumenta. Por tanto, en la fase tetragonal (327.4 K > T > 162.2 K) el band-gap es de 1.43 eV y cuando el desorden del MA⁺ desaparece en la fase ortorrómbica, el band-gap es de 1.61 eV.

2.5.3.3 Métodos de síntesis en capa fina

El aumento del grosor de las capas finas para una mayor absorción de luz en las celdas fotovoltaicas basadas en perovskitas híbridas ha sido uno de los primeros paradigmas

ya que en un principio, se creía que a mayor grosor, mayor sería la captación de luz solar sin embargo, pronto se descubrió que a mayor grosor, aumenta la refracción interna, provocando absorancias parásitas que hacen que disminuya su eficiencia [22].

Por caracterizaciones usando la técnica SEM (microscopía electrónica de barrido por sus siglas en inglés), se ha encontrado que el grosor para una máxima eficiencia es de 200 nm [23].

El desarrollo y estudio de la celda fotovoltaica de perovskita con arquitectura plana se realizará usando un método acelerado de formación cristalina de deposición por medio de la extracción de aire, del solvente de extracción de aire (AAD) acompañado de “lavado anti-solvente” para para obtener películas lisas, homogéneas, sin orificios y densamente compactas de perovskita orgánicas.



Figura 17. Síntesis de película fina de perovskita por deposición o inmersión.

El método de deposición por inmersión o dip-coating (**figura 17**) se designa a la deposición de capas uniformes en una versatilidad de sustratos, de diferente tamaño y forma. Para ello el sustrato se sumerge en la solución precursora y se extrae seguidamente llevándose consigo la película correspondiente. Se conseguirá un espesor determinado dependiendo de la velocidad y ángulo de extracción del sustrato, la tensión superficial del líquido-vapor, la densidad del líquido y la viscosidad de este.[24]



Figura 18. Esquema general de fabricación de un dispositivo fotovoltaico de CH₃NH₃PbI₃.

Otro método de síntesis de capa fina es el spray pirolisis (**figura 18**), el cual es usado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos usando Spiro-MeOTAD, el cual es depositado como contacto selectivo de huecos (HTL), el cual se disuelve en una mezcla de clorobenceno, litio bis(trifluorometilsulfonil) (LiTFSI) y 4-tert-butilpiridina (TBP). Estos son dopantes que se añaden para dar más conductividad al Spiro. La disolución resultante de HTM es depositada por spin-coating. Finalmente, se deposita la plata por evaporación térmica a alto vacío que actuará como contacto metálico.[24]

2.5.3.3.1 Método de lavado de la película de perovskita usando anti solventes

Este método consiste en que se agrega una mezcla de anti-solventes, la cual está formada por clorobenceno, isopropanol, dimetilamina (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y dietiléter; la perovskita, (solute en la solución), tiene poca o nula solubilidad.

La mezcla de anti-solventes se agrega a la solución inicial durante el proceso de revestimiento por rotación para promover la sobresaturación y, por lo tanto, se logra una nucleación rápida.

Se desarrolla una cristalización de deposición rápida basada en un método de solución de un solo paso y se logra la fabricación rápida y reproducible de películas delgadas de perovskita de alta calidad, que se debe al control efectivo sobre la dinámica de la nucleación.

El clorobenceno se seleccionará como el anti solvente para preparar el área activa de 0.082 cm² mesoporoso (Figura 19).

Por otro lado, un crecimiento demasiado rápido del cristal también conducirá a una morfología de la película desfavorable.

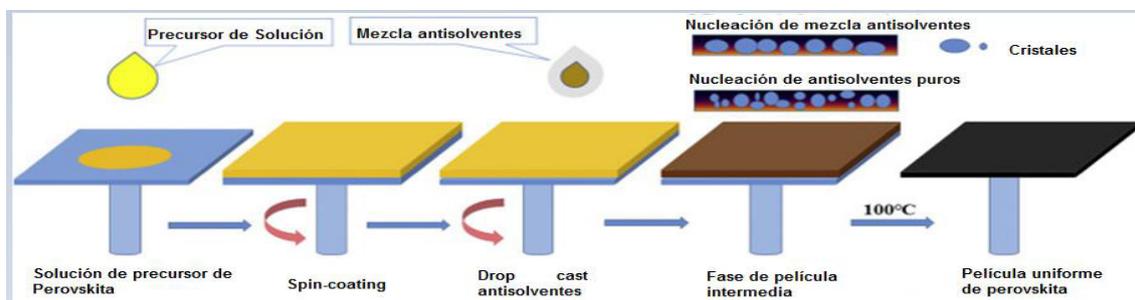


Figura 19. Método de síntesis de la película de perovskita: Lavado anti-solventes.

2.6 Diseño de experimentos

2.6.1 Definición

El término “experimento”, se refiere a la creación y preparación de lotes de prueba que verifiquen la validez de las hipótesis establecidas sobre las causas de un determinado problema o defecto, objeto de estudio. En un experimento, se eligen factores para su estudio, los altera deliberadamente de forma controlada y después, observa el efecto resultante.

Una vez definido el tipo de estudio a realizar y establecer las hipótesis de investigación, se debe concebir la manera práctica y concreta de responder a las preguntas de investigación. Esto implica seleccionar o desarrollar un diseño de investigación y aplicarlo al contexto particular de su estudio.

Diseño, se refiere al plan o estrategia concebida para responder a las preguntas de investigación; el diseño señala lo que debe hacer para alcanzar sus objetivos de estudio, contestar las interrogantes que se ha planteado y analizar la certeza de las hipótesis formuladas en un contexto en particular.

La metodología estadística por excelencia para optimizar la experimentación se conoce como Diseño de Experimentos, la cual se abrevia como DDE o DOE proveniente de su significado en inglés: “Design of Experiments”.

Se define simplemente como un método para aplicar sistemáticamente la estadística al proceso de experimentación. Más precisamente, puede ser definido como realizar un conjunto de pruebas en las cuales se realizan cambios voluntarios a los parámetros de control de un proceso o sistema, para observar e identificar las razones de los cambios en la variable de salida o respuesta del proceso.

Actualmente se utiliza en la industria como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, con ellas se maximiza la eficacia de los procesos minimizando los costos. El diseño de experimentos no solo permite que un producto contenga la calidad requerida desde la etapa del diseño del producto y del proceso. El diseñar un experimento es planear un experimento de acuerdo con el problema y objetivos a tratar para encontrar la información que se busca.

En pocas palabras, el diseño de experimentos es una metodología que permite plantear distintas estrategias para seleccionar, controlar, analizar e interpretar diferentes condiciones de estudio o de operación en un fenómeno de una manera objetiva y sistemática, el diseño estadístico de un experimento da la posibilidad de que el experimento como tal sea realizado de una manera eficiente, es decir, en recursos materiales y tiempo.

2.6.2 Estructura del diseño experimental

Un diseño experimental consiste en dos estructuras básicas y es muy importante identificarlas y distinguirlas; la primera estructura responde a como se obtiene los tratamientos, la segunda parte se refiere a como se agrupan o miden las unidades experimentales para acotar la posible confusión con ruidos circundantes.

2.6.2.1 Definiciones (primera estructura)

2.6.2.1.1 Factor.

Es una variable de interés controlada hasta cierto punto por el experimentador, de la que se desea estudiar sus efectos en una o varias respuestas.

2.6.2.1.2 Nivel.

Modalidad específica dentro de un factor

2.6.2.1.3 Tratamiento.

Hace referencia a los distintos niveles de un factor o a la combinación de los niveles de varios factores.

2.6.2.1.4 Estructura de tratamientos

Consiste en el conjunto de tratamientos que el experimentador ha seleccionado para estudiar y/o comparar. Existen estructuras con uno o varios factores, pueden considerarse todos los tratamientos (diseño factorial) o un subconjunto del total de tratamientos según el interés (diseño factorial incompleto).

2.6.2.1.5 Efecto principal

Indica la contribución que cada factor tiene sobre las variables respuesta. Esta se mide evaluando el cambio que se produce en la respuesta en cada nivel del factor.

2.6.2.1.6 Interacción

Considerando los factores sobre las variables respuesta bajo estudio, la interacción implica una relación o dependencia entre dos o más factores

2.6.3 Definiciones (estructura de diseño)

2.6.3.1 Unidad experimental (UE)

Es conocido como el individuo, objeto o unidad de material a la que aplica un tratamiento, a ésta se le miden las variables respuesta bajo estudio.

2.6.3.2 Aleatorización

Garantiza un orden en la aplicación de tratamientos a las UE, tal que, cada UE tiene la misma oportunidad de ser asignada a cualquiera de las condiciones de tratamiento; también se controla la confusión posible a reflejarse en la variable respuesta entre lo que la UE por sí misma aporte y lo que el tratamiento aporte.

2.6.4 Estructuras de tratamientos factoriales 3^k

Este tipo de estructuras indica que se tiene interés por experimentar con k factores, pero con tres niveles cada uno de ellos; esto significa que se tienen 3^k tratamientos, todas las posibles combinaciones de los factores con tres niveles.

Dentro del contexto del diseño experimental, un diseño 3^k representa una estructura de tratamientos que para su aplicación sobre la UE sólo se requiere aleatorizar los tratamientos sin restricción alguna.

2.6.4.1 Diseño Plackett-Burman para factoriales 3^k

Aunque existen varios tipos de diseño de experimentos fraccionados como lo es el fraccionado por un tercio, por medio del cuadrado latino, se trabajó con el diseño de experimentos de Plackett- Burman.

Estos permiten tener fracciones de esquemas experimentales en factoriales 3^k . Para obtener los esquemas de estos diseños se establece una fórmula que permite relacionar los números de factores (k), tratamientos (t) y niveles (ni), tal expresión es:

$$k = \frac{t-1}{ni-1}. [25]$$

Ecuación 1 Cálculo de Tratamientos

Por ejemplo, para un diseño de Plackett- Burman para 7 factores el vector generador es el siguiente:

$$A = \{ 1, 1, 1, -1, -1, 1, -1 \}$$

Ecuación 2 Vector generador

La matriz correspondiente a este ejemplo es a la siguiente[25]:

Tabla 1. Diseño de Plackett- Burman para 7 factores.

Trat	A	B	C	D	E	F	G
1	1	-1	-1	1	-1	1	1
2	1	1	-1	-1	1	-1	1
3	1	1	1	-1	-1	1	-1
4	-1	1	1	1	-1	-1	1
5	1	-1	1	1	1	-1	-1
6	-1	1	-1	1	1	1	-1
7	-1	-1	1	-1	1	1	1
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

El esquema experimental que se muestra en la tabla 1, indica 8 tratamientos y a 7 factores. Este diseño se crea de manera cíclica mediante el siguiente procedimiento, el contraste propuesto se escribe en la columna 1 para representar el primer factor, es decir el factor A. La siguiente columna que describe los niveles del segundo factor, B, ésta se construye quitando el último elemento del factor A, los niveles restantes del factor A descienden un renglón, luego el nivel quitado se pasa al primer renglón de B. Este procedimiento continúa hasta que se cubre todo el ciclo, es decir, el procedimiento se repite $k-2$ veces. Finalmente, en el último renglón se agrega un tratamiento donde todos los factores están en su nivel bajo.

2.7 Justificación

Los desafíos que presentan las celdas solares para ser tomadas en cuenta como la energía renovable del futuro, hoy en día son muchos; tanto en el estudio de ingeniería de materiales, como en el desarrollo de técnicas de depósito de películas.

Actualmente se ve a la industria de las celdas solares orgánicas e inorgánicas como una industria en proceso de síntesis. Los materiales orgánicos y en su medida las películas delgadas híbridas (orgánicas e inorgánicas) son una alternativa que cuenta con algunos de los requerimientos (como bajo costo, estables ambiental y relativamente altas eficiencias) para enfrentar los retos mencionados. Por lo que, dispositivos basados en la combinación de estos dos tipos de materiales tienen el potencial de combinar las ventajas de simplicidad de fabricación de los materiales orgánicos y las óptimas propiedades de transporte de carga en la celda.

El planteamiento de un modelo matemático en el que se refleja la influencia que tiene diversos parámetros como lo son, el grosor de la capa de perovskita, la concentración del polímero presente en la celda, así como la cantidad de solvente con la que se disuelve la perovskita, será una herramienta que facilitará el desarrollo y la investigación en busca de celdas fotovoltaicas de perovskitas cada vez más eficientes y más estables.

2.8 Objetivos

2.8.1 Objetivo General

Identificar las variables experimentales para la obtención de una celda de alta eficiencia y estabilidad, además generar una aproximación de un modelo matemático en el que se observe la influencia de diferentes factores que actúan sobre la capa de perovskita en una celda fotovoltaica invertida.

2.8.2 Objetivos Específicos

- 2.8.3** Identificar las variables importantes y con niveles que intervienen en el experimento del ensamblado de la celda fotovoltaica de perovskita.
- 2.8.4** Escoger el mejor tipo de diseño de experimentos que se adapte para encontrar las mejores condiciones para el ensamble de la celda fotovoltaica.
- 2.8.5** Realizar la corrida de los experimentos sintetizando la perovskita híbrida (orgánica- inorgánica) de $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{PbI}_3)$; y depositándolas sobre el ITO para armar la celda solar de perovskita).
- 2.8.6** Caracterizar de forma estructural la celda fotovoltaica de perovskita por medio de la técnica de difracción de rayos X.
- 2.8.7** Caracterizar de forma morfológica las celdas fotovoltaica de perovskita por usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- 2.8.8** Calcular la eficiencia de las celdas.
- 2.8.9** Ajustar los datos obtenidos a un modelo en el que se muestre como se ve afectada la capa de perovskita ante los diversos factores previamente identificados.

CAPÍTULO 3

3 Síntesis y caracterización de las celdas fotovoltaicas de perovskita

3.1 Reactivos, instrumental y métodos

Para la síntesis de las diferentes soluciones que se usan en la fabricación de la celda fotovoltaica de perovskita se utilizan diversos reactivos, los cuales se describen a continuación:

El primero de todos, es el ITO, óxido de indio-estaño, está depositado sobre el cristal conductor formando un patrón sobre éste, como se ve a continuación en la figura 20.



Figura 20. Vidrio con depósitos de ITO.

3.1.1 Metilamonio de yodo - MAI

Es un precursor importante para la preparación de capas de las celdas fotovoltaicas de perovskita para la conversión de energía solar, este se identifica con la fórmula química CH_3I ; y es de la casa comercial de Sigma Aldrich.[26]

3.1.2 N-N, Dimetilformalamida - DMF

Es un líquido casi incoloro (ligeramente amarillento), de elevado punto de ebullición, inflamable, fuertemente polar e higroscópico, con un leve olor a amoníaco. Es usado como disolvente en la síntesis de la solución de perovskita, es miscible en agua y en varios disolventes orgánicos [26].

3.1.3 Dimetilsulfóxido - DMSO

Es un solvente orgánico incoloro de fórmula química CH_3SOCH_3 que contiene sulfóxido, usado, este es un disolvente aprótico y altamente polar. Por ello, es miscible tanto con el agua como con disolventes orgánicos como alcoholes, cetonas, entre otros. Para el desarrollo del trabajo se usará el proporcionado por la casa comercial Sigma Aldrich.[26].

3.1.4 PEDOT:PSS

El PEDOT:PSS o Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) es un polímero resultante de la mezcla de dos ionómeros. Uno de los componentes de su mezcla está hecho de sulfonato de poliestireno de sodio, que es un poliestireno sulfonado. El otro componente es el Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) o PEDOT, un polímero conjugado capaz de cargarse positivamente que está basado en el politiofeno. Estas macromoléculas cargadas forman una sal macromolecular, se usa este polímero de la marca comercial Hereaus. [27]

3.1.5 PCBM

Es una abreviación común para el derivado de fullereno, [6,6] fenil-C61-acido butírico metil ester, este es conocido por ser un material tipo-n, es decir, un aceptor de electrones se usará el PCBM de LUMTEC. [28]

3.1.6 Metilamonio de bromo

Es un precursor importante para la preparación de capas de las celdas fotovoltaicas de perovskita para la conversión de energía solar, este se identifica con la formula química $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HBr}$; y es de la casa comercial de Sigma Aldrich[26].

3.1.7 Dietileter

Es un solvente orgánico en la clase de éter con la fórmula $(C_2H_5)_2O$, se usa en la síntesis de la solución de perovskita, para esto se usa el dietiléter de la casa comercial de SIGMA ALDRICH [29].

3.2 Construcción de la celda de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ invertida

Una celda solar de perovskita está conformada por cinco partes fundamentales y está organizada en una configuración ITO/PEDOT:PSS/PEROVSKITA/PCBM/Ag; comenzando de abajo hacia arriba, aunque se puede usar FTO (óxido de estaño y fluor) o ITO, (óxido de indio y estaño), ambos son materiales semiconductores tipo n y son puestos sobre un vidrio plano, la siguiente capa es conocida como PEDOT:PSS (Poli (3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)) o Poli-poli, es un polímero el cual es el resultante de la mezcla de dos ionómeros; seguido se encuentra la capa que corresponde a la perovskita; la cuarta capa de la celda es conocido como PCBM, la cual es una abreviación común para el derivado de fullereno, [6,6] fenil-C61-acido butírico metil ester, este es conocido por ser un material tipo-n, es decir, un aceptor de electrones; la última capa es de aluminio, y tiene la función de cerrar el circuito.

El grosor para cada capa es de 40nm para PEDOT:PSS, 300 nm para la perovskita, 45 nm para PCBM y de 100 nm para Ag; cabe recalcar que estas longitudes son aproximaciones [30].

Las primeras celdas fotovoltaicas de perovskitas basadas en electrolitos líquidos presentaban el problema de la fuga de electrolito, por lo que una alternativa para resolver este problema fue fabricar células fotovoltaicas de estado sólido. Las películas orgánicas de perovskita con halogenuros de plomo (OHP) fueron buenas candidatas para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de la siguiente generación, debido a su larga longitud de difusión de portadores, alto coeficiente de absorción en la región visible, transporte ambipolar de carga, tolerancia a defectos y posibilidad de obtención en solución a baja temperatura [31]. Diversos materiales han sido utilizados para fabricar la capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés), tales como TiO_2 , ZnO, fullereno-C60, [6,6]-fenil-C61-éster metílico del ácido butírico (PC61BM), [6,6]-fenil-C71-éster metílico del ácido butírico (PC71BM) y Indene-C60 Bisadduct

(ICBA). Se ha demostrado que PC61BM, uno de los derivados de fullereno más comúnmente utilizados, podría extinguir eficazmente la fotoluminiscencia de MAPbI₃, lo que sugiere una alta probabilidad de transferencia de carga eficiente. Diferentes derivados de fullereno poseen una solubilidad distintiva en disolventes orgánicos y diferentes propiedades optoelectrónicas (movilidad de electrones y nivel de energía). Por lo tanto, es necesario optimizar el espesor de la película de fullereno para maximizar la eficiencia de conversión de energía. Se ha señalado que una capa PC61BM de un grosor de hasta 50 nm es suficiente para lograr una cobertura total de la película de perovskita, mientras que las capas más gruesas tienden a aumentar la resistencia en serie y la absorción de la luz del módulo.

La preparación de películas de perovskita híbrida (orgánica – inorgánica) de CH₃NH₃(PbI₃), la cual se usará para construir una celda solar con configuración ITO/PEDOT:PSS/PEROVSKITA/PCBM/Ag; como se puede observar en la **Figura 21**.

El desarrollo y estudio de la celda fotovoltaica de perovskita con arquitectura plana se realizará usando un método acelerado de formación cristalina de deposición por medio de extracción de aire, de solvente de extracción de aire (AAD) acompañado de “lavado anti-solvente” para para obtener películas lisas, homogéneas, sin orificios y densamente compactas de perovskita orgánicas.



Figura 21. Estructura de la celda fotovoltaica de perovskita invertida.

En la **Figura 21**, se muestra un esquema de las diferentes capas de la celda.

3.2.1 Spin-coating (Recubrimiento por centrifugación).

Se ha empleado el equipo WS-650MZ-8NPPB/UD37UD382 de la casa comercial LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION (ver **Figura 22**) que pertenece al grupo GNAFOMA, del Centro de Investigación en Óptica en León.

Este equipo permite la deposición de películas delgadas uniformes a sustratos planos. Por lo general, se deposita una pequeña cantidad de disolución del material de recubrimiento en el centro del sustrato, que bien está girando o se mantiene inmóvil.



Figura 22. Equipo de Spin-Coating.

Una vez depositado el material, el sustrato gira a gran velocidad con el fin de difundir el material de recubrimiento por la fuerza centrífuga. El espesor de la película formada dependerá de la velocidad de giro, la viscosidad del disolvente de la disolución empleada, así como su concentración.

3.2.2 Evaporadora de plata

Se ha empleado la evaporadora balzer ba510 de la casa comercial BALZER TECHNOLOGY (**Figura 23**) localizado en el laboratorio de películas delgadas, en el Centro de Investigación en Óptica en León, Guanajuato.

Aplicando alto vacío y haciendo pasar una corriente eléctrica por el metal, haciendo que este se evapore, el control del grosor de la película que se adhiere a la celda solar está determinado por el amperímetro y la presión a la que es sometido la plata en este caso.



Figura 23. Evaporadora de metal Balzer ba510.

3.2.3 Difracción de rayos x – DRX

Es una técnica de caracterización no destructiva para el análisis del material, con esta se espera la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en el cristal, así como la determinación estructural en cada fase. [32]

3.2.4 Microscopía electrónico de barrido - SEM

Las imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente; esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información en “relieve” de la muestra analizada. [33].

3.2.5 Incidencia fotón a corriente - IPCE

Es una medida de la eficacia con que el dispositivo convierte la luz incidente en energía eléctrica a una longitud de onda dada. Hay dos tipos de QE: Eficiencia Cuántica Externa (EQE) y Eficiencia Cuántica Interna (IQE).

EQE es la relación entre el número de portadores recolectados y el número de todos los fotones incidentes en el área activa del dispositivo en una longitud de onda dada.

IQE es la relación entre el número de portadores recogidos y el número de todos los fotones absorbidos solo por el absorbente activo en una longitud de onda dada.

El principio de la medición EQE se basa en iluminar la muestra con una luz monocromática y registrar la corriente eléctrica del dispositivo (cantidad de portadores generados). Al variar la frecuencia de la luz, se puede establecer la curva completa de la corriente en función de la longitud de onda. [34].

3.2.6 Curvas de corriente - voltaje - I-V.

Las curvas IV, muestran las características actuales y de voltaje (IV) de una celda, módulo o conjunto fotovoltaico (PV) particular, dando una descripción detallada de su capacidad y eficiencia de conversión de energía solar. Conocer las características eléctricas IV (más importante, P max) de una célula solar o panel es fundamental para determinar el rendimiento de salida del dispositivo y la eficiencia solar.

3.2.6.1 Parámetros de Solar Array.

Voc- voltaje de circuito abierto.

Este es el voltaje máximo que proporciona la matriz cuando las terminales no están conectadas a ninguna carga (una condición de circuito abierto).

Jsc - corriente de cortocircuito.

La corriente máxima proporcionada es cuando los conectores de salida están en cortocircuito (una condición de cortocircuito).

FF - factor de llenado.

El factor de llenado es la relación entre la potencia máxima que la matriz puede proporcionar en condiciones normales de funcionamiento y el producto de la tensión de

circuito abierto multiplicada por la corriente de cortocircuito ($V_{oc} \times I_{sc}$). Este factor de llenado valor da una idea de la calidad de la matriz y cuanto más cerca está el factor de relleno a 1 (unidad), más poder puede proporcionar la matriz. Los valores típicos están entre 0,7 y 0,8.

%Eff - Eficiencia porcentual.

La eficiencia de una matriz fotovoltaica es la relación entre la potencia eléctrica máxima que la matriz puede producir en comparación con la cantidad de radiación solar que llega a la matriz. La eficiencia de una matriz solar típica es normalmente baja en torno al 10-12%, dependiendo del tipo de células (monocristalina, policristalina, amorfa o película delgada) que se utilice.

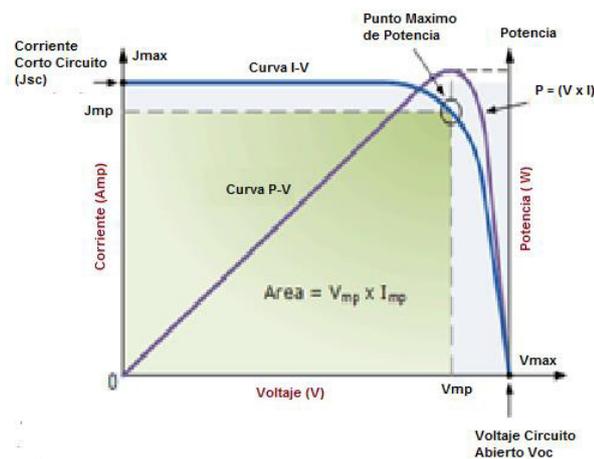


Figura 24. Curva característica de la celda solar I-V.[30].

3.2.7 Eficiencia.

La eficiencia teórica de la celda solar se puede calcular con la siguiente fórmula, donde se usan los parámetros del Factor de Llenado (FF), Voltaje en circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente (J_{sc}), la potencia solar (P) (100 mW/cm^2) y el área de la celda.

$$\%E = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P * \text{Área}}$$

Ecuación 3. Ecuación de eficiencia

En la figura 25, se presentan las etapas del proceso de fabricación de la celda solar de perovskita, así como las caracterizaciones que se llevaron a cabo.

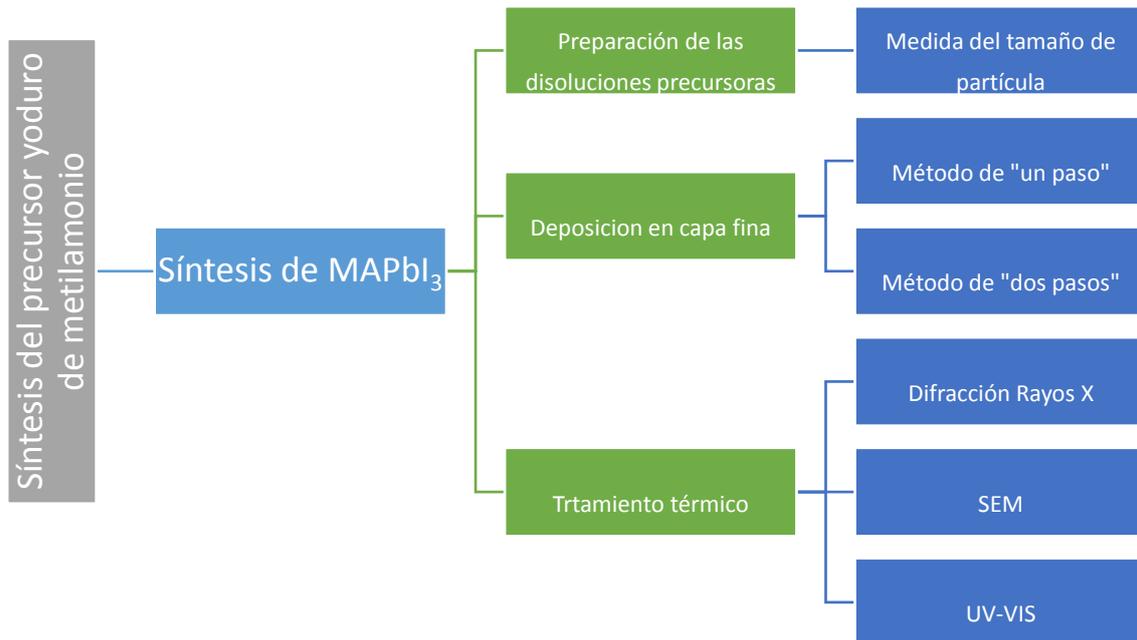


Figura 25. Diagrama de flujo del procedimiento para fabricación de la celda fotovoltaica.

3.3 Identificación de variables

Uno de los principales factores que afectan la celda es el grosor de la película de la capa de perovskita, esta se puede controlar por medio de la velocidad a la que gira el equipo de spin-coating cuando se hace la deposición del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$; por lo tanto, este es uno de los parámetros que se tomará en cuenta; éste varía en un rango de las 4000 a 5000 revoluciones por minuto (rpm).

Para controlar la evaporación de los solventes con los que se prepara la solución de perovskita, es decir, el Dimetil sulfóxido (DMSO) y el N,N-Dimetilformamida (DMF), se cuida del tiempo de calentamiento sobre la parrilla, los tiempos óptimos están desde los 3 a los 10 minutos.

El polímero, PCBM, el cual se deposita sobre la capa de perovskita tiene influencia sobre la misma, por lo tanto la concentración de esta solución es el último parámetro que se tomará en cuenta. Las concentraciones que se han usado para la fabricación están en el rango de los 15 – a 25 mg de PCBM.

3.4 Diseño de experimentos

Como ya se especificó anteriormente, se utilizó el diseño de experimentos propuesto por Plackett-Burman para tres niveles y con tres parámetros.

Tabla 2. Parámetros para el diseño de experimentos para la construcción de una celda de perovskita invertida.

	K	NIVELES		
		a	b	c
i	V [Rpm]	4000	4500	5000
ii	C (PCBM) [g/l]	15	20	25
iii	T [min]	3	5	10

En la tabla 2 se eligieron tres factores, los cuales son el grosor de la capa de perovskita, el cual está representado por la velocidad a la que gira el spin coating cuando se deposita la capa que corresponde a la perovskita; el segundo es la concentración del polímero de la capa que está en la parte superior a la perovskita, este es el PCBM y por el último el tiempo de evaporación del solvente que queda en la perovskita al hacer su deposición.

Con los parámetros ya arriba mencionados se diseña una serie de corridas de experimentos, que se pueden ver en la siguiente tabla:

Tabla 3. Tabla de diseño de experimentos.

OrdenCorrida	V [rpm]	C (PCBM)[g/l]	t [min]
1	4500	15	5
2	4500	20	5
3	4500	15	10
4	5000	20	10
5	4000	25	5
6	5000	25	10
7	5000	20	3
8	4500	25	10
9	5000	15	10
10	5000	25	5
11	4000	15	10
12	5000	15	3
13	4000	25	10

3.5 Preparación de los vidrios conductores

3.5.1 Lavado de los vidrios conductores

El proceso de lavado de los cristales, los cuales ya tienen una capa de ITO (óxido de indio-estaño), consiste primero en un baño con agua y jabón, esto para eliminar residuos y grasa que estuviesen presente en el cristal y luego en una serie de baños en ultrasonido.

Seguido se realiza un baño en etanol y por último una mezcla 1:1 de etanol y acetona, garantizando la eliminación de cualquier residuo orgánico que pueda haber quedado en la superficie del cristal. (Figura 20).

3.5.2 Tratamiento de superficie por UV

Una vez que los cristales estén libres de sustancias orgánicas e inorgánicas, se colocan en una cámara de Ultravioleta por un tiempo de 30 minutos, esto con el fin de descomponer cualquier posible residuo orgánico, y a su vez, permita que se adhieran mejor la capa de material activo de perovskita.

3.6 Disoluciones

3.6.1 Preparación de la disolución de perovskita

La preparación de la disolución de Perovskita se realiza dentro de la cámara de guantes, en una atmosfera de nitrógeno, en la que se realiza una mezcla de 0,623 g de Yoduro de Plomo (PbI_2), con dos solventes, 1 ml el dimetilsulfóxido (DMSO) y 0,96 μ l de N,N-dimetilformamida (DMF), posteriormente se somete a evaporación a 150°C por un periodo de 20 minutos; pasado este tiempo y tras enfriarse la solución, se agrega metilamonio de yodo (MAI).

3.6.2 Preparación de la disolución de MABr (Metilamonio de Bromo)

Esta disolución es una mezcla de 2mg de MABr con 1 ml isopropanol; se agita a 500 rpm hasta que se disuelva completamente, este proceso dura alrededor de 25 min.

3.6.3 Preparación de la disolución de PCBM ([6,6] fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester)

Esta disolución es una mezcla de 25mg de PCBM con un solvente, en este caso se usa 1 ml de clorobenceno, se somete a una agitación de 600 rpm y a calentamiento de 70°C durante 30 minutos.

3.7 Ensamblado de la celda fotovoltaica de perovskita

3.7.1 PEDOT:PSS

Se recubre la superficie del cristal con el polímero (Poli (3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)), y usando el equipo de spin coating, con las especificaciones abajo mencionadas, se logra una capa uniforme sobre el cristal.

Pasos:	1
Velocidad:	2000 rpm
Aceleración:	2000 rpm ²
Tiempo:	10 seg.

Después de este proceso, se calienta el cristal por un periodo de 15 minutos a una temperatura de 150°C.

3.7.2 PEROVSKITA

La aplicación de la disolución de perovskita se hace en dos pasos, antes que todo se cubre la superficie de la celda, y el equipo de spin coating opera bajo las siguientes condiciones:

Pasos:	1	Pasos:	2
Velocidad:	1000 rpm	Velocidad:	4500 rpm
Aceleración:	1200 rpm ²	Aceleración:	1200 rpm ²
Tiempo:	22 seg.	Tiempo:	22 seg.

En el último paso, se agrega dietil-eter por medio de drop cast, y seguido se calienta a 100°C por 3 minutos, esto con el fin de evaporar los solventes presentes en esta capa.

3.7.3 MABr

La colocación de la capa de MABr se hace por medio de drop cast, y la configuración de la máquina de spin coating es la siguiente:

Pasos:	1
Velocidad:	4000 rpm
Aceleración:	2000 rpm ²
Tiempo:	30 seg.

3.7.4 PCBM

El equipo de spin coating para esta capa se configura de la siguiente forma:

Pasos:	1
Velocidad:	1000 rpm
Aceleración:	1000 rpm ²
Tiempo:	45 seg.

La disolución del PCBM se agrega por drop cast y la celda esta lista para realizar el depósito de plata.

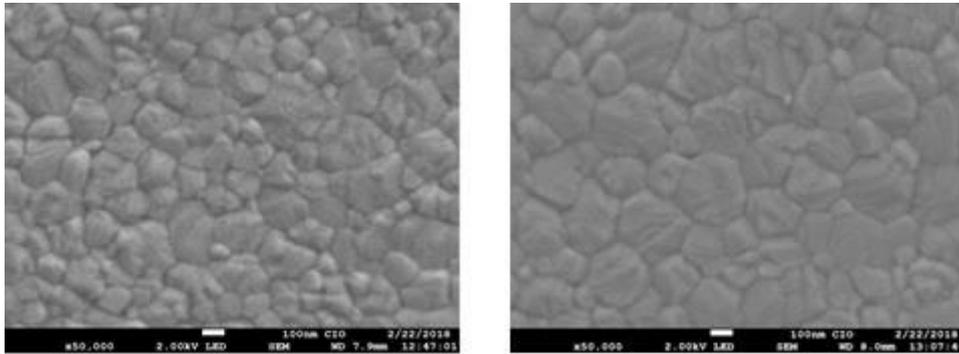
3.7.5 Depósito de plata

Esta es la última capa que se coloca en la celda fotovoltaica, el metal que se usa es plata, y este se evapora en una máquina evaporadora balzer ba510; el depósito tiene una duración de 1 hora y entrega una capa con un grosor de 60 nm.

CAPÍTULO 4

4 Resultados

4.1 Caracterización de forma morfológica las celdas por medio de microscopía electrónica de barrido, (SEM)



a)

b)

Figura 26. Microscopía electrónica de barrido de la celda de perovskita.

a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{FTO}$ b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ITO}$

En la figura 26a se puede ver la microscopía de la capa de perovskita depositada sobre un vidrio el cual posee una capa conductora de FTO y en la figura 26b, la capa de la perovskita, pero depositada en un vidrio con una capa de ITO.

En los espectros obtenidos por medio de la técnica de caracterización de microscopía de electrónica de barrido se puede observar que la capa de perovskita MAPbI_3 tiene un grosor de alrededor de los 200 nm, además de que se hacen aglomerados del material y no tienen un patrón repetitivo.

4.2 Caracterizar de forma estructural las celdas por medio de difracción de rayos X

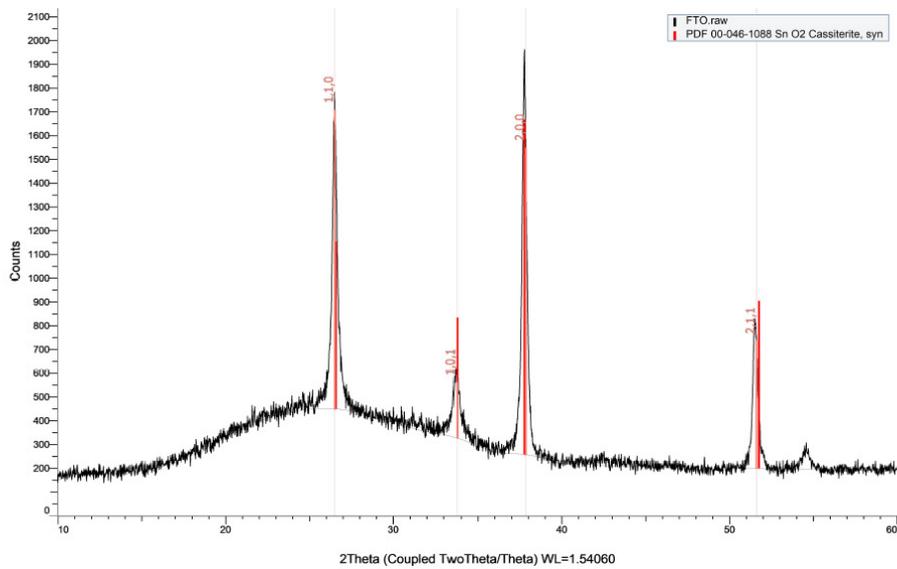


Figura 27. Difracción de rayos x del vidrio/FTO.

En la figura 27, se aprecia el espectro de difracción de rayos x para un vidrio dopado con óxido de flúor-estaño, en este se observa que aparece sus picos característicos en aproximadamente 2θ iguales a 26° , 34° , 39° y 51° , se analizó en un rango de 10 a 60° para que coincidiera con la muestra con la perovskita como se ve a continuación.

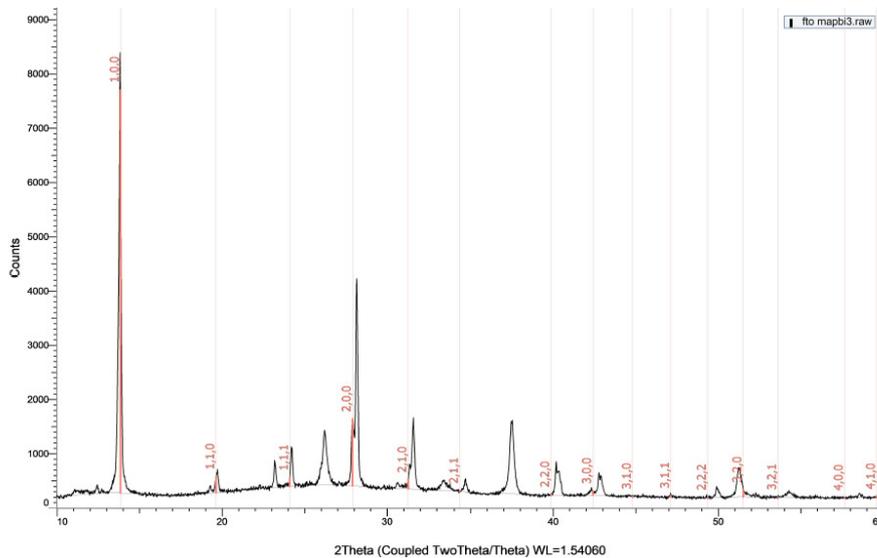


Figura 28. Difracción de Rayos X de la película de perovksita.

El espectro de difracción de rayos x para la perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (metilamonio de yoduro de plomo), se depositó sobre un vidrio con una capa de FTO,

con un grosor de película de alrededor de los 200 nanómetros, la cual fue controlada por la velocidad de giro del spin-coating al momento de su deposición.

En la figura 28, se observa que los picos que no están marcados con los índices de Miller son los correspondientes al vidrio conductor; encontramos que posee un alto grado de cristalinidad, esto se puede observar por la intensidad de los picos ubicados en $13,9^\circ$ y $27,9^\circ$.

4.3 IPCE

La IPCE (Internal Photocurrent Quantum Efficiency) es una medida de la eficacia con que el dispositivo convierte la luz incidente en energía eléctrica a una longitud de onda dada.

El área debajo de la curva representará el número total de operadores creados por el dispositivo bajo iluminación. Es decir, la integración del espectro de IPCE con el espectro AM 1.5G de radiación solar dará la densidad de corriente eléctrica (J_{sc}).

La IPCE dependerá de la eficiencia para absorber fotones de una determinada longitud de onda, de la eficiencia de separación de carga relacionada con la inyección de carga en sus correspondientes contactos selectivos y de la eficiencia de recolección de carga, que dependerá de los electrones y huecos que alcanzan el circuito externo sin recombinar.

La IPCE se midió usando una lámpara Oriol Xenon acoplada al monocromador McPherson.

La intensidad de la luz se determinó como una función de la longitud de onda utilizando un fotodiodo de silicio calibrado (PH-100 Si, GENTECE).

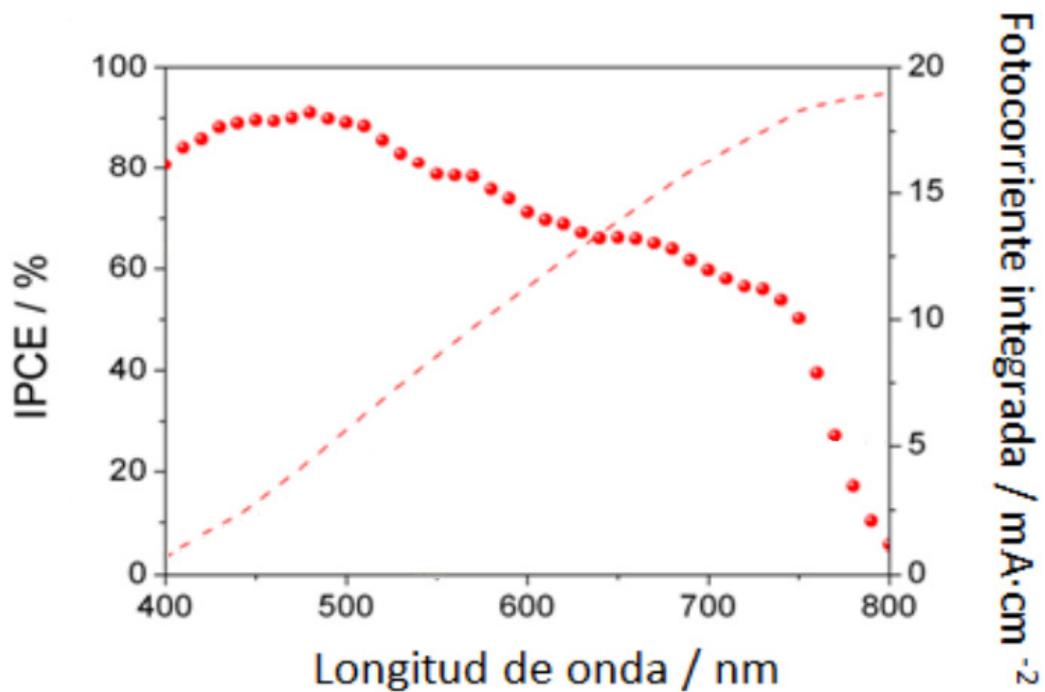


Figura 29. IPCE.

La figura 30 muestra los resultados obtenidos, en donde, se puede observar que para la celda de perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, el espectro de IPCE, está en el rango del 90 al 60% para longitudes de onda entre 400 nm y 750 nm.

4.4 Diseño de Experimentos

Tabla 4. Resultados del diseño de experimentos.

OrdenCorrida	V [rpm]	C [PCBM]	t [min]	Jsc	Voc	FF	%E SS
1	4500	15	5	16,492	0,971	42,041	6,632
2	4500	20	5	19,309	0,999	43,774	6,831
3	4500	15	10	16,150	0,973	41,856	5,468
4	5000	20	10	18,883	1,000	43,080	7,831
5	4000	25	5	18,309	1,000	42,774	7,831
6	5000	25	10	14,677	0,877	46,109	6,051
7	5000	20	3	18,740	0,990	42,838	7,557
8	4500	25	10	19,045	0,971	46,541	8,607
9	5000	15	10	11,106	0,920	48,163	5,142
10	5000	25	5	14,716	0,878	46,165	5,963
11	4000	15	10	11,183	0,915	50,699	5,186
12	5000	15	3	13,288	0,873	41,056	5,188
13	4000	25	10	22,672	0,895	41,927	8,511

La tabla 4, se muestran los valores respuestas para la densidad de corriente, J_{sc} ; el voltaje en circuito abierto, V_{oc} ; así como el factor de forma, FF; los cuales son el resultado del diseño de experimentos propuesto en la tabla 3.

Se puede observar que los mejores resultados son los obtenidos cuando se tiene la corrida número 8, es decir, una velocidad de rotación del spin coating a 4500 rpm, una concentración de PCBM 25 mg/ml y un tiempo de evaporación de solventes de 10 minutos, alcanzando la celda una eficiencia de **8,607%**.



Figura 30. Celdas de perovskita invertida

Para analizar la influencia que tiene cada uno de los factores sobre cada uno de los valores respuesta y con la información recopilada en la tabla 4, se realiza un diagrama de Pareto de efectos estandarizados.

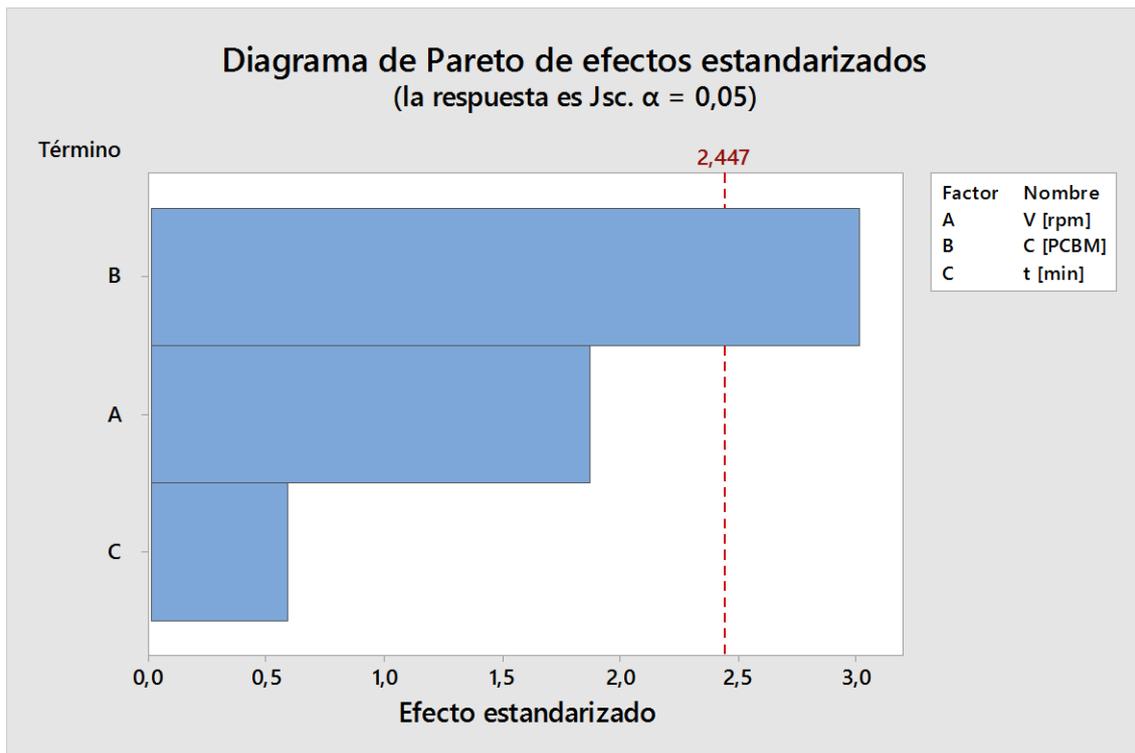


Figura 31. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de Jsc.

La densidad de corriente se puede definir como una magnitud de corriente eléctrica por unidad de superficie, es decir, intensidad por unidad de área; en esta respuesta se puede observar que el factor que tiene mayor influencia sobre la densidad de corriente es la concentración del polímero PCBM.

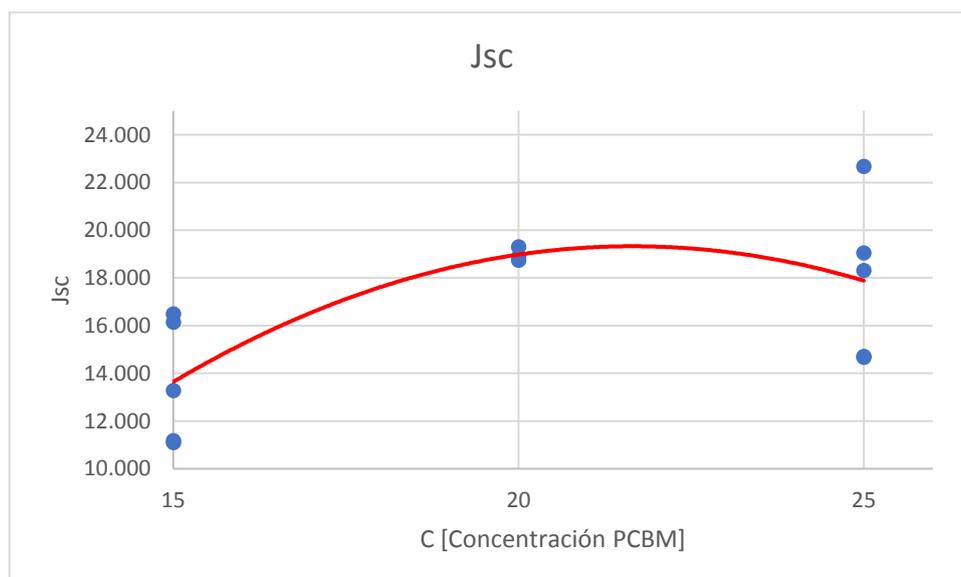


Figura 32. Regresión de los datos de la densidad de corriente, Jsc.

La concentración de PCBM es el principal factor que afecta la respuesta de la densidad de corriente, al graficar los datos obtenidos que representa la relación entre la densidad de corriente y la concentración del polímero PCBM es representada por la línea roja en la figura 32.

$$J_{sc} = -0.128 C^2 + 5.5655 C - 40.918$$

Ecuación 4. Densidad de corriente

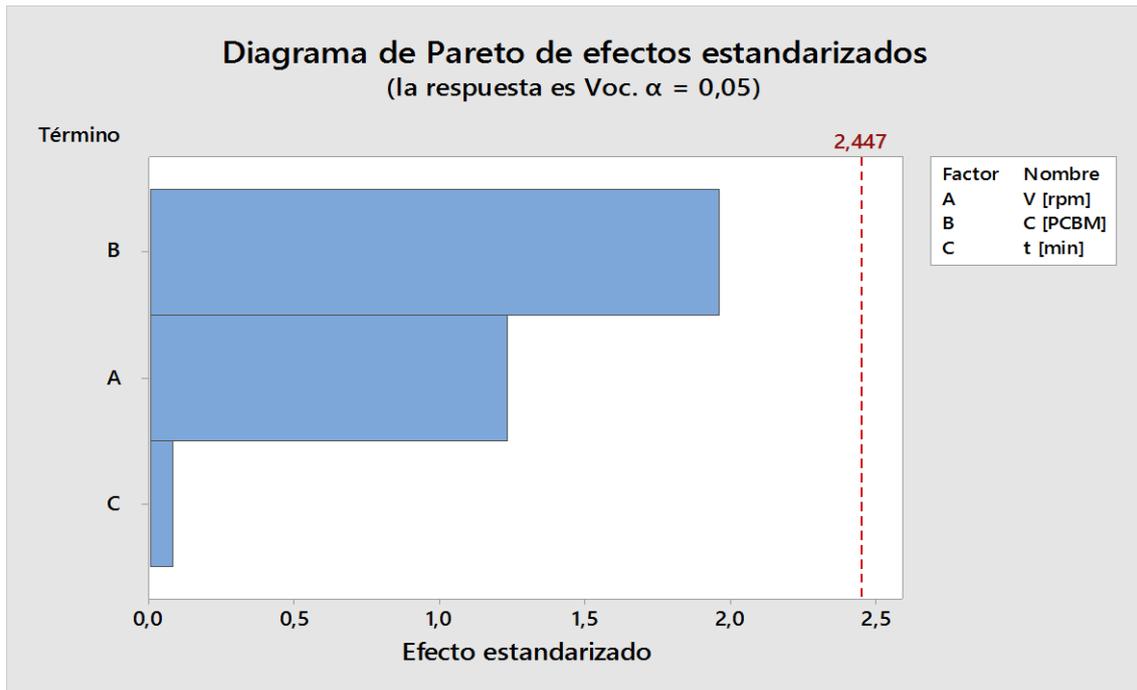


Figura 33. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de Voc.

El Voc, se refiere al voltaje en circuito abierto y esta es la tensión de salida de la celda cuando no hay ninguna carga; en la figura 32 se muestra el diagrama de Pareto correspondiente, en donde se puede observar que al igual que la densidad de corriente, está más influenciada por la concentración del polímero PCBM.

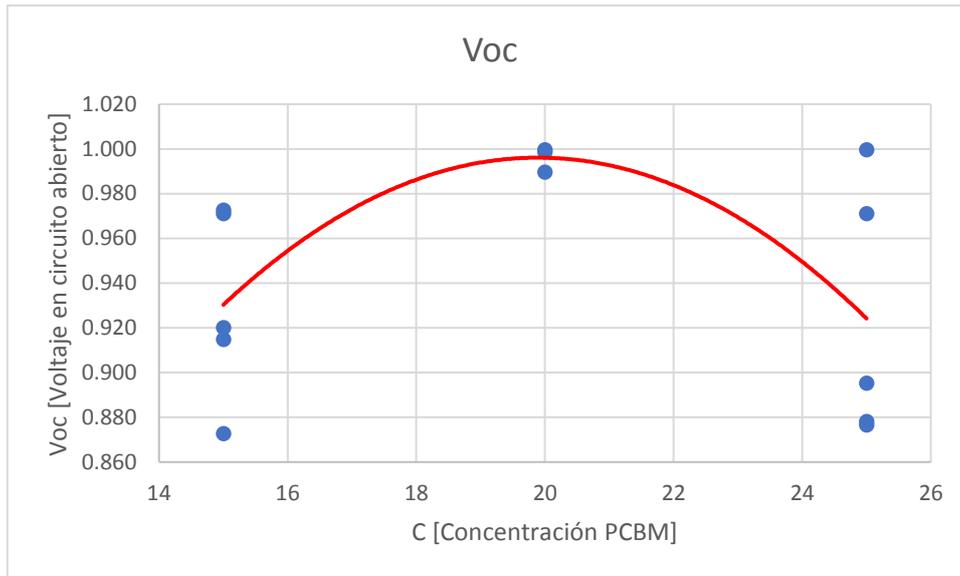


Figura 34. Regresión de los datos del voltaje en circuito abierto, Voc.

$$Voc = -0.0028 C^2 + 0.1095 C - 0.0927$$

Ecuación 5. Voltaje en circuito abierto.

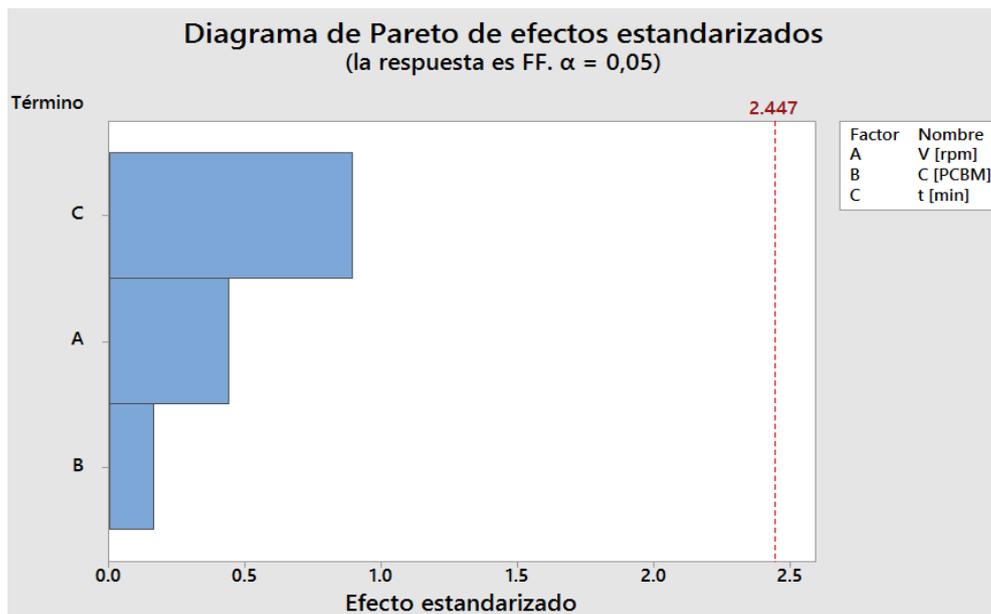


Figura 35. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de FF.

El factor de forma, FF, es la relación entre la potencia máxima (o el producto de la corriente y la tensión en el punto de máxima potencia) y el producto de Jsc y Voc. Su valor es más alto cuanto mejor es la celda. Por lo general, un valor bajo de FF está asociado con la existencia de pérdida de eficiencia en el dispositivo, mientras que una

celda de buena calidad suele tener valores de FF superiores a 0.70, al realizar el diagrama de Pareto (figura 34) se puede observar que el factor que mayor influencia tiene sobre este es el tiempo de evaporación de los solventes de las celdas.

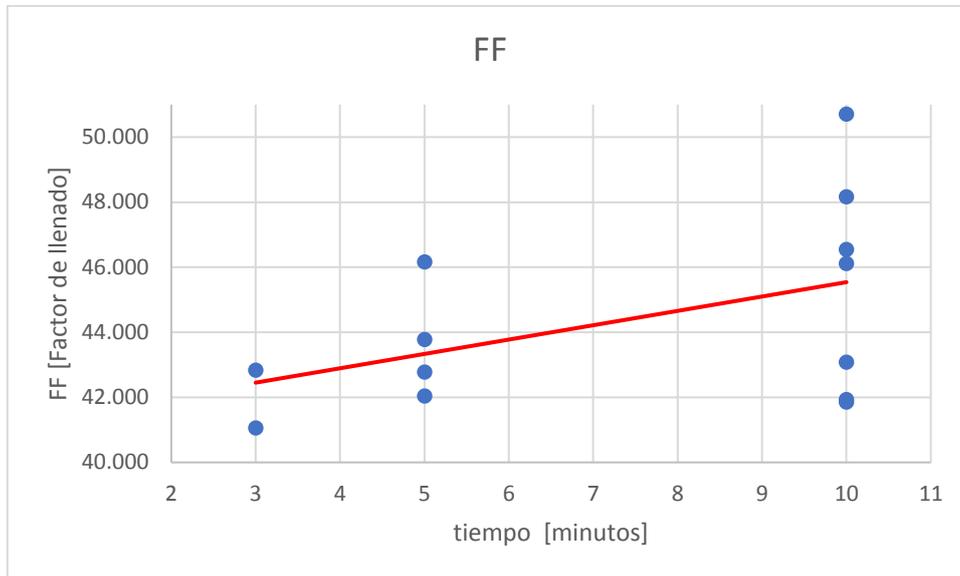


Figura 36. Regresión de los datos del factor de llenado, FF.

$$FF = 0.4411 t + 41,129$$

Ecuación 6. Factor de llenado.

Graficando los tres parámetros de respuesta (Jsc, Voc, FF) en un diagrama de superficie en 3D, y con el método de interpolación de la distancia, el cual proporciona estimaciones de Z dentro del rango de sus datos, se obtiene:

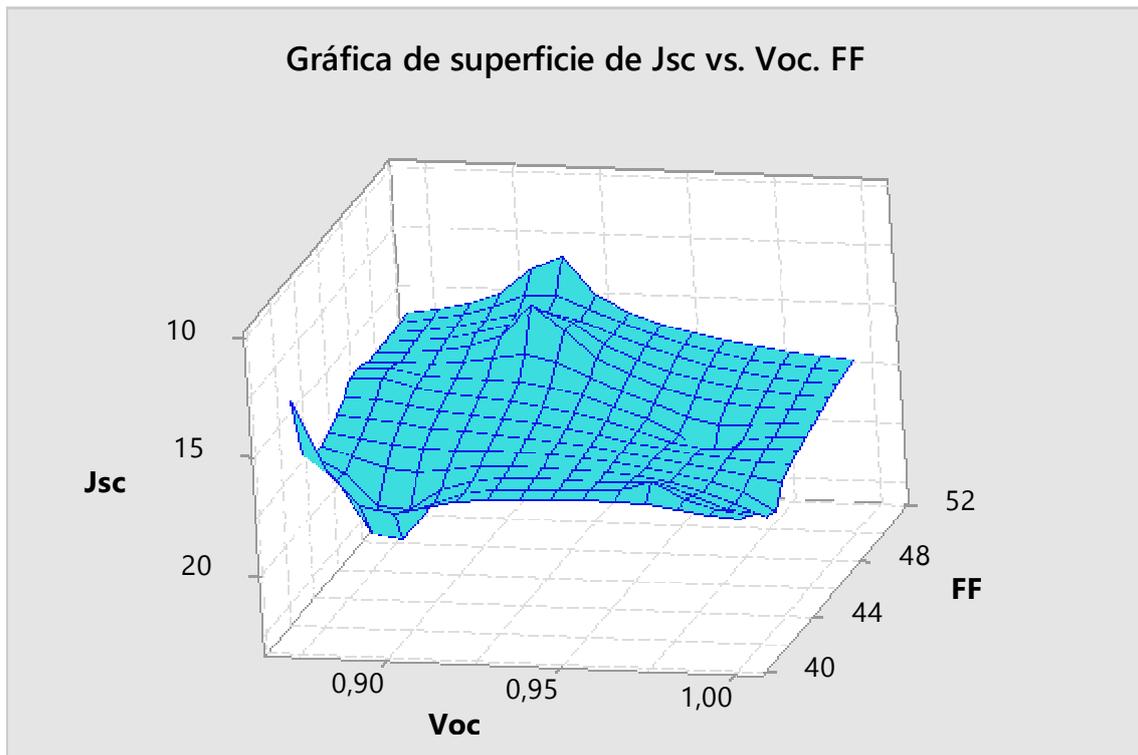


Figura 37. Gráfica de superficie de Jsc vs Voc y FF.

De la figura 36 se puede observar que la mejor eficiencia que reportará la celda fotovoltaica es la que lleva la combinación de 4500 rpm, 25 mg de PCBM y 10 minutos de calentamiento para la evaporación de los solventes.

4.5 Modelo matemático

El modelo matemático que representa la influencia de los parámetros ya mencionados sobre la celda fotovoltaica de perovskita da como resultado la gráfica anterior y ésta está expresada de la siguiente forma:

$$\%E = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P * \text{Área}}$$

Ecuación 3. Ecuación de eficiencia

Reemplazando las ecuaciones encontradas de cada uno de los factores que compone la ecuación de la eficiencia de la celda, encontramos el modelo matemático que se formula así:

Ecuación 7. Modelo matemático

$$\%E = \left(\frac{0.00015809}{P * A} \right) * [C^4 t + 93.2419 C^4 - 82.5876 C^3 t - 7700.63 C^3 + 321405 C^2 t + 2.99684 \times 10^7 C^2 - 1.25029 \times 10^7 C t - 1.16579 \times 10^9 C + 1.05834 \times 10^7 t + 9.86818 \times 10^8]$$

CAPÍTULO 5

5 Conclusiones Generales

- Se logró un celda fotovoltaica de perovskita con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ usando el método de síntesis de lavado antisolvente.
- Se identificaron las variables para el diseño de experimentos, las cuales fueron el grosor de la película de perovskita, que se ve reflejada como la velocidad de rotación del spin coating, la concentración del polímero PCBM, y el tiempo de evaporación del solvente que estaba presente en la síntesis de la perovskita.
- El diseño de experimento tipo Plackett-Burman fue el que mejor se ajustó a los requerimientos del trabajo de investigación realizado, ya que se buscaba reducir tiempos y costos con el menor número de experimentos.
- Según el análisis realizado con el diagrama de Pareto para efectos estandarizados, la concentración del polímero PCBM fue el que mayor influencia reflejaba sobre la eficiencia de la celda fotovoltaica de perovskita.
- La mejor celda de perovskita se ensambló cuando la velocidad de rotación del spin coating, al momento de realizar la deposición de la perovskita fue de 4500 rpm.
- Según las corridas del diseño de experimentos, la concentración del polímero PCBM de 25 mg/ml fue la mejor para alcanzar la eficiencia más alta.
- El tiempo de evaporación de los solventes presentes en la síntesis de la perovskita fue de 10 min.

- La celda fotovoltaica de perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ alcanzó una eficiencia de 8,607%.
- En los espectros obtenidos por la difracción de rayos X se observa que la película de perovskita que fue depositada sobre el vidrio/FTO, tiene alta cristalinidad y posee una estructura cúbica.
- De las micrografías electrónicas de barrido se denota que la capa de perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tiene un grosor de aproximadamente 200 nm.
- Del estudio de IPCE, se obtiene que está en un rango del 60 al 90% para las longitudes de onda de los 400 a 750 nm.
- Las condiciones ambientales tales como las lluvias conllevan un aumento en la humedad en el ambiente, lo que incrementa la dificultad de la síntesis de las soluciones de perovskita.
- Se alcanzó el objetivo principal de diseñar una aproximación de modelo matemático en la que se puede comprender el comportamiento de la variación de los factores tomados (Grosor de la película de perovskita, la concentración del polímero PCBM y el tiempo de evaporación de los solventes) en la síntesis de una celda de perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (metilamonio de yoduro de plomo).

CÁPITULO 6

6 Bibliografía

- [1] “unesco.” .
- [2] “Our Planet _ UNEP Knowledge Repository.” .
- [3] “Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems - Google Libros.” .
- [4] “Le brillant avenir de l’énergie solaire _ Pour la Science.” .
- [5] R. De, “R e n o v a b l e s,” 2009.
- [6] “Energía Renovable con DeltaVolt - Energía solar y eólica en Peru.” .
- [7] J. Valle-Pereña and H. Ortega-Navarro, “Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026,” *Secr. Energía*, pp. 1–156, 2012.
- [8] D. Ginley and D. Cahen, “Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability.” 2012.
- [9] P. G. McCormick and H. Suehrcke, “The effect of intermittent solar radiation on the performance of PV systems,” *Sol. Energy*, vol. 171, no. February, pp. 667–674, 2018.
- [10] P. J. Ireland, S. Wagner, L. L. Kazmerski, and R. L. Hulstrom, “A combined irradiance-transmittance solar spectrum and its application to photovoltaic efficiency calculations,” *Science*, vol. 204, no. 4393. pp. 611–613, 1979.
- [11] J. A. Zoutendyk, “DEVELOPMENT OF LOW-COST SILICON CRYSTAL GROWTH TECHNIQUES FOR TERRESTRIAL PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSIONt,” vol. 20, no. L, pp. 249–257, 1978.
- [12] Á. A. L, D. H. B, L. O. A, and L. M. O, “fotovoltaicas de silicio monocristalino , policristalino y amorfo para mediciones meteorológicas de la ciudad Santiago de Cali .,” 2015.
- [13] B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, “Polymer-fullerene composite solar cells,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 1, pp. 58–77, 2008.
- [14] X. Chen *et al.*, “Broadband Enhancement in Thin-Filme Amorphous Silicon Solar Cells Enabled by Nucleated Silver Nanoparticles,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 5, pp. 2187–92, 2012.
- [15] K. H. Ko, Y. C. Lee, and Y. J. Jung, “Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO₂solar cells (DSSC) by doping of metal ions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 283, no. 2, pp. 482–487, 2005.
- [16] N. Roslan, M. E. Ya’acob, M. A. M. Radzi, Y. Hashimoto, D. Jamaludin, and G. Chen, “Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading: New insights for solar radiation manipulation,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 92, no. February, pp. 171–186, 2018.
- [17] J. A. Nissen *et al.*, “Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites,” *Science (80-)*, vol. 338, no. November, pp. 567–571, 2012.
- [18] P. Tonui, S. O. Oseni, G. Sharma, Q. Yan, and G. Tessema Mola, “Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 91, no. November 2017, pp. 1025–1044, 2018.

- [19] E. P. Gutiérrez, "Arquitecturas y Fabricación de Celdas Solares Orgánicas," 2014.
- [20] S. U. Riveros, "Síntesis, caracterización y aplicación de poli-3,4-dialcoxitiofenos," 2012.
- [21] T. Baikie *et al.*, "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 18. p. 5628, 2013.
- [22] A. R. B. M. Yusoff and M. K. Nazeeruddin, "Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 851–866, 2016.
- [23] D. Esparza *et al.*, "Effect of different sensitization technique on the photoconversion efficiency of CdS quantum dot and cdse quantum rod sensitized TiO₂ solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 24, pp. 13394–13403, 2015.
- [24] "Editorial CSIC _ Libro _ Láminas delgadas y recubrimientos." .
- [25] Q. B. M. A. Ortiz and C. De Publicaciones, *Diseño de Experimentos : Estrategias y Análisis en Ciencia y Tecnología* .
- [26] S. D. Sheet, "SIGMA-ALDRICH," no. 1907, pp. 1–8, 2018.
- [27] M. G. Kanatzidis, "Conductive Polymers," *Chemical and Engineering news*, vol. 3. pp. 36–54, 1990.
- [28] O. Pel and A. Tlv, "Material Safety Data Sheet Material Safety Data Sheet," no. 973, pp. 14–16, 1999.
- [29] S. D. Sheet, "SIGMA-ALDRICH," no. 1907, pp. 1–16, 2018.
- [30] "Photovoltaic properties of multilayered quantum dot quantum - Technische Informationsbibliothek (TIB)." .
- [31] S. Sidhik, D. Esparza, A. Martínez-Benítez, T. López-Luke, R. Carriles, and E. De la Rosa, "Improved performance of mesoscopic perovskite solar cell using an accelerated crystalline formation method," *J. Power Sources*, vol. 365, pp. 169–178, 2017.
- [32] M. Luisa, R. García, and J. González, "Manual Básico de Operación del equipo de Difracción de Rayos-x Rigaku DMAX 2200 Versión 2006 Octubre del 2006 Prólogo," 2006.
- [33] "Caracterización de materiales_ avances teóricos y experimentales de la ." .
- [34] "IPCE." .