



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Universidade de Vigo

Máster Universitario en Investigación Química y Química Industrial

Universidade da Coruña

Autor

Borja de la Fuente Ferreiro

Título

**Síntesis, caracterización y propiedades
dieléctricas de perovskitas híbridas de
interés fotovoltaico**

Tutor

Manuel Sánchez Andújar

Trabajo de Fin de Máster realizado en el Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas para la obtención del máster en Investigación Química y Química Industrial.

Septiembre 2017

HOJA DE AUTORIZACIÓN

Trabajo de fin de máster presentado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de A Coruña por D. Borja de la Fuente Ferreiro, como requisito para obtener el título de Máster Oficial Universitario en Investigación Química y Química Industrial, y que cuenta con la autorización y dirección de Manuel Sánchez Andújar para su presentación y defensa.

Fdo.:

Índice	
Abreviaturas	7
Resumen	8
Abstract	9
Resumo	10
1.Introducción	11
1.1. La estructura tipo perovskita	11
1.2. Funcionamiento básico de una placa solar fotovoltaica	13
1.1. Dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas híbridas	16
1.2. Propiedades dieléctricas de las perovskitas híbridas fotovoltaicas	17
2.Objetivos	19
3.Instrumental.....	20
3.1. Difracción de rayos X de polvo cristalino	20
3.2. Análisis termogravimétrico (ATG).....	21
3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	22
3.4. Estudio de las propiedades dieléctricas	23
4.Resultados y discusión	25
4.1. Síntesis, caracterización y determinación de las propiedades	25
dieléctricas del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.....	25
4.1.1. Síntesis de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	25
4.1.2. Difracción de rayos X.....	26
4.1.3. Análisis termogravimétrico	27

4.1.4. Estudio de la constante dieléctrica y espectroscopia de impedancias	28
4.2. Síntesis, caracterización y determinación de las propiedades dieléctricas del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_3$.....	35
4.2.1. Síntesis de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_3$	35
4.2.2. Difracción de Rayos X.....	36
4.2.3. Calorimetría de barrido diferencial	38
4.2.4. Constante dieléctrica y espectro de impedancia	39
5.Conclusiones.....	43
5.Conclusions	44
5.Conclusións	45
6.Bibliografía.....	46

Abreviaturas

ATG: Análisis termogravimétrico

DMA: Dimetilamina

DSC: *Differential scanning calorimetry*

EA: Etilamina

MA: Metilamina

PCE: *Power conversion efficiency*

TF: Factor de tolerancia de Goldschmidt

SAI: Servicios de apoio á investigación

Resumen

Durante los últimos años las perovskitas híbridas inorgánica-orgánicas, que combinan componentes de naturaleza inorgánica e orgánica, despertaron un gran interés debido a sus interesantes propiedades, como por ejemplo, propiedades magnéticas, dieléctricas, multiferroicas, fotovoltaicas, etc.

Este trabajo centrarse na síntesis, caracterización y estudio de propiedades dieléctricas e conductividad eléctrica das perovskitas híbridas MAPbBr_3 e EAPbI_3 , donde MA es metilamina EA es etilamina. Estos materiales tienen interés en el campo de los materiales fotovoltaicos y también en el campo de nuevos materiales dieléctricos.

En este trabajo se realizó un estudio del efecto de la humedad sobre las propiedades dieléctricas y la conductividad dieléctrica del compuesto MAPbBr_3 . Los estudios realizados indican que una cantidad moderada de humedad provoca un aumento de la constante dieléctrica y de la conductividad de este material. Este último aspecto, es muy importante ya que esto favorece la eficiencia das celdas fotovoltaicas basadas en este material.

Por otra parte, el compuesto EAPbI_3 presenta una transición dieléctrica a temperaturas próximas a temperatura ambiente, posiblemente relacionada con una transición estructural de orden-desorden.

Abstract

Recently, organic-inorganic hybrid perovskites, which combine organic and inorganic components, showed great interest due to its interesting properties as, for example magnetic, dielectric, multiferroic, photovoltaic...

This job is focused in the synthesis, characterization and study of the dielectric properties and electric conductivity of hybrid perovskites MAPbBr_3 and EAPbI_3 , where MA is methylamine and EA ethylamine. This materials have great interest in the field of photovoltaic materials and in the field of new dielectric materials.

In this work a study on the effect of humidity on the dielectric properties and conductivity of MAPbBr_3 was performed. Studies show that a moderate quantity of humidity provokes an increase in the dielectric constant and conductivity of this material. This last aspect is very important, because this favors the efficiency of the photovoltaic cells based on this material.

On the other hand, the compound EAPbI_3 shows a dielectric transition at temperatures near room temperature, possibly related to an order-disorder structural transition.

Resumo

Durante os últimos anos as perovskitas híbridas inorgánica-orgánicas, que combinan compoñentes de natureza inorgánica e orgánica, espertaron un gran interese debida a súa interesantes propiedades, como por exemplo, propiedades magnéticas, dieléctricas, multiferroicas, fotovoltaicas, etc.

Este traballo centrase na síntese, caracterización e estudo de propiedades dieléctricas e condutividade eléctrica das perovskitas híbridas MAPbBr_3 e EAPbI_3 , onde MA é metilamina EA é etilamina. Estes materiais teñen de interese no campo dos materiais fotovoltaicos e tamén no campo de novos materiais dieléctricos.

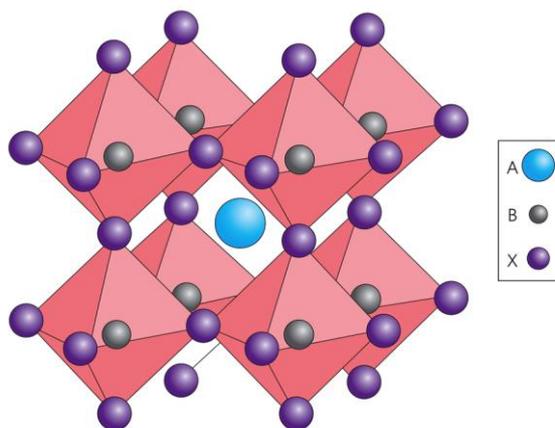
Neste traballo realizou un estudo do efecto da humidade sobre as propiedades dieléctricas e a condutividade dieléctrica do composto MAPbBr_3 . Os estudos realizados indican que unha cantidade moderada de humidade provoca un aumento da constante dieléctrica e da condutividade deste material. Este último aspecto, é moi importante xa que isto favorece a eficiencia das celas fotovoltaicas baseadas neste material.

Por outra parte, o composto EAPbI_3 presenta unha transición dieléctrica a temperaturas próximas a temperatura ambiente, posiblemente relacionada cunha transición estrutural de orde-desorde.

1. Introducción

1.1. La estructura tipo perovskita

Las perovskitas son una familia de materiales con una estructura común, derivada del óxido de titanio y calcio (CaTiO_3). Tienen una fórmula ABX_3 , donde A y B son cationes de distintos tamaños, mientras que X es un anión, típicamente oxígeno o halógenos. Su estructura puede describirse como octaedros de BX_6 unidos por sus vértices, con el catión



A ocupando el hueco cubooctaédrico formado entre ellos, como se representa en la figura 1. Figura 1: La estructura tipo perovskita. Fuente: ³¹

Históricamente, las perovskitas más estudiadas son los óxidos. Se ha descubierto que, modificando su composición, pueden adoptar distintas propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas, superconductoras, metálicas, magnéticas y catalíticas ^{1,2}.

Recientemente se ha comenzado a estudiar las conocidas como perovskitas híbridas inorgánicas-orgánicas, donde el catión A es sustituido por un catión de naturaleza orgánica, típicamente metilamonio (MA), formamidino (FA), etc, el anión X por un ligando puente bidentado orgánico o inorgánico y el catión B es un catión metálico, véase figura 2. Aunque las propiedades electrónicas están dirigidas, sobre todo, por los enlaces B-X ³, el catión A actúa de forma indirecta, modificando las distancias B-X y provocando distorsiones en la estructura ⁴.

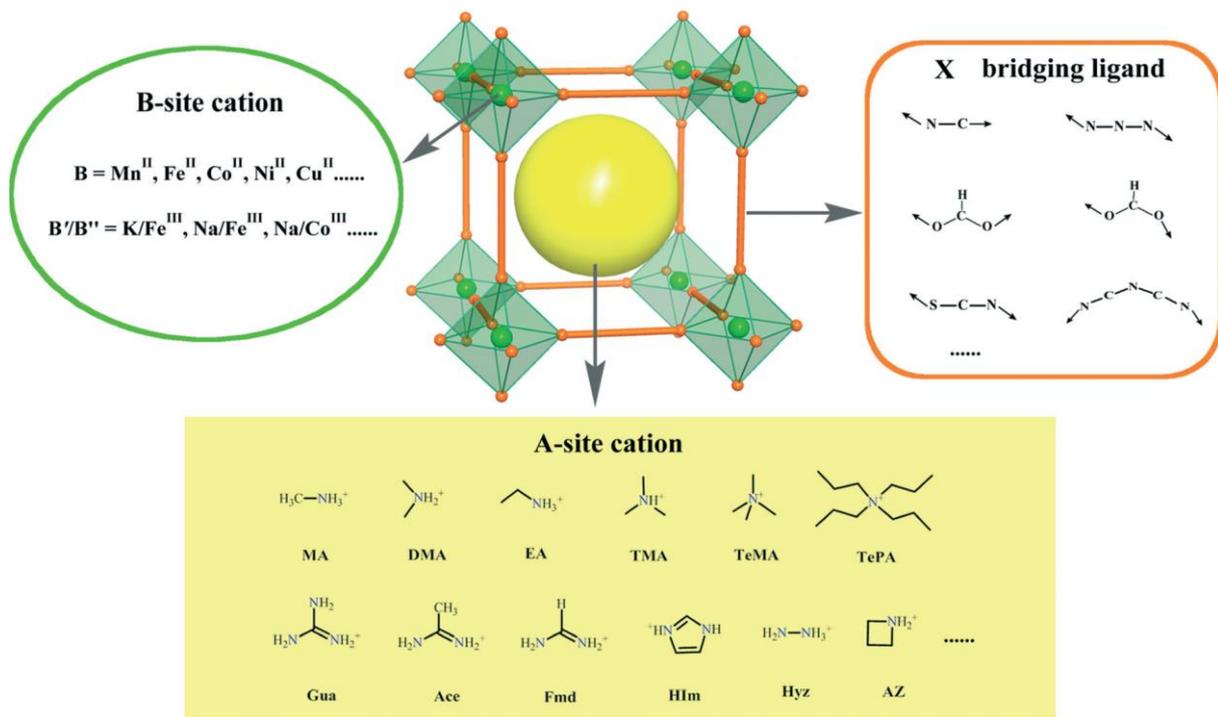


Figura 2: Modelo estructural de las perovskitas híbridas de fórmula general ABX_3 . Figura adaptada de la referencia: ⁵

Para que se forme una estructura tipo perovskita es necesario que los tamaños de los cationes sean los adecuados. En el año 1926 Goldschmidt⁶ creó una fórmula para evaluar la estabilidad de las perovskitas, llamada factor de tolerancia de Goldschmidt (TF):

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

Donde r_A , r_B y r_X son los radios de los cationes A y B y el anión X. Dependiendo del resultado obtenido pueden formarse:

Tabla 1: Diferentes tipos de estructura en función del factor de tolerancia.

Resultado	Estructura
$\text{TF} < 0,75$	Ilmenita/Corindón
$0,85 < \text{TF} < 0,92$	Perovskita distorsionada
$0,92 < \text{TF} < 1,02$	Perovskita ideal con estructura cúbica
$\text{TF} > 1,02$	Perovskita hexagonal

También pueden provocarse cambios estructurales al variar la temperatura. Se ha observado que al disminuir la temperatura las perovskitas ideales cúbicas pasan a estructuras perovskita tetragonal y ortorrómbica ⁷.

Al igual que las perovskitas oxídicas, las perovskitas híbridas presentan propiedades funcionales muy interesantes^{8,9}, como por ejemplo, magnetismo cooperativo, propiedades dieléctricas¹⁰, e incluso propiedades multiferroicas, donde coexisten en un mismo material propiedades magnéticas y dieléctricas¹¹. Pero sin lugar a dudas, el campo de los materiales fotovoltaicos es, donde las perovskitas híbridas han despertado más intereses^{12,13}.

Dado que los materiales objeto de estudio son de interés en este campo a continuación se realizará una breve introducción a este campo.

1.2.Funcionamiento básico de una placa solar fotovoltaica¹⁴

Para la obtención de energía solar es necesario una celda solar fotovoltaica. En ella se produce el efecto fotovoltaico al incidir la luz solar. Los dispositivos fotovoltaicos están compuestos por una unión *p-n* de materiales semiconductores, donde una región está dopada con huecos (tipo *p*), mientras que la otra región está dopada con electrones (tipo *n*). Estas dos regiones están en contacto, creando una interfase *p-n*, como se muestra en la figura 3.

Al incidir la luz solar sobre la celda la energía asociada a los fotones provoca una promoción electrónica en la interfase *p-n*, desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, generando un “hueco” en la banda de valencia y un electrón en la banda conducción. De esta forma se generan los llamados par electrón-hueco. Debido a la diferencia de potencial en la interfase *p-n*, los electrones y los huecos tienden a moverse en direcciones opuestas, los electrones hacia la región *n* y los “huecos” hacia la región *p*. Este movimiento de los portadores de carga se dirige a unos electrodos situados en los extremos de la celda que, a su vez, están conectados a un circuito, generando la corriente eléctrica, como se ilustra en la figura 3.

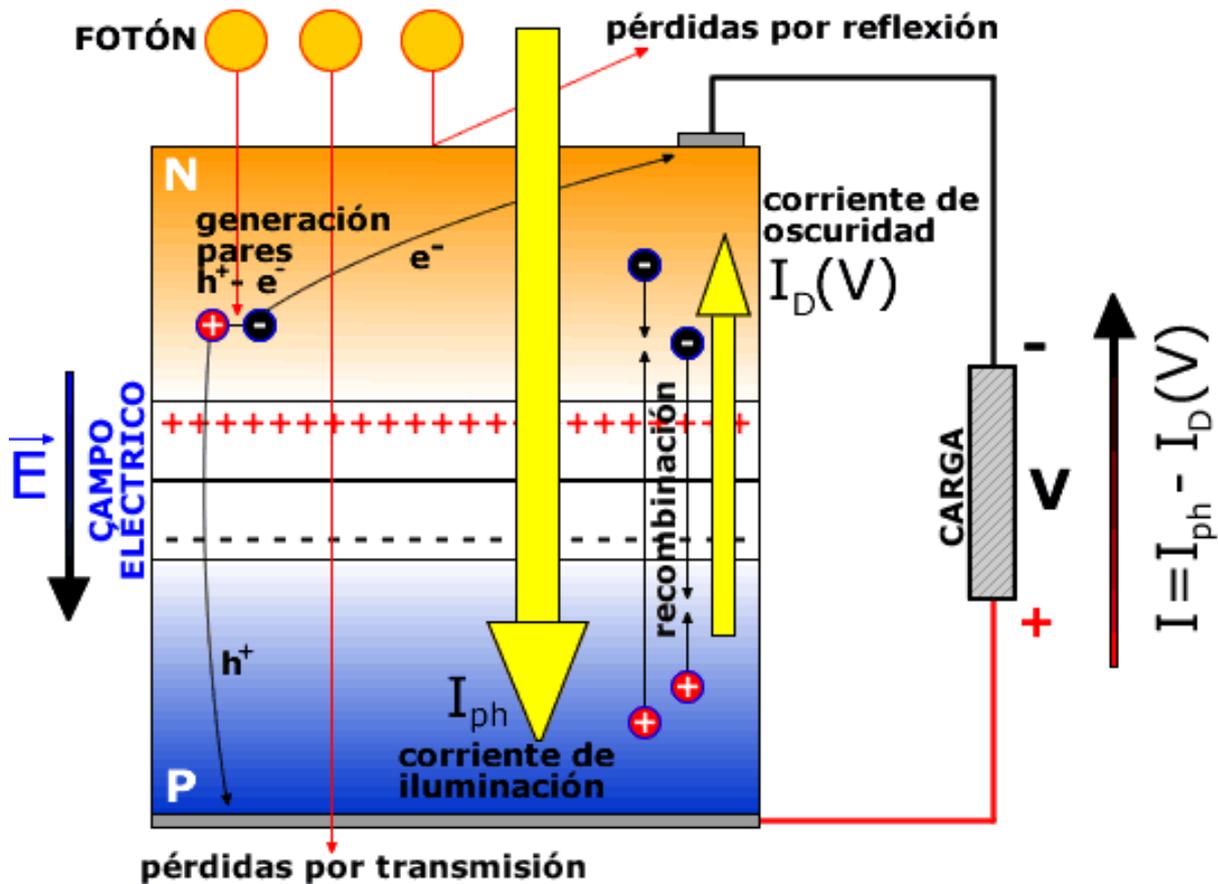


Figura 3: Interacción de la luz solar con una celda fotovoltaica. Fuente: www.ujaen.com³²

En la figura 3 también se ilustran algunos de los distintos tipos de interacción que pueden darse entre la luz y la celda fotovoltaica, y que no generan energía eléctrica:

- Pérdidas por transmisión: La luz atraviesa la celda sin generar los pares electrón-hueco, y, por tanto sin provocar los movimientos de los portadores de carga que generan la corriente eléctrica.
- Pérdidas por reflexión: La luz se refleja en la superficie de la celda, de forma que no interacciona con los electrones de la interfase P-N.
- Recombinación: La luz provoca la promoción de los electrones, generando los pares electrón-hueco. Sin embargo, estos se recombinan antes de llegar a los electrodos de la celda, perdiéndose la energía aportada.

Aunque existen varios tipos de celdas fotovoltaicas, las más utilizadas actualmente son las de silicio. Son celdas que han alcanzado una eficiencia del 25,6% en laboratorio, mientras que las placas comerciales varían entre el 12 y 21%. La tecnología del silicio está bien establecida y con varios años de experiencia. Además el silicio es uno de los materiales más abundantes de la tierra, lo que facilita su explotación. Sin embargo, se están estudiando alternativas a estas celdas, ya que el método de purificación y cristalización del silicio (método Czochralski) es muy lento y costoso. Existen, a nivel laboratorio y experimental muchas ramas de desarrollo de celdas solares con materiales y arquitecturas diferentes. En la figura 4 se muestra la evolución de la eficiencia de distintos tipos de celdas solares, desde 1975 hasta 2017, con los dispositivos basados en perovskitas recuadrados en rojo.

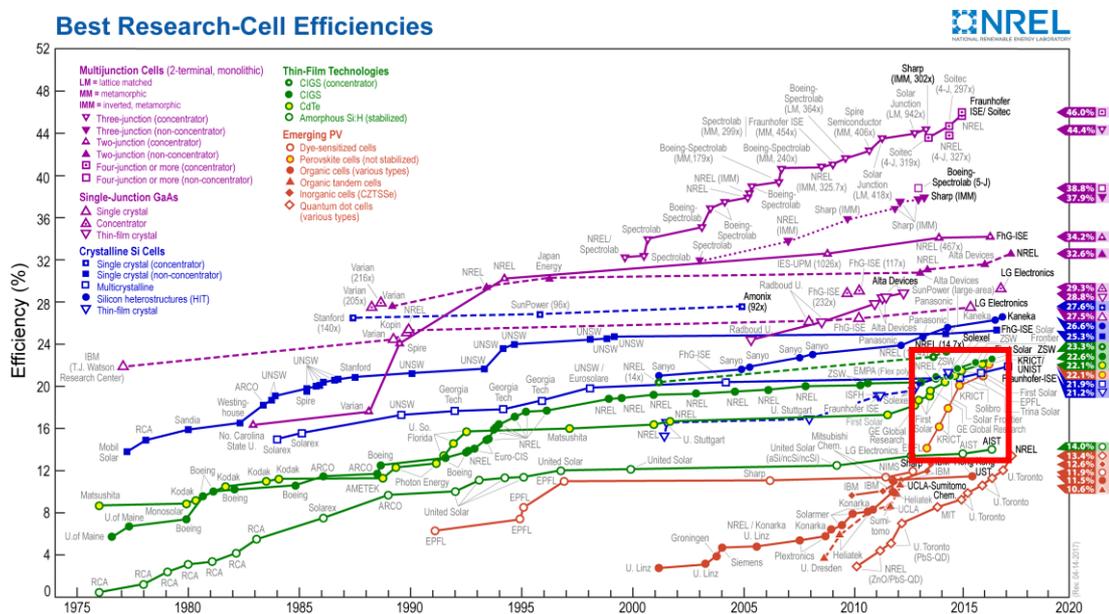


Figura 4: Progreso de la eficiencia de distintos tipos de celdas solares. Fuente www.nrel.gov/ncpv

Se puede observar que existen una gran cantidad de tipos de celdas. Sin embargo, existe un tipo de celda que ha tenido un crecimiento inusitadamente alto: las celdas basadas en perovskitas híbridas, creciendo de un 14% en 2013¹³ a un 22,1% en 2017¹⁵.

1.1. Dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas híbridas

Para la preparación de placas solares son necesarios más materiales además de la perovskita. La arquitectura típica de un dispositivo solar basado en perovskitas híbridas se ilustra en la figura 5 consta de una capa fina de TiO_2 (que actúa como colector de electrones) sobre óxido estaño fluorado (FTO), una capa de la perovskita y una capa de un material regenerador de huecos como politriarilamina (PTAA) o 2,2,7,7-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9-spirobifluoreno (spiro-OMeTAD)¹⁶.

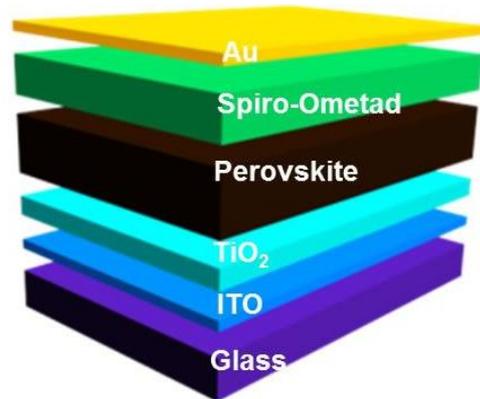


Figura 5: Estructura de un dispositivo solar basado en perovskita híbrida. Fuente: <http://newsroom.ucla.edu>

Existen varias formas de preparación de dispositivos, pero la más utilizada se basa en la deposición de películas delgadas^{13,17-19}. Una película delgada es una capa superficial de un material con un grosor de nanómetros que se deposita sobre un sustrato. Actualmente las perovskitas más utilizadas para fines fotovoltaicos son las de MAPbI_3 y sus derivados dopados con otros haluros, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ y $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

Aunque es una tecnología muy prometedora, existen ciertos problemas que es necesario solucionar:

- Toxicidad del plomo

Actualmente se está estudiando la sustitución del plomo por otros elementos como por ejemplo, estaño, bismuto, cobre, germanio y níquel^{18,20,21}.

- Histéresis en las curvas de corriente-voltaje

Existen ciclos de histéresis en las curvas de corriente-voltaje²². Aun no se entiende del todo el origen de la histéresis anómala, aunque un de las posibles causas tiene que ver con la conducción iónica del material²³. La consecuencia de esta histéresis es la acumulación de cargas eléctricas en la superficie entre la muestra y los electrodos, modificando las condiciones de extracción de los portadores de carga.

- Estabilidad

Las celdas de perovskita MAPbX_3 se degradan mucho más rápidamente que las de silicio, lo cual es una limitación para su comercialización a gran escala. La causa es la reacción de la perovskita con la humedad ambiental, que provoca la descomposición del material en PbX_2 y el haluro de metilamonio. Una de las soluciones más aplicadas consiste en encapsular la celda para evitar el contacto con la atmosfera. Otro de los problemas asociados es que, si se utiliza TiO_2 , su exposición a la luz ultravioleta provoca un descenso en sus propiedades fotovoltaicas. Actualmente se están estudiando distintas formas de mitigar estos problemas con el objetivo de conseguir dispositivos estables, eficientes y con tiempos de vida largos.

Las perovskitas fotovoltaicas son un campo de estudio muy reciente y, aunque es una tecnología muy prometedora en el campo de la energía solar, aun no se conocen todos los mecanismos implicados en su funcionamiento. Uno de estos mecanismos desconocidos es la función que tiene la humedad ambiental.

Se ha observado que dependiendo de la proporción de humedad en la estructura puede degradarse la estructura o beneficiar sus propiedades conductoras. Por ello, en este trabajo, se han estudiado los espectros de impedancia, así como la constante dieléctrica en función de la temperatura, para evaluar el efecto que tiene una cantidad moderada de humedad en la estructura y sus propiedades.

1.2. Propiedades dieléctricas de las perovskitas híbridas fotovoltaicas^{24,25}.

Aunque en los últimos años se han estudiado estos compuestos por su potencial en aplicaciones fotovoltaicas, también poseen propiedades dieléctricas muy interesantes. Se han realizado medidas dieléctricas a perovskitas con distintas composiciones, como MAPbX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)²⁵ o DMAPbI_3 ²⁴. En todos estos materiales se ha observado una transición dieléctrica que está asociada con una transición estructural de tipo de orden-desorden del catión polar (MA o DMA).

En este contexto, Jeong-Hyeok Im y colaboradores²⁶ han descrito una perovskita híbrida de fórmula general EAPbI_3 , donde EA es catión etilamonio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$)⁺.

Otro de los objetivos de este trabajo es estudiar las propiedades dieléctricas del EAPbI_3 ($\text{EA}=\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$), ya que no han sido estudiadas previamente.

2. Objetivos

Los objetivos generales de este trabajo son:

- **Analizar el efecto de la humedad en las propiedades dieléctricas y de transporte eléctrico en la perovskita MAPbBr₃.**

Para ello se realizara la síntesis mediante método cerámico, se determinara el contenido en humedad del material mediante análisis termogravimétrico, caracterizarlo por difracción de rayos X de polvo policristalino y se realizaran medidas dieléctricas de capacitancia e impedancia.

- **Búsqueda de propiedades dieléctricas en la perovskita híbrida EAPbI₃.**

Para ello se realizara la síntesis del material mediante método cerámico, caracterizarlo por difracción de rayos X de polvo policristalino, buscar posibles transiciones estructurales mediante calorimetría diferencial de barrido y estudiar sus propiedades dieléctricas y de transporte eléctrico.

3. Instrumental

3.1. Difracción de rayos X de polvo cristalino

La técnica de difracción de rayos X de polvo cristalino ha sido imprescindible en el estudio y la identificación de la estructura, pureza y cristalinidad de los productos obtenidos en este trabajo. La difracción de rayos X en polvo es una técnica no destructiva cuya aplicación principal es la identificación cualitativa y la determinación de parámetros de celda cada una de las fases cristalinas de un material. Sin embargo, también es habitual el análisis cuantitativo de materiales cristalinos, y diversas medidas como la determinación del tamaño de partícula, e incluso el refinamiento de las posiciones atómicas de la estructura.

Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas en un difractómetro de rayos X Siemens modelo D5000 mostrado en la figura 6, con fuente de radiación de Cu (K_{α})= 1,5418 Å, K FL 2.2 KW. Equipado con un goniómetro de dos círculos $\theta/2\theta$ de diámetro 500 mm y un monocromador de grafito. El equipo se encuentra disponible en la Unidad de Análisis Estructural de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de Universidad de A Coruña.

Las condiciones de medida fueron: un intervalo angular de medida de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$ y una velocidad de barrido de $1^{\circ}(2\theta)/\text{min}$ (paso= $0.05^{\circ}(2\theta)$), tiempo de paso= 3 s). El software GSAS + EXPGUI fue el empleado para desarrollar el método de refinamiento LeBail.^{27,28}



Figura 6: Difractómetro Siemens D5000

3.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

La termogravimetría es una técnica que determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. En este trabajo se realizó un análisis termogravimétrico dinámico, en el cual cada muestra se calienta, en una atmósfera controlada e inerte de nitrógeno, con una rampa de temperatura prefijada. El análisis por termogravimetría resulta una técnica muy interesante ya que arroja información sobre: la estabilidad térmica y composición de una muestra dada, la estabilidad térmica y composición de los posibles intermedios formados durante el análisis, y la composición del residuo final.

Con el análisis termogravimétrico (ATG) se obtuvo información sobre la estabilidad térmica de los materiales sintetizados y ha permitido determinar el contenido en agua de las muestras. Se diseñó un programa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 160°C, con un incremento de 5°C cada minuto. El análisis se desarrolló en un equipo TA Instruments STD 2960 en modo simultáneo TGA-DTA, bajo atmósfera controlada de nitrógeno. El equipo, que aparece ilustrado en la figura 7, se encuentra disponible en la Unidad de Espectroscopia Molecular de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña.



Figura 7: Equipo de análisis termogravimétrico TA Instruments STD 2960

3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis por calorimetría diferencial de barrido o análisis DSC, del inglés “Differential Scanning Calorimetry”, es una técnica calorimétrica que determina el flujo calórico diferencial empleado al mantener a la misma temperatura una muestra de referencia inerte y la muestra del material que se desea caracterizar. Esta técnica permite estudiar los procesos térmicos como cambios de fase, transiciones estructurales, magnéticas o cualquier tipo de transición que se manifieste con un cambio en la energía térmica del sistema.

La muestra del material sintetizado y la referencia inerte se colocan en distintos recipientes de aluminio en el interior del equipo de medida, el cual va a seguir una rampa de calentamiento programada. Cuando la muestra sufre una transición térmica mediante un cambio físico o químico con la correspondiente emisión o absorción de calor, el equipo adiciona energía térmica, bien sea a la muestra o a la referencia, con el fin de mantener la misma temperatura entre ambas. Este aporte de calor aportado por el equipo queda registrado y representando el flujo de calor frente a la temperatura, se observa en qué punto se ha producido la transición térmica.

Las medidas de análisis térmico se realizaron con la ayuda del Dr. Ramón Artiaga, en un equipo DSC de flujo de calor modelo Q1000 perteneciente grupo de Ingeniería Industrial II de la Universidad de A Coruña, ver figura 8. Este equipo dispone de una unidad de refrigeración asistida por nitrógeno líquido, la cual permite alcanzar temperaturas de hasta 80 K. En el programa térmico diseñado se partió de 93 K, calentando hasta 353 K con una rampa de 20 K/minuto.



Figura 8: Equipo DSC modelo Q1000

3.4. Estudio de las propiedades dieléctricas

Dado que el comportamiento dieléctrico de cualquier material viene determinado por su permitividad dieléctrica, siendo ésta función de la temperatura y de la frecuencia, se decide hacer un estudio de las propiedades dieléctricas de los materiales en términos de permitividad dieléctrica compleja variando la frecuencia y la temperatura en el registro de las medidas.

El equipo utilizado registró valores de impedancia en función de la temperatura (en el rango de 100 K a 350 K) a lo largo de un amplio rango de frecuencias (10 Hz-1 MHz). Posteriormente, los datos fueron tratados para obtener los valores correspondientes a la parte real de la permitividad dieléctrica compleja, ϵ' , así como a la parte imaginaria, ϵ'' , la tangente de pérdidas $tg\alpha$ y la parte real e imaginaria de la impedancia compleja, Z' y Z'' .

Los componentes del equipo utilizado vienen esquematizados en la Figura 9:

- Criostato Janis Research Company modelo SuperVariTemp SVT200T
- Analizador de impedancia Solartron 1260
- Controlador de temperatura Lakeshore 332
- Bomba turbomolecular PfeifferVacuum
- Controlador de nivel de nitrógeno
- Equipo informático

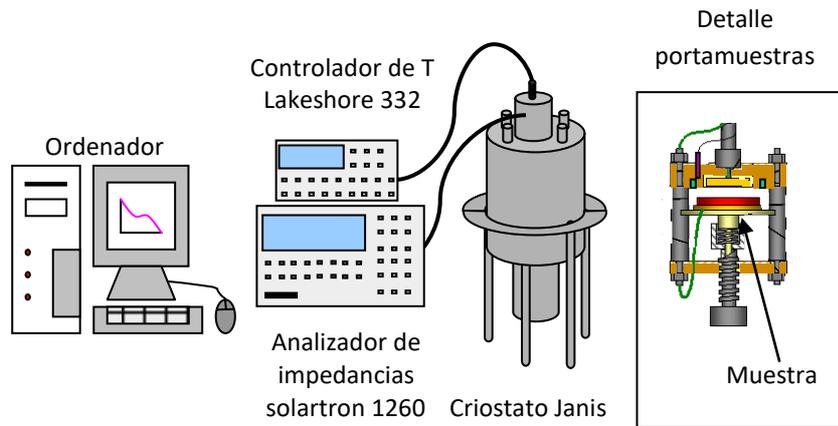


Figura 9: Esquema del equipo de medida de propiedades dieléctricas y detalle del portamuestras.

el software SMART fue utilizado para el control del equipo y programación de las medidas y ZVIEW para la visualización de los resultados y el ajuste de los datos.

4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis, caracterización y determinación de las propiedades dieléctricas del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

4.1.1. Síntesis de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

En primer lugar es necesaria la síntesis del precursor bromuro de metilamonio (MABr). Para ello, se preparó una disolución en etanol de metilamina (MA) 2M en metanol (Aldrich) y ácido bromhídrico al 48% en peso (Fluka), con una proporción molar 1:1.



Se evapora el disolvente en un rotavapor, se filtra a vacío y se lava con éter etílico. Posteriormente se redissuelve en etanol y se precipita añadiendo éter etílico. Finalmente, se filtra a vacío y se seca en estufa a 80 °C durante 24 h.

La síntesis de la perovskita de MAPbBr_3 se realizó mediante método cerámico, en un mortero de ágata mezclando una cantidad estequiometría 1:1 de MABr y $\text{PbBr}_2 \geq 98\%$ (Aldrich). Al homogeneizar durante 10 min ambos reactivos se formó un polvo microcristalino de color naranja intenso, lo que indica que se produjo la reacción:



Del polvo obtenido, aproximadamente 0,5 g se utilizan para la preparación de las pastillas. Se introducen en un troquel micro/macro KBr de Aldrich y, en una prensa Specac se le aplican 5 toneladas de presión durante 3 minutos.

Para el estudio de las propiedades dieléctricas, se prepararon 2 pastillas, que posteriormente se les añadieron una capa de oro nanométrica por ambos lados mediante “sputtering”, con el objetivo de obtener un buen contacto eléctrico entre el equipo de medida y la muestra.

Una de ellas se le sometió a un tratamiento de secado a 150°C durante 2 horas en una estufa, a esta muestra se llamara muestra seca, mientras que la otra se dejó en contacto con la atmosfera a temperatura ambiente durante 24 horas en oscuridad y en una atmosfera con aproximadamente el 40% de humedad, que se llamará muestra húmeda. El proceso de síntesis y preparación de muestras se esquematiza en la figura 10:



Figura 10: Esquema de síntesis de MAPbBr_3

4.1.2. Difracción de rayos X

Con el objetivo de identificar las fases obtenidas se realizaron difractogramas de rayos X de las muestras con las que se realizaron las pastillas, tanto húmeda como seca, y se compararon con un material de referencia ²⁹. En la figura 11 se expone una comparativa de los difractogramas obtenidos con el del material de referencia, siendo el difractograma superior, en color negro la muestra húmeda, el intermedio, en color azul, la muestra seca y el inferior, en rojo, el material de referencia:

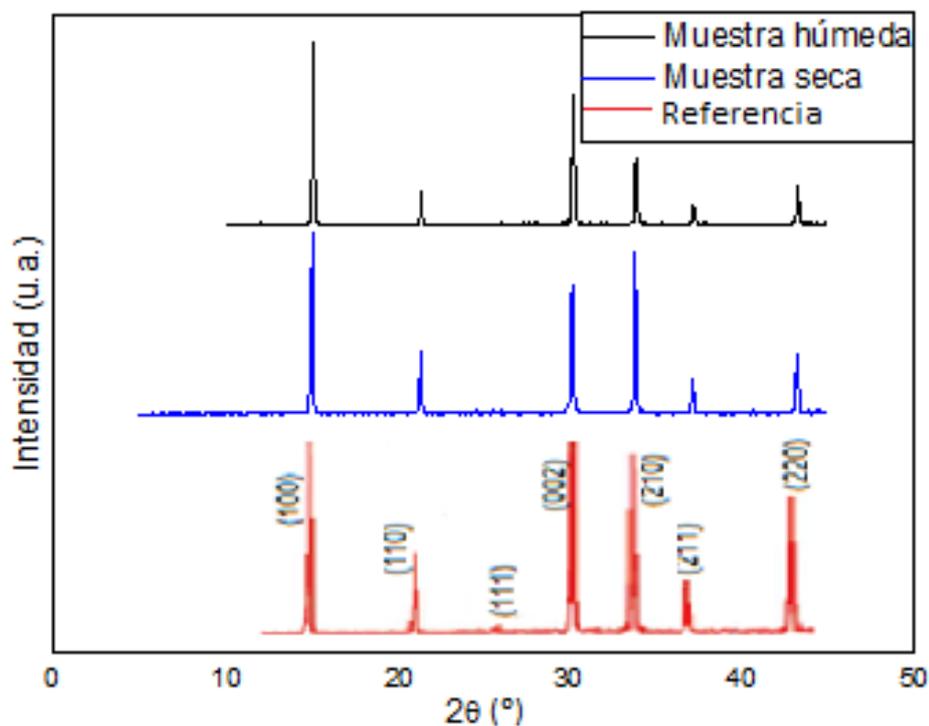


Figura 11: Difractograma de rayos X de las muestras húmeda, seca y referencia

Puede observarse una buena correlación entre los picos de ambas muestras. Esto, y la ausencia de picos adicionales, confirman que ambas muestras son la fase pura de MAPbBr_3 . Que los difractogramas de ambas muestras sean tan similares implica que la proporción de humedad utilizada para la realización de estas pruebas no produce la degradación ni la distorsión de la estructura cristalina del material.

4.1.3. Análisis termogravimétrico

Para evaluar la cantidad de humedad de las muestras se realizó un análisis termogravimétrico de ambas muestras. Se realizó en atmósfera de nitrógeno para evitar posibles efectos de oxidación. En la Figura 12 se muestra una comparación de ambas termogravimetrías, con la muestra seca en color rojo y la húmeda en color azul. Como se puede observar en la Fig. 15, ambos compuestos presentan un comportamiento análogo, se observa una pérdida acusada de masa hasta $\sim 40^\circ\text{C}$, debido a la evaporación de la humedad superficial de la muestra, mientras que a temperaturas superiores entre 40°C y 160°C apenas hay pérdida de masa en ambos materiales.

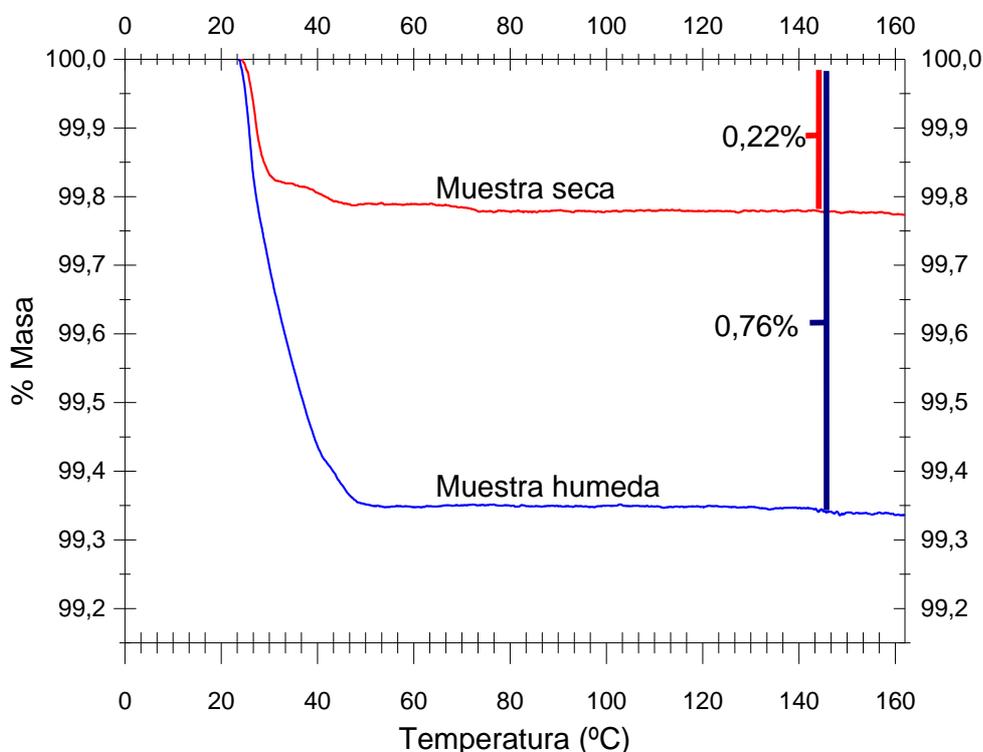


Figura 121: Comparación de ATG de las muestras de perovskita húmeda y seca.

La muestra seca presenta un grado de humedad de un 0,22%, por lo que la fórmula molecular sería $\text{MAPbBr}_3 \cdot 0,06 \text{H}_2\text{O}$. Por otra parte, la muestra húmeda contiene un 0,76%, por lo que la fórmula molecular sería $\text{MAPbBr}_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$. Como era de esperar la muestra húmeda presenta una mayor cantidad de moléculas de agua. Creemos que estas moléculas se encuentran adsorbidas en la superficie del material, ya que se eliminan a bajas temperaturas y no modifican la estructura cristalina del MAPbBr_3 .

Las condiciones experimentales de la medida se recopilan en la tabla 2:

Tabla 2: Condiciones utilizadas en el ATG

	Muestra seca	Muestra húmeda
Temperatura	Atm-160 °C	Atm-160 °C
Atmosfera	Nitrógeno	Nitrógeno
Rampa	5°C/min	5°C/min
Peso	58,2843 mg	52,8575 mg
Recipiente	Alúmina	Alúmina

Por lo tanto, las medidas de difracción de rayos X como el análisis termogravimétrico corroboran que ambas muestras tienen la misma composición y estructura. La única diferencia entre ellas es la proporción de humedad observada. Dado que las medidas de las propiedades dieléctricas se realizan en las mismas condiciones para las dos muestras, es de esperar que los diferentes valores obtenidos solo puedan deberse a la diferencia en la proporción de humedad.

4.1.4. Estudio de la constante dieléctrica y espectroscopia de impedancias

Para evaluar los efectos de la humedad se realizaron medidas de la constante dieléctrica con respecto a la temperatura a distintas frecuencias y un estudio de la conductividad eléctrica de las muestras mediante espectroscopia de impedancias a distintas temperaturas. Las condiciones utilizadas tanto en estas medidas como las de impedancia se encuentran en la tabla 3:

Tabla 3: Condiciones de las medidas dieléctricas.

Temperatura	125 – 350 K	
Frecuencia	10 Hz - 100 kHz	
Nº de medidas	~14.000	
Corriente alterna	0,5 V	
Diámetro pastilla	13 mm	
Grosor pastilla	Seca: 0,5 mm	Humeda:0,56 mm

En la figura 13 se presenta una medida de la permitividad relativa de la muestra seca frente a la temperatura a distintas frecuencias de corriente alterna:

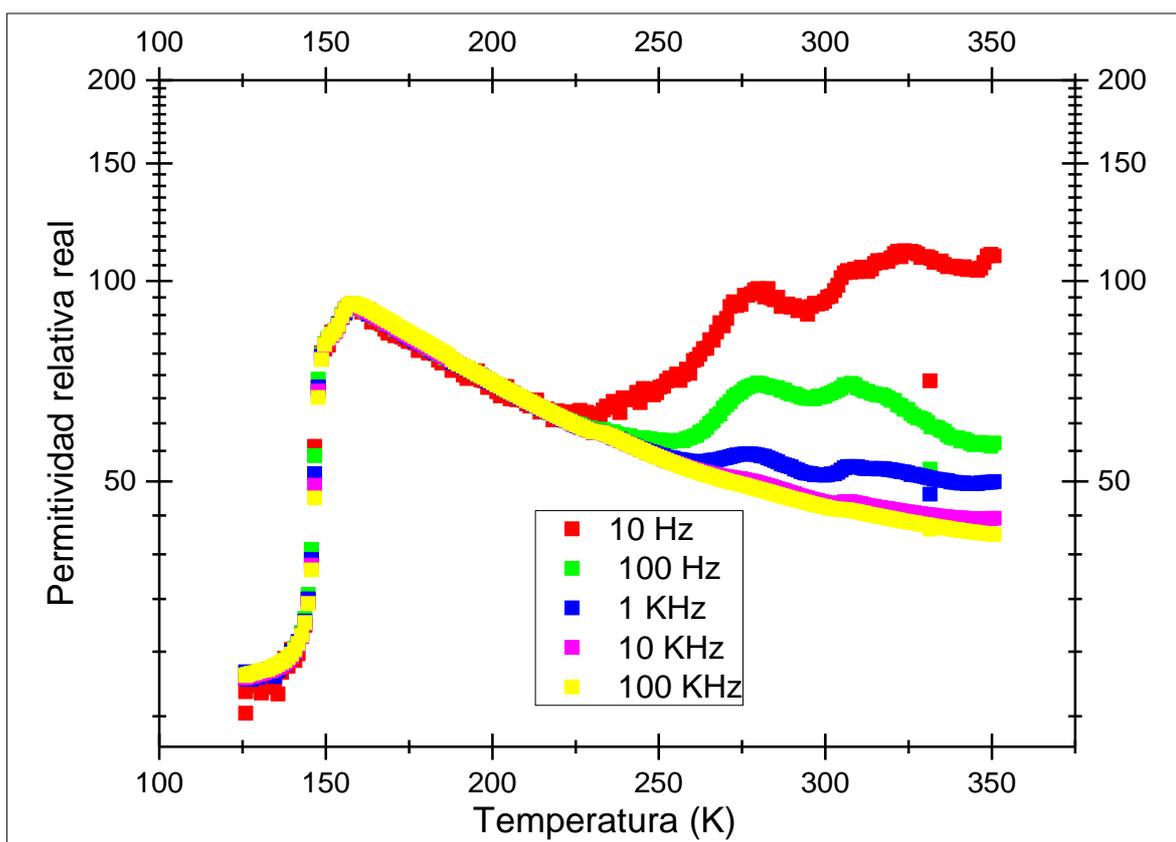


Figura 13: Gráfica de permitividad real de la muestra seca

Como se puede observar en la Fig. 16, a temperaturas menores de 140 K, la permitividad relativa es pequeña ($\epsilon'_r \approx 25$) e independiente de la temperatura y la frecuencia. Puede observarse aumentar brusco de la constante dieléctrica entorno a 150 K y se observa un hombro en la 150 K y un máximo a 160 K debido a dos cambios en la estructura cristalina que tienen lugar a dichas temperaturas. Estas transiciones estructurales están relacionadas con fenómenos de orden-desorden de los cationes metilamonio en el interior de la cavidades cubooctaédricas de la estructura perovskita. A temperaturas superiores la permitividad comienza a descender de forma independiente de la frecuencia. Sin embargo, a partir de los 230 K se observan varios picos, sobre todo a bajas frecuencias. Sin embargo, la constante dieléctrica no alcanza valores demasiado elevados.

Estos picos están asociados a la pequeña cantidad de humedad que se encontró en el ATG, y que se adsorbió en el material durante su manipulación tras el proceso de secado. En un material completamente seco el comportamiento que cabría esperar es que todas las curvas fueran idénticas a la de 100 kHz.

En la figura 14 se presenta una medida de la permitividad relativa de la muestra húmeda frente a la temperatura a distintas frecuencias de corriente alterna:

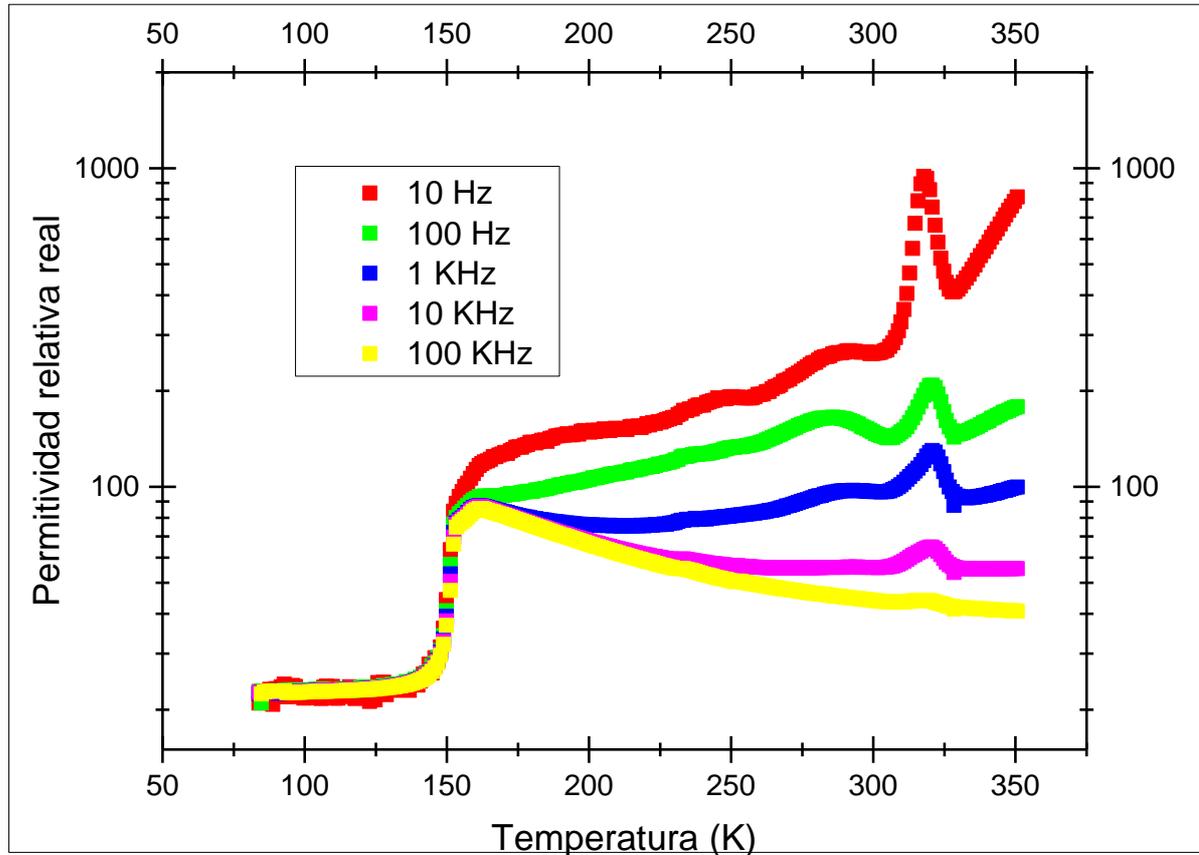


Figura 14: Gráfica de permitividad real de la muestra húmeda.

A temperaturas inferiores a 180 K presenta un comportamiento muy similar a la muestra seca, observándose también el cambio de fase a 160 K. Sin embargo, los picos que se observaban a temperaturas superiores han aumentado enormemente, llegando a ser de un orden de magnitud superior a la muestra seca. Esto demuestra que la humedad presente en la muestra tiene un efecto muy acusado en las propiedades dieléctricas del material, provocando que el MAPbBr_3 presente valores muy elevados de la constante dieléctrica a temperatura ambiente.

Para apreciar con mayor claridad este efecto en la figura 15 se muestra una comparación de la permitividad relativa de la muestra húmeda y seca a 10 Hz de frecuencia:

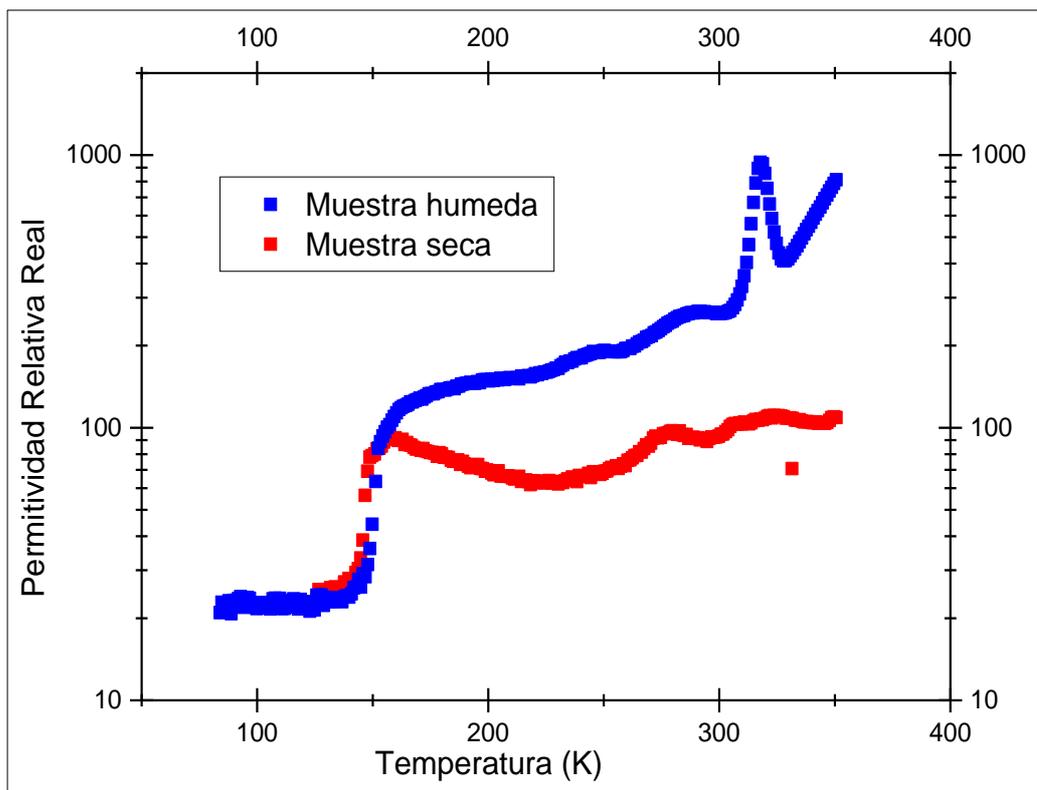


Figura 15: Comparación de la permitividad relativa real de las muestras húmeda y seca a 10 Hz de frecuencia de corriente alterna.

Para profundizar en el comportamiento observado en estas dos muestras, se realizó un estudio de las propiedades de transporte eléctrico mediante espectroscopia de impedancias.

Para corroborar las conclusiones obtenidas por las medidas de la permitividad y profundizar en el estudio del comportamiento de estos materiales se realizó una medida de las impedancias de los compuestos. Se obtuvo el espectro de impedancia representando la parte real de la impedancia frente a la parte imaginaria. Estos espectros permiten apreciar que los valores de impedancia en la muestra seca son muy superiores a los de la muestra húmeda, lo que confirma que las cargas poseen menor movilidad.

En la figura 16 se representa el espectro de impedancias de la muestra seca a 350 K:

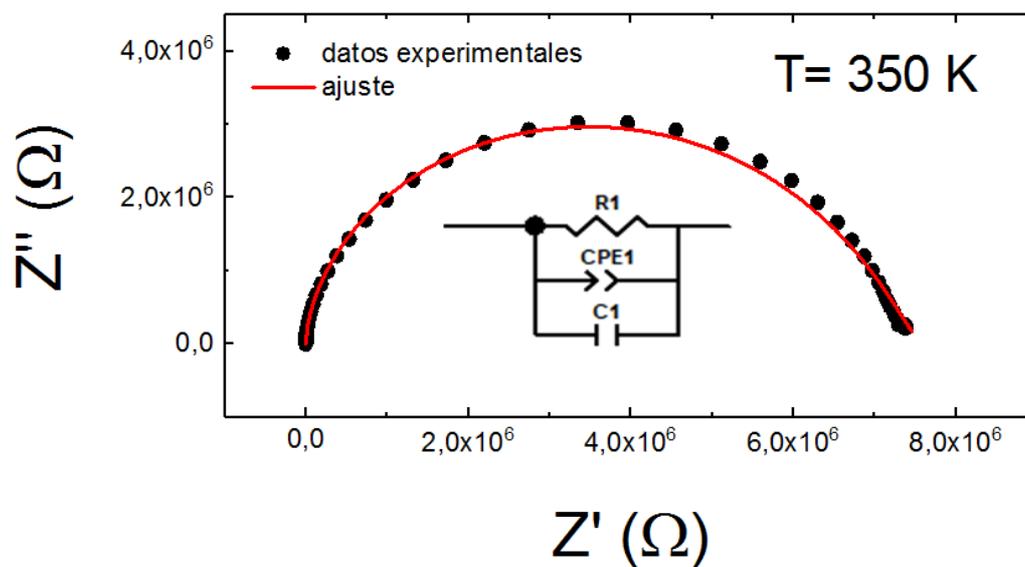


Figura 16: Diagrama de Nyquist de la muestra seca y el circuito equivalente propuesto.

La figura 16 muestra un diagrama de Nyquist, que es el esperado para un compuesto policristalino sin contribuciones externas a su impedancia. Este comportamiento tiene un circuito equivalente con 3 elementos: una resistencia, un condensador y un “*constant phase element CPE*” elemento que modela anisotropías relacionadas con las distintas orientaciones y tamaños de los cristales que forman la muestra.

En la figura 17 se representa el espectro de impedancias del compuesto húmedo:

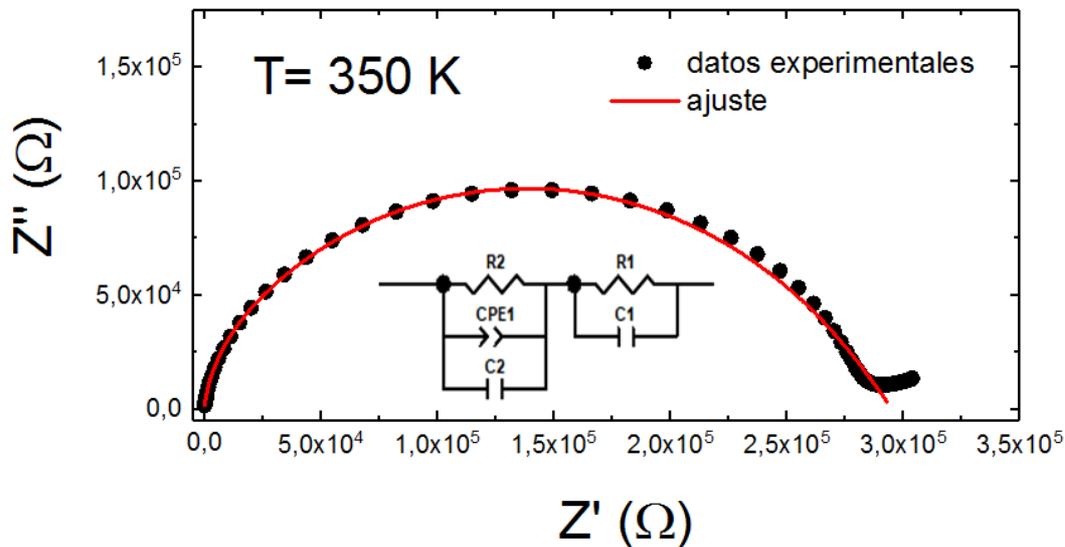


Figura 17: Diagrama de Nyquist de la muestra seca y el circuito equivalente propuesto.

Aunque la forma del diagrama parece similar al de la muestra seca, sus valores de impedancia son mucho menores, de un orden de magnitud menos. Esto confirma que las cargas tienen mucha menor movilidad en la muestra seca.

Por otra parte, el diagrama de la muestra húmeda se ha conseguido ajustar a un circuito equivalente que consta de dos contribuciones, una derivada de la aportación intrínseca del material y otro a la aportación extrínseca debida a la humedad. Además, tiene dos circuitos asociados en serie: uno que es idéntico al de la muestra seca y otro que contiene una resistencia y un condensador en paralelo, debido a la aportación de la humedad. En la figura 18 se comparan ambos espectros a 350 K con el objetivo de demostrar visualmente la diferencia de magnitudes conductividad entre ambas muestras.

Estas medidas permiten determinar el origen de las constantes dieléctricas colosales de las perovskitas híbridas. Se determinó que la estructura permanece inalterada a distintos grados de humedad, pero las propiedades dieléctricas varían sustancialmente, aumentando la conductividad y, consecuentemente, la constante dieléctrica, mejorando la separación de los pares electrón-hueco generados en los dispositivos fotovoltaicos. Aumentar demasiado el grado de humedad, sin embargo provoca la degradación del material, por lo que es importante

determinar una concentración óptima que maximice los valores de conductividad sin afectar a la estructura del material.

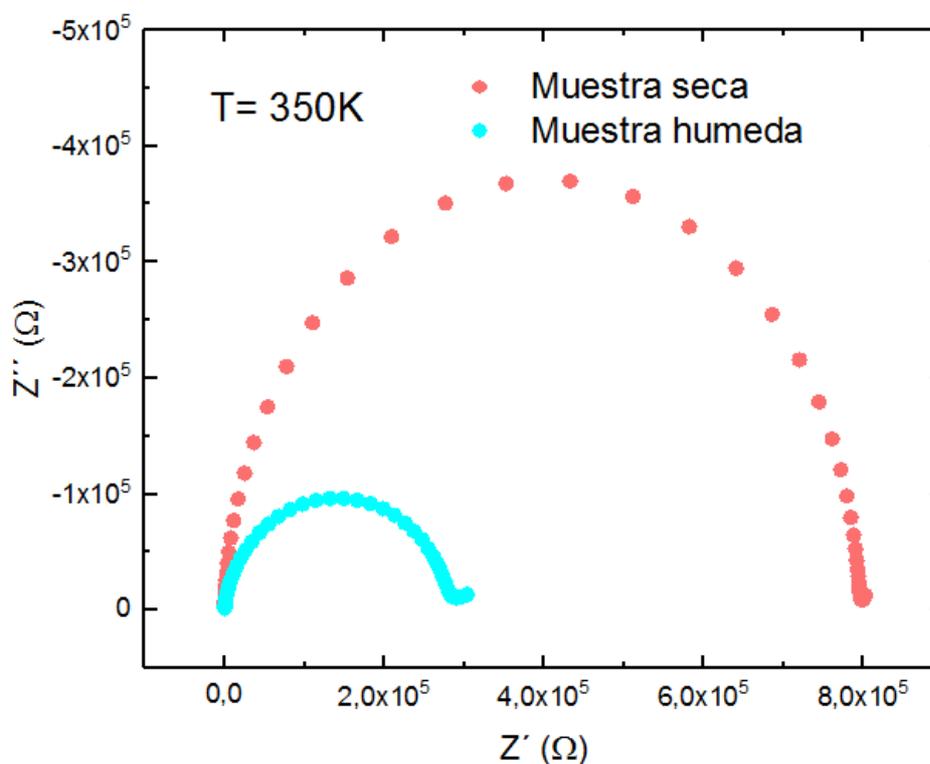
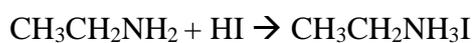


Figura 18: Comparación de los diagramas de Nyquist de la muestra seca y húmeda 350 K.

4.2. Síntesis, caracterización y determinación de las propiedades dieléctricas del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_3$

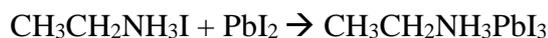
4.2.1. Síntesis de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_3$

La síntesis se realiza de forma análoga a la descrita para el compuesto MAPbBr_3 . En primer lugar es necesaria la síntesis del precursor yoduro de etilamonio (EAI). Para ello, se preparó una disolución en etanol de etilamina 2M en metanol (Aldrich) y ácido yodhídrico 57% en peso (Aldrich), con una proporción molar 1:1.



Se evapora el etanol en un rotavapor, se filtra a vacío y se lava con éter etílico. Posteriormente se redissuelve en etanol y se precipita mediante evaporación. Finalmente, se filtra a vacío, se lava con éter etílico y se seca en estufa a 80 °C durante 24 h.

La síntesis de la perovskita de EAPbI₃ se realizó mediante método cerámico, en un mortero de ágata mezclando una cantidad estequiométrica 1:1 de EAI y PbI₂. Al homogeneizar durante 10 minutos ambos reactivos se formó un polvo microcristalino de color amarillo ligeramente más oscuro que el reactivo PbI₂:



Del polvo obtenido, aproximadamente 0,5 g se utilizan para la preparación de las pastillas. Se introducen en un troquel micro/macro KBr de Aldrich y, en una prensa Specac se le aplican 5 toneladas de presión durante 3 minutos. El proceso de síntesis se esquematiza en la figura 19.

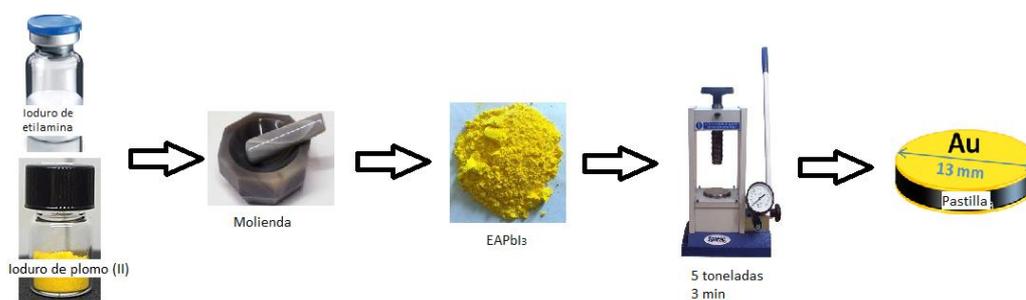
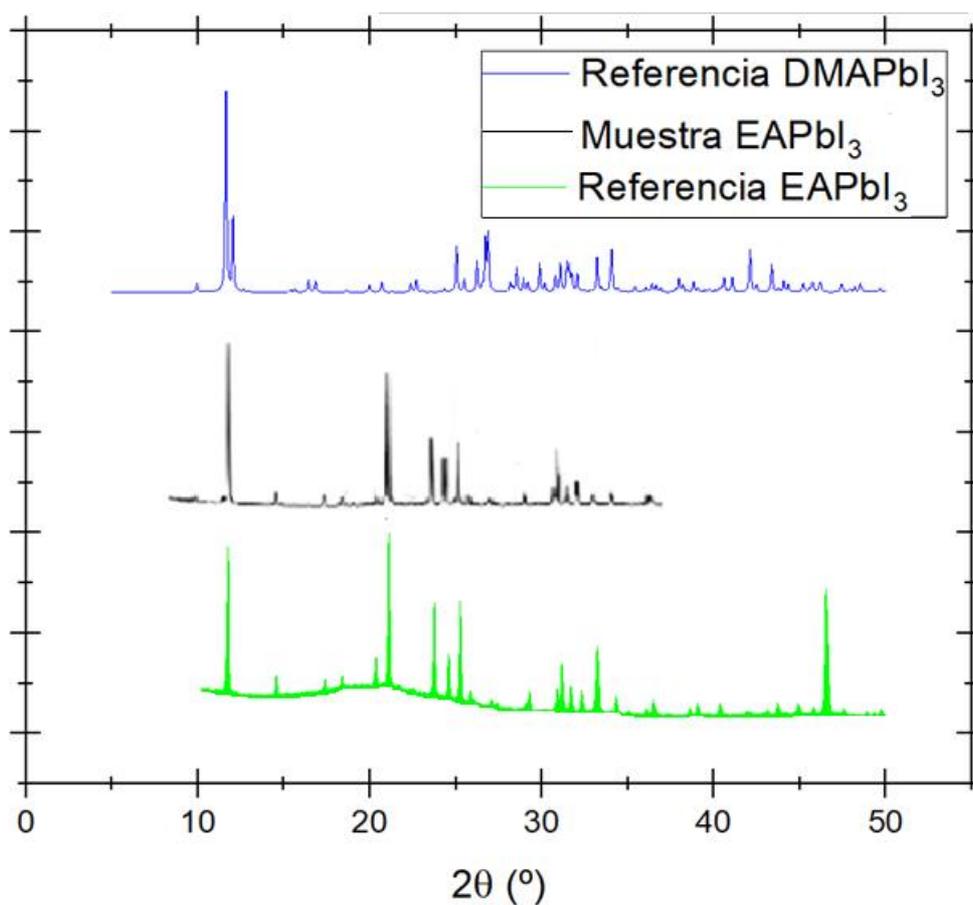


Figura 19: Esquema de la síntesis de CH₃CH₂NH₃PbI₃

También se intentó la preparación de monocristales de este material para determinar su estructura cristalina. Sin embargo ninguno de los métodos empleados método de mezclas reaccionantes, síntesis solvotermal, etc, no se consiguió obtener cristales apropiados para difracción de rayos X de monocristal.

4.2.2. Difracción de Rayos X

Se realizó un difractograma de rayos X del compuesto y se comparó con el material de referencia²⁶ y con otra perovskita híbrida, el ioduro de dimetilamina plomo (DMAPbI₃)²⁴. En la figura 20 se representa una comparación entre el difractograma de la muestra, en verde, la referencia, en negro y el DMAPbI₃ en azul:

Figura 20: Difractograma de rayos X de EAPbI₃

El difractograma de rayos X confirma que la estructura obtenida corresponde con la fase cristalina pura de EAPbI₃, ya que todos los picos coinciden con el material de referencia y no existe ningún pico adicional en la muestra.

Además, al compararlo con el DMAPbI_3 se observa que los dos difractogramas son muy parecidos. Ambos compuestos son muy similares en composición y estructura. En estos difractogramas la intensidad de los máximos de difracción se deben a los átomos pesados, el plomo y el yodo. La estructura del EAPbI_3 no se conoce, sin embargo, la estructura de DMAPbI_3 sí está descrita en la bibliografía, siendo una perovskita hexagonal 2H y se representa en la figura 21. Los resultados de los difractogramas apuntan a que la estructura de EAPbI_3 es casi idéntica a la de DMAPbI_3 . También se distribuiría en cadenas de octaedros de PbI_6 que comparten caras, siendo la única incógnita la disposición del catión $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$.

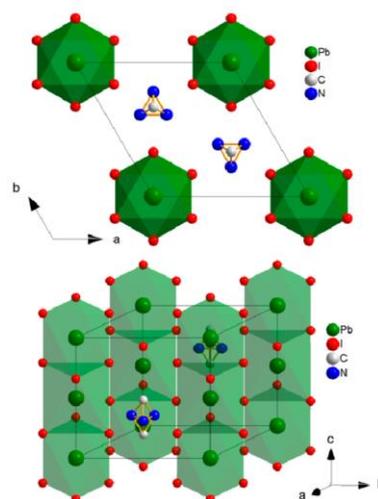


Figura 21: Estructura cristalina de DMAPbI_3 ²⁴

4.2.3. Calorimetría de barrido diferencial

Para estudiar las posibles transiciones de fase se realizó una calorimetría de barrido diferencial (DSC). Se realizó en atmósfera de nitrógeno, con un rango de temperaturas de 280 a 345 K a 20 K/min. Se realizaron dos medidas, una de ellas calentando desde 280 K hasta 340 K y otra enfriando en el mismo rango de temperaturas. Ambas curvas están representadas en la figura 22:

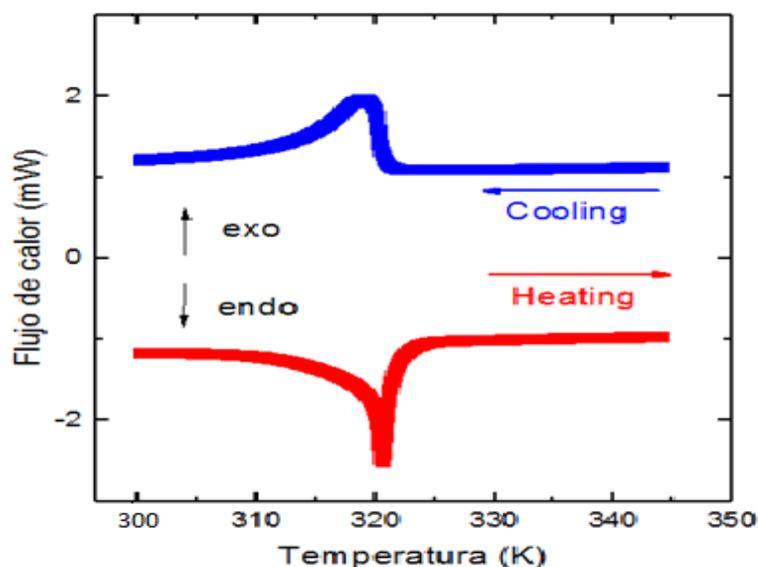


Figura 22: Curva de flujo de calor frente a temperatura del compuesto EAPbI₃.

La calorimetría de barrido diferencial muestra un pico endotérmico en el flujo de calor a $T=320$ K durante el proceso de calentamiento y el correspondiente pico exotérmico a $T=315$ K durante el proceso de enfriamiento. Como se puede observar los picos endo y exotérmico ocurren a temperaturas diferentes, por lo que se puede deducir que se trata de una transición de primer orden³⁰.

Aunque no se dispone de datos estructurales que confirmen una transición estructural, la explicación más plausible es que a dicha temperatura se produce una transición estructural asociado a proceso de orden-desorden de los cationes EA. En este contexto, hay que indicar que los compuestos análogos de MA y DMA presentan una transición estructural de esta naturaleza relacionada con fenómenos de orden-desorden los cationes MA y DMA.

4.2.4. Constante dieléctrica y espectro de impedancia

Para estudiar las propiedades dieléctricas del material se realizó una medida de la constante dieléctrica con respecto a la temperatura a varias frecuencias y un espectro de impedancias a distintas temperaturas, con las condiciones descritas en la tabla 4:

Tabla 4: Condiciones de las medidas dieléctricas para el EAPbI₃

Temperatura	100 – 350 K
Frecuencia	1 Hz - 100 kHz
Nº de medidas	~14.000
Corriente alterna	1 V
Diámetro pastilla	13 mm
Grosor pastilla	0,72 mm

La figura 23 representa las permitividades relativas del EAPbI₃:

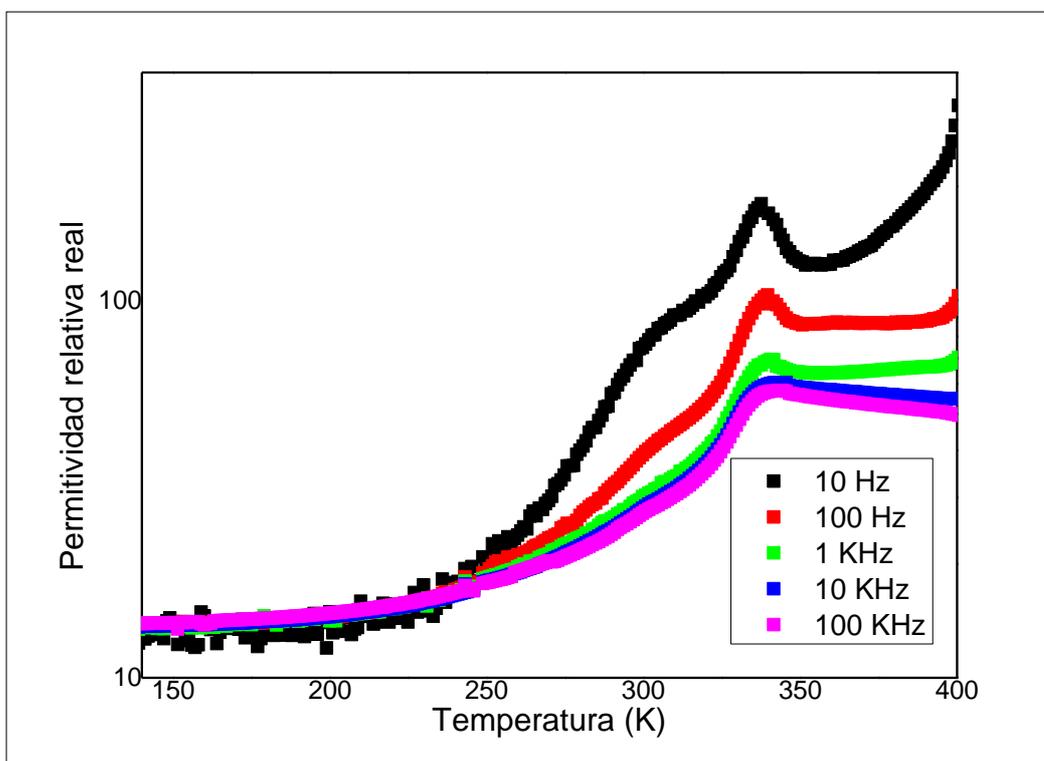


Figura 26: Curva de permitividad relativa frente a T del compuesto EAPbI₃

En esta grafica se puede apreciar como la constante dieléctrica del material aumenta al aumentar la temperatura hasta temperaturas próximas a T=320 K, donde se observa un máximo que coincide con la temperatura de cambio de fase observado por DSC. Esto indica

que el material presente una transición dieléctrica asociada con una transición estructural. Este comportamiento es similar al descrito para los compuestos de MA y DMA que presentan una transición dieléctrica asociada a una transición estructural de orden-desorden de los cationes MA y DMA.

Si se comparan las transiciones de fase en las perovskitas híbridas estudiadas, se puede apreciar que, al variar la naturaleza el catión de la posición A se modifica la temperatura de transición dieléctrica y estructural, como se muestra en la tabla 5. Lo que hace interesante a la perovskita EAPbI₃ es que dicha transición de fase se da a temperaturas muy próximas a temperatura ambiente. Esto hace sea muy atractiva en potenciales aplicaciones tecnológicas, como memorias digitales, materiales piezoeléctricos, semiconductores...

Tabla 5: Temperaturas de transición de fase de distintas perovskitas.

Compuesto	Temperatura de transición
EAPbI ₃	320 K
DMAPbI ₃	260 K ²⁴
MAPbI ₃	160 K ²⁵

También se realizaron estudios de las propiedades de transporte eléctrico mediante espectroscopia de impedancias para confirmar que el comportamiento es intrínseco del compuesto y no se debe a fenómenos extrínsecos como moléculas de agua adsorbidas en la superficie del material.

La figura 24 representa el espectro de impedancias del EAPbI₃:

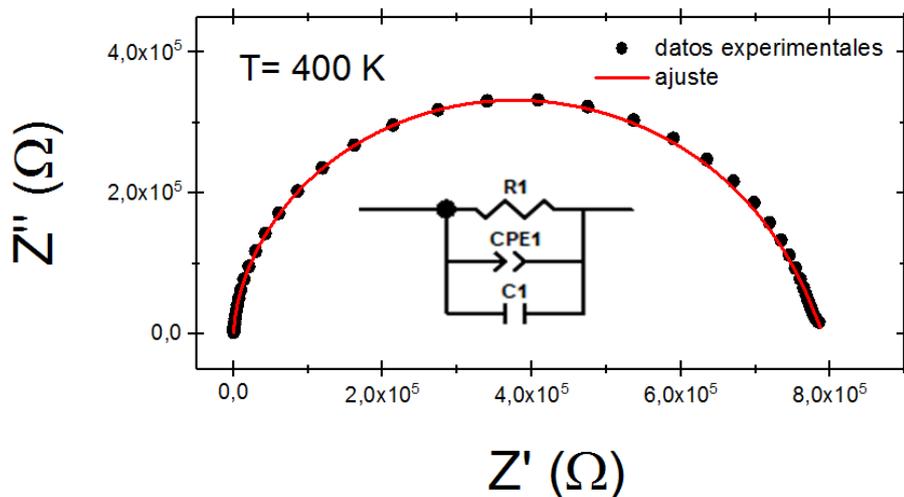


Figura 24: Diagrama Nyquist de EAPbI₃

El diagrama Nyquist se puede ajustar a un circuito equivalente similar al descrito anteriormente para la muestra seca de MAPbI₃. Por lo tanto, se confirma que el comportamiento dieléctrico observado es intrínseco del material y no se aprecian fenómenos extrínsecos a la conductividad, como las provocadas por la humedad, siendo la única contribución la extrínseca.

5. Conclusiones

Los principales resultados que se consiguieron en este trabajo fueron:

MAPbBr₃

- Las medidas de difracción de rayos X y ATG determinaron que ambas muestras son puras, y que la muestra húmeda tiene aproximadamente el triple de agua en su estructura que la muestra seca. Además, la estructura cristalina no se ve afectada por la humedad. Esto nos permitió hacer una comparativa de las propiedades dieléctricas y la conductividad del material en función de su grado de humedad.
- Los resultados obtenidos apuntan a que la humedad tiene un efecto muy importante en las propiedades dieléctricas de las perovskitas híbridas, aumentando un orden de magnitud el valor de la constante dieléctrica y mejorando la movilidad de los portadores de carga.
- Esto último provoca una mejora en las propiedades fotovoltaicas, ya que una mayor movilidad de los portadores de carga favorece la separación del par electrón-hueco.

EAPbI₃

- El difractograma de rayos X de polvo policristalino confirma que la estructura obtenida corresponde con la fase pura de EAPbI₃. Además, los difractogramas de rayos X en polvo sugieren que presenta una estructura muy similar a DMAPbI₃, tipo perovskita hexagonal-2H.
- La calorimetría de barrido diferencial indica a presencia de una transición a T= 320 K, posiblemente debido a una transición de fase por fenómenos de orden-desorden.
- Asociada a esta transición estructural observó, por primera vez, una transición dieléctrica.

Conclusions

The results obtained in this job were:

MAPbBr₃

- The X-ray diffraction and ATG measurements determined that both samples are pure and the humid sample has approximately three times more water than the dry sample on its structure. Besides, the crystalline structure is not affected by humidity. This allowed us to make a comparison between the dielectric properties and conductivity of the material according to its grade of humidity.
- The obtained results point that humidity has an important effect in the dielectric properties of hybrid perovskites, augmenting its dielectric constant and improving the mobility of the charge carriers.
- This allows an improvement of its photovoltaic properties, because it favors the separation of the hole-electron pair.

EAPbI₃

- The powder X-ray diffractogram confirms that the obtained structure corresponds with the pure phase of EAPbI₃. Besides, they suggest that they present a very similar structure to DMAPbI₃, perovskite type 2H-hexagonal.
- DSC shows a structural transition at T= 320 K, possibly due to a phase transition by an order-disorder transition.
- Associated to this structural transition a dielectric transition was observed.

Conclusións

Os principais resultados que se acadaron neste traballo foron:

MAPbBr₃

- As medidas de difracción de raios X e ATG determinaron que ambas mostras son puras, e a mostra húmida ten aproximadamente o triplo de auga na súa estrutura ca mostra seca. Ademais, a estrutura cristalina non se ve afectada pola humidade. Isto permitiunos facer unha comparativa das propiedades dieléctricas e conductividade do material en función do seu grao de humidade.
- Os resultados obtidos apuntan a que a humidade ten un efecto moi importante nas propiedades dieléctricas das perovskitas híbridas, aumentando o unha orde de magnitude o valor da constante dieléctrica a temperatura e mellorando a mobilidade de los portadores de carga.
- Isto último provoca una mellora nas propiedades fotovoltaicas, xa que, unha maior mobilidade dos portadores de carga favorece a separación do par electrón-oco.

EAPbI₃

- El difractograma de raios X de po policristalino confirma que a estrutura obtida corresponde coa fase pura de EAPbI₃. Ademais, os difractogramas de raios X en po suxiren que presenta unha estrutura moi similar a DMAPbI₃, tipo perovskita hexagonal-2H.
- A calorimetría de barrido diferencial indica a presenza dunha transición a T= 320 K, posiblemente debido a unha transición de fase por fenómenos de orde-desorde.
- Asociada a esta transición estrutural observou, por primeira vez, unha transición dieléctrica.

6. Bibliografía

1. Bhalla AS, Guo R, Roy R. The perovskite structure -- a review of its role in ceramic science and technology. *Mater Res Innov.* 2000;4(1):3-26. doi:10.1007/s100190000062.
2. Tejuca LG, Fierro JLG, Tascón JMD. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Adv Catal.* 1989;36(C):237-328. doi:10.1016/S0360-0564(08)60019-X.
3. Umebayashi T, Asai K, Kondo T, Nakao A. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Phys Rev B.* 2003;67(15):155405. doi:10.1103/PhysRevB.67.155405.
4. Pang S, Hu H, Zhang J, et al. NH₂CH=NH₂PbI₃: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. *Chem Mater.* 2014;26(3):1485-1491. doi:10.1021/cm404006p.
5. Xu W-JW-JW-J, Du Z-Y, Zhang W-XW-XW-X, et al. Structural phase transitions in perovskite compounds based on diatomic or multiatomic bridges. *CrystEngComm.* 2016;112(41):1163. doi:10.1039/C6CE01485B.
6. Becker M, Klüner T, Wark M. Formation of hybrid ABX₃ perovskite compounds for solar cell application: First-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors. *Dalt Trans.* 2017. doi:10.1039/C6DT04796C.
7. Tilley RJ. *Perovskites: Structure-Property Relationships*. John Wiley & Sons; 2016.
8. Cheetham AK, Rao CNR. There's Room in the Middle. *Science.* 2007;318(5847):58-59. doi:10.1126/science.1147231.
9. Spaldin NA, Fiebig M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science.* 2005;309(5733):391-392.
10. Jain P, Dalal NS, Toby BH, Kroto HW, Cheetham AK. Order-disorder antiferroelectric phase transition in a hybrid inorganic-organic framework with the perovskite architecture. *J Am Chem Soc.* 2008;130(32):10450-10451. doi:10.1021/ja801952e.
11. Gómez-Aguirre LC, Pato-Doldán B, Mira J, et al. Magnetic Ordering-Induced

-
- Multiferroic Behavior in [CH₃NH₃][Co(HCOO)₃] Metal-Organic Framework. *J Am Chem Soc.* 2016;138(4):1122-1125. doi:10.1021/jacs.5b11688.
12. Lee MM, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami TN, Snaith HJ. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science (80-)*. 2012;338(6107):643-647. doi:10.1126/science.1228604.
 13. Burschka J, Pellet N, Moon S-J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*. 2013;499(7458):316-320. doi:10.1038/nature12340.
 14. Reinders A, Verlinden P, Sark W van, Freundlich A. *Photovoltaic Solar Energy : From Fundamentals to Applications.*; 2016.
 15. Yang WS, Noh JH, Jeon NJ, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science (80-)*. 2015;348(6240):1234-1237.
 16. Docampo P, Ball JM, Darwich M, Eperon GE, Snaith HJ. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat Commun*. 2013;4:1-6. doi:10.1038/ncomms3761.
 17. Nie W, Tsai H, Asadpour R, et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science (80-)*. 2015;347(6221):522 LP-525.
 18. Mitzi DB, Chondroudis K, Kagan CR. Organic-inorganic electronics. *IBM J Res Dev*. 2001;45(1):29-45. doi:10.1147/rd.451.0029.
 19. Yamada T, Astafiev KF, Sherman VO, et al. Structural and dielectric properties of strain-controlled epitaxial SrTiO₃ thin films by two-step growth technique. *J Appl Phys*. 2005;98(5). doi:10.1063/1.2037211.
 20. Noel NK, Stranks SD, Abate A, et al. Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ Sci*. 2014;7:3061-3068. doi:10.1039/C4EE01076K.
 21. Shi Z, Guo J, Chen Y, et al. Lead-free Organic-Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives. *Adv Mater*.
-

-
- 2017:1605005. doi:10.1002/adma.201605005.
22. Snaith HJ, Abate A, Ball JM, et al. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *J Phys Chem Lett.* 2014;5(9):1511-1515. doi:10.1021/jz500113x.
23. Tress W, Marinova N, Moehl T, Zakeeruddin SM, Nazeeruddin MK, Grätzel M. Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. *Energy Environ Sci.* 2015;8(3):995-1004. doi:10.1039/C4EE03664F.
24. Garcia-Fernandez A, Bermudez-Garcia JM, Castro-Garcia S, Llamas-Saiz AL. Phase Transition, Dielectric Properties, and Ionic Transport in the [(CH₃)₂NH₂]PbI₃ Organic – Inorganic Hybrid with 2H-Hexagonal Perovskite Structure. *Inorg Chem.* 2016;(X). doi:10.1021/acs.inorgchem.6b03095.
25. Onoda-Yamamuro N, Matsuo T, Suga H. Dielectric study of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I). *J Phys Chem Solids.* 1992;53(7):935-939. doi:10.1016/0022-3697(92)90121-S.
26. Im J-H, Chung J, Kim S-J, Park N-G. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃. *Nanoscale Res Lett.* 2012;7(1):353. doi:10.1186/1556-276X-7-353.
27. Toby BH, R. HS, H. AF, et al. *EXPGUI*, a graphical user interface for *GSAS*. *J Appl Crystallogr.* 2001;34(2):210-213. doi:10.1107/S0021889801002242.
28. Larson AC, Von Dreele RB. General Structure Analysis System (GSAS). *Los Alamos Natl Lab Rep LAUR.* 2000:86-748.
29. Peng W, Wang L, Murali B, et al. Solution-Grown Monocrystalline Hybrid Perovskite Films for Hole-Transporter-Free Solar Cells. *Adv Mater.* 2016;28(17):3383-3390. doi:10.1002/adma.201506292.
30. Sánchez-Andújar M, Gómez-Aguirre LC, Doldán BP, et al. First-order structural transition in the multiferroic perovskite-like formate [(CH₃)₂NH₂][Mn(HCOO)₃]. *CrystEngComm.* 2014;16(17):3558-3566.
31. Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photonics.* 2014;8(7):506-514. doi:10.1038/nphoton.2014.134.
-

32. https://www.ujaen.es/investiga/solar/07cursosolar/home_main_frame/03_celula/01_basico/3_celula_03.htm