



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
FOTOVOLTAICOS PARA PANELES SOLARES DE BAJO
COSTE Y ALTA EFICIENCIA***

***SÍNTESE E CARACTERIZACIÓN DE MATERIAIS
FOTOVOLTAICOS PARA PANEIS SOLARES DE BAIXO
CUSTE E ALTA EFICIENCIA***

***SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOTOVOLTAIC
MATERIALS FOR LOW COST AND HIGH
EFFICIENCY SOLAR PANELS***

**Directores: Manuel Sánchez Andújar
Socorro Castro García**

DAFNE PORTELA CARLOSENA

Curso: 2014/2015 – Convocatoria: JULIO

RESUMEN/RESUMO/ABSTRACT.....	7
1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 La necesidad de las energías renovables.....	10
1.2 La energía Solar Fotovoltaica.....	12
1.2.1 La Radiación Solar.....	12
1.2.2 Descripción de sistemas fotovoltaicos.....	14
1.2.3 El efecto fotovoltaico.....	15
1.3 Desarrollo de materiales fotovoltaicos.....	19
1.3.1 Células fotovoltaicas de primera generación.....	19
1.3.2 Células fotovoltaicas de segunda generación.....	20
1.3.3 Células solares sensibilizadas por colorante.....	21
1.3.4 Células fotovoltaicas basadas en perovskitas híbridas.....	24
1.4 Materiales fotovoltaicos basados en compuestos con estructura perovskita.....	24
1.4.1 Estructura tipo perovskita.....	24
1.4.2 Evolución de las perovskitas en el ámbito fotovoltaico.....	25
1.4.3 La perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI ₃).....	27
1.5 Referencias bibliográficas de la sección de <i>Introducción</i>	30
2. OBJETIVOS.....	33
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Síntesis del precursor yoduro de metilamonio.....	35
3.2 Síntesis de la perovskita en lámina delgada.....	35
3.2.1 Preparación de las disoluciones precursoras.....	36
3.2.1.1 Estudio del empleo de diferentes disolventes.....	36
3.2.1.2 Estudio del empleo de MAI como aditivo - Preparación de las diferentes disoluciones precursoras de mezclas MAI/MAI/PbI ₂	36
3.2.2 Deposición de las disoluciones para la síntesis en lámina delgada.....	37
3.2.2.1 Método de “un paso”.....	37
3.2.2.2 Método de “ <i>dip-coating</i> ”.....	38
3.2.3 Tratamiento térmico.....	39
3.3 Referencias bibliográficas de la sección de <i>Procedimiento experimental</i>	39

4. INSTRUMENTAL Y MÉTODOS.....	41
4.1 <i>Spin-coating</i>	41
4.2 Medida del tamaño de partícula en disolución	41
4.3 UV-Vis para la determinación del <i>band-gap</i>	42
4.4 Microscopía confocal para espectroscopía de fluorescencia.....	43
4.5 Caracterización estructural por difracción de rayos-X.....	44
4.6 Caracterización morfológica y composicional mediante microscopía electrónica de barrido (SEM - <i>Scanning Electron Microscope</i>)	45
4.7 Referencias bibliográficas de la sección de <i>Instrumental y métodos</i>	47
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
5.1 Síntesis de la perovskita en lámina delgada.....	48
5.1.1 Estudio del empleo de diferentes disolventes.....	48
5.1.2 Estudio del empleo de diferentes métodos de deposición.....	50
5.1.3 Estudio del empleo de MACl como aditivo	51
5.1.3.1 Estudio de las disoluciones precursoras	51
5.1.3.2 Caracterización estructural, morfológica y composicional de las láminas delgadas.....	55
5.1.3.3 Estudio de las propiedades de las láminas delgadas.....	61
5.2 Referencias bibliográficas de la sección de <i>Resultados y discusión</i>	64
CONCLUSIONES/CONCLUSIÓN/CONCLUSIONS.....	68

RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado (TFG) se han estudiado diferentes métodos de síntesis y optimización para la preparación de las láminas delgadas de la perovskita híbrida inorgánica-orgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) para su empleo como sensibilizador en dispositivos fotovoltaicos.

Se ha estudiado la influencia del disolvente, la técnica de deposición en el sustrato de vidrio ("*spin-coating*" y "*dip-coating*") y la adición del cloruro de metilamonio (MACl) como aditivo en la preparación de las láminas delgadas.

Los resultados obtenidos indican que el recubrimiento se optimiza al emplear DMF como disolvente, "*spin-coating*" como técnica de deposición y MACl como aditivo.

Para su caracterización se han empleado las técnicas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y dispersión dinámica de la luz.

Para el estudio de sus propiedades, se ha empleado la técnica de espectroscopía de absorción UV-Visible y se ha determinado el espectro de emisión fluorescente.

Los resultados indican que la perovskita bajo estudio absorbe en un amplio rango de longitudes de onda, lo que supone un 48% de la emisión solar y emite también en un amplio rango de longitudes de onda, lo cual le confiere las características deseadas para su empleo como sensibilizador en dispositivos fotovoltaicos así como en LEDs.

RESUMO

Neste Traballo Fin de Grao (TFG) estudáronse diferentes métodos de síntese e optimización para a preparación das láminas delgadas da perovskita híbrida inorgánica-orgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) para seu emprego como sensibilizador en dispositivos fotovoltaicos.

Estudouse a influencia do disolvente, a técnica de deposición no substrato de vidro ("*spin-coating*" e "*dip-coating*") e a adición de cloruro de metilamonio (MACl) como aditivo na preparación das láminas delgadas.

Os resultados obtidos indican que o recubrimento optimízase empregando DMF como disolvente, "*spin-coating*" como técnica de deposición e MACl como aditivo.

Para a súa caracterización empregáronse as técnicas de difracción de raios-X, microscopía electrónica de varrido e dispersión dinámica da luz.

Para o estudo das súas propiedades, empregouse a técnica de espectroscopía de absorción UV-Visible e determinouse o espectro de emisión fluorescente.

Os resultados indican que a perovskita baixo estudio absorbe nun amplo rango de lonxitudes de onda, o que supón un 48% da emisión solar e emite tamén nun amplo rango de lonxitudes de onda, o que lle confire as características desexadas para seu emprego como sensibilizador nos dispositivos fotovoltaicos así como en LEDs.

ABSTRACT

In this Final Grade Project we have studied different methods of synthesis and optimization for the preparation of hybrid inorganic-organic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) thin films for use as sensitizer in photovoltaic devices.

We have studied the influence of the solvent, the deposition method on glass substrate ("*spin-coating*" and "*dip-coating*") and the addition of methylammonium chloride (MACl) as additive in the preparation of thin films.

The results obtained indicate that the coating is optimized by using DMF as solvent, "*spin-coating*" as deposition method and MACl as additive.

For the characterization we employed the techniques of X-ray diffraction, dynamic light scattering and scanning electron microscopy.

To study thin films properties, we used the technique of UV-Visible spectroscopy and the fluorescent emission spectrum was determined.

The results indicate that the thin films of perovskite absorbs in a wide range of wavelengths, representing 48% of the solar emission and also emits in a broad range of wavelengths, which confers the desired characteristics for use as sensitizer in photovoltaic devices and LEDs.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 La necesidad de las energías renovables

El funcionamiento de las sociedades modernas, industriales y postindustriales se produce como consecuencia del uso de cantidades de energía desmesuradas. 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 su agotamiento será cuestión de plazos no muy largos. A modo de ejemplo, en la [Figura 1.1](#) se indica el panorama actual de la generación de energía eléctrica en España.

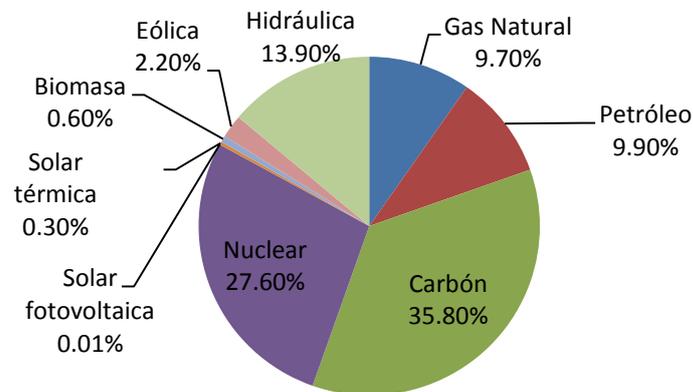


Figura 1. 1: Panorama actual de la generación de energía eléctrica en España.^[1]

El consumo exponencialmente creciente de estos recursos ha desencadenado una gran cantidad de problemas que pueden clasificarse en tres categorías:

- *Problemas medioambientales:* como el calentamiento global, debido al efecto invernadero creciente provocado por el incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera que procede de la quema de combustibles fósiles. También la lluvia ácida y la contaminación de grandes núcleos de población son cuestiones que se clasifican en este apartado.
- *Problemas de sostenibilidad:* relacionadas con el agotamiento de las 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”.

- *Problemas sociales y políticos:* a los que da lugar 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 muy conflictivos y son causa de guerras y tensiones continuas.

Las denominadas energías renovables pueden contribuir a resolver, al menos parcialmente, las dificultades de abastecimiento que al parecer se presentarán en un futuro no lejano. Las energías renovables son aquellas que se producen de manera continua y son inagotables a escala humana. Además tiene 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 como combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), energía nuclear, etc.

Las energías renovables son parte de la energía que el sol aporta a la tierra en cada momento. El sol es la fuente de energía de la tierra, la cual se recibe en forma de radiación que retiene la atmósfera 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 medio del efecto de la fotosíntesis, en viento por los gradientes térmicos que se producen en la atmósfera o en energía hidráulica por la evaporación de los mares.

De esta forma, el sol está presente en todo el marco de las energías renovables:

- *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.

- *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.

- *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 combustibles.
- *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*: que permite transformar en electricidad la radiación solar por medio de células fotovoltaicas integrantes de módulos solares.

1.2 La energía Solar Fotovoltaica

1.2.1 La 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 del sol se transmite al exterior mediante la denominada radiación solar.

La radiación en el sol es de 63.450.729 W/m². Si suponemos que el sol emite en todas las direcciones y construimos una esfera que llegue hasta la atmósfera terrestre, es decir, que tenga un radio de la distancia de 149,6 millones de Km podremos 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 conocida como constante solar (1.353 W/m²), variable durante el año un ±3% a causa de la *elipticidad* de la órbita terrestre. De forma representativa, se explica en la [Figura 1.2](#).

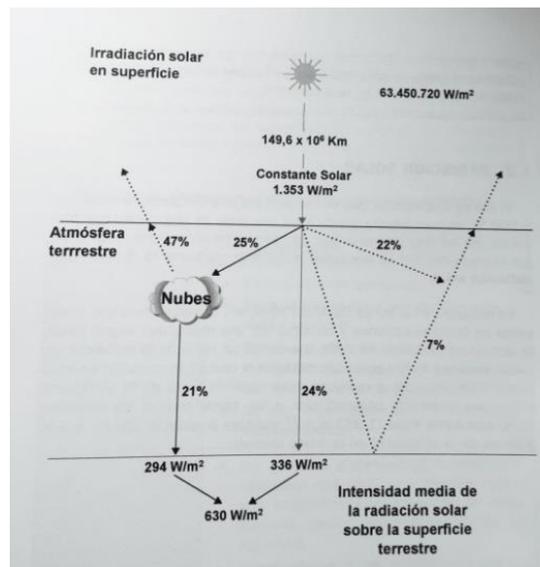


Figura 1. 2: La radiación Solar. ^[2]

A la tierra sólo llega aproximadamente un tercio de la energía total interceptada por la atmósfera, y de ella el 70% cae al mar.

La luz del sol no tiene color y se denomina “luz blanca”. Pero en realidad, está compuesta por diferentes colores. Solo podemos verlo cuando la luz pasa a través de un prisma que separa los colores como un espectro llamado “arco iris”. Este espectro (Figura 1.3) se compone de:

- *Rango ultravioleta* que supone un 5% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 300 y 400 nm.
- *Rango visible* que supone un 43% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 400 y 700 nm (rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, añil y violeta).
- *Rango infrarrojo* que supone un 52% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 700 y 2500 nm.

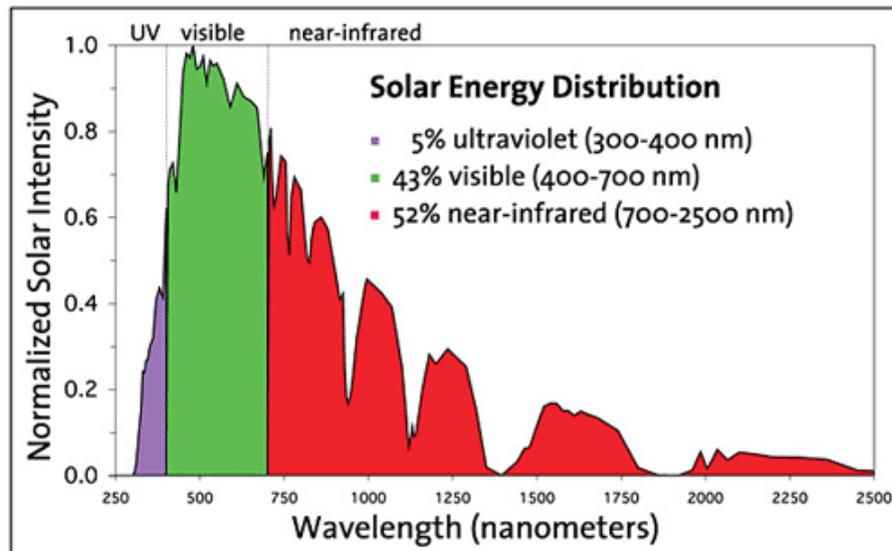


Figura 1.3 Espectro solar normalizado ^[3]

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.

1.2.2 Descripción de 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, pero esencialmente posee los siguientes componentes:

- *Generador fotovoltaico*: encargado de captar y convertir la radiación solar en corriente eléctrica mediante módulos fotovoltaicos.
- *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.
- *Regulador de carga*: encargado de proteger y garantizar el correcto mantenimiento de la carga de la batería y evitar sobretensiones que puedan destruirla.
- *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.

- *Elementos de protección del circuito:* como interruptores de desconexión, diodos de bloqueo, etc... dispuestos entre diferentes elementos del sistema, para proteger la descarga y derivación de elementos en caso de fallo o situaciones de sobrecarga.

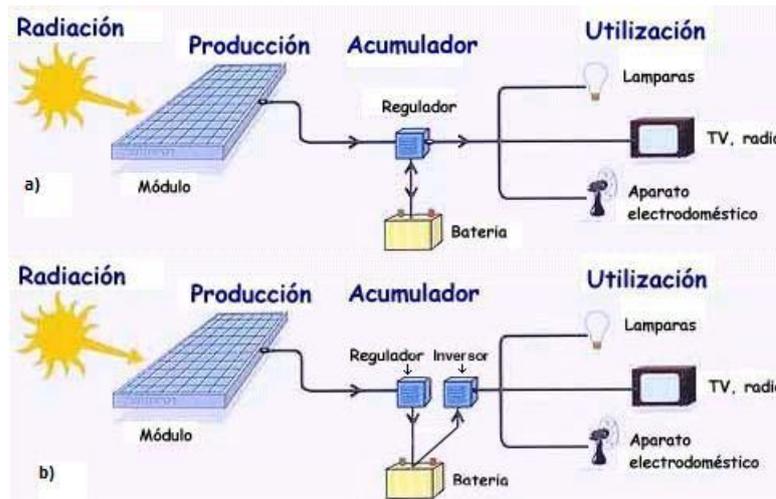


Figura 1. 4: a) Una instalación solar fotovoltaica sin inversor, utilización a 12Vcc,
b) Una instalación solar fotovoltaica con inversor, utilización a 230Vca.^[4]

Una vez almacenada la energía eléctrica en el acumulador hay dos opciones: sacar una línea directamente de éste para la instalación y utilizar lámparas y elementos de consumo de continua (Figura 1.4-a) o bien transformar la corriente continua en alterna de 230 V a través de un inversor (Figura 1.4-b).

1.2.3 El efecto fotovoltaico^[5]

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:

- Efecto fotoeléctrico: consiste en un desprendimiento de electrones de la superficie de los metales al chocar con dicha superficie fotones de suficiente energía, dando lugar a una corriente eléctrica denominada *fotoeléctrica*.

- Efecto fotovoltaico: consiste en la generación de una fuerza electromotriz en el seno de un material al hacer incidir sobre él fotones que interactúan con electrones generando el par electrón-hueco, dando lugar a una corriente eléctrica.

La teoría de bandas nos permite explicar este efecto fotovoltaico para el estado sólido: cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) 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, independiente 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 de la de conducción se le denomina *banda prohibida* o *band-gap (gap)* en la cual no pueden encontrarse los electrones.

Según este modelo, los materiales pueden clasificarse en (Figura 1.5):

- *Conductores*: son materiales (generalmente metales) cuyas bandas de valencia y de conducción se encuentran muy próximas entre sí, en algunos casos incluso se encuentran solapadas. En este caso, los electrones de valencia pueden ser promovidos fácilmente hacia la banda de conducción con una pequeña perturbación.
- *Aislantes*: son materiales cuyas bandas de valencia y de conducción se encuentran excesivamente separadas por un elevado *gap* por lo que resulta imposible promover un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción.
- *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.

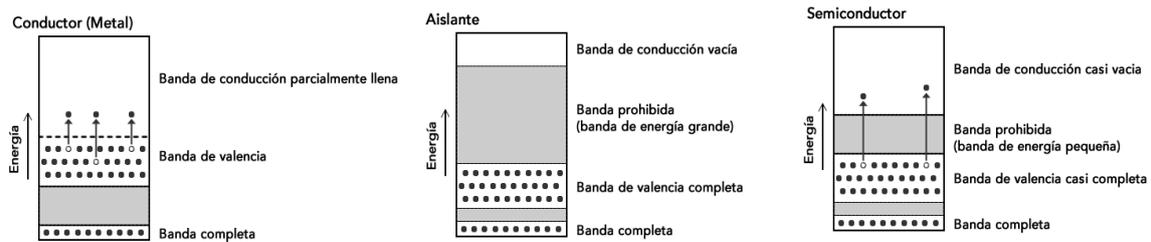


Figura 1.5 : Los materiales según la teoría de bandas. [6]

Los materiales que se emplean en las células 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.

Sólo este efecto no es suficiente para generar corriente eléctrica ya que la absorción del fotón genera la excitación del electrón hacia la banda de conducción pero pronto pierde dicha energía y vuelve a su posición original emitiendo energía en forma de luz (Figura 1.6).

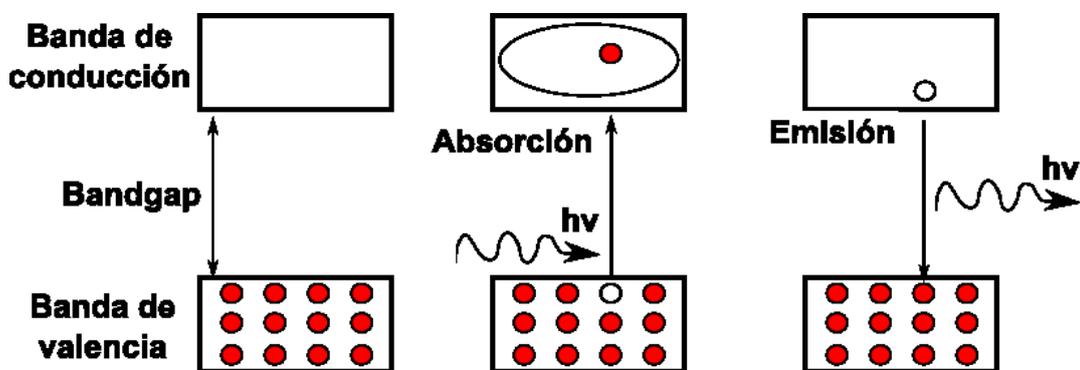


Figura 1.6 Absorción y emisión de luz en materiales semiconductores

Los semiconductores pueden doparse para incrementar su conductividad y generar propiedades interesantes como las responsables del funcionamiento de células solares.

- *Semiconductores tipo n:* (Figura 1.7-a) 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.

- *Semiconductores tipo p:* (Figura 1.7-b) 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.

Mediante la “unión p-n” (Figura 1.7-c) 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 difundiendo hacia lados opuestos.

Cuando la luz incide sobre la célula, los fotones generan el par electrón-hueco. Llevando a los electrones a la zona “n” y a los huecos a la zona “p” como puede apreciarse en la Figura 1.7-c y 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”.

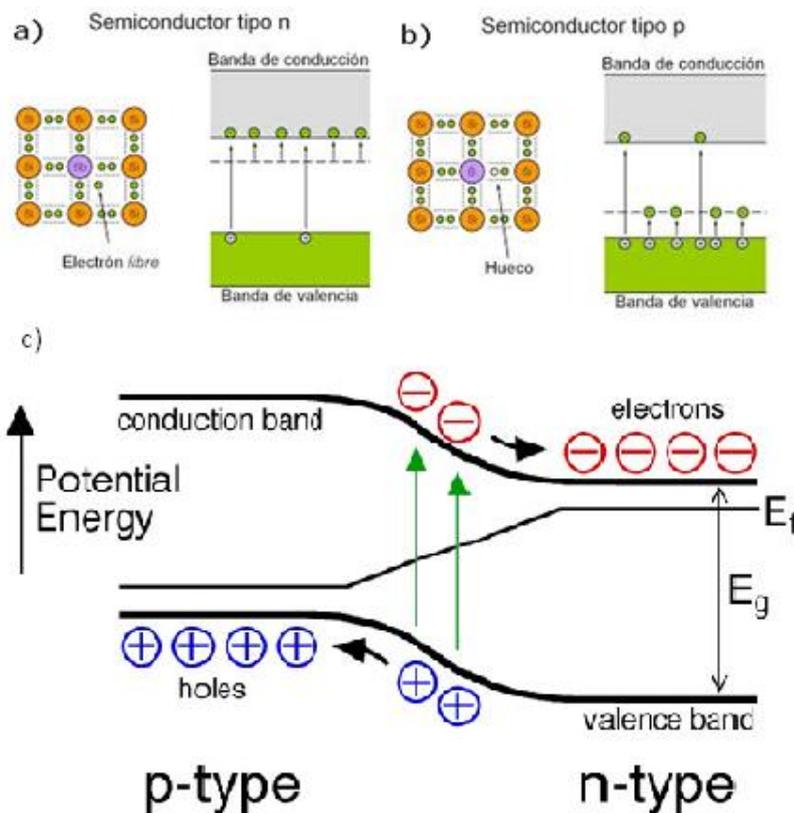


Figura 1.7 a) Semiconductor tipo n b) Semiconductor tipo p c) Unión “p-n” [7]

1.3 Desarrollo de materiales fotovoltaicos

1.3.1 Células fotovoltaicas de primera generación

La primera generación de células fotovoltaicas son de silicio cristalino (Si-sc: silicio monocristalino, Si-pc: silicio policristalino), el material semiconductor por excelencia, con un *band-gap* de 1.11eV a 300K. 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 (Figura 1. 8).

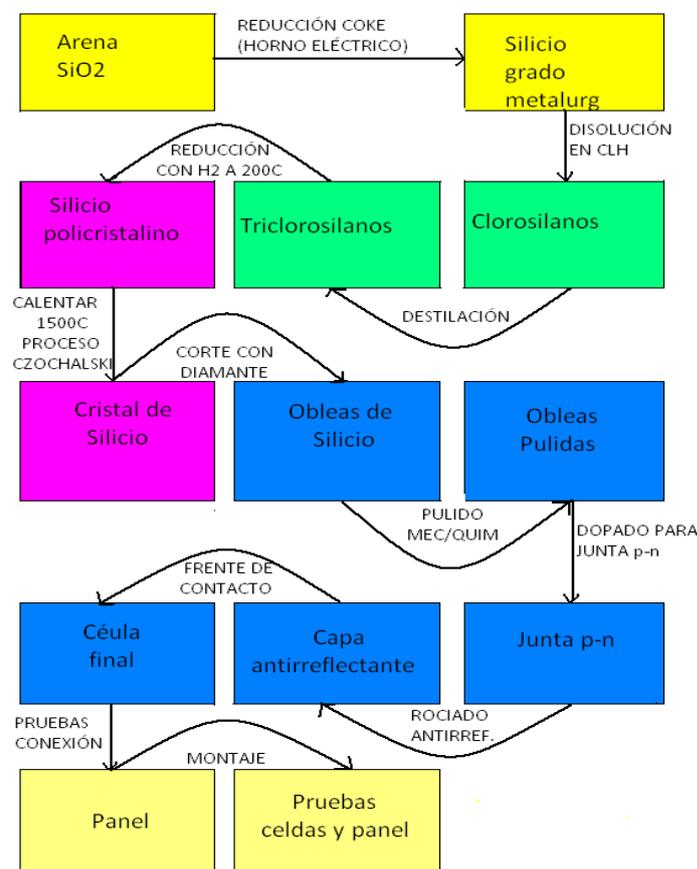


Figura 1. 8: Proceso general de producción de celdas y paneles solares de silicio monocristalino. ^[8]

Cada célula 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 células solares cristalinas, cuanto más finas sean se necesitará menos cantidad de silicio para fabricar una célula, reduciendo así el coste. El espesor medio de las obleas se ha reducido de 0,32 mm en 2003 a 0,17 mm en 2008 aumentando su rendimiento de un 14% a un 16%. Se tiene como objetivo reducir el espesor de las obleas y aumentar a la vez su rendimiento.

El Si-pc consta esencialmente de granos de silicio cada uno con una orientación cristalográfica diferente y se fabrica de forma similar al Si-sc con la diferencia que en su proceso de fabricación se emplea silicio de menor calidad y coste. Por lo tanto, la eficiencia de las células solares será menor debido a la cantidad de defectos cristalinos e impurezas de contaminantes que es mayor. No obstante, se han conseguido rendimientos del 14%.

Esta generación de células fotovoltaicas posee las ventajas de elevadas eficiencias pero la gran desventaja de un elevado coste de fabricación.

1.3.2 Células fotovoltaicas de segunda generación

En este apartado se considera la tecnología fotovoltaica de láminas delgadas donde todas las células poseen una capa fina o absorbente con un espesor de pocos micrómetros.

Este tipo de células solares pueden fabricarse a partir de películas muy finas de silicio amorfo, Si-a, en la que los átomos están desordenados y no se disponen en la estructura cristalina descrita previamente. 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 células solares de silicio cristalino.

Existe la posibilidad de utilizar otros materiales en lugar del Si-a, en particular el cobre-indio-diselenio (Cu-In-Se_2 , conocido usualmente como CIS), el cobre-indio-galio-diselenio (CIGS), cadmio-teluro (CdTe). Estas opciones son generalmente denominadas *células 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 teluro de cadmio pueden ser fabricados utilizando un proceso relativamente sencillo y barato 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 células para poder solventar el problema.

Esta generación de células 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 de teluro.

1.3.3 Células solares sensibilizadas por colorante^[9]

En las células solares basadas en uniones p-n, la absorción de luz seguida de la generación de cargas que se transporta a los electrodos se lleva a cabo en el mismo material, un semiconductor inorgánico. Sin embargo, las células 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 1.9):

- *El 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, etc.).
- *El electrodo:* consiste en una película de semiconductor de óxido metálico nanoestructurado, generalmente TiO_2 , y es donde se encuentra anclado el captador de luz.
- *El contraelectrodo:* por lo general un substrato conductor metálico
- *Sistema REDOX:* compuesto generalmente por un electrolito líquido de par redox I^-/I_3^- .

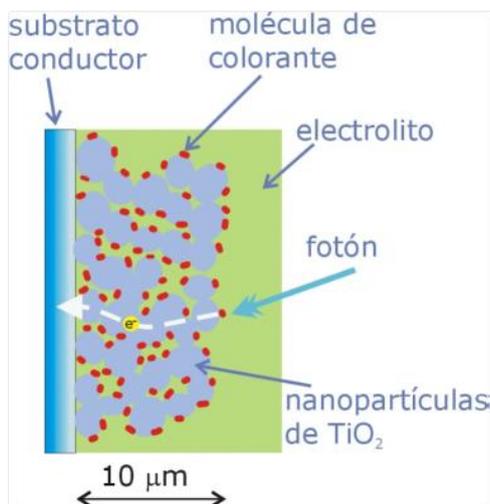


Figura 1. 9: Célula sensibilizada con colorante. [9]

De forma esquemática puede entenderse el funcionamiento de este tipo de células mediante la Figura 1.10:

1. Con la absorción de luz los fotones incidentes estimulan la molécula de colorante hasta formar un estado excitado (un e^- del orbital HOMO salta al orbital LUMO).
2. Los electrones se introducen en la banda de conducción del material semiconductor (en la figura el TiO_2)

3. Los electrones se desplazan del electrodo hacia el contraelectrodo (substrato metálico, en la figura el Pt) generando así la corriente eléctrica.
4. El electrón es reinyectado en el sistema REDOX .
5. La regeneración de las moléculas de colorante oxidadas tiene lugar a través del sistema donador de e^- del electrolito líquido I^-/I_3^- .

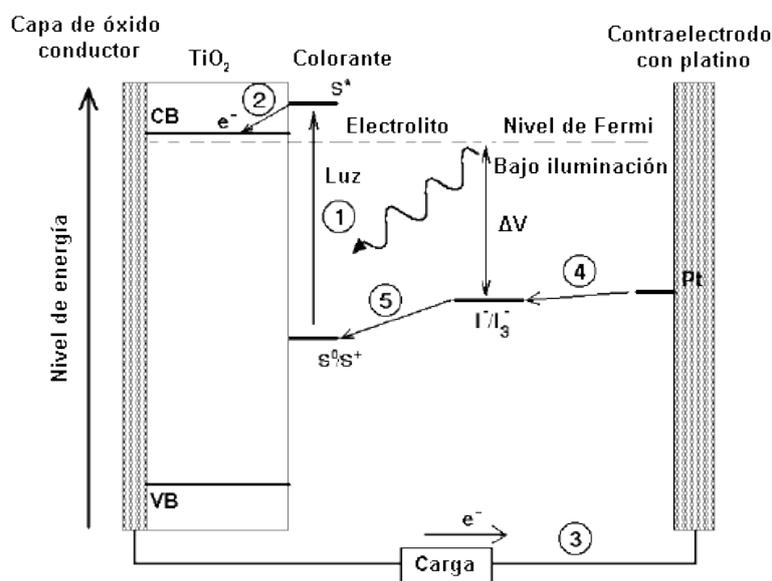


Figura 1. 10 Funcionamiento de las células sensibilizadas por colorante ^[10]

A diferencia de las células 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 células. 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 e^- en la película de TiO_2 hacia la HTM.

La principal ventaja de este tipo de células fotovoltaicas es el bajo coste de fabricación pero poseen una baja eficiencia y una estabilidad limitada.

1.3.4 Células fotovoltaicas basadas en perovskitas híbridas

Uno de los principales inconvenientes de las células 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.

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

- *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.
- *Amplio espectro de absorbanza* ya que absorben en la mayor parte del espectro visible y cerca del infrarrojo de la luz solar.
- *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.
- *Elevada polaridad:* que representa la separación de las cargas eléctricas en la misma molécula.
- *Elevada estabilidad termodinámica* en comparación con los colorantes orgánicos o complejos de coordinación.

1.4 Materiales fotovoltaicos basados en compuestos con estructura perovskita

1.4.1 Estructura tipo perovskita^[11]

Perovskita es un nombre asociado a una familia de general 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 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 1.11](#)

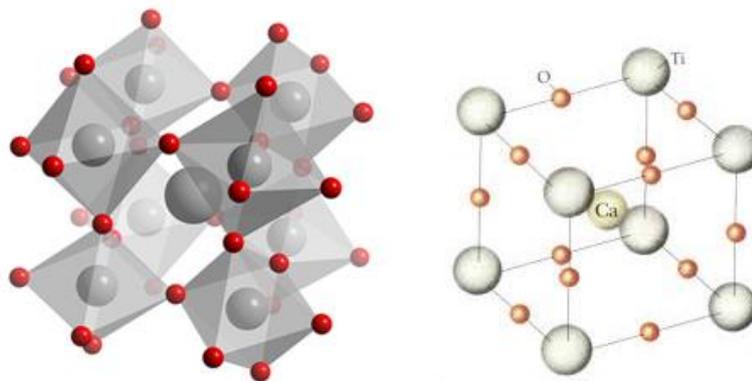


Figura 1. 11 Estructura tipo perovskita del $CaTiO_3$. ^[12]

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 y, por tanto, por el sin fin de aplicaciones tecnológicas que poseen. Las perovskitas forman además una familia muy numerosa, ya que casi todos los iones metálicos de la tabla periódica pueden incorporarse a esta estructura.

1.4.2 Evolución de las perovskitas en el ámbito fotovoltaico

La primera observación de generación de una corriente fotoeléctrica en un material con estructura tipo perovskita fue en el $BaTiO_3$ y un fenómeno similar fue encontrado en el $LiNbO_3$ ^[13]. En base a esto, se empieza a explorar el potencial de otras perovskitas de tipo oxídico 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 baja (inferior al 1%).

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

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 célula fotovoltaica basada en estas perovskitas fue una célula solar de TiO_2 con estructura mesoporosa sensibilizada con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (MAPbX_3) obteniéndose eficiencias de conversión moderadas (alrededor del 3-4%) debido a la poca estabilidad de la célula con electrolito líquido.

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

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,N-dimethoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobi-fluorene*) en el TiO_2 mesoporoso.

En la siguiente [Figura 1.12](#), se puede observar el crecimiento exponencial del interés de este tipo de células fotovoltaicas:

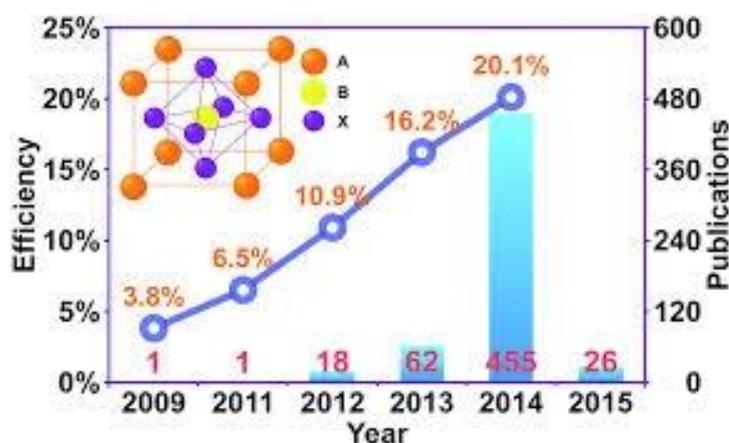


Figura 1. 12 Crecimiento del interés del empleo de células fotovoltaicas basadas en compuestos con estructura tipo perovskita ^[14]

De forma esquemática, puede entenderse el funcionamiento de los compuestos con estructura tipo perovskita como sensibilizadores de células fotovoltaicas mediante la [Figura 1.13](#):

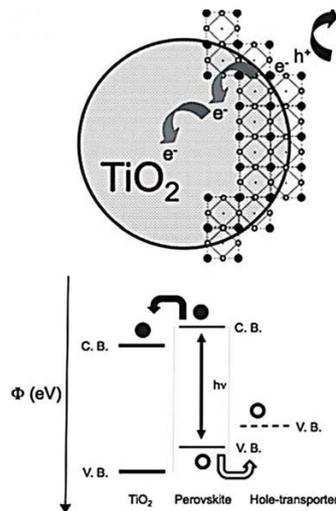


Figura 1. 13 Transferencia y transporte de carga en las células fotovoltaicas sensibilizadas con perovskitas.

1.4.3 La perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3)^[15]

ESTRUCTURA

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

En estas perovskitas, la ordenación orientada de los cationes orgánicos (grandes) acoplados de forma inclinada, distorsionando los octaedros generan una superred.

La perovskita MAPbI_3 posee 3 polimorfos según la temperatura^[16]:

A elevadas temperaturas, posee una estructura de perovskita cúbica (Figura 1.14) 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 . La primera transición de fase tiene lugar a 327.4K y va de la estructura cúbica a la tetragonal (Figura 1.15), decreciendo el número de estados desordenados del MA^+ a 8. La segunda transición de fase tiene lugar a 162.2K y va de la estructura tetragonal a la ortorrómbica (Figura 1.16) y en ella, los cationes MA^+ están ordenados.

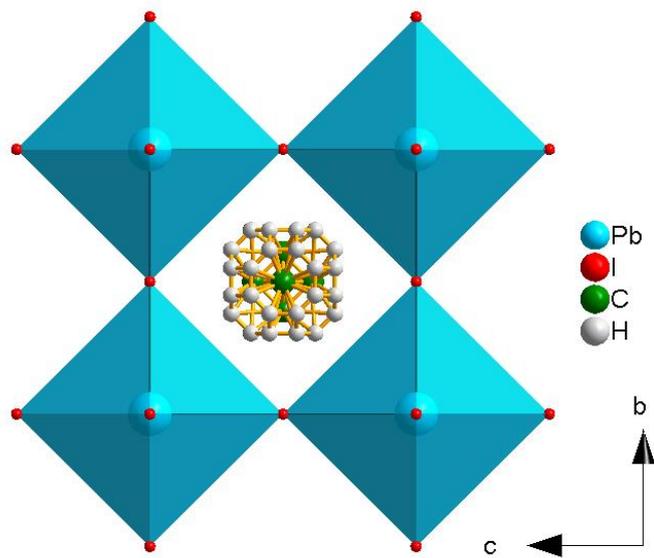


Figura 1. 14 MAPb₃ con estructura cúbica (T>327.4K)

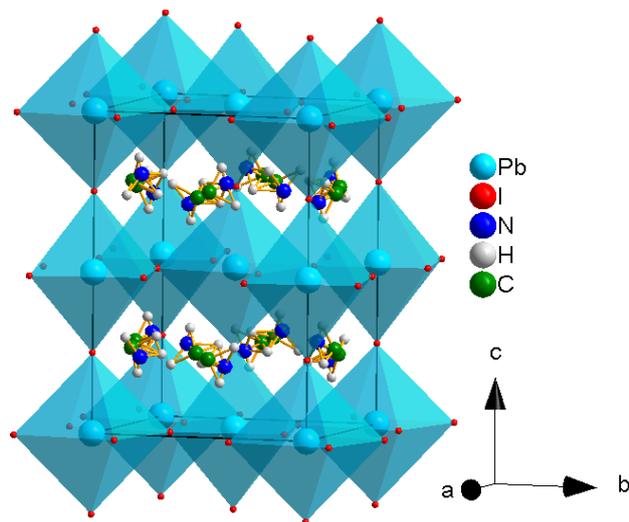


Figura 1. 15 MAPb₃ con estructura tetragonal (327.4k>T>162.2K)

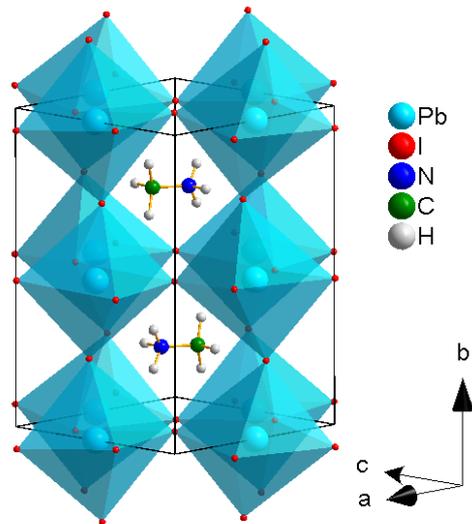


Figura 1. 16 MAPbI₃ con estructura ortorrómbica (T<162.2K)

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 (327.4K>T>162.2K) 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.

MÉTODOS DE SÍNTESIS EN CAPA FINA ^[17]

El aumento del grosor de las capas finas para una mayor absorción de luz en las células 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 absorbancias parásitas que hacen que disminuya su eficiencia.

Se ha estipulado que el grosor para una máxima eficiencia es de 200nm.

Para la síntesis de la perovskita MAPbI_3 en capa fina, existen 2 métodos consolidados de deposición:

1. “DEPOSICIÓN EN UN PASO”: representa el método de deposición más popular debido a su sencillez. En él, se prepara una disolución precursora mezclando MAI y PbI_2 en polvo en relación estequiométrica 1:1 en un disolvente polar aprótico (como DMF, DMA, DMSO) a una elevada temperatura, en agitación y durante unas cuantas horas hasta conseguir una disolución cristalina. Esta disolución se empleará para la formación *in situ* mediante *spin-coating* en una lámina de TiO_2 . Tras ser formada la capa de MAPbI_3 , se deposita encima una capa de material transportador de huecos (HTM) como el spiro-OMeTAD.

2. “DEPOSICIÓN EN DOS PASOS”: Consiste en la preparación de una disolución precursora de PbI_2 en DMF que es depositada mediante *spin-coating* en una lámina de TiO_2 y posteriormente se transforma en la perovskita MAPbI_3 de forma instantánea mediante su *dip-coating* en una disolución de MAI en iso-propanol. Tras esto, se deposita encima una capa de material transportador de huecos. Este tipo de deposición presenta un mayor control de reproducibilidad y permite una mejor infiltración de la perovskita en los poros del TiO_2 .

Para poder sintetizar las láminas delgadas de perovskita y que éstas cumplan todas las condiciones de uniformidad, homogeneidad y grosor deseadas para que el recubrimiento sea óptimo y eficaz para su empleo en dispositivos fotovoltaicos, es habitual el empleo de aditivos^[18] como cloruro de metilamonio (MACl), cloruro de amonio (NH_4Cl) y ácido yodhídrico (HI), aunque se desconoce la base de su funcionamiento.

1.5 Referencias bibliográficas de la sección de *Introducción*

[1] - Jaime González Velasco “*Energías Renovables*” pág.22 , Reverté: Barcelona, **2009**

[2] - Javier M^a Méndez Muñiz, Rafael Cuervo García, ECA Instituto de Tecnología y Formación “*Energía solar fotovoltaica , 2ª Edición*” pág.20-27 , pág.30 , Fundación Confemetal, **2007**

- [3] – Philip J Ireland, Sigurd Warner, Lawrence L. Kazmerskim and Roland L. Hulstrom “A Combined Irradiance-Transmittance Solar Spectrum and Its Application to Photovoltaic Efficiency Calculations” *Science* May 1979, 611-613
- [4] – David S. Ginley, Reuben Collins, David Cahen “*Fundamentals Materials for Energy and Environmental Sustainability*” Materials Research Society, Cambridge. **2012**
- [5] - L. E. SMART, E. A. MOORE “Solid State Chemistry: An Introduction” Wilmington **1995**
- [6] – Jasprit Singh “*Smart Electronic Materials*” Cambridge University Press. **2010**
- [7] – G. Ramírez-Caballero, J. M Martínez de la Hoz and P. B. Balbuena “*p-n Junction at the Interface between Metallic System*” *J. Phys. Chem. Lett* **2012**, 3 (7), pp 818-825
- [8] – Gregorio Gil García “*Energías del siglo XXI: de las energías fósiles a las alternativas*” pág.170 , Mundi-prensa: Madrid, **2008**
- [9] - <http://ocw.unia.es/ciencias-tecnologicas/tecnologia-de-celulas-y-modulos-fotovoltaicos/> (Acceso: 3/07/2015)
- [10] – Pablo Docampo, Stefan Guldin, Tomas Leijtens, Nakita K. Noel, Ullrich Steiner and Henry J. Snaith (2014) “*Lessons Learned : From Dye-Sensitized Solar Cells to All-Solid-State Hybrid Devices*” *Adv. Mater.* **2014** DOI: 10.1002/adma.201400486
- [11] – A. R. West “*Solid State Chemistry*” Chichester, John Wiley and Sons
- [12] - <http://www.chemtube3d.com/gallery/structurepages/catio3-poly.html> (Acceso: 4/07/2015)
- [13] – Fridkin V.M. “*Photoferroelectrics*”. Springer, **1979**
- [14] - <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/dt/c4dt03869j#!divAbstract> (Acceso: 10/07/2015)
- [15] - Samrana Kazim, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Michael Grätzel and Shahzada Ahmad (2014) “*Perovskite as Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics*” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2812-2824

[16] - Tom Baikie, Yanan Fang, Jeannette M. Kadro, Martin Schreyer, Fengxia Wei, Subodh G. Mhaisalkar, Michael Grätzel and Tim J. White (2013) "*Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitized solar cell applications*" *J.Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 5628-5641

[17] - Peng Gao, Michael Grätzel and Mohammad K. Nazeeruddin (2014) "*Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications*" *Energy environ. Sci.*, 2014, **7**, 2448-2463

[18] – S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli "*MAPbI_{3-x}Cl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties*" *Chem. Mater.*, **2013**, 25 (22), pp 4613-4618

2. OBJETIVOS

Este proyecto de Trabajo de Fin de Grado tiene como objetivo principal la síntesis, caracterización y optimización de perovskitas híbridas para su empleo en paneles solares fotovoltaicos.

Para ello se realizará una optimización del proceso de preparación en láminas delgadas de la perovskita fotovoltaica MAPbI_3 , estudiando la influencia del disolvente, la técnica de deposición (“spin-coating” y “dip-coating”) y la adición del cloruro de metilamonio (MACl) como aditivo sobre la formación de láminas delgadas.

Se llevarán a cabo las siguientes tareas:

- Síntesis del precursor yoduro de metilamonio (MAI ; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$).
- Síntesis de la perovskita MAPbI_3 en lámina delgada sobre soporte de vidrio mediante método de “un paso” y su posterior caracterización mediante difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM : Scanning Electron Microscope*).
- Síntesis de la perovskita MAPbI_3 en lámina delgada sobre soporte de vidrio mediante método de “dip-coating” y su posterior caracterización mediante Rayos X y SEM.
- Optimización del método de la morfología cristalina en la formación de lámina delgada por el método de “un paso” de la perovskita MAPbI_3 mediante la variación del disolvente de las disoluciones precursoras.
- Estudio y optimización de la relación del tamaño de partícula en las disoluciones coloidales precursoras y la morfología de los cristales formados mediante el método de “un paso” empleando MACl como aditivo en diferentes proporciones (mezclas $\text{MAI}/\text{MACl}/\text{PbI}_2$).
- Estudio de la dispersión de la luz de las disoluciones precursoras de mezclas $\text{MAI}/\text{MACl}/\text{PbI}_2$.
- Estudio de los espectros de absorción Uv-Vis y fluorescencia de las láminas delgadas de perovskitas formadas por mezclas $\text{MAI}/\text{MACl}/\text{PbI}_2$.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta memoria de TFG se lleva a cabo la preparación de láminas delgadas de MAPbI₃.

En la [Figura 3.1](#) se recoge un esquema de las diferentes etapas del proceso así como las caracterizaciones que se llevaron a cabo.

Tras la síntesis del precursor yoduro de metilamonio, se procede a la síntesis de MAPbI₃ en lámina delgada empleando un porta de vidrio como soporte.

La síntesis de MAPbI₃ en lámina delgada se lleva a cabo mediante dos procedimientos ("*spin-coating*" y "*dip-coating*") cuya mayor diferencia es el método de deposición de la capa fina en la superficie del porta ya que las disoluciones precursoras empleadas así como el tratamiento térmico posterior (para la eliminación del disolvente y la formación del compuesto) es idéntico.

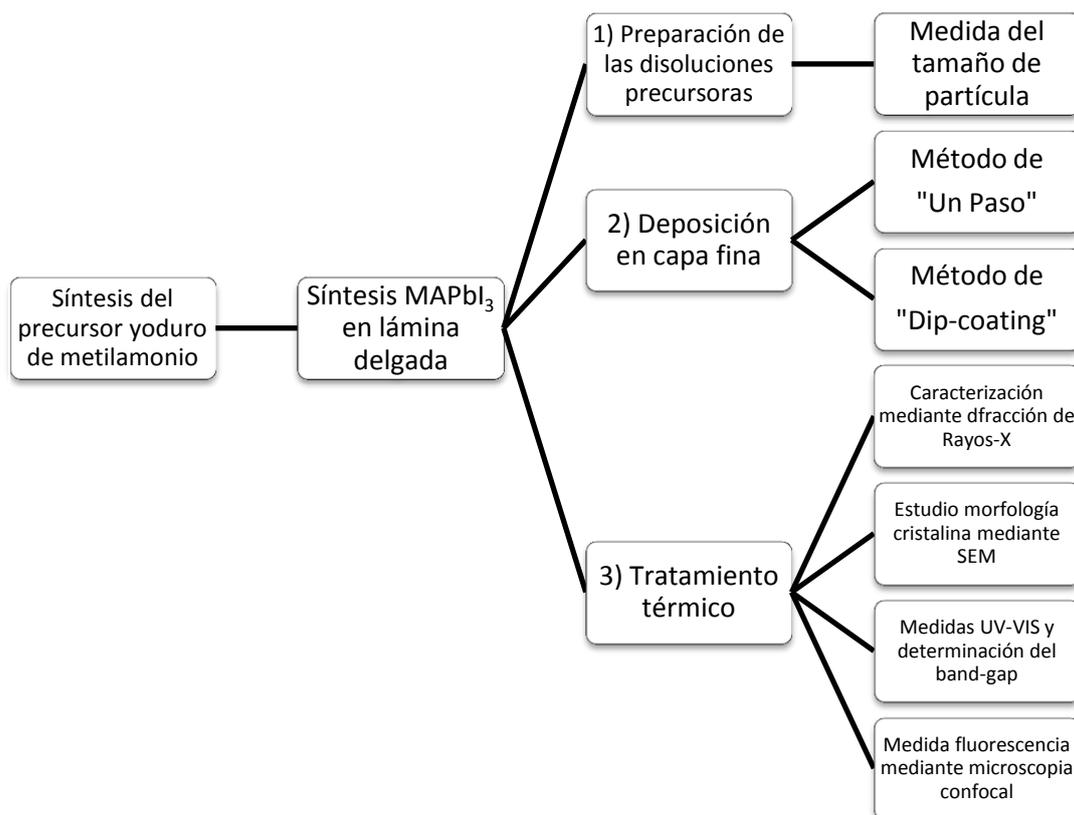


Figura 3. 1 Esquema del Procedimiento Experimental llevado a cabo

3.1 Síntesis del precursor yoduro de metilamonio^[1]

En un matraz de fondo redondo de volumen 200 mL, provisto de agitador magnético y con tapón, se añaden las siguientes cantidades de los reactivos comerciales (exceso de metilamina):

- 100 mL de etanol absoluto 97% en peso
- 24 mL de disolución de metilamina al 33% en peso
- 10 mL de ácido yodhídrico al 47% en peso

Se introduce el matraz en un baño de hielo provisto de agitación magnética durante dos horas. Transcurrido este tiempo, se lleva el matraz a un rotavapor para así destilar el etanol. Cuando ha destilado el etanol y aparecen cristales incoloros/amarillos se transfiere el contenido del matraz a un cristizador, empleando etanol para el arrastre y se deja reposar en nevera 24 horas.

Al día siguiente, se filtra con ayuda de una placa filtrante y una bomba de vacío. Se lavan los cristales con etanol frío.

Se guarda el yoduro de metilamonio en desecador.

3.2 Síntesis de la perovskita en lámina delgada

Esta síntesis, consta de 3 etapas:

1) Preparación de las disoluciones precursoras: donde se estudia el efecto de los diferentes disolventes empleados así como el empleo de aditivos para una mejor solubilización de los precursores y por consiguiente la obtención de láminas delgadas óptimas.

2) Deposición de las disoluciones sobre sustrato: donde se intenta depositar sobre el sustrato una capa fina y homogénea de la disolución precursora. Se trabaja sobre portas de vidrio previamente acondicionados (mediante ciclos de lavado con jabón y agua destilada y posterior enjuague con acetona y secado). En este trabajo, se emplean dos métodos de deposición :

- “Spin-Coating”: consiste en la formación de una capa fina sobre el sustrato con ayuda de un equipo que permite la difusión de la disolución precursora sobre el sustrato mediante fuerza centrífuga.

- “Dip-Coating”: consiste en la formación de una capa fina sobre el sustrato mediante la inmersión del sustrato en la disolución precursora.

3) Tratamiento térmico: Tras la deposición de las disoluciones precursoras en el sustrato, se procede la eliminación del disolvente y de esta forma, obtener el compuesto deseado.

3.2.1 Preparación de las disoluciones precursoras

3.2.1.1 Estudio del empleo de diferentes disolventes

En 5 viales diferentes provistos de agitador magnético y tapón, se introducen las mismas cantidades de PbI_2 y MAI (relación estequiométrica 1:1)

- 0.395 g de yoduro de metilamonio
- 1.157 g de yoduro de plomo

Se introducen diferentes disolventes en cada vial:

VIAL 1	VIAL 2	VIAL 3	VIAL 4	VIAL 5	VIAL 6
1 mL DMF	1 mL ACETONA	1 mL DMSO	1 mL METANOL	1 mL ACETONITRILLO	1 mL DIETIL ETER

Se sitúan los viales en placa calefactora y magnética a una temperatura de $60^{\circ}C$ con agitación durante 24 horas.

Transcurrido el tiempo, puede apreciarse que los viales en los que se emplea DMF (*N,N*-dimetilformamida) ó DMSO (*dimetilsulfóxido*) como disolvente son los únicos en los que hay una disolución homogénea por tanto es con estas disoluciones precursoras con las que se procede a la deposición en capa fina de la perovskita.

3.2.1.2 Estudio del empleo de MACI como aditivo^[2] - Preparación de las diferentes disoluciones precursoras de mezclas MACI/MAI/ PbI_2

Se realiza de forma análoga a las anteriores pero variando los reactivos, donde MAI y PbI_2 estarán en relación estequiométrica fija 1:1 y MACI (el aditivo empleado) será variable.

Se emplean 2mL de DMF como disolvente en cada una de ellas.

	MACl	MAI	PbI ₂
0.5:1:1	0.0836 g	0.395 g	1.157 g
1:1:1	0.1692 g	0.395 g	1.157 g
1.5:1:1	0.2508 g	0.395 g	1.157 g
2:1:1	0.3344 g	0.395 g	1.157 g

3.2.2 Deposición de las disoluciones para la síntesis en lámina delgada^{[3],[4]}

Como se indica en la sección de Introducción 1.4.3, existen diferentes métodos de deposición de las disoluciones precursoras para la síntesis en lámina delgada de las perovskitas empleadas en el ámbito fotovoltaico.

De todas las posibilidades, nos centraremos en los métodos más sencillos y económicos como son el “*spin-coating*” y el “*dip-coating*”

3.2.2.1 Método de “un paso”^[5]

1. Se fija el porta de vidrio sobre el que se depositará la capa fina de perovskita al equipo de *spin-coating*. – Fotografía N.1 de la Figura 3.2
2. Con ayuda de una pipeta automática se deposita un volumen de 100 µL de la disolución precursora de la que se quiera obtener la lámina delgada. – Fotografía N.2 de la Figura 3.2
3. Se esparce con ayuda de la punta de la pipeta por todo el porta la disolución precursora. – Fotografía N.3 de la Figura 3.2
4. Se pone en marcha el equipo a 3000 r.p.m. durante 20 segundos con lo que se obtiene una fina y homogénea capa de disolución precursora sobre el porta. – Fotografía N.4 de la Figura 3.2
5. Se retira el porta del equipo de *spin-coating*

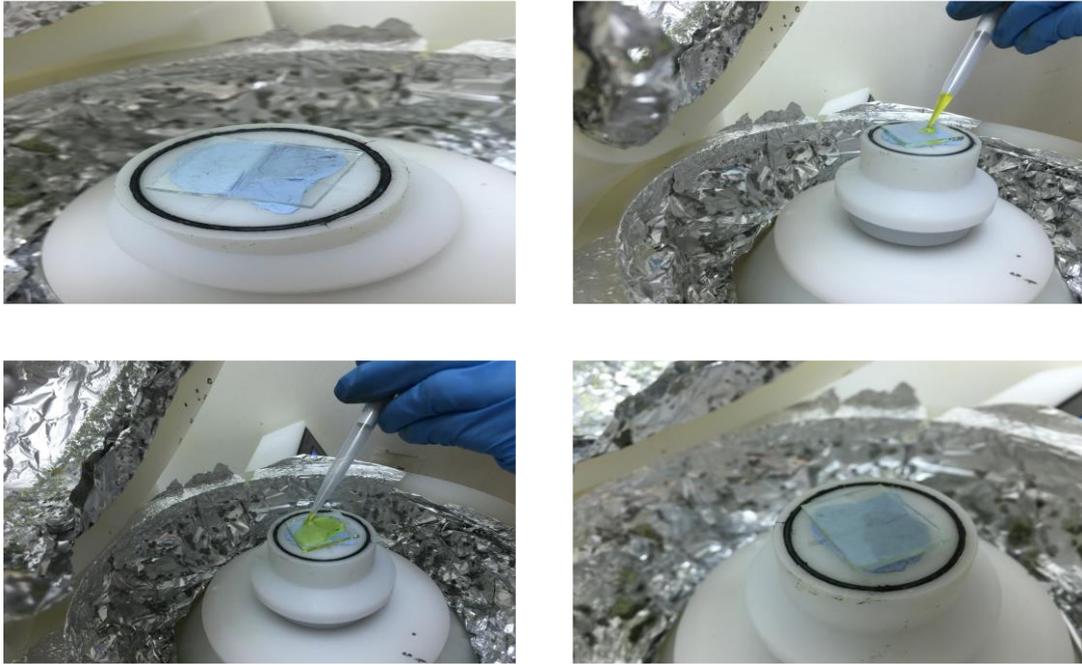
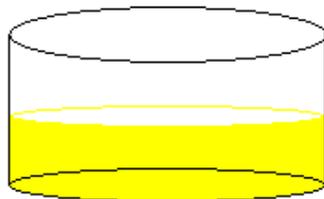


Figura 3. 2 Fotografías realizadas durante la síntesis de la perovskita en capa fina empleando método de “un paso”.

3.2.2.2 Método de “dip-coating”

1. Se vuelca la disolución precursora de la que se quiera obtener la capa fina en un cristalizador. – Representación N.1 de la Figura 3.3
2. Se sumerge el porta de vidrio durante 30 segundos en el cristalizador. – Representación N.2 de la Figura 3.3
3. Se retira el porta del cristalizador.

1)



2)



Figura 3. 3 Representación del método de “dip-coating”

3.2.3 Tratamiento térmico

Una vez depositada la disolución precursora en el soporte de vidrio:

1. Se retira el soporte de vidrio y se sitúa sobre placa calefactora durante 5 minutos a una temperatura de 70°C – Fotografía N.1 de la Figura 3.4
2. Se introduce el porta en estufa a 100°C durante 5 minutos – Fotografía N.2 de la Figura 3.4



Figura 3. 4 Fotografías realizadas durante el tratamiento térmico

Con algunas de las disoluciones precursoras, es necesario mantener el porta en la estufa durante más tiempo (en total, entre 10 y 15 minutos) ya que 5 minutos no son suficientes para evaporar todo el disolvente.

En el caso de las disoluciones precursoras empleando MACl como aditivo, el tiempo en estufa fue de 20 minutos, para conseguir la completa eliminación del exceso de reactivos empleado.

3.3 Referencias bibliográficas de la sección de *Procedimiento experimental*

[1] – D. T. Moore, K. W. Tan, H. Sai, K. P. Barteau, U. Wiesner and L. A. Estroff “Direct Crystallization Route to Methylammonium Lead Iodide Perovskite from an Ionic Liquid” *Chem. Mater.*, **2015**, 27 (9), pp 3197-3199

[2] - David T. Moore, Hiroaki Sai, Kwan Wee Tan, Lara A. Estroff, and Ulrich Wiesner “Impact of the organic halide salt on final perovskite composition for photovoltaic Applications” *APL Materials* 2, 081802 (2014);

[3] - Bat-El Cohen, Shany Gamliel, and Lioz Etgar “Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells” *APL Materials* 2, 081502 (2014)

[4] - Jeong-Hyeok Im, Hui-Seon Kim, and Nam-Gyu Park “Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ” *APL Materials* 2, 081510 (2014)

[5] - Peng Gao, Michael Grätzel and Mohammad K. Nazeeruddin (2014) “Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications” *Energy environ. Sci.*, 2014, 7, 2448-2463

4. INSTRUMENTAL Y MÉTODOS^{[1],[2]}

4.1 *Spin-coating*

Se ha empleado el equipo WS-650MZ-23NPPB de la casa comercial LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION (ver [Figura 4.1](#)) que pertenece al grupo de Química del Estado Sólido, y está ubicado en el Laboratorio de Inorgánica del área de Química Fundamental de la Facultade de Ciencias de la Universidade da Coruña.



Figura 4. 1 Fotografía del equipo empleado para la deposición mediante “*spin-coating*”

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. 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.

4.2 Medida del tamaño de partícula en disolución

Se ha empleado el equipo 90Plus/BI-MAS, Multi Angle Particle Sizing Option (ver [Figura 4.2](#)), de la casa comercial BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION, que pertenece al grupo de Química del Estado Sólido, y está ubicado en el Laboratorio de Inorgánica del área de Química Fundamental de la Facultade de Ciencias de la Universidade da Coruña.



Figura 4. 2 Equipo de medida del tamaño de partícula ^[3]

El analizador de tamaño de partícula (Particle Size Analyzer) es un equipo automático para la determinación de tamaños de partícula de muestras en suspensión o de macromoléculas, pudiendo realizar mediciones en el rango de 2 nm a 3 μm en base a la dispersión dinámica de la luz.

Además de facilitar el tamaño promedio de partícula o agregados, ofrece información sobre la dispersión de tamaños en la muestra. El fundamento de este equipo se basa en la utilización de un haz láser que impacta sobre una suspensión de partículas y se dispersa, corrigiendo las fluctuaciones debidas al movimiento de las partículas en suspensión, movimientos Brownianos, a través de un correlador, y recogiendo la información, de forma hidrodinámica, mediante un detector que envía los datos a un ordenador y los procesa a través de un software específico.

4.3 UV-Vis para la determinación del band-gap

El equipo empleado para medir los espectros de UV-Vis es el equipo V650 UV-Vis Spectrophotometer de la casa comercial JASCO (ver [Figura 4.3](#)) provisto de una esfera integradora de 60 mm (para las muestras sólidas) ubicado en el Laboratorio de Orgánica del área de Química Fundamental de la Facultade de Ciencias de la Universidade da Coruña.



Figura 4. 3 Equipo UV-Vis ^[4]

El equipo empleado, posee un software que permite el cálculo de la energía del *band-gap* (E_g) aplicando el modelo de Tauc, Davis and Mott^[5,6] a los espectros de UV-Vis.

4.4 Microscopía confocal para espectroscopía de fluorescencia

Se ha empleado el equipo NIKON A1R (ver [Figura 4.4](#)) que se encuentra disponible en la Unidad de Microscopía (UM) en los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad da Coruña. Este equipo ha permitido la obtención del espectro de emisión fluorescente de las láminas delgadas así como imágenes de la emisión fluorescente a diferentes longitudes de onda. Para la excitación de la muestra se emplea un láser de $\lambda=403\text{nm}$

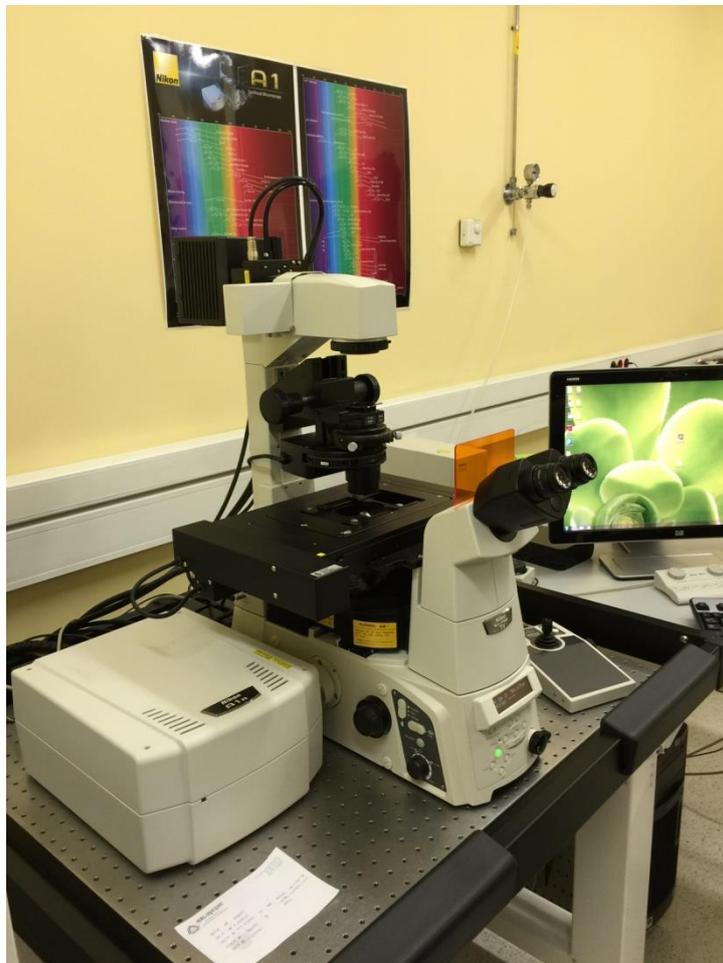


Figura 4. 4 Equipo de microscopía confocal

El principio de funcionamiento del microscopio confocal se basa en la existencia de dos diafragmas (*pinhole*), uno entre una fuente de luz y el objetivo y el otro entre el objetivo y el detector. Ambos *pinhole* deben estar perfectamente alineados de forma que el segundo sólo deje llegar al detector la luz procedente del plano focal.

El uso de un láser como fuente de luz permite enfocar la luz en una región muy pequeña de la muestra y con gran intensidad. Dado que sólo ilumina un área pequeña de la muestra (punto), con el fin de poder verla se necesita un sistema de barrido que permita muestrear todos los puntos y un sistema de formación de la imagen donde se recoja la información de cada uno de estos puntos.

4.5 Caracterización estructural por difracción de rayos-X

El equipo empleado para realizar la difracción de rayos X de polvo cristalino así como de las láminas delgadas depositadas en los portas de vidrio es un difractómetro Siemens D5000 (ver Figura 4.5) con radiación de Cu ($K\alpha$)= 1,541874 Å, de geometría de Bragg-Brentano y goniómetro de dos círculos theta/2theta y diámetro de 500 mm. Consta de un monocromador secundario de grafito y un detector de centelleo. Este equipo se encuentra disponible en la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña.

El programa utilizado para la visualización de los difractogramas obtenidos es el WinPLOTR.



Figura 4. 5 Equipo de difracción de Rayos-X^[7]

Esta técnica se ha utilizado en este trabajo para la identificación de la estructura cristalina, y de la pureza de los productos obtenidos.

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para el análisis de los materiales.^{[8],[9]}

La aplicación de los rayos X es la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en un cristal, así como la determinación estructural en cada fase cristalina. Otras aplicaciones son: el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, también cálculos sobre la simetría del propio cristal, en especial la asignación de planos atómicos, la obtención de parámetros de red, e incluso la determinación de posiciones atómicos.

La difracción tiene lugar cuando las ondas de una radiación se encuentran con una serie de obstáculos separados entre sí por una distancia regular entre ellos, y de la misma magnitud que la longitud de onda que el haz de radiación emitida. Estos obstáculos de los que se habla pueden ser las distancias interatómicas en los sólidos cristalinos que son del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X, entre 0,6 y 1,9 Å. De esta forma la radiación X interactúa con los electrones del material siendo dispersada en todas las direcciones por los distintos planos atómicos y generando interacciones constructivas y destructivas.

De acuerdo con la ley de Bragg, las interferencias constructivas tienen lugar solo para aquellos planos cristalinos que cumplan la siguiente relación:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Donde d_{hkl} es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia medido desde el plano cristalino que produce la reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes y n es el orden de la reflexión ($n= 1, 2, 3\dots$).

Los máximos de difracción a los que dan lugar, tendrán mayor o menor intensidad dependiendo del poder dispersor de los átomos implicados en el proceso.

4.6 Caracterización morfológica y composicional mediante microscopía electrónica de barrido (SEM - Scanning Electron Microscope)

Se ha empleado el equipo Jeol JSM 6400 (ver [Figura 4.6](#)) que se encuentra disponible en la Unidad de Microscopía (UM) en los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña.



Figura 4. 6 Equipo de microscopía electrónica de barrido^[10]

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV.

El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”.

La emisión de electrones retrodispersados depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas.

Al interaccionar el haz de electrones con la muestra, además de generar electrones secundarios empleados en la formación de la imagen, también se generan Rayos-X. Estos Rayos-X son característicos de cada elemento químico por lo que se recogen con un detector y

se emplean para identificar la composición química del material. Esta técnica analítica se conoce como fluorescencia de Rayos-X por Energía dispersiva, EDX (*Energy-Dispersive X-Ray spectroscopy*)

4.7 Referencias Bibliográficas de la sección de *Instrumental y Métodos*

- [1] - L. E. SMART, E. A. MOORE "Solid State Chemistry: An Introduction" Wilmington **1995**
- [2] - SKOOG,D. ; HOLLER, F.J "Principios de Análisis Instrumental" McGraw-Hill, **2000**
- [3] - <http://www.brookhaveninstruments.com/literature/pdf/Brookhaven%20trifold%20-%20sq.pdf> (Acceso: 13/07/2015)
- [4] - http://www.jasco.co.uk/v650_research_uv_visible_spectrophotometer.php (Acceso: 13/07/2015)
- [5] - E. A. David and N. F. Mott, Philos. Mag. 22, 903, (**1970**).
- [6] - Lei Zhao, Jianshe Lian, Yuhua Liu, Qing Jiang. *Applied Surface Science* 252, 8451-8455 (**2006**).
- [7] - <https://www.sai.udc.es/gl/unidades/UAE/equipamiento> (Acceso: 13/07/2015)
- [8] - J Rius, J. F. Piniella, C. Miravittles, "*Caracterización de materiales: Avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción*", CSIC, **1992**
- [9]- J. B. POLONIO. "*Métodos de difracción de RX. Principios y aplicaciones*". Ed. Pirámide, Madrid, **1988**.
- [10] - <https://www.sai.udc.es/gl/unidades/UM/equipamiento>

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de la perovskita en lámina delgada

5.1.1 Estudio del empleo de diferentes disolventes

Como se ha descrito en la sección de *Procedimiento Experimental 3.2.1.1*, se realizan disoluciones precursoras para la síntesis mediante “un paso” empleando diferentes disolventes. De todos ellos, el DMF y el DMSO son los que generan una disolución homogénea y es con éstos con los que se lleva a cabo la preparación de las láminas delgadas mediante el método de un paso descrito en la sección *Procedimiento Experimental 3.2.2.1*. Tras la síntesis, se lleva a cabo la caracterización de los materiales obtenidos mediante la difracción de rayos-X.

En la [Figura 5.1](#) se comparan los difractogramas de la perovskita obtenidos empleando cada uno de los disolventes con el difractograma de referencia.

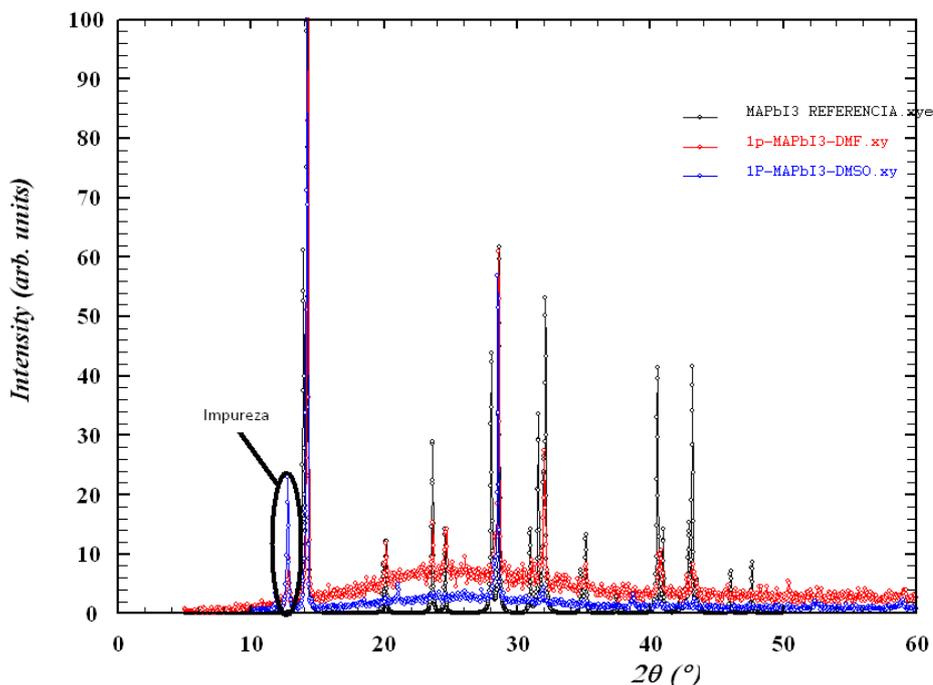


Figura 5.1 Difractograma experimental obtenido del MAPbI₃ sintetizado mediante 1-paso empleando DMF como disolvente (rojo) en comparación del difractograma experimental obtenido del MAPbI₃ sintetizado mediante 1-paso empleando DMSO como disolvente (azul) y el de referencia del MAPbI₃ (negro)

En vista de los resultados obtenidos en la [Figura 5.1](#), se puede concluir que de los dos disolventes empleados, la perovskita formada con el DMF como disolvente posee la fase

cristalina esperada ya que los máximos de difracción de la muestra obtenida coinciden en los mismos valores de 2Θ que en el difractograma de referencia. Sin embargo, la perovskita formada con DMSO como disolvente posee un pico destacado (impureza de PbI_2) en 12.7° y carece de picos característicos de la estructura de referencia como son los situados en 20° , 23.7° , 24.7° lo cual indica la existencia de orientaciones preferenciales más acusadas que con el DMF.

Tras la caracterización estructural mediante la difracción de rayos-X se procede a la caracterización de la morfología cristalina de las láminas delgadas mediante SEM obteniendo las imágenes que se indican en la [Figura 5.2](#) con cada uno de los disolventes empleados.

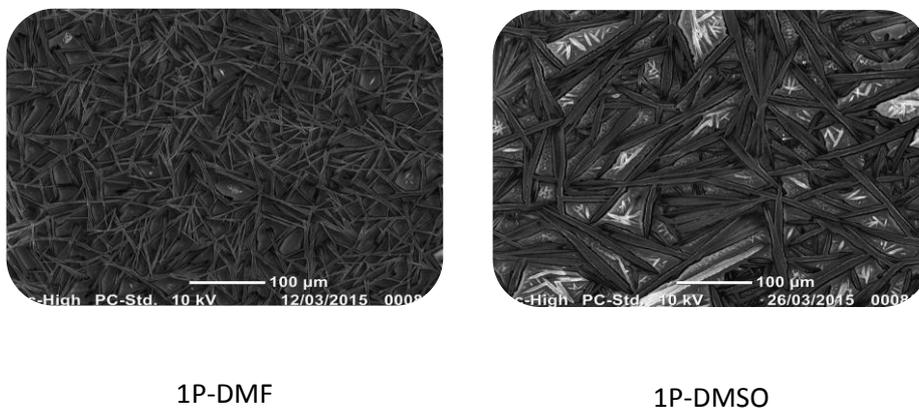


Figura 5. 2 Imágenes de SEM realizadas a las muestras sintetizadas mediante 1-P con diferentes disolventes

En vista a la [Figura 5.2](#) se puede concluir que el empleo de diferentes disolventes no afecta a la morfología cristalina ya que en ambas imágenes puede observarse un crecimiento de cristales en forma de aguja. Sin embargo, sí afecta al tamaño de las partículas, siendo de mayor tamaño (aproximadamente el doble) los cristales formados empleando DMSO como disolvente.

Por consiguiente, se ha decidido emplear el DMF como disolvente en las disoluciones precursoras empleadas para la síntesis de la perovskita MAPbI_3 en lámina delgada ya que se obtienen fases más puras y cristales más pequeños que hacen que la deposición sea más homogénea.

En todo caso, la morfología en forma de aguja impide que la deposición sea adecuada para el empleo fotovoltaico de las láminas delgadas por lo que el siguiente paso para la optimización será el empleo de diferentes métodos de deposición.

5.1.2 Estudio del empleo de diferentes métodos de deposición

Como se ha desarrollado en la sección *Procedimiento experimental 3.2.2*, se realiza un estudio comparativo dos de los diferentes métodos de deposición de las disoluciones precursoras en el sustrato para la síntesis de la perovskita en lámina delgada.

Los métodos de deposición estudiados en este trabajo son los dos más sencillos y baratos como son el “*spin-coating*” / “un paso” y el “*dip-coating*”.

Se realizan disoluciones precursoras empleando DMF como disolvente y se procede a su deposición por los diferentes métodos. Tras la síntesis, se lleva a cabo la caracterización de los materiales obtenidos mediante la difracción de rayos-X.

En la [Figura 5.3](#) se comparan los difractogramas de la perovskita obtenidos empleando cada uno de los métodos de deposición con el difractograma de referencia.

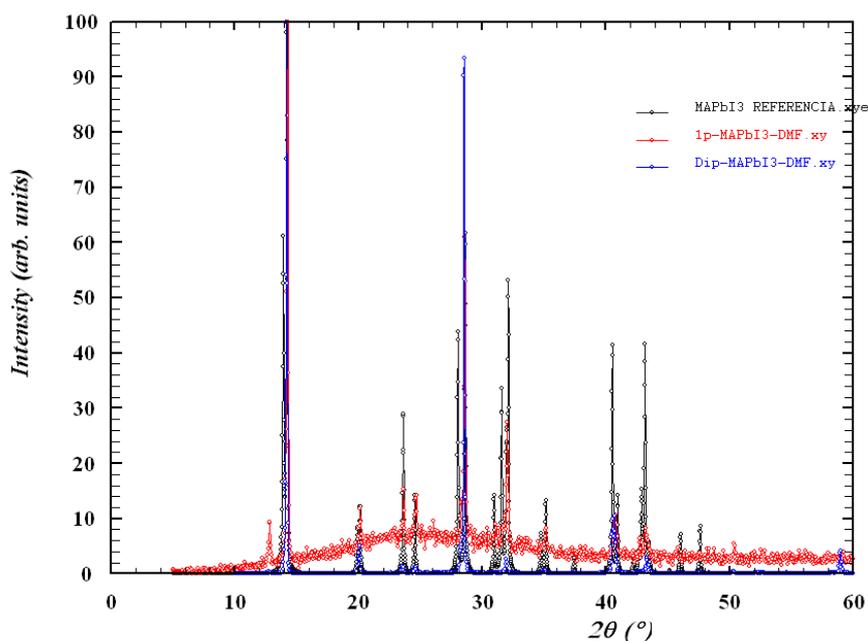


Figura 5.3 Difractograma experimental obtenido del MAPbI₃ sintetizado mediante 1-paso empleando DMF como disolvente (rojo) en comparación del difractograma experimental obtenido del MAPbI₃ sintetizado mediante “dip-coating” empleando DMF como disolvente (azul) y el de referencia del MAPbI₃ (negro)

En vista de la [Figura 5.3](#) se puede concluir que la perovskita sintetizada mediante ambos métodos de deposición posee la fase cristalina esperada, teniendo en cuenta que mediante la técnica del “*dip-coating*” no aparece la señal de la impureza de PbI₂ en torno a 12.7° y posee

orientación preferencial como puede deducirse a partir de la gran intensidad relativa de los picos situados en 28.7° y 14.2°

Tras la caracterización estructural mediante la difracción de rayos-X se procede a la caracterización de la morfología cristalina de las láminas delgadas mediante SEM obteniendo las imágenes que se indican en la [Figura 5.4](#) con cada uno de los métodos de deposición empleados.

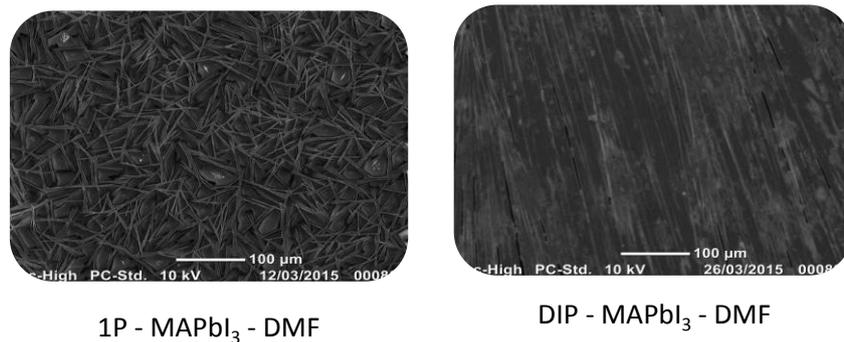


Figura 5. 4 Imágenes de SEM realizadas a las muestras sintetizadas mediante diferentes métodos de deposición

En vista de la [Figura 5.4](#) se puede concluir que en empleo de “*dip-coating*” favorece la cristalización en una dirección (ya que es apreciable la orientación de los cristales en la imagen) así como que se genera una capa más uniforme.

En vista de estos resultados se podría pensar que el mejor método de deposición es el de “*dip-coating*” pero, tal como se ha desarrollado en la sección *Introducción 1.4.3 –“METODOS DE SÍNTESIS EN CAPA FINA”* el grosor de las láminas delgadas es un aspecto fundamental para la optimización del funcionamiento de las células fotovoltaicas basadas en perovskitas híbridas y mediante este método, la capa formada es mucho más gruesa por lo que no se adecua a nuestros requisitos.

Por tanto, el método de deposición óptimo de los dos estudiados, es el de “*spin-coating*”.

5.1.3 Estudio del empleo de MACl como aditivo

5.1.3.1 Estudio de las disoluciones precursoras

En vista de los resultados obtenidos hasta el momento, se puede deducir que el mejor disolvente para la formación de láminas delgadas de la perovskita MAPbI_3 es el DMF y que el

método de deposición que mejor se adecua a la formación de láminas delgadas para su aplicación en el ámbito fotovoltaico es el de “*spin-coating*” pero aún así, las láminas formadas no son completamente homogéneas debido al crecimiento de cristales en forma de aguja.

Como se ha desarrollado en la sección *Procedimiento experimental 3.2.1.2*, se realiza la adición en diferentes proporciones del aditivo MACl (0.5, 1, 1.5 y 2 frente a una composición fija de MAI 1:1 PbI₂) en la preparación de las diferentes disoluciones precursoras para observar su influencia en la composición así como en la morfología de la perovskita en lámina delgada que se obtiene.

Un estudio reciente^[1] afirma que las disoluciones precursoras en realidad se tratan de dispersiones coloidales. Para comprobarlo se realiza la prueba de hacer pasar un haz de láser verde ($\lambda \approx 550$ nm) a través de las disoluciones como se refleja en la [Figura 5.5](#)

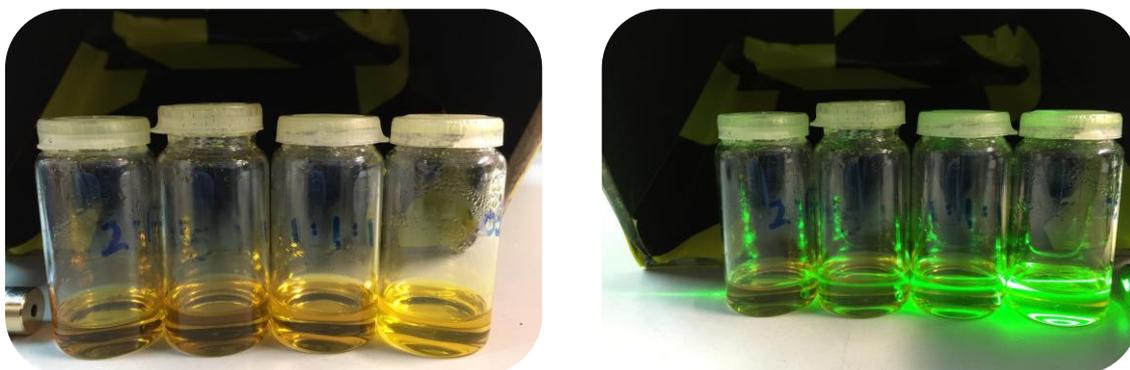


Figura 5.5 Fotografía de las diferentes composiciones de las disoluciones precursoras con MACl con aditivo en ausencia y en presencia de láser verde – Efecto Tyndall

Como puede observarse en la [Figura 5.5](#), las disoluciones precursoras son amarillas y transparentes a simple vista, sin embargo, al hacer pasar a través de ellas un láser verde, se puede apreciar claramente el haz de luz lo cual muestra el típico efecto Tyndall^[1], que confirma la existencia de coloides en la disolución ya que son capaces de dispersar la luz.

Tras la confirmación de la existencia de coloides, se procede al estudio de la influencia del aditivo MACl en el tamaño de partícula coloidal mediante medidas de la dispersión dinámica de la luz.

Para que los resultados sean representativos y reproducibles, antes de introducir las disoluciones en el equipo de medida, se mantienen 5 minutos en ultrasonidos, se traspasa 1mL

a la cubeta de medida y se introduce en el equipo. Para que se estabilice, se espera 1 minuto antes de realizar la medida.

Se realizan 3 medidas consecutivas de 3 minutos cada una de ellas para cada una de las disoluciones y se obtienen los resultados que se reflejan en la [Figura 5.6](#).

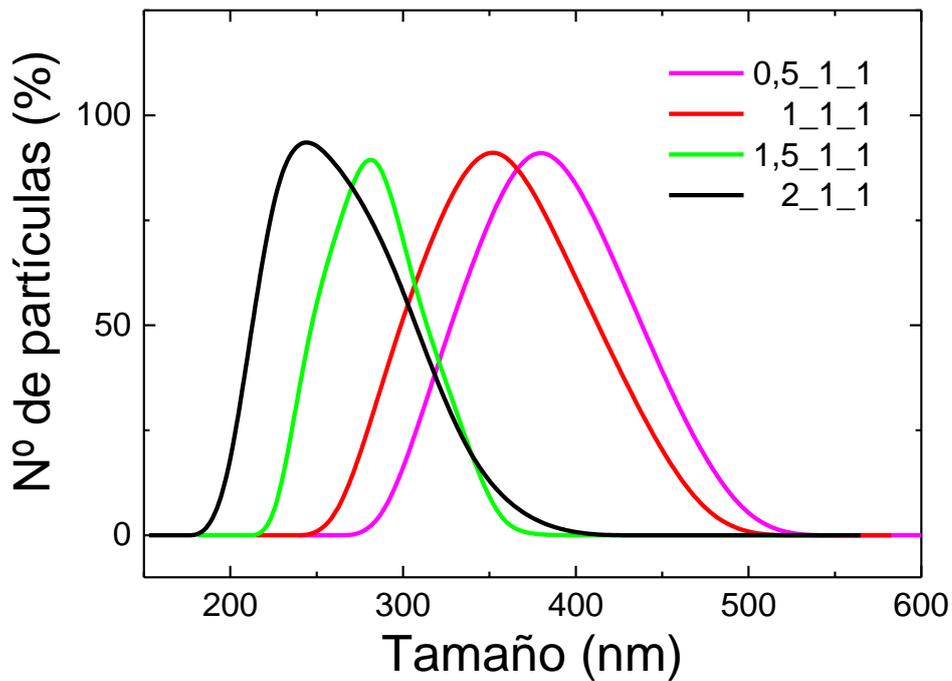


Figura 5.6 Representación de la distribución de tamaños de las disoluciones coloidales con diferentes composiciones en MACl : 0.5(rosa), 1(rojo), 1.5(verde), 2(negro) siendo la composición de MAI y PbI_2 fija (1:1)

Como se puede observar en la [Figura 5.6](#), se confirma la presencia de coloides en la disolución y su diámetro varía entre 225 y 400 nm y se aprecia una relación entre la cantidad de aditivo MACl empleado y el tamaño de los coloides en la [Figura 5.7](#) puede observarse que se trata de una tendencia que se aproxima a la linealidad.

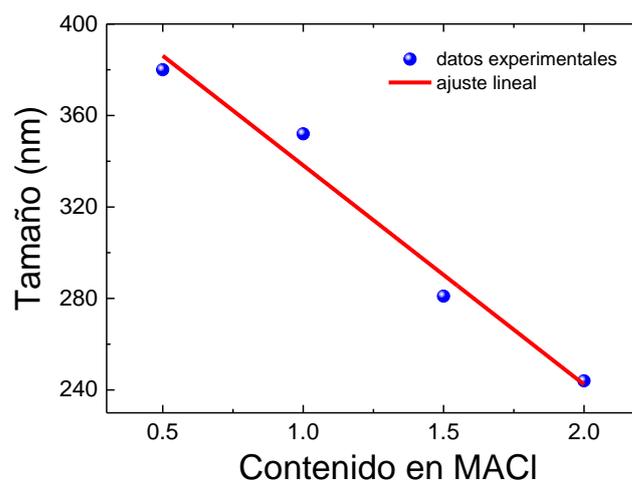


Figura 5.7 Aproximación lineal de la relación del tamaño del coloide con el contenido en MACI

Estos datos se consideran de gran relevancia ya que al aumentar la proporción de aditivo, disminuye en gran medida el tamaño de los coloides.

Estos resultados podrían explicarse mediante la estructura cristalina del PbI_2 y su solubilidad en DMF: el PbI_2 posee una estructura en capas donde los octaedros de $[\text{PbI}_6]$ se unen compartiendo aristas formando planos fuertemente unidos sin embargo, la interacción entre los planos se realiza mediante enlaces secundarios mucho más débiles. Cuando este compuesto se disuelve en DMF, el disolvente es capaz de romper los enlaces secundarios entre las capas pero no es capaz de romper el enlace dentro de las capas. La adición de MA^+ a la disolución de PbI_2 en DMF actúa como un surfactante, depositándose entre las capas de PbI_2 y el disolvente DMF, facilitando de esta forma la disolución del PbI_2 .

Por lo tanto, la relación entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}:\text{PbI}_2$ jugará un papel importante en el tamaño de los coloides, de forma que a mayor proporción de MA^+ añadido, menor será el tamaño de los coloides. De forma representativa, puede observarse en la [Figura 5.8](#) la actuación del aditivo.

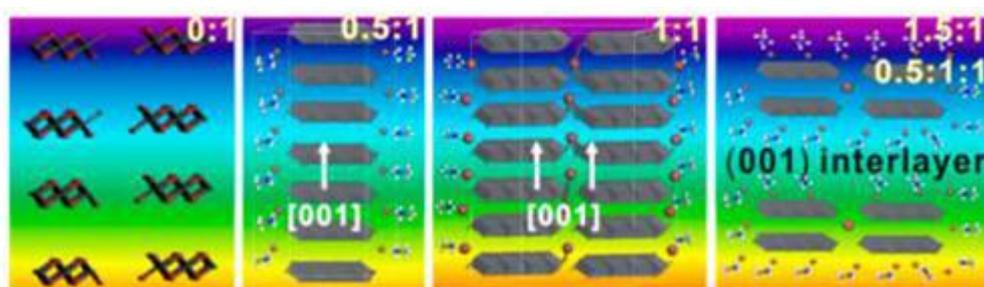


Figura 5.8 Representación de la adición de MACI en la disolución de PbI_2 en $\text{DMF}^{[1]}$

En conclusión, conforme se aumenta la cantidad de MACl, existirá un mayor contenido orgánico que hará que disminuya el tamaño de los coloides ya que habrá menos átomos compartidos entre los octaedros de PbX_6 por lo que la estructura coloidal será menor.

5.1.3.2 Caracterización estructural, morfológica y composicional de las láminas delgadas

La formación de la perovskita en lámina delgada de estas disoluciones se ha llevado a cabo mediante los dos métodos de deposición desarrollados en la sección *Procedimiento experimental 3.3.2*

Se han obtenido resultados muy similares empleando tanto el método de deposición de “*spin-coating*” como el de “*dip-coating*”, por lo tanto, y para simplificar la presente memoria, aquí se recogen los datos obtenidos empleando el método de deposición de “*spin-coating*”.

Tras la síntesis con las diferentes disoluciones precursoras, se lleva a cabo la caracterización de los materiales obtenidos mediante la difracción de rayos-X.

En la [Figura 5.9](#) se comparan los difractogramas de la perovskita obtenidos empleando cada disolución con el difractograma de referencia.

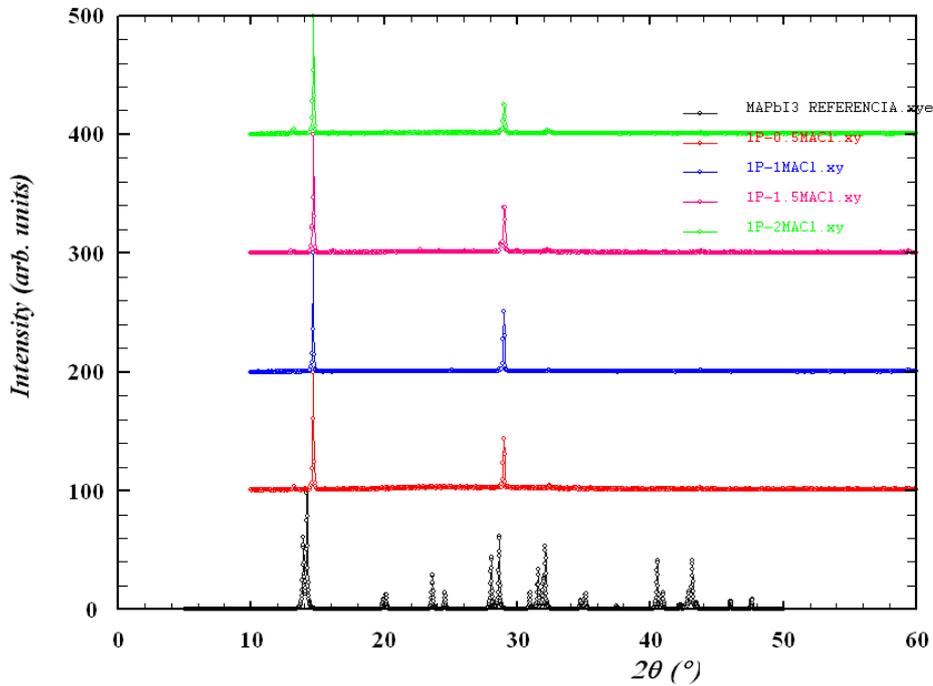


Figura 5.9 Difractograma experimental obtenido de la formación de perovskita en lámina delgada empleando el método de un paso de las disoluciones con diferentes proporciones de MACl : 0.5(rojo), 1(azul), 1.5(rosa), 2(verde) en comparación con el difractograma de referencia de MAPbI₃(negro)

En vista de los resultados obtenidos en la [Figura 5.9](#) se puede concluir que las perovskitas en lámina delgada variando la proporción de aditivo MACl empleado poseen la misma estructura cristalina que coincide, aunque un poco desplazada hacia la derecha, con la perovskita MAPbI₃ de referencia, aunque la ausencia de picos característicos indica la existencia de orientaciones preferenciales acusadas.

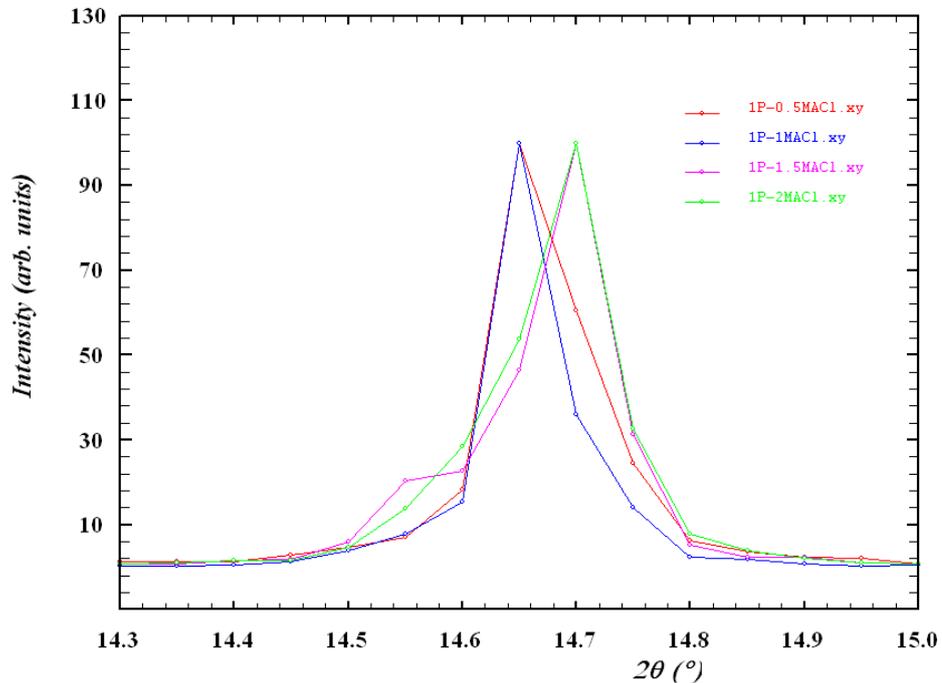


Figura 5. 10 Zoom del difractograma anterior para ver en detalle el desplazamiento de alguno de los picos

Como se puede observar en la [Figura 5.10](#) las perovskitas en lámina delgada empleando mayores proporciones de MAcI como aditivo (1.5 y 2) tienen un mayor desplazamiento hacia la derecha (a mayores ángulos 2θ) que las que emplean menores proporciones de MAcI (0.5 y 1) lo cual indica que las distancias interatómicas son menores. Estos datos indican que una pequeña parte de los iones cloruro Cl^- existentes en la disolución ha pasado a formar parte de la estructura, disminuyendo así el tamaño (ya que el radio iónico del cloruro (1.81\AA)^[2] es de menor tamaño que el radio iónico del yoduro (2.2\AA)^[2]).

Tras la caracterización estructural mediante la difracción de rayos-X se procede a la caracterización de la morfología cristalina de las láminas delgadas mediante SEM obteniendo las imágenes que se indican en la [Figura 5.11](#) con cada una de las disoluciones empleadas.

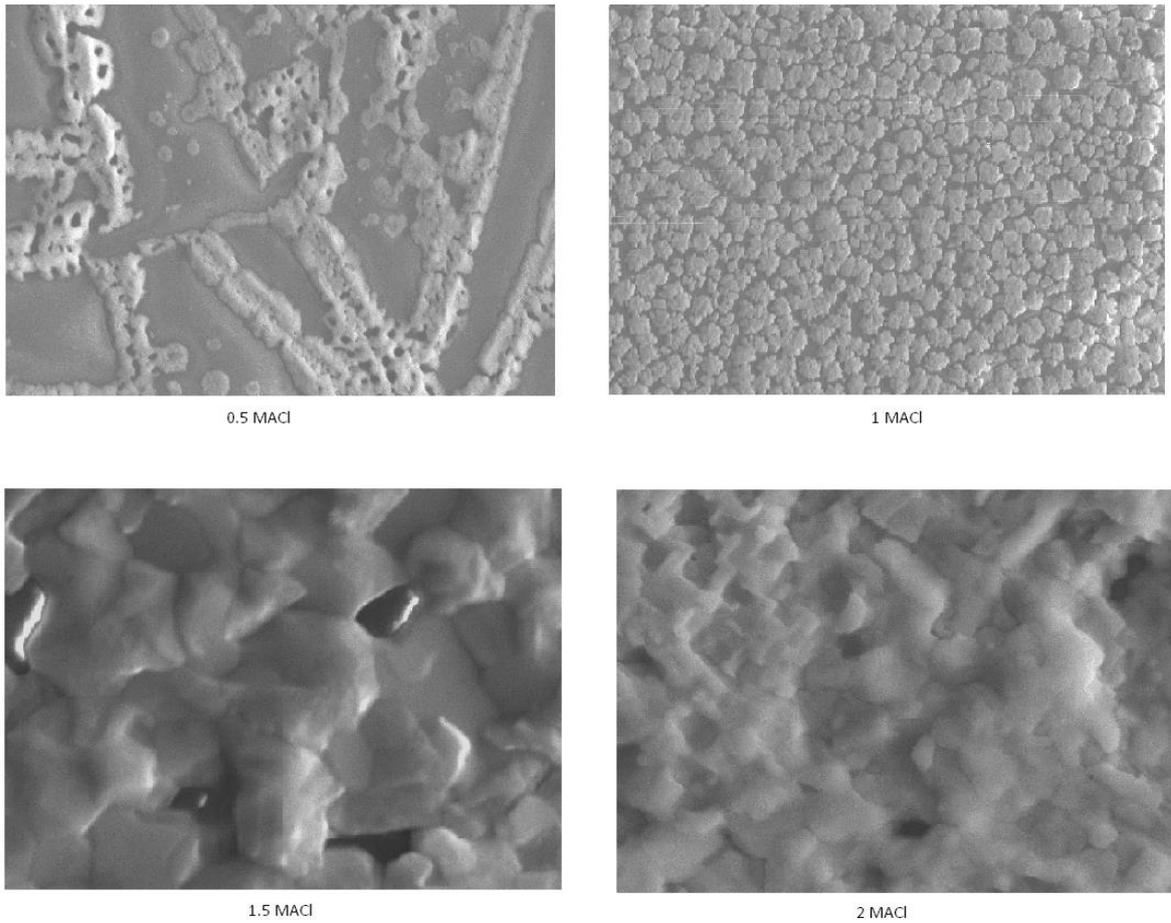


Figura 5. 11 Imágenes de SEM realizadas a las láminas delgadas formadas con las disoluciones precursoras con diferentes proporciones de MACl como aditivo

Como se puede observar en la [Figura 5.11](#), el empleo de MACl como aditivo, afecta a la morfología cristalina de la lámina delgada formada de forma que conforme aumenta la concentración de aditivo, el característico crecimiento de cristales en forma de aguja se va transformando en una capa granulada más homogénea.

Para poder conocer la composición química elemental de las láminas formadas y comprobar si efectivamente, el cloro a ha pasado a formar parte de la estructura, se procede a realizar un análisis mediante EDAX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*).

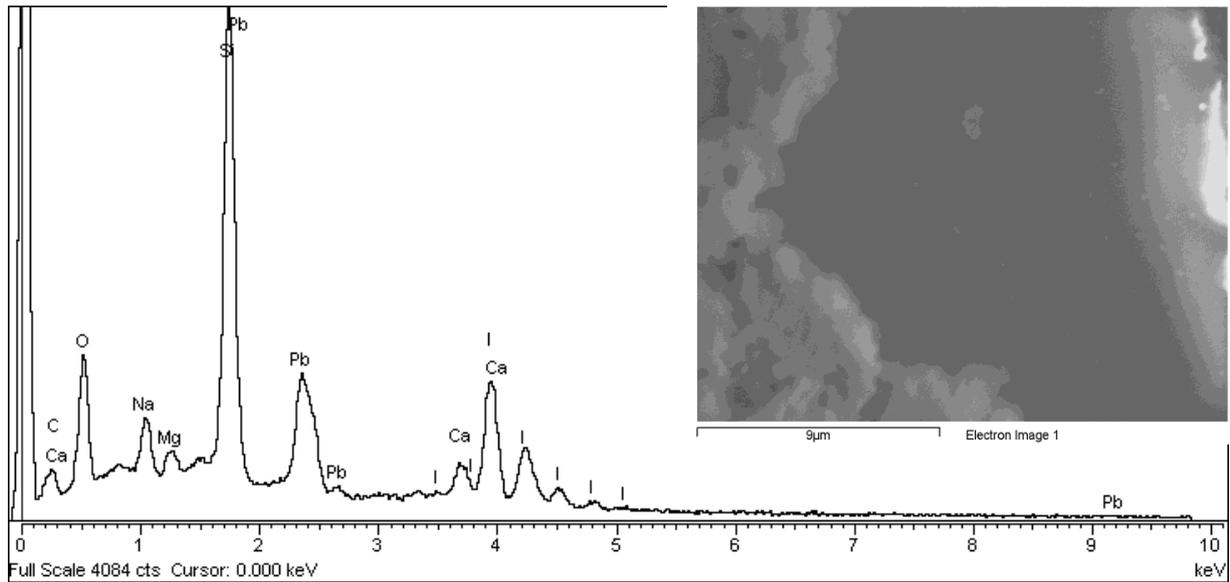


Figura 5. 12 Análisis elemental mediante EDAX de la composición de la lámina delgada con 0.5MACI en la porción de muestra que se indica en la imagen de SEM.

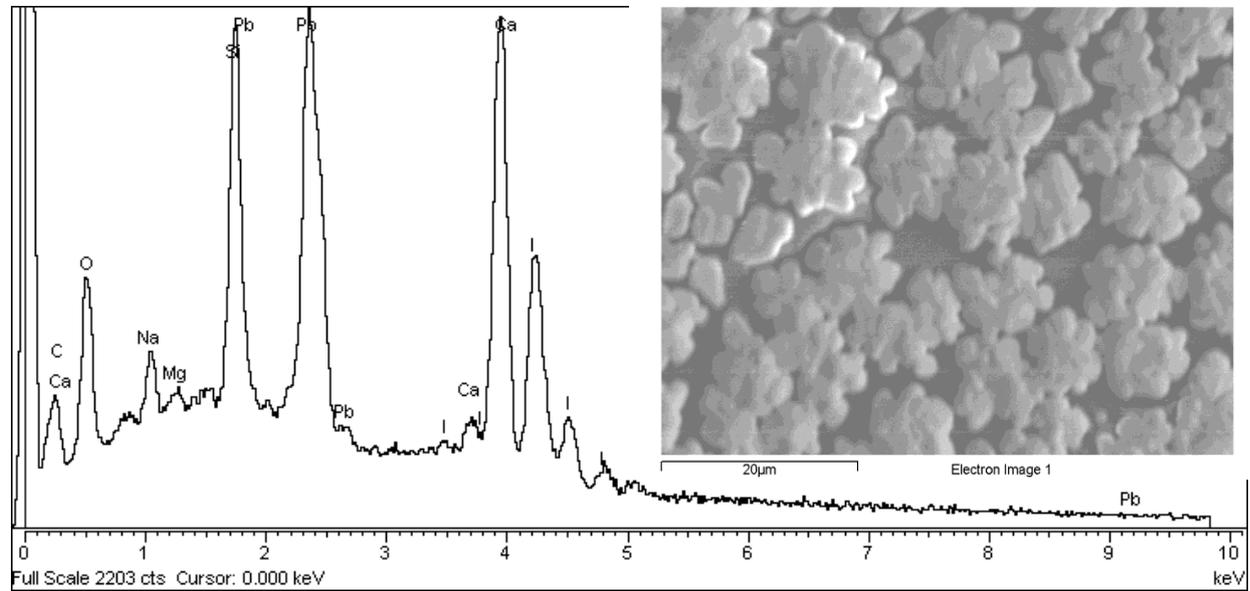


Figura 5. 13 Análisis elemental mediante EDAX de la composición de la lámina delgada con 1MACI en la porción de muestra que se indica en la imagen de SEM.

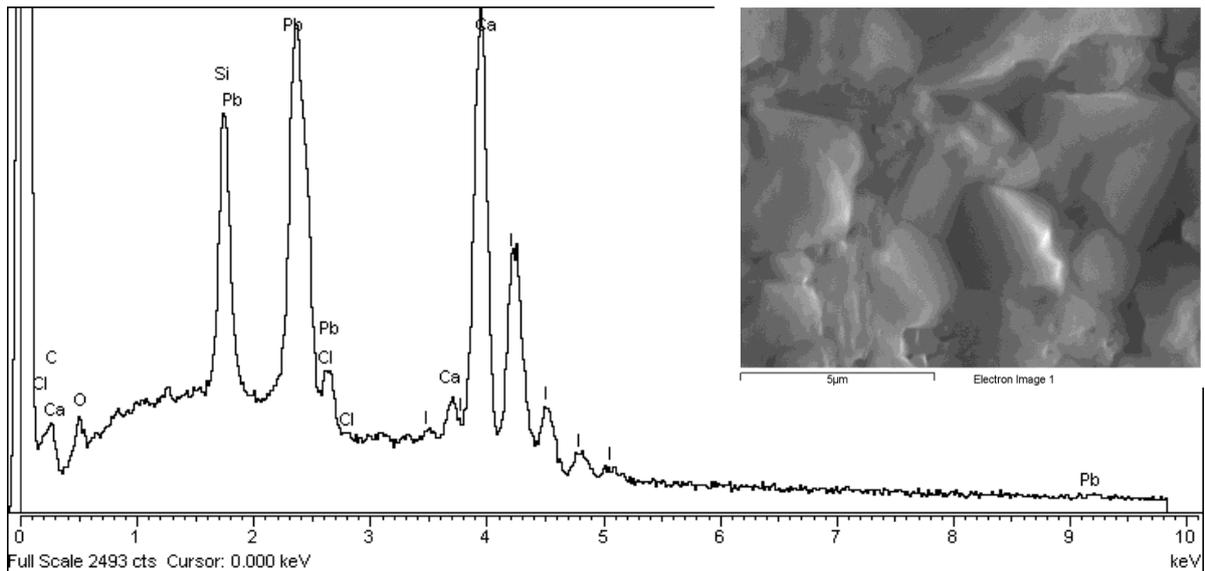


Figura 5. 14 Análisis elemental mediante EDAX de la composición de la lámina delgada con 1.5 MACl en la porción de muestra que se indica en la imagen de SEM.

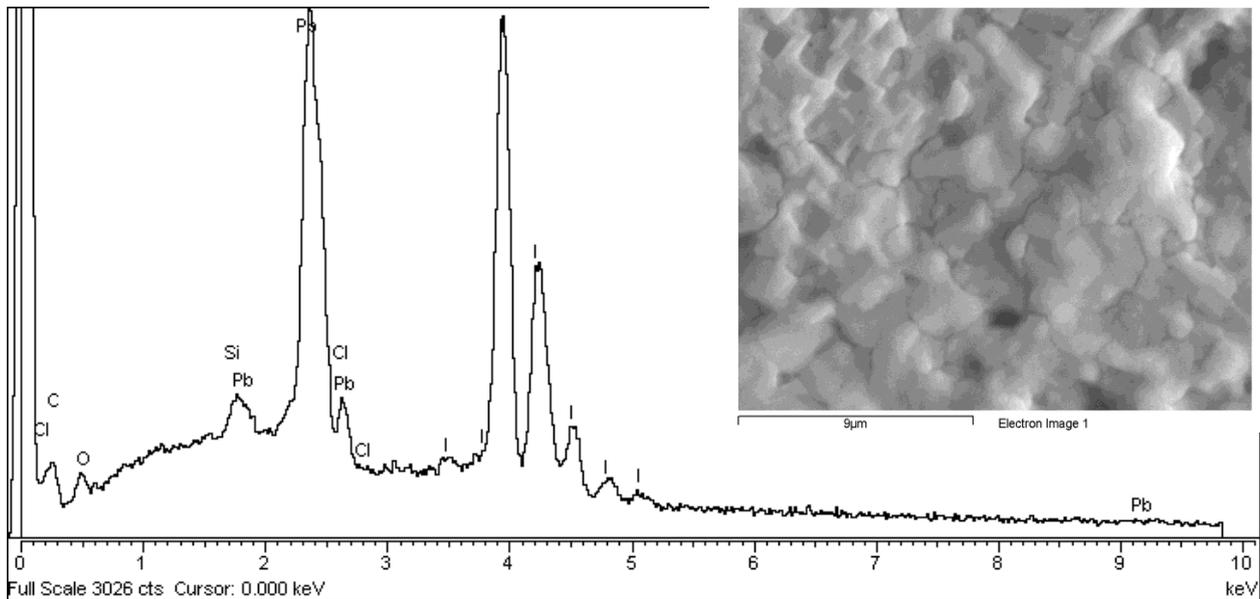


Figura 5. 15 Análisis elemental mediante EDAX de la composición de la lámina delgada con 2MACl en la porción de muestra que se indica en la imagen de SEM.

Como se puede observar en las Figuras 5.12-15 conforme aumenta la proporción de MACl añadida como aditivo, aparte de cambiar la morfología cristalina, se consigue un mejor recubrimiento ya que la proporción de los componentes del sustrato de vidrio donde se deposita la lámina delgada de perovskita (Si, O, Mg, Na, Ca) disminuye conforme se aumenta la cantidad de aditivo. Así mismo, se puede observar que en las láminas delgadas con mayor proporción de MACl añadido (1.5:1:1 y 2:1:1) aparece cloro en el análisis elemental, lo cual confirma que dicho elemento ha entrado en la estructura aunque en una proporción muy baja ya que es inferior al 2% en peso de la muestra.

5.1.3.3 Estudio de las propiedades de las láminas delgadas^{[3],[4]}

Tal y como se ha desarrollado en la sección *Introducción 1.2*, los dispositivos empleados para sistemas fotovoltaicos óptimos son semiconductores con *band-gap* entre 1.4eV y 2.2eV ya que son éstos los que absorben en un amplio rango de longitudes de onda del espectro solar de emisión.

Para conocer el espectro de absorción así como el *band-gap* de las láminas de perovskita formadas con diferente proporción de aditivo, se procede al análisis mediante UV-Vis y cálculo de *band-gap* proporcionado por el equipo calculado mediante el modelo de Tauc, Davis and Mott.

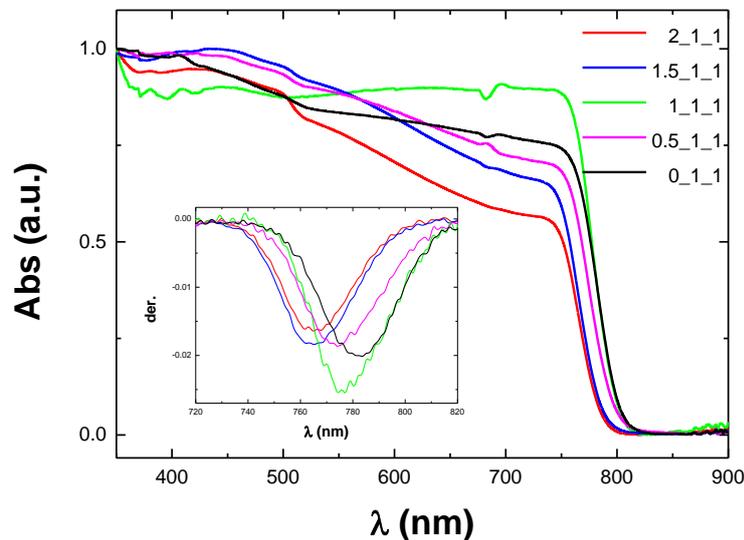


Figura 5. 16 Espectro de absorción de las diferentes láminas delgadas empleando distintas proporciones de MACI así como su primera derivada para conocer el punto de inflexión

Como puede observarse en la [Figura 5.16](#), existe una ligera tendencia a que la absorción disminuya conforme aumenta la proporción de MACI empleada para la formación de las láminas delgadas. Pero en cualquier caso, la perovskita empleada absorbe en un amplio rango de longitudes de onda que comprenden la radiación Ultravioleta así como la Visible del espectro solar de emisión lo cual supone un 48% del total de la emisión de este último por tanto se trata de un material muy adecuado para su empleo como sensibilizador en dispositivos fotovoltaicos.

En la [Figura 5.17](#) se muestra a modo de ejemplo el cálculo del *band-gap* proporcionado por el equipo empleando el modelo de Tauc, Davis and Mott de la lámina delgada empleando la disolución precursora con una proporción de 0.5:1:1 (MAI:MAI:PbI₂).

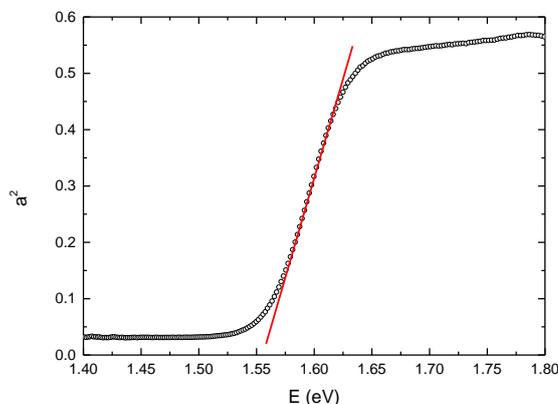


Figura 5. 17 Representación de la aplicación del modelo de Tauc, Davis and Mott para el cálculo del *band-gap*

Tras la aplicación del modelo de Tauc, Davis and Mott se obtienen los siguientes resultados para el *band-gap* de las diferentes perovskitas con distintas proporciones de MAI:

Proporción MAI:MAI:PbI ₂	<i>band-gap</i> obtenido
0.5:1:1	1.616(1) eV
1:1:1	1.602(1) eV
1.5:1:1	1.636(1) eV
2:1:1	1.632(1) eV

Tabla 5. 1 Tabla de datos obtenidos para el *band-gap* de las láminas delgadas con diferentes proporciones de MAI

En vista de los resultados obtenidos en la [tabla 5. 1](#), puede apreciarse una distinción entre dos bloques de energía asociadas al *band-gap*, el de bajas concentraciones de MAI cuyo *band-gap* está en torno a 1.6-1.61 eV y el de elevadas concentraciones de MAI cuyo *band-gap* se sitúa en torno a 1.63 eV. Esto es debido a la presencia del Cl, ya que cuanto más pequeño es el haluro, más fuerte es el enlace Pb-X y mayor es el *band-gap*.

Estos resultados concuerdan con los descritos en la bibliografía^[5].

Una vez realizado el estudio de la absorción, se procede a realizar un estudio de la fluorescencia de la perovskita. Para ello se realiza un espectro de emisión empleando una longitud de onda de excitación de 403 nm. A modo de ejemplo, en la [Figura 5.18](#) se muestra el espectro de fluorescencia realizado a la lámina delgada empleando la disolución precursora con una proporción de 1:1:1 (MAI:MAI:PbI₂).

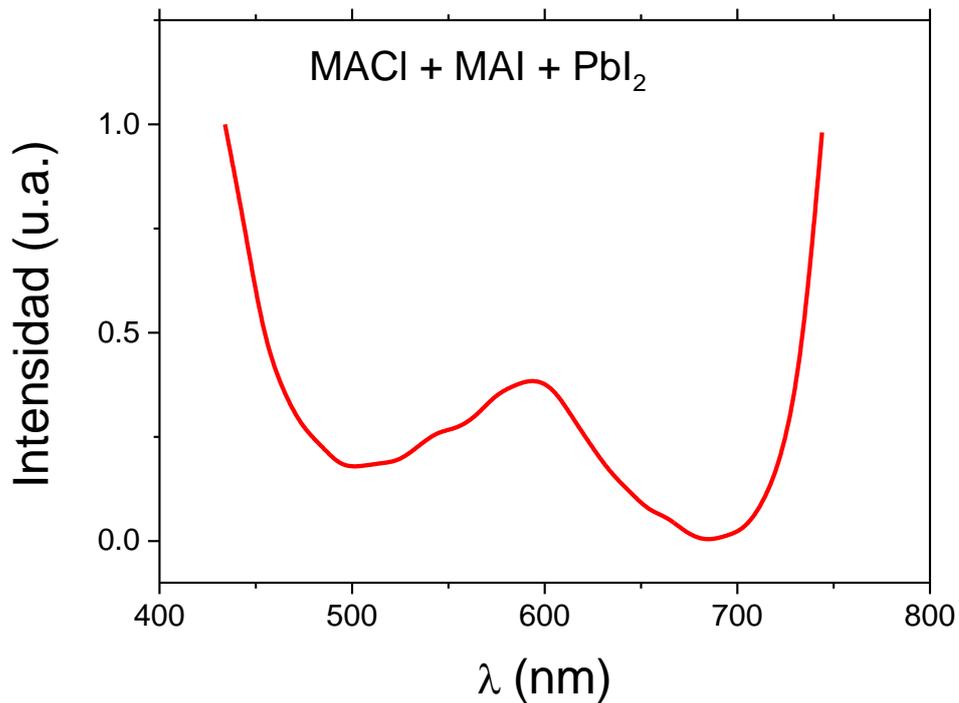


Figura 5. 18 Espectro de Fluorescencia de la lámina delgada con una composición MACl 1: MAI 1: PbI₂ 1

Como puede observarse en la [Figura 5.18](#) la perovskita empleada emite fluorescencia en un amplio rango de longitudes de onda (aproximadamente de 500nm hasta 700nm), con un máximo de emisión en torno a 600nm y una elevada emisión en el rango de IR-próximo, fuera del intervalo de medida del equipo.

Para completar este estudio, se procedió a realizar imágenes de la emisión fluorescente de la perovskita a diferentes longitudes de onda, desde 434 hasta 744 nm en pasos de 10nm como se recogen en la [Figura 5.19](#)

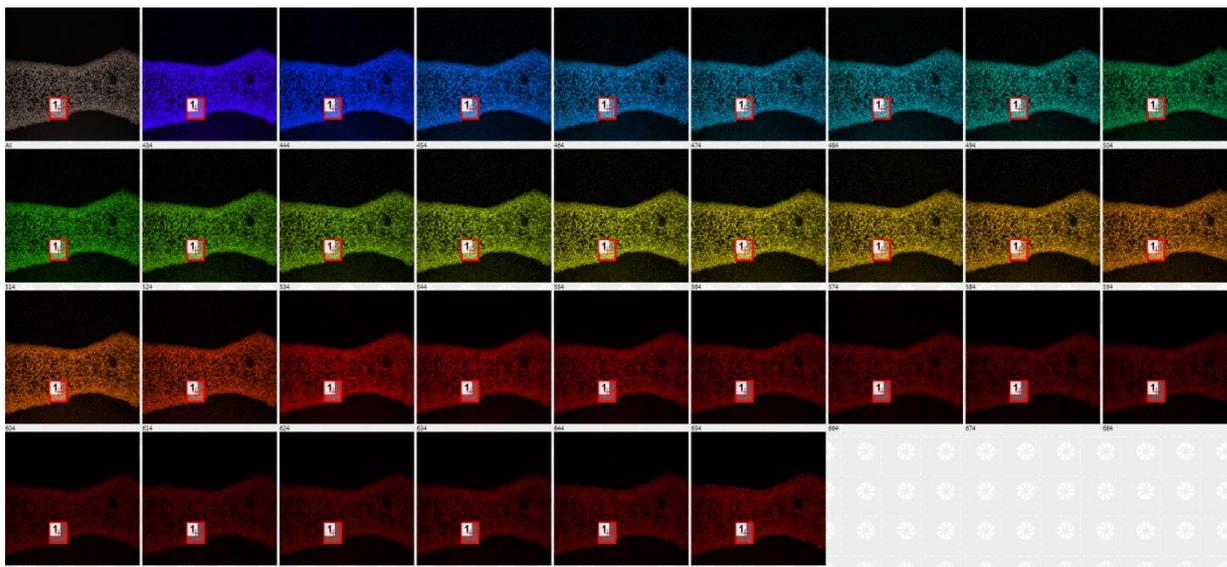


Figura 5.19 Instantáneas realizadas a para comprobar el espectro de emisión de la perovskita en lámina delgada de proporción 1:1:1

La [Figura 5.19](#) confirma el espectro de emisión obtenido ([Figura 5.18](#)) ya que permite distinguir las diferentes longitudes de onda en las que emite la perovskita (se observa el cambio de color progresivo al ir barriando las diferentes longitudes de onda) sobre el soporte de vidrio (que no emite o al menos no emite en el rango de longitudes de onda estudiadas). Estos resultados confirman la emisión de fluorescencia en todo el rango visible del espectro.

Estos datos confirman que las perovskitas híbridas poseen propiedades ópticas óptimas para ser empleadas como sensibilizadores en dispositivos fotovoltaicos así como en LEDs (*Light-Emitting Diode*)

5.2 Referencias bibliográficas de la sección de *Resultados y Discusión*

[1] – Keyou Yan, Mingzhu Long, Tiankai Zhang, Zhanhua Wei, Haining Chen, Shine Yang and Jianbin Xu “Hybrid Halide Perovskite Solar Cell Precursors: Colloidal Chemistry and Coordination Engineering behind Device Processing for High Efficiency” *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (13), pp 4460-4468.

[2] – R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides." *Acta Cryst. A*, **1976**, 32(5), pp. 751–767

[3] - L. E. SMART, E. A. MOORE “*Solid State Chemistry: An Introduction*” Wilmington **1995**

[4] – A. R. West “*Solid State Chemistry*” Chichester, John Wiley and Sons

[5] – X. Zhu, H. Su, R. A. Marcus and M. E. Michel-Beyerle “*Computed and Experimental Absorption Spectra of the Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* ” *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5 (17), pp 3061-3065

CONCLUSIONES

En vista de los resultados obtenidos, en este apartado se resumen las conclusiones más destacadas del trabajo que se ha llevado a cabo:

- Del estudio de los diferentes disolventes empleados (DMF y DMSO) para la síntesis de la perovskita MAPbI_3 en lámina delgada se puede concluir, mediante la caracterización estructural por difracción de rayos-X que la perovskita formada con DMF como disolvente posee la fase cristalina deseada. Sin embargo, la morfología estudiada mediante la microscopía electrónica de barrido indica un crecimiento en forma de aguja que impide que la deposición sea adecuada para el empleo fotovoltaico. Por tanto, se procede al estudio de diferentes métodos de deposición.
- Del estudio de la caracterización estructural así como de la morfología de los diferentes métodos de deposición estudiados, se ha obtenido que el método de “*dip-coating*” permite obtener láminas uniformes y homogéneas. Sin embargo, el grosor de las láminas delgadas es un aspecto fundamental para la optimización del funcionamiento de las células fotovoltaicas basadas en perovskitas híbridas y mediante este método, la capa formada es demasiado gruesa para tener aplicaciones prácticas. Por tanto, se concluye que el método de deposición adecuado es el método de “*spin-coating*”.
- Se confirma la existencia de coloides en las disoluciones precursoras de MAI y PbI_2 mediante el efecto Tyndall.
- Del estudio de la influencia de la proporción de aditivo añadido en el tamaño de los coloides mediante medidas de la dispersión dinámica de la luz, los resultados indican que a mayor proporción de aditivo, menor es el tamaño de los coloides, lo cual se explica mediante la estructura en capas del PbI_2 donde la adición de exceso de MA^+ (proporcionado por el MAI) actúa como surfactante, facilitando la disolución del PbI_2 .
- Mediante la caracterización estructural, morfológica y composicional de las láminas delgadas empleando diferentes proporciones de aditivo, se observa que el cloro ha entrado en la estructura y que el aditivo afecta a la morfología cristalina ya que conforme se aumenta la proporción de MAI el característico crecimiento de cristales en forma de aguja se transforma en una capa granulada más homogénea por tanto se obtiene una mejor deposición.

- Mediante los espectros de absorción UV-Vis y de emisión de fluorescencia se concluye que la perovskita empleada absorbe en un amplio rango de longitudes de onda (un 48% de la emisión solar) y emite también en un amplio rango de longitudes de onda lo cual le confiere las características deseadas para su empleo como sensibilizador en dispositivos fotovoltaicos así como en LEDs.

CONCLUSIÓN

En vista dos resultados obtidos, neste apartado resúmense as conclusión máis destacadas do traballo levado a cabo:

- Do estudo dos diferentes disolventes empregados (DMF e DMSO) para a síntese da perovskita MAPbI_3 en lámina delgada pódese concluír, mediante a caracterización estrutural por difracción de raios-X que a perovskita formada con DMF como disolvente posúe a fase cristalina desexada. Sen embargo, a morfoloxía estudada mediante a microscopía electrónica de varrido indica un crecemento en forma de agulla que impide que a deposición sexa axeitada para o emprego fotovoltaico. Por tanto, procédese ó estudo de diferentes métodos de deposición.
- Do estudo da caracterización estrutural así como da morfoloxía dos diferentes métodos de deposición estudados, obtívose que o método de *"dip-coating"* permite obter láminas uniformes e homoxéneas. Sen embargo, o grosor das láminas delgadas é un aspecto fundamental para a optimización do funcionamento das células fotovoltaicas baseadas en perovskitas híbridas e mediante este método, a capa formada é demasiado grossa para ter aplicación práctica. Por tanto, conclúese que o método de deposición adecuado é o método de *"spin-coating"*.
- Confírmase a existencia de coloides nas disolución precursoras de MAI e PbI_2 mediante o efecto Tyndall.
- Do estudo da influencia da proporción de aditivo engadido no tamaño dos coloides mediante medidas da dispersión dinámica da luz, os resultados indican que a maior proporción de aditivo, menor é o tamaño dos coloides, o cal explícase mediante a estrutura en capas do PbI_2 onde a adición de exceso de MA^+ (proporcionado polo MACl) actúa como surfactante, facilitando a disolución do PbI_2 .
- Mediante a caracterización estrutural, morfolóxica e composicional das láminas delgadas empregando diferentes proporcións de aditivo, obsérvase que o cloro entra na estrutura e que o aditivo afecta á morfoloxía cristalina xa que conforme aumenta a proporción de MACl engadido, o característico crecemento en forma de agulla transfórmase nunha capa granulada máis homoxénea por tanto obtense una mellor deposición.

- Mediante os espectros de absorción UV-Vis e de emisión de fluorescencia, conclúese que a perovskita empregada absorber nun amplo rango de lonxitudes de onda (un 48% da emisión solar) e emite tamén nun amplo rango de lonxitudes de onda, o que lle confire as características desexadas para o seu emprego como sensibilizador en dispositivos fotovoltaicos así como en LEDs.

CONCLUSIONS

This section summarizes the most outstanding conclusions of the work carried out:

- From the study of different solvents used (DMF and DMSO) for the thin film perovskite MAPbI₃ synthesis, we can conclude, by structural characterization using X-ray diffraction, that the perovskite formed using DMF as solvent has the desired crystalline phase. However, the morphology studied by scanning electron microscopy indicates a needle-shaped growth which prevents the deposition suitable for photovoltaic use. Therefore, we carry out the study of different deposition methods.
- From the study of different deposition methods (“*spin-coating*” and “*dip-coating*”) by structural characterization using X-ray diffraction and morphology characterization using scanning electron microscopy, we obtained that the best method of deposition is the “*dip-coating*” getting uniform and homogeneous thin films. However, the thickness of the film is an important optimization point on photovoltaic devices based on hybrid perovskites and with this method we get too thick films to have application. Therefore, we conclude that the appropriate method of deposition is the “*spin-coating*” method.
- The existence of colloids is confirmed in the precursor solutions of MAI and PbI₂ by Tyndall effect.
- The results from the study of the influence of different proportion of additive on the colloids size by dynamic light scattering, indicate that a greater proportion of additive, smaller the size of colloids, which is explained by the layered structure of PbI₂ where the addition of MA⁺ excess (provided by the MAI) acts as surfactant, facilitating the dissolution of PbI₂
- Using the structural, morphological and compositional characterization of thin films using different proportions of additives, it is noted that chlorine has entered in the structure and the additive affect crystal morphology becoming more homogenous granular layer so an improved deposition is obtained
- Using UV-Vis absorption and fluorescence emission we conclude that the perovskite employed absorbs in a wide range of wavelengths, representing 48% of the

solar emission and also emits in a broad range of wavelengths, which confers the desired characteristics for use as sensitizer in photovoltaic devices and LEDs.

