

Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ciencias



Tesis

**“Estudio de los efectos de Temperatura y Humedad durante la
Cristalización de Perovskita Híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) para aplicaciones en
Celdas Solares”**

Para Obtener el Título Profesional de Ingeniero Físico

Elaborado por:

Cesar Hugo Cristóbal Jesús

Asesor:

Dra. María Esther Quintana Cáceda

Lima – Perú

2017

Dedicatoria:

A Dios, mis padres, hermanos y grandes maestros.

Agradecimientos

Agradecer a Dios sobre todas las cosas por darme la bendición, protección y sabiduría, ya que sin Él nada se podría obtener en esta vida. Muchos de nosotros buscamos fuerza y valor dentro de nosotros en los momentos difíciles, pero Dios estará siempre con nosotros en las buenas y en las malas.

Un agradecimiento especial a mis asesores, la Dra. María Esther Quintana por sus conocimientos y su apoyo incondicional, que sin ella no hubiera podido llevar a cabo este trabajo, de igual manera al Dr. Antonio Guerrero Castillejo por sus enseñanzas y amplio conocimiento en el tema, me ayudo a entender claramente el funcionamiento del material a investigar. Además de mis tutores la Msc. Clara Aranda y el Dr. Isaac Zarazua quien me enseñaron los procesos de síntesis y los métodos de fabricación de las celdas solares y así como también a mis compañeros del Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos y Optoelectrónicos de la Universidad Jaume I, Castellón –España y al director de este grupo, el Dr. Juan Bisquert que me dio la oportunidad de realizar la estadía y terminar este trabajo.

Además de un fuerte agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) por el programa de movilizaciones de CienciActiva y el apoyo económico para realizar proyectos de investigación y la pasantía de investigación a España para poder terminar la tesis de licenciatura

Gracias a Todos



Resumen

El presente trabajo busca solucionar unos de los problemas principales de las celdas solares a base de perovskita, que consiste en el control de la morfología de cristalización del material, que se ve afectada fuertemente por los factores ambientales al momento de la cristalización. Para ello se decidió realizar el trabajo en dos partes, la primera es un estudio de los efectos de temperatura de cristalización en el material y la optimización de ésta para una mejor resistencia a la degradación, además de brindar la mayor eficiencia posible. La segunda es un estudio de los efectos de humedad relativa durante el proceso de cristalización de Perovskita híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) aplicada en la celda solar, observando los efectos de la coordinación entre las moléculas de agua del medio ambiente y el aditivo dimetil sulfoxido (DMSO), generando así una correcta morfología en el material y aumentando el Factor de Forma (FF) de las celdas solares.

En la primera parte, el estudio en películas fue desarrollado en los laboratorios del “Grupo de Películas Delgadas” de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima - Perú, en donde se realizó la síntesis por el método de depósito en un solo paso con recubrimiento por spin coating y un lavado con dietil éter después de empezar el proceso con una solución precursora compuesta por una proporción equimolar entre el PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y DMSO (1:1:1)[1], disuelta en N,N-dimetilformamida (DMF) y cristalizada a temperaturas variables (50°C / 80°C / 100°C / 120°C / 150°C). Observándose una mayor cantidad de agujeros en el material y una rápida degradación a medida que aumenta la temperatura de cristalización, principalmente en las películas cristalizadas a 120° y 150°C . Por otro lado, las películas cristalizadas a temperaturas de 50°C y 80°C muestran una baja eficiencia por presencia de complejos de plomo generados. Terminando así con la optimización de la temperatura de cristalización a 100°C , dado que estas películas tienen un menor número de agujeros y mayor resistencia a la degradación, además de presentar menor cantidad de complejos de plomo generados, por ello presentar una mayor eficiencia.

En la segunda parte se realizó el estudio de los efectos de la humedad relativa en las celdas solares, en los laboratorios del “Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos y Opto electrónicos”, Castellón – España, las cuales están elaboradas por una serie de capas nanométricas depositadas una tras otra; FTO / c- TiO_2 / m- TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / Spiro-MeOTAD / Au, a

través de las técnicas de deposición por Spray pyrolysis, Spin-Coating y evaporación metálica. Observándose una relación inversa entre la humedad relativa y la proporción de DMSO para la obtención de una correcta morfología de cristalización en la capa de perovskita, esto debido a la alta afinidad y coordinación que hay entre las moléculas de DMSO y agua, las cuales compiten entre sí para enlazarse con los átomos de plomo y formar otros complejos de plomo. Obteniéndose una morfología más homogénea en el material y evitando formación de complejos de plomo, principalmente $PbI_3S_3^-$ ($\lambda=375$ nm) y $PbI_4S_2^{-2}$ ($\lambda=425$ nm), los que generan una resistencia interna y recombinaciones, afectando así el FF. Además de encontrar una proporción molar total ($n + m = 1.6$, Proporción molar de DMSO (n) y Proporción molar de la humedad relativa (m),) que debe interactuar con la solución precursora a condiciones no anaeróbicas durante la deposición de la perovskita en la celda solar.

Finalmente, habiendo encontrado los parámetros óptimos de temperatura y Humedad se elaboró celdas solares de alta eficiencias con una alta replicabilidad y parámetros característicos de densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) del 21 mA/cm², un Voltaje en circuito abierto (V_{oc}) de 1028 mV, un factor de llenado (FF) alrededor del 79 % y eficiencias (η %) del 17.3%.

Palabras clave: Celda solares, Perovskita, Cristalización, Coordinación química.

Abstract

The present work seeks to solve one of the main problems of solar cells based on perovskite, which consists in the controlling the crystallization morphology on the material, which is strongly affected by environmental factors, at the moment of crystallization. For this reason, we decided to divide this work in two parts; the first one is a study in the effects of crystallization temperature on the material and the optimization of this to get a better resistance to degradation, in addition to providing the highest efficiency. The second part is a study of the effects of relative humidity during the crystallization process of Perovskite hybrid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) applied in the solar cell, observing the effects of the coordination between the water molecules of the environment and the dimethyl sulfoxide (DMSO) additive, thus generating a correct morphology in the material and increasing the Fill Factor (FF) in the solar cells.

In the first part, the study in films was developed in the laboratories of the "Thin Film Group" of the National Engineering University, Lima - Peru, where the synthesis was performed by the one - step deposit method by Spin coating and washing with diethyl ether after starting the process with a precursor solution in equimolar proportion between PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y DMSO (1:1:1) [1], dissolved in N, N-dimethylformamide (DMF) and crystallized at varying temperatures (50°C / 80°C / 100°C / 120°C / 150°C). Observing a large number of holes in the material and rapid degradation according the crystallization temperature increases, mainly in films crystallized at 120° and 150° C. On the other hand, films crystallized at temperatures of 50°C and 80°C , showing a low efficiency due to the presence of lead complex generated. In this way, the optimization of the crystallization temperature is 100°C , due to these films show a small number of holes and a higher resistance to degradation, in additional it show a small number of lead complex generated, therefore it have a higher efficiency.

In the second part, the study of the relative humidity effects on solar cells was developed in the laboratories of the "Group of Photovoltaic and Optoelectronic Devices ", Castellón - Spain, which are elaborated by a series of nanometric layers deposited one after the other; FTO / c- TiO_2 / m- TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / Spiro-MeOTAD / Au, through the Spray pyrolysis, Spin-Coating and metal evaporation deposition techniques. Showing an inverse relation

between the relative humidity and the DMSO ratio to obtain correct crystallization morphology in the perovskite layer, due to the high affinity and coordination between DMSO and water molecules, which compete with each other to bond with the lead atoms and form other lead complexes. Getting a homogeneous morphology in the material and avoiding the formation of lead complexes, mainly $PbI_3S_3^-$ ($\lambda=375$ nm) y $PbI_4S_2^{-2}$ ($\lambda=425$ nm), which generate internal resistance and recombination, thus affecting the FF. In addition to finding a total molar ratio ($n + m = 1.6$, DMSO molar ratio (n) and Relative Humidity ratio (m)), which must interact with the precursor solution at non-anaerobic conditions during perovskite deposition In the solar cell.

Finally, having found the optimum parameters of temperature and humidity, High-efficiency solar cells were produced with high replicability and characteristic parameters of short circuit current density (J_{sc}) of mA/cm^2 , an open circuit voltage (V_{oc}) of 1028 mV, a Fill Factor (FF) around 79% and efficiencies ($\eta\%$) of 17.3%.

Keywords: Solar cells, Perovskite, Crystallization, Chemical coordination.

Prologo

El desarrollo y la innovación de las energías renovables es la clave para la solución de muchos problemas ambientales, dado que la mayor parte de la generación de energías está basado en la quema de carbón y petróleo, esto llevado a cabo por países industrializados, los cuales son los principales generadores de contaminación, dejando un gran daño ambiental. Además las energías renovables no solo reducen los problemas de contaminación, sino que también brindan auto sostenibilidad en regiones donde no se cuenta con un sistema de electrificación. Una de las principales energías renovables que se está desarrollando a nivel mundial en estos últimos años es la energía solar. Energía que es aprovechada en países de primer mundo como Alemania, España, Japón e Italia, reduciendo así su huella de carbono. Sin embargo, este avance no puede ser llevado a cabo sin el desarrollo de materiales, el cual es la pieza fundamental en el progreso del campo fotovoltaico y optoelectrónico. En estos últimos años se ha estado desarrollando materiales capaces de absorber con alta eficiencia gran parte del espectro solar, uno de estos materiales es la perovskita, la cual está permitiendo investigar en todo el mundo sus aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, aunque a su vez muestra muchos problemas de estabilidad, cristalización y otros problemas electrónicos.

El presente trabajo de investigación se desarrolla durante el periodo de 2015 y 2016, que está básicamente estudiado en dos partes, la primera es un estudio de los efectos de temperatura de cristalización en películas de Perovskita, mientras que la segunda parte se enfoca en el estudio de los efectos de la humedad en celdas solares de Perovskita. Llegando esta última parte a una publicación científica en una revista del primer nivel de la Royal Society of Chemistry:

Cristobal, C.; Aranda, C.; Shooshtari, L.; Li, C.; Hüttner, S.; Guerrero, A. Formation Criteria of High Efficiency Perovskite Solar Cells in Ambient Conditions. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, 1–8.

Índice

Dedicatoria	i
Agradecimientos.....	ii
Resumen	iii
Abstract	v
Prologo	vii
Índice	viii
Lista de Figuras, Tablas y Esquemas	x
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.- Antecedentes.....	1
2.- Problemática	4
3.- Objetivos	5
3.1.- Objetivo General	5
3.2.- Objetivos Específicos	5
Capítulo 2. Fundamento Teórico.....	6
1.- Celdas Solares.....	6
2.- Propiedades electrónicas de una celda solar	11
2.1 Celda solar ideal	11
3.2.- Celda Solar Real.....	13
3.3.- Eficiencia y Eficiencia Cuántica	14
3.- Material Perovskita	15
3.1.- Estructura Perovskita.....	15
3.2.- Fases de la estructura perovskita.....	17
3.3.- Coordinación química entre solventes y Perovskita.....	19
3.4.- Degradación de la Perovskita en un ambiente húmedo.	21
4.- Equipamiento Científico	23

4.1.- Spin Coating	23
4.2.- Difractómetro de Rayos X	24
4.3.- Espectrómetro UV- Visible	25
4.4.- Simulador Solar ABET.....	25
4.5.- Microscopia Electronica de Barrido.....	26
Capítulo 3. Procedimiento Experimental.....	28
1.- Síntesis de la Perovskita en película delgada	28
2.- Fabricación de Celda Solar a base de Perovskita.....	30
Capítulo 4: Resultados y Discusiones	35
1.- Estudio de los efectos de temperatura de cristalización en películas de Perovskita	35
2.- Estudio de los efectos de la humedad en celdas solares de Perovskita	43
Capítulo 5. Conclusiones.....	50
Capítulo 6. Bibliografía.....	51
Anexo	xiii

Lista de Figuras, Tablas y Esquemas

Figuras

Figura 1: Registro de eficiencias máximas de celdas solares elaboradas por NREL.	2
Figura 2: Estructura de los niveles de energía en Aislantes, Conductores y Semiconductores	7
Figura 3: Juntura de dos semiconductores tipo P y N, generando un campo eléctrico en la interface de la juntura	8
Figura 4: La figura muestra el proceso de la ejecución de los electrones paso a paso, donde en I se ganará la absorción de la energía $h\nu$, II Termalización de electrones "calientes", III proceso de recombinación no radiactiva IV proceso de recombinación radiactiva, V Separación de cargas (efecto fotovoltaico).....	9
Figura 5 Diagrama de bandas de una heterojuntura con ventana multicapas	10
Figura 6: Circuito simulado de una celda solar (a) Ideal (b) Real.....	11
Figura 7 : (a) Curva IV de una celda solar. (b) Potencia generada en una celda solar	12
Figura 8: Curva IV de una celda solar (a) Efectos de la resistencia en serie. (b) efectos de la resistencia en paralelo o shunt	13
Figura 9: Estructura Perovskita, A catión de mayor tamaño en el centro de la estructura, B catión de menor tamaño en el centro de los octaedros y X anión ubicado en los vértices del octaedro	15
Figura 10: Fases de la Estructura Perovskita (a) es a $T > 327.4\text{K}$ (Estructura Cubica) (b) es a $327.4\text{K} > T > 162.2\text{K}$ (Estructura Tetragonal) (c) es a $T < 162.4\text{K}$ (Estructura Ortorrómica)	18
Figura 11: (a) Análisis de fotoluminiscencia a una perovskita a diferentes temperaturas y fases (b) Medición del band gap a diferentes temperaturas y fases	19
Figura 12: Espectroscopia de solución de yoduro de plomo (PbI_2) en solventes de Agua, Dimetil sulfoxido, Dimetil formaldemida y γ -butirolactona.....	20
Figura 13: (a) Solución de Perovskita en diferentes solventes (b) Película de Perovskita ..	21
Figura 14: (a) Los cuatro procesos del spin coating (b) Spin coating, Instituto de materiales avanzados (INAM), Universidad Jaume I.....	23
Figura 15: Principio de funcionamiento de un difractómetro de rayos X.....	24
Figura 16: Funcionamiento de los saltos de energía.....	25

Figura 17 : Simulador Solar Abet Sun 2000 de la Universidad Jaume I, Castellón -España	26
Figura 18: Imagen de la estructura de un microscopio electrónico de barrido (MEB).....	27
Figura 19: Solución precursora de Perovskita.....	28
Figura 20: Película delgada de Perovskita	29
Figura 21: (a) Estructura general de las celdas solares del estado sólido. (b) Composición de una celda solar a base de perovskita con los niveles de energía de cada material.	31
Figura 22: Sustrato conductor FTO donde 7 mm fueron removidos, totalmente limpio.....	31
Figura 23 : Proceso de deposición de la capa compacta de óxido de titanio (c-TiO ₂).	32
Figura 24: Proceso de depósito de la capa mesoporosa de óxido de titanio (m-TiO ₂).	32
Figura 25: Proceso de deposición de la película delgada de Perovskita en la celda solar ...	33
Figura 26: Proceso de depósito de la película delgada de Spiro- OMeTAD en la celda solar	34
Figura 27: Proceso de depósito de Contraelectrodo de Oro en la celda solar y la celda solar terminada.	34
Figura 28 : Difractograma de la perovskita hibrida (CH ₃ NH ₃ PbI ₃)	35
Figura 29: Espectrometría infrarroja de perovskita hibrida (CH ₃ NH ₃ PbI ₃).....	36
Figura 30: Seguimiento de degradación de películas de Perovskita a) 0 Horas b) 24 Horas c) 48 Horas d) 96 Horas	37
Figura 31 : (a) Película delgada de solución precursora. (b) Película delgada de Perovskita	39
Figura 32: Microscopia electrónica de barrido (MEB) de Perovskita sintetizadas a 60% de humedad relativa con temperaturas de cristalización (a) 50°C (b) 80°C (c) 100°C (d) 120°C (e) 150°C.....	40
Figura 33: Histograma de diámetro de agujeros generados a temperaturas de cristalización (a) 50°C (b) 80°C (c) 100°C (d) 120°C (e) 150°C	40
Figura 34: Curva J-V de celdas solares de perovskita con diferentes temperaturas de cristalización medidas en 5 celdas solares	42
Figura 35 : Gráficos estadísticos de 10 celdas solares (a) Eficiencia (b) Factor de llenado (c) Voltaje de circuito abierto (d) Densidad de corriente en corto circuito.....	43

Figura 36: Grafico estadístico de eficiencias máximas, acorde con la proporción de DMSO y humedad relativa.	44
Figura 37 : Microscopia electrónica de barrido (MEB) de Perovskita a 40% de humedad relativa (a) con proporción de 0.50 de DMSO (b) con proporción de 1.00 de DMSO (c) con proporción de 1.50 de DMSO.....	45
Figura 38: Espectroscopia UV- visible de las celdas solares de perovskita con (a) diferentes proporciones de DMSO (b) proporciones optimas de DMSO	48
Figura 39: Mediciones eléctricas de una celda solar fabricada bajo 30% de humedad relativa y una proporción de 1.25 de DMSO y cristalizada a 100°C (a) Curva J-V (b) Eficiencia cuántica (IPCE).....	49

Tablas

Tabla 1: Tabla de la variación de proporción de DMSO	33
Tabla 2 : Resultados de numero de mediciones y diámetro promedio de películas delgadas de perovskita a diferentes temperaturas de cristalización	41
Tabla 3: Resultados de las Celdas solares de perovskita con diferentes temperaturas de cristalización.....	42
Tabla 4: Resultados de la celda solar de máxima eficiencia elaborada a una humedad de 30%	49

Esquemas

Esquema 1: Competitividad entre los iones de yoduro y moléculas de disolvente (S)	19
Esquema 2: Forma de descomposición de perovskita hibrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en presencia del agua. a) Agua , b)Acido yodhídrico c) metilamina (altamente volatil) d) yoduro de plomo, agua y complejos de plomo	22
Esquema 3: Representación esquemática de los pasos clave durante el proceso de fabricación, teniendo en cuenta el efecto del agua del medioambiente	47

Capítulo 1. Introducción

1.- Antecedentes

Hoy en día la población humana vive en una sociedad en donde se utiliza demasiado los recursos energéticos para un mejor confort y cuanto más consume, esto es mejor. La visible mejora en la calidad de vida de los países industrializados, los cuales son los mayores consumistas de energía y generadores de contaminación, hace que los países en vías de desarrollo sigan este modelo. Es por ello que la mayor parte de la estructura de oferta de energía primaria, está basada en petróleo y gas, esto casi en un 90% a nivel mundial [2][3]. Desde hace tiempo, los científicos han buscado otras formas para generar energía libre sin generar excesos de contaminación, pero no fue hasta la década de los 70 donde las energías renovables se consideraron una alternativa a las energías tradicionales, tanto por su disponibilidad presente en la naturaleza y su constante regeneración (a diferencia de los combustibles fósiles que precisan miles de años para su formación) como por su menor impacto en contaminación ambiental, fue por estas razones que fueron llamadas energías alternativas. Actualmente muchas de estas energías son una realidad, entre ellas tenemos la energía solar [4], la cual se basa en el aprovechamiento de la energía del sol usando unos dispositivos llamados paneles solares, que absorben la energía solar y la convierten en energía eléctrica, todo esto basado en el fenómeno físico llamado efecto fotovoltaico. Sin embargo, la producción de silicio, el cual es el material base de los paneles solares convencionales, demandan un gran costo de producción y de materia prima [5]. Debido a esto, en estos últimos 40 años se ha buscado nuevos materiales que puedan reemplazar al silicio, con un costo de producción menor y una mayor eficiencia. Tras experimentos y análisis de varios materiales, empezando con las celdas solares sensibilizadas (DSSC) hasta las celdas solares de multicapas[6], Se ha encontrado en estos últimos 5 años un material de alta absorbancia del espectro solar, el cual ha marcado un hito en el mundo de las celdas solares[7]. Estas celdas a base de perovskita han tenido un crecimiento muy rápido en tan poco tiempo, esto se puede ver en la Figura 1, en donde la pendiente de crecimiento del desarrollo de eficiencias de las celdas de perovskita es mucho más

pronunciada que las otras, esto según los registros del National Renewable Energy Laboratory (NREL).

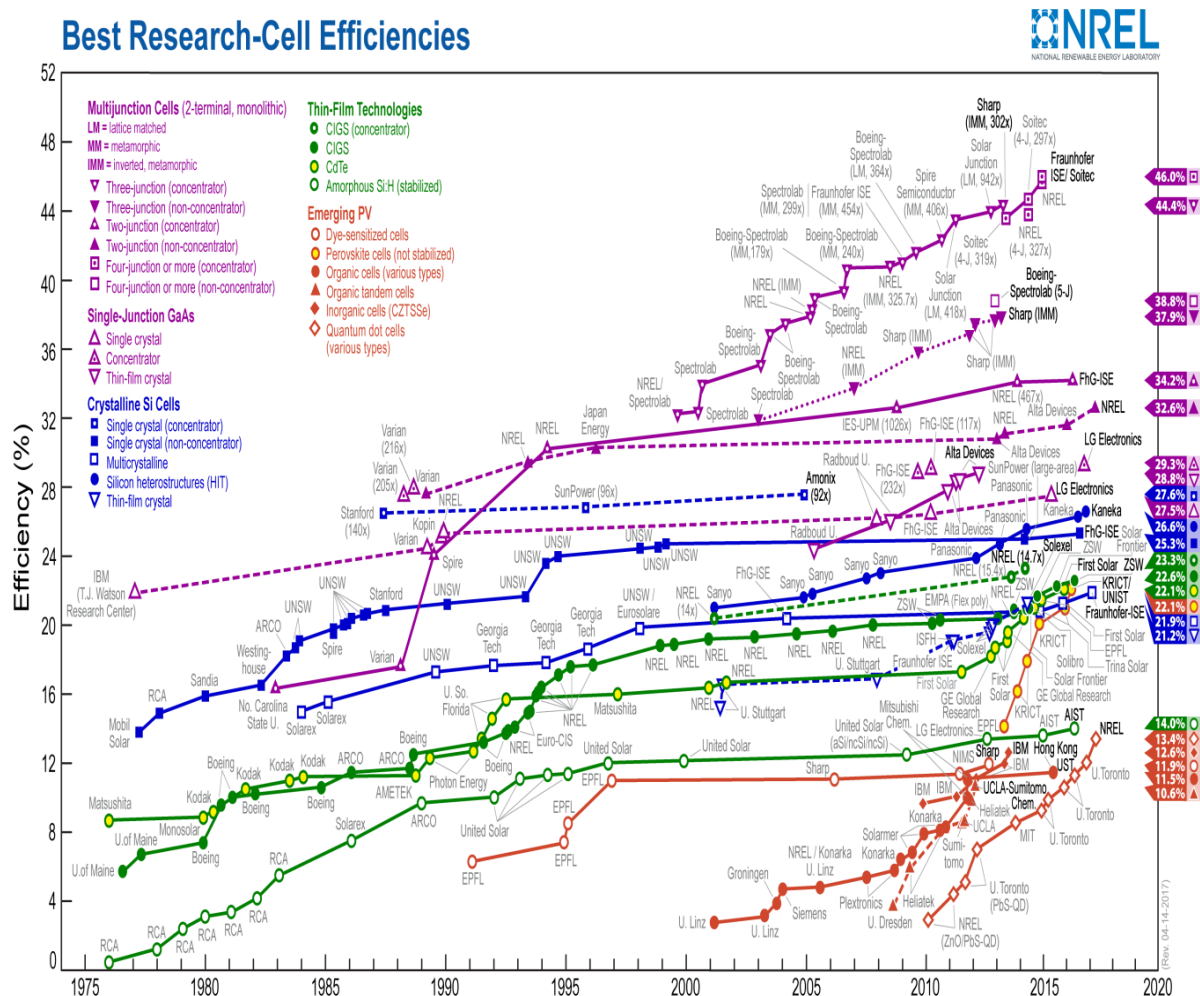


Figura 1: Registro de eficiencias máximas de celdas solares elaboradas por NREL.

El desarrollo de la famosas celdas a base de perovskita empiezan con el cambio del electrolito líquido (I/I_3^-), en las famosas DSSC por una molécula 2,2'-7,7'- tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine) 9,9'- spirobifluorene (spiro-OMeTAD) como material transportador de huecos (MTH), dando inicialmente una eficiencia del 0.74% [8], pasando así de las celdas solares del estado líquido a las celdas solares del estado sólido. Seguido a esto se propuso el dopaje del Spiro-OMeTAD con 4-tert-butyl pyridine (tBP) y lithium bis(trifluoromethane- sulfonyl)imide (LiTFSI) resultando eficiencias de 7.2% a las mismas condiciones[9]. A pesar de tener una buena eficiencia estas celdas mostraban una gran pérdida de electrones fotogenerados por recombinación, debido a esto se optó por cambiar el

material absorbedor, en las cuales se probó con un tipo de Perovskita CsSnI_3 como MTH el cual fue optimizado con dopaje de F y SnF, pero no fue hasta que se propusieron las celdas solares a base de componentes híbridos, componentes orgánicos e inorgánicos, que en abril de 2009, el equipo de investigación de Miyasaka de la Universidad de Tokio publicó el primer artículo de celdas solares sensibilizadas con perovskita. Su estudio demostró que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ podrían convertir la luz solar en energía eléctrica en las celdas solares sensibilizadas, y obteniendo una eficiencia del 3,81% [10]. Aunque el estudio fue publicado en importantes revistas científicas, no recibió mucha atención debido a la baja eficiencia. En 2012, Michel Grätzel del Instituto Federal Suizo de Tecnología de Lausana (EPFL), optimiza los parámetros del dispositivo de las celdas solares sensibilizadas llegando a una eficiencia del 7,28%. En ese mismo año, Henry Snaith con su equipo de investigación de la Universidad de Oxford en Inglaterra realizó publicaciones sobre los materiales orgánicos e inorgánicos, de haluro de plomo fotovoltaico en estructura perovskita, utilizando una película de nanopartículas de Al_2O_3 para sustituir la película de TiO_2 de nanopartículas, y dando así las celdas solares meso-estructuradas (MSSC) consiguiendo una eficiencia récord de 10,9% [11]. Desde entonces, los científicos han puesto en marcha una serie de batallas para conseguir la mayor eficiencia.

En septiembre de 2013, H. Snaith produce perovskita de alta calidad, material que utilizando el método de deposición de vapor, obtuvo una eficiencia del 15,41%. En julio de 2014, el profesor Wu, de la Universidad Nacional Central utilizó una película delgada PC_{71}BM como una capa de transporte de electrones y mejoró la eficiencia hasta el 16,33% [12]. En agosto de 2014, el equipo de Yang optimiza el nivel de energía de cada capa de las celdas solares y aumentó la eficiencia hasta el 19,7% [13]. Así también, Grätzel y Park también optimizan la proporción de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2 en el método de proceso de la solución de dos pasos y alcanzaron una media de PCE hasta del 17.29 % ($\pm 0,35\%$) [1]. Continuando con esta composición y agregando nuevos aditivos a la solución actualmente se está obteniendo records mundiales alrededor del 22.1% de eficiencia, certificadas por el NREL, llegando así a competir con las celdas solares comerciales de silicio.

Sin embargo, este material es afectado por múltiples factores, tales como la humedad del ambiente, la temperatura, la radiación, movimiento de cargas, entre otros factores comunes

que se encuentran en los paneles solares. Además de que el proceso de síntesis no es muy replicable y que el material aun presenta muchos defectos como migración de carga, recombinaciones y estabilidad, debido a estos problemas es que muchos científicos realizan investigaciones para solucionar, corregir y optimizar el material.

2.- Problemática

La búsqueda de nuevos materiales que puedan reemplazar al silicio y así reducir la huella de carbono que esta genera, ha llegado a las perovskitas híbridas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), las cuales tienen una gran absorbancia en el espectro solar para generar pares electrón-hueco, generando así celdas solares de altas eficiencias (22.1% de eficiencia máxima registrada). Sin embargo, este material presenta muchos problemas, uno de ellos es la baja replicabilidad para generar celdas de la misma eficiencia, ya que esto depende tanto de los factores ambientales (humedad y temperatura), método de cristalización, grosor de capas, pureza de los materiales precursores, entre otros. Además de presentar una alta degradación frente la humedad del ambiente y que al presentar una morfología inhomogénea con mucha más área de contacto entre el material y la humedad, esta se degrada más rápido. Es por ello que en este trabajo se busca solucionar estos problemas, obteniendo películas de perovskita con una morfología homogénea y evitar generación a algún complejo o impureza, para así mejorar el Factor de Forma (FF) de las celdas solares y por ende su eficiencia.

3.- Objetivos

3.1.- Objetivo General

- Estudio de los efectos de temperatura y humedad durante la cristalización de Perovskita Híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) para aplicaciones en celdas solares del estado sólido (FTO / c-TiO₂ / m-TiO₂ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / Spiro-MeOTAD / Au.)

3.2.- Objetivos Específicos

- Síntesis correcta de la Perovskita híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) e identificación de sus picos característicos y composición.
- Variación de la temperatura de cristalización de la película delgada de perovskita, y visualización de los defectos morfológicos a dicha temperatura a través de un proceso de degradación.
- Variación del aditivo DMSO en coordinación con la humedad del ambiente y obtención de una morfología homogénea de la Perovskita, además de la identificación de los defectos generados.
- Fabricación de celdas solares de alta eficiencia con los parámetros de temperatura de cristalización y proporción óptima de DMSO.

Capítulo 2. Fundamento Teórico

1.- Celdas Solares

Son dispositivos electrónicos a base de semiconductores que transforman la energía solar (Fotones) en energía eléctrica, a través de un fenómeno físico llamado efecto fotovoltaico, el cual consiste en la generación de una fuerza electromotriz en el interior del material semiconductor al hacer incidir sobre él fotones que interactúan con electrones generando así un par electrón-hueco, dando lugar a una corriente eléctrica[14].

Para poder explicar correctamente el efecto fotovoltaico y como se produce, se tiene que usar la teoría de bandas del estado sólido. Esto se da cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles más altos de energía) 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 en conjunto formaran bandas continuas más que niveles de energía discretos como ocurre en los átomos aislados. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independientemente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas que son bandas energéticas prohibidas que los electrones no pueden poblar [15].

La banda de valencia (BV) está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, electrones que se encuentran en la última capa o los niveles más energéticos de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica. La banda de conducción (BC) está ocupada por los electrones libres, es decir, electrones que se han desligado de sus átomos y pueden moverse libremente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica a través de un material [16].

Según este modelo los materiales se pueden clasificar en;

Conductores: Para los conductores la banda de conducción y la de valencia se traslapan, en este caso, el traslape favorece ya que así los electrones se mueven por toda la banda de conducción.

Aislantes: En este caso las bandas de valencia y conducción se encuentran muy bien separadas lo cual casi impide que los electrones se muevan con mayor libertad y facilidad.

Semiconductores: En el caso de los semiconductores estas dos bandas se encuentran separadas por una brecha muy estrecha y esta pequeña separación hace que sea relativamente fácil moverse, no con una gran libertad pero no les hace imposible el movimiento.

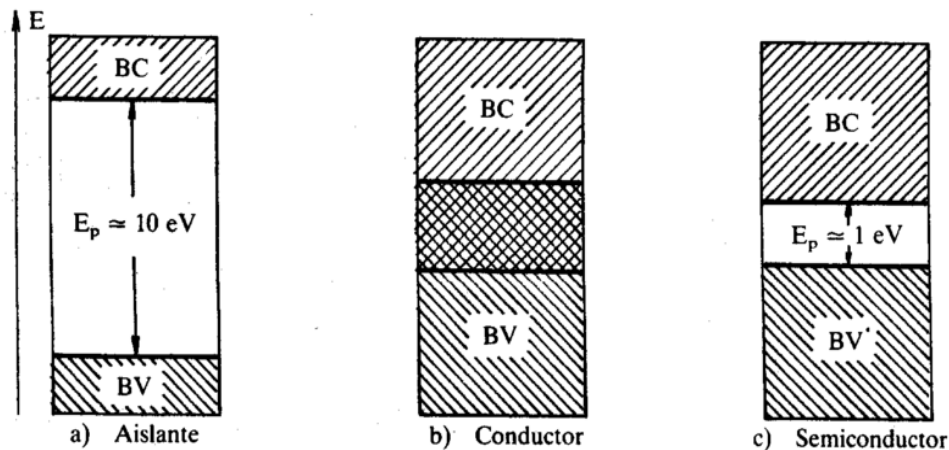


Figura 2: Estructura de los niveles de energía en Aislantes, Conductores y Semiconductores [15].

Los semiconductores pueden doparse para incrementar su conductividad y generar propiedades interesantes como las responsables del funcionamiento de celdas solares. Estos se clasifican en:

- Semiconductores tipo n: es un semiconductor el cual se dopa con un material que contiene un electrón de valencia más que el semiconductor. 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: es un semiconductor el cual se dopa con un material que contiene un electrón de valencia de menos que el semiconductor. 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.

Una juntura P-N es cuando en los semiconductores p y n entran físicamente en contacto permitiendo a los electrones que están en exceso en el semiconductor n migran hacia la interface mientras los huecos que se encuentran en exceso en el semiconductor p hacen lo mismo. De esta manera se establece un campo eléctrico en la interface de juntura (ver Figura 3). Este campo eléctrico en la juntura es el responsable de establecer la corriente eléctrica a partir de los electrones que en su difusión en el sólido alcanzan la región de juntura donde se encuentra el campo eléctrico[17].

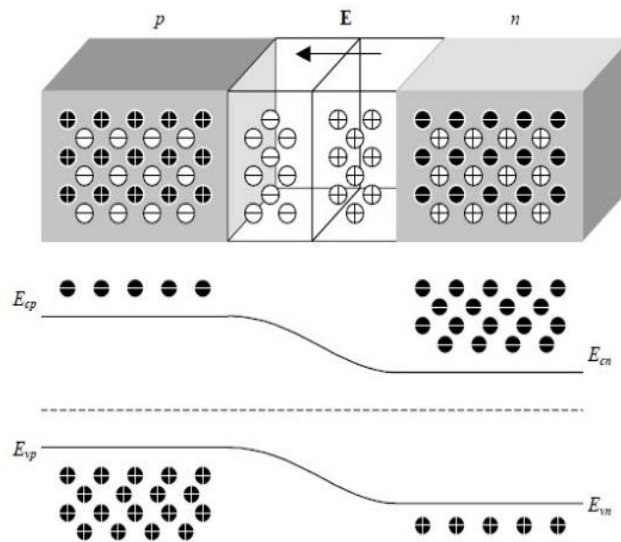


Figura 3: Juntura de dos semiconductores tipo P y N, generando un campo eléctrico en la interface de la juntura [18].

El potencial asociado depende de la concentración de impurezas y de portadores intrínsecos. Para el silicio (Si), con niveles de impurezas de $10^{15}/\text{cm}^3$ tanto en el n como en el p, se tienen potenciales de 550 mV. Mediante la absorción de fotones, se forman pares electrón-hueco tanto en el semiconductor tipo p como en el n. Debido a la difusión, los portadores de carga minoritarios en cada semiconductor alcanzan la juntura, en donde el campo eléctrico existente se encarga de desplazarlos a la región donde estos electrones y huecos son portadores de carga mayoritarios: la región p se carga positivamente mientras la n negativamente, dando lugar a una fuerza electromotriz y en un circuito exterior acoplado, a una corriente. De esta manera se tiene el efecto fotovoltaico, fundamento de las celdas solares

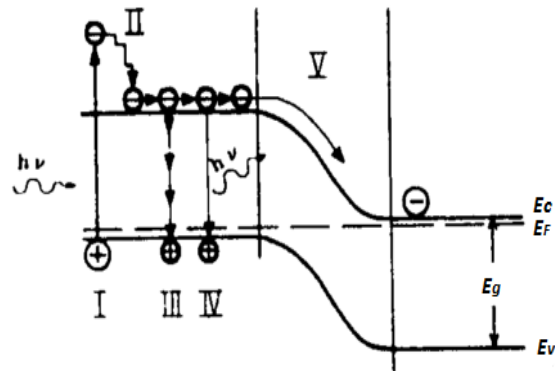


Figura 4: La figura muestra el proceso de la ejecución de los electrones paso a paso, donde en I se ganará la absorción de la energía $h\nu$, II Termalización de electrones "calientes", III proceso de recombinación no radiativa IV proceso de recombinación radiativa, V Separación de cargas (efecto fotovoltaico)[17].

La Figura 4 muestra la estructura de bandas de energía para una juntura p-n, los procesos que producen el efecto fotovoltaico y los mecanismos de pérdidas. Hay sin embargo dos mecanismos de pérdidas inherentes que limitan la conversión de energía solar en electricidad: el exceso de energía de los fotones que se transforma en calor por la termalización de los electrones y los fotones que no son absorbidos por el material, por poseer energía inferior al ancho de banda, puesto que en este caso se tiene el mismo material base para los semiconductores n y p, se habla entonces de homojunturas p-n. Otros tipos de dispositivos que se pueden emplear para la recolección de estos electrones son las heterojunturas p-n, las junturas pin (i: material semiconductor intrínseco entre los dos materiales p y n), las barreras Schottky y las junturas MIS (Metal - Aislante - Semiconductor: Metal-Aislante- Semiconductor). Las heterojunturas aprovechan mejor el espectro solar mientras que las Schottky y MIS disminuyen las pérdidas por recombinación superficial.

Además de las junturas P-N, también existen las heterojunturas que son junturas de diversos materiales que permiten aprovechar mejor el espectro solar. La luz incidente debe ser absorbida en la vecindad de la zona de la juntura. La Figura 5 muestra el diagrama de bandas de una heterojuntura, en la cual se tiene un dispositivo con interface "ventana"- "absorbedor". La luz comienza a absorberse directamente en la juntura, siempre y cuando el ancho de banda del semiconductor n (ventana) es lo suficientemente grande.

Por tratarse de materiales diferentes, ellos deben tener varias características físicas comparables para que ajusten (similares constantes de red, coeficientes de expansión térmica, afinidad electrónica, entre otros) y para reducir las pérdidas de voltaje.

Las celdas solares de este tipo son las de CIS (CuInSe_2), CIGS - $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, las cuales son superiores por su alta eficiencia, sin embargo mostrando también un alto costo de fabricación y energía. Este tipo de celdas solares son usadas en satélites y naves espaciales.

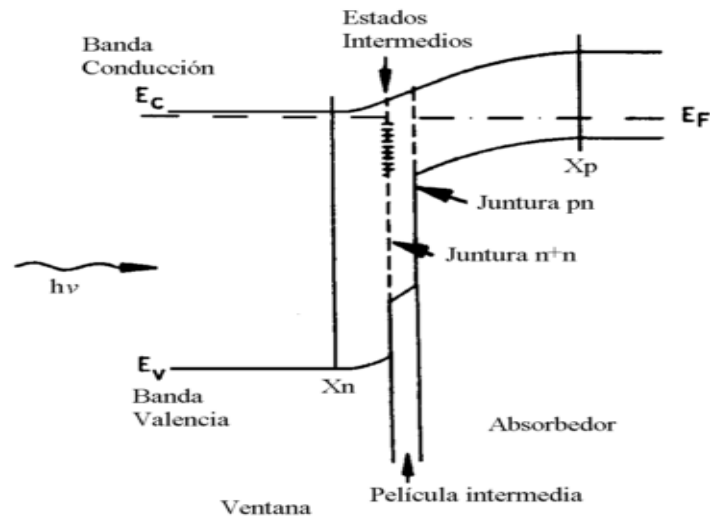


Figura 5 Diagrama de bandas de una heterojuntura con ventana multicapas [17].

2.- Propiedades electrónicas de una celda solar

2.1 Celda solar ideal

Para el caso de una celda solar ideal, esta puede ser representado por una fuente de corriente conectada en paralelo a un diodo rectificador (ver Figura 6(a)), su correspondiente curva característica I-V es descrita por la ecuación solar de celdas solares de Shockley [19].

$$I = I_{ph} - I_D$$

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{k_b T}} - 1 \right)$$

Dónde: k_b es la constante de Boltzmann.

T la Temperatura.

q la carga del electrón.

V el Voltaje en los bordes de la celda.

I_0 es la intensidad de corriente de saturación.

I_{ph} es la corriente fotogenerada por la luz.

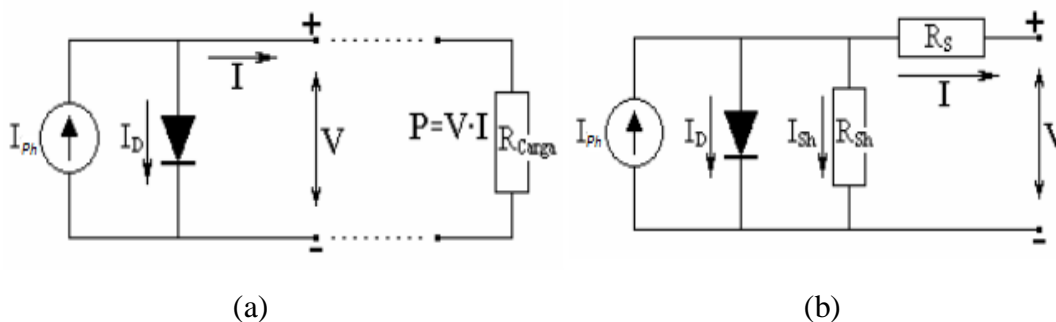


Figura 6: Circuito simulado de una celda solar (a) Ideal (b) Real[20].

Así mismo, en el caso ideal, la corriente de cortocircuito I_{sc} es igual a la corriente fotogenerada I_{ph} , y el voltaje en circuito abierto V_{oc} está descrita por:

$$V_{oc} = \frac{k_b T}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_0} \right)$$

La potencia generada por las celdas solares es calculada por la multiplicación de la intensidad de corriente por voltaje ($P=I \cdot V$), as u vez estas celdas generan una potencia máxima P_{\max} a una tensión máxima V_m y una corriente máxima I_m (ver Figura 7 (a)). Ahora es conveniente definir el factor de forma (FF) como cociente de potencia máxima que se puede entregar a una carga entre el producto del voltaje de circuito abierto y la intensidad en cortocircuito, es decir:

$$FF = \frac{V_m I_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{\max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

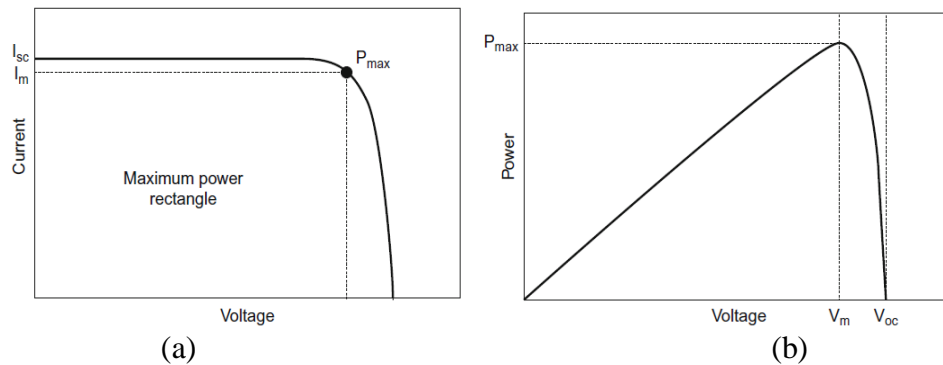


Figura 7 : (a) Curva IV de una celda solar. (b) Potencia generada en una celda solar[18].

En cierta manera el factor de forma (FF) de los dispositivos indica el estado de recombinación de los par electrón- huecos que se recombinan en el interior y en la interfaz de los materiales del material absorbedor de luz solar. Cuando el material de absorción de luz es gruesa, la recombinación se produce principalmente en el interior del material, así a su vez la disminución del espesor del material reducirá la cantidad de luz absorbida, lo que resulta en una disminución de la densidad de corriente de cortocircuito [12].

3.2.- Celda Solar Real

Las características eléctricas de una celda solar real difieren en cierta forma a las características de una celda ideal. Como todo en la realidad, se tiene una resistencia ya sea por el material o por el contacto entre ellos, en este caso se define una resistencia en serie (R_s) para las resistencia de las corrientes de fuga, propio del material y una resistencia en paralelo (R_{sh}) para la resistencia de los contactos[20], ya se entre las junturas o contactos externos, como se puede ver Figura 6 (b), en la cual la intensidad de corriente se puede definir como:

$$I = I_{ph} - I_D - I_{sh}$$

$$I = I_{ph} - I_0 \left\{ \exp \left(\frac{V + I \cdot R_s}{k_B T} \right) \right\} - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}}$$

Ambas resistencias afectan al factor de forma y por ende a la eficiencia de la celda solar, como se puede ver en la Figura 8, en donde la resistencia en serie afecta indirectamente al voltaje de la celda, mientras la resistencia en paralelo o shunt afecta indirectamente a la corriente fotogenerada, y es notable decir que ambas resistencias afectan al factor de forma directamente.

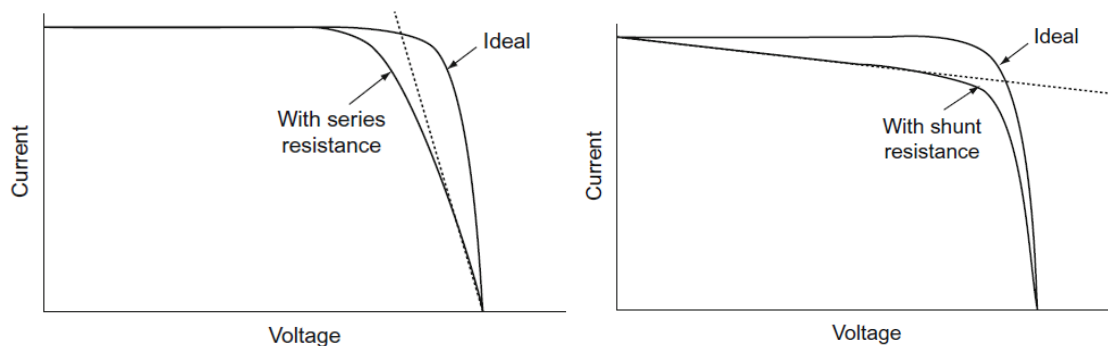


Figura 8: Curva IV de una celda solar (a) Efectos de la resistencia en serie. (b) efectos de la resistencia en paralelo o shunt[18].

3.3.- Eficiencia y Eficiencia Cuántica

Eficiencia (η)

El η eficiencia de la celda es la densidad de potencia suministrada en el punto de funcionamiento como una fracción de la densidad de potencia de luz incidente (P_s).

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_s}$$

La eficiencia está relacionada con la I_{sc} y V_{oc} usando FF, de la forma que la eficiencia se puede representar de la forma:

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_s}$$

Estas cuatro cantidades: I_{sc} , V_{oc} , FF y η son las principales características de rendimiento de una celda solar. Todos ellos deben fijarse para las condiciones particulares de iluminación. La condición de prueba estándar (STC) para las celdas solares es el 1,5 espectro de masas de aire, una densidad de potencia incidente de 1000 Wm^2 , y una temperatura de 25°C [21].

Eficiencia Cuántica (QE)

La eficiencia cuántica es una cantidad definida para un dispositivo fotosensible como el porcentaje de fotones que chocan con la superficie fotorreactiva que producirá un par electrón-hueco. Se mide sobre un rango de diferentes longitudes de onda para caracterizar la eficiencia del dispositivo a cada energía. La QE está dada por:

$$QE(\lambda) = (J_{sc}(\lambda) / (P_i(\lambda) \times \lambda)) \times 100$$

Donde QE es la eficiencia cuántica, $J_{sc}(\lambda)$ es la corriente de corto circuito por cada longitud de onda, $P_i(\lambda)$ es la potencia incidente por cada longitud de onda, y λ es la longitud de onda incidente[22].

3.- Material Perovskita

3.1.- Estructura Perovskita

La Perovskita es un término general que refiere a una familia de estructuras cristalinas ortorrómbicas (pseudocúbica). En su forma ideal, las perovskitas son descritas por la expresión generalizada ABX_3 . Los átomos A y B por lo general son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno). El catión A consta de un mayor radio atómico y se encuentra en el centro del cubo, el catión B ocupa los ocho vértices de la estructura cubica y en el centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran los aniones X y asociadas al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ de tipo cúbico[23].

Este material fue descubierto en los montes Urales en Rusia por el mineralogista y Químico alemán Gustav Rose en 1839 y fueron denominadas de esta manera en honor al mineralogista Lev Alexeievitch Perovsky. El mineral encontrado fue $CaTiO_3$ donde el Ti_4^+ se encuentra en un entorno octaédrico rodeado por seis aniones O_2^- y el Ca_2^+ se aloja en el centro de estructura cristalina, que existe entre ocho octaedros formados por TiO_6 como puede observarse en la Figura 9 [15-24].

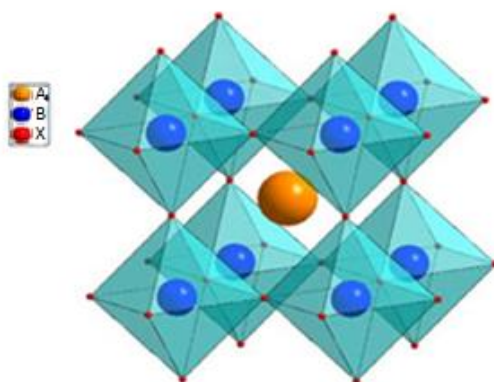


Figura 9: Estructura Perovskita, A catión de mayor tamaño en el centro de la estructura, B catión de menor tamaño en el centro de los octaedros y X anión ubicado en los vértices del octaedro[23].

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, por tanto, 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.

Su estabilidad cristalográfica puede ser deducida considerando el factor de tolerancia t , el cual es definido como distancia entre los radios de los iones $A - X$ a la distancia $B - X$ en un modelo de esfera sólida, y el factor octaédrico μ , el cual es definido como la relación entre los radios iónicos de B y X , a través de la siguiente ecuación:

$$t = (R_A + R_X) / (\sqrt{2} * (R_B + R_X))$$

$$\mu = R_B / R_X$$

Dónde: R_A , R_B y R_X son los sus respectivos radios iónicos de cada átomo.

Para estructuras Perovskitas, generalmente los valores de factor de tolerancia y factor octaédrico deben estar entre $0.81 < t < 1.11$ y $0.44 < \mu < 0.9$, respectivamente.

Según el factor de tolerancia, este debe mantenerse lo más cercano a 1, de lo contrario la estructura cúbica (fase α) se distorsionará y la simetría del cristal se reduce. A una determinada temperatura, la estructura cúbica puede existir cuando t está comprendida entre 0,89 y 1. Por lo general, entre más pequeño sea t , podría conducir a bajas simetrías estructurales como tetragonal (fase β) u ortorrómbica (fase γ), y mientras más grande t ($t > 1$) podría desestabilizar la tridimensional (3D) de la red $B-X$, lo que llevaría a una estructura de capas bidimensionales (2D). En particular, según los cálculos de la teoría funcional de densidad (DFT) a temperatura 0 °C, la fase γ es siempre la más estable, y la fase α es la más inestable, debido a que es difícil de satisfacer la condición del factor de tolerancia ($t = 1$)[25].

Para las perovskitas de halogenuros orgánicos-inorgánicos de interés en aplicaciones fotovoltaicas, el catión más grande (A) es orgánico y por lo general es de metilamonio ($CH_3NH_3^+$) el cual tiene un radio atómico de 0,18 nm, brindando así una gran eficiencia en la celdas solares, aunque componentes orgánicos como el etilamonio ($CH_3CH_2NH_3^+$) que

cuenta con un radio iónico de 0,23 nm y el formamidinium ($\text{NH}_2\text{CH} = \text{NH}_2^+$) que se estima con un radio iónico que se encuentra en el rango de 0,19 a 0,22 nm, también muestran buenos resultados, aunque no tan notorios como la perovskita de metilamonio. El anión X es un halógeno, generalmente yodo (radio iónico de 0,220 nm), a pesar de que el bromo (Br) y el cloro (Cl) se utilizan (con radios iónicos de 0.196 nm y 0.181 nm respectivamente) para las celdas de alta eficiencia, las estructuras con yodo presentan mejores resultados. Sin embargo, estudios muestran que una combinación mixta entre I, Cl y Br tienen una mejora al reducir la velocidad de recombinación de carga en las películas de perovskita y que la adición de bromo mejora el tiempo de vida de las celdas, hasta tal punto de solo reducir un 20 % de su eficiencia inicial después de un mes [26]. En la ubicación del segundo catión (B), universalmente ha sido Pb (con un radio iónico de 0,119 nm) o Sn (con 0,110 nm de radio iónico) brindando así una banda prohibida ideal para aplicaciones fotovoltaicas, sin embargo los efectos relativistas en la composición de Pb brinda mayor protección contra oxidación que el Sn[27].

3.2.- Fases de la estructura perovskita

Una característica peculiar que comparten las perovskitas híbridas con sus otras familias de compuestos totalmente inorgánicos es la presencia de varias transiciones de fases, que ocurren en intervalos de temperatura. En el caso de las perovskitas de yoduro de metilamonio de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ o MAPbI_3), a través investigaciones de difracción de rayos X (DRX) y medidas calorimétricas, se encontraron dos transiciones de fase a temperaturas de 162 K y 327 K. Científicos asignaron la transición de fase a bajas temperaturas, donde se realiza un cambio de estructura cristalina ortorrómbica a una estructura tetragonal, y otra transición de fase a altas temperaturas de una estructura cristalina tetragonal a una estructura cúbica [28].

La primera fase de transición que ocurre a los 162K en donde se da la transición de la fase γ que tiene una estructura ortorrómbica (ver Figura 10 (c)), a la fase β la cual tiene una estructura tetragonal (ver Figura 10 (b)), mientras la segunda fase de transición se da a los 327K en donde ocurre la transición de la fase β a la fase α , la cual tiene una estructura cubica (ver Figura 10 (a)). La presencia de la segunda transición de fase a 327 K, la cual está dentro del rango de temperatura operativa en una celda solar es un punto delicado, ya

que indirectamente podría dificultar las aplicaciones en el mundo real, debido a las posibles variaciones a través de la transición de fase de las propiedades optoelectrónicas inherentes de esta clase de materiales y en consecuencia de su mecanismo de trabajo. Este punto ha sido trabajado por el Dr. S. Zhang y sus colaboradores, que investigaron las propiedades fotovoltaicas de MAPbI₃ en el rango de 80 K a 360 K de temperatura, rango que cubre las transiciones de fase, donde encontraron que los parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en MAPbI₃, especialmente corriente de cortocircuito y el factor de llenado, no cambiaron abruptamente en la transición de fase tetragonal-cúbico a 327 K, mientras que se observó una fuerte disminución de la eficiencia cuando se acerca a la fase ortorrómbica [29], como se puede ver en la Figura 11(b). Estos resultados parecen sugerir que no puede haber distinción clara entre la fase tetragonal y cúbica, mientras que la fase ortorrómbica muestra efectivamente diferentes propiedades fotovoltaicas, como se puede ver en la Figura 11 (a) donde se realiza un estudio de fluorescencia al material, mostrando las grandes diferencias entre las fases.

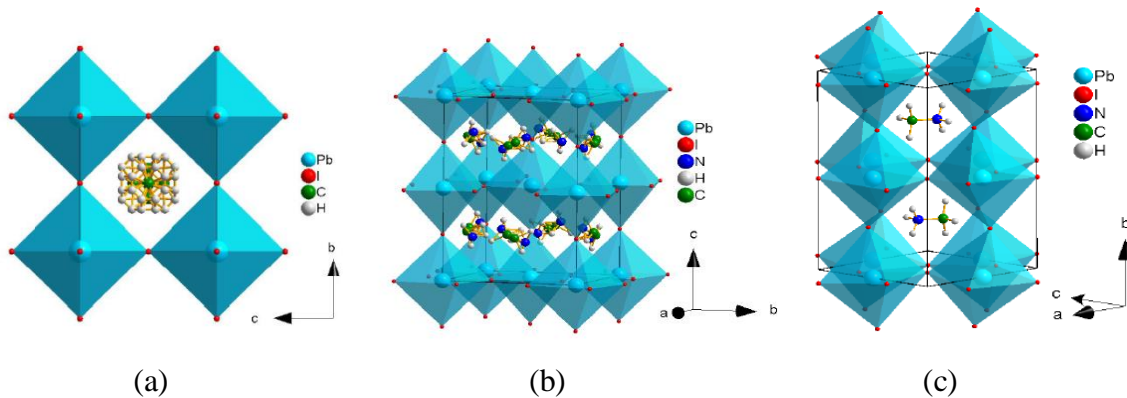


Figura 10: Fases de la Estructura Perovskita (a) es a $T > 327.4\text{K}$ (Estructura Cubica) (b) es a $327.4\text{K} > T > 162.2\text{K}$ (Estructura Tetragonal) (c) es a $T < 162.4\text{K}$ (Estructura Ortorrómbica)[15].

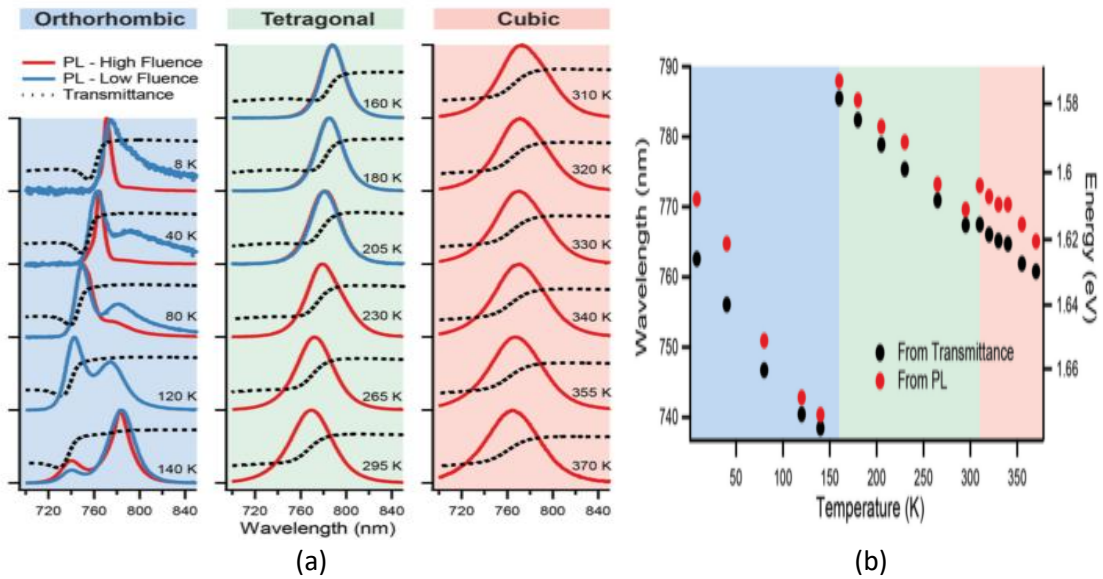
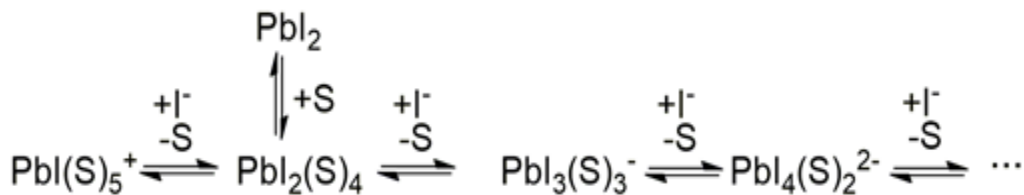


Figura 11: (a) Análisis de fotoluminiscencia a una perovskita a diferentes temperaturas y fases (b) Medición del band gap a diferentes temperaturas y fases [30].

3.3.- Coordinación química entre solventes y Perovskita

Uno de los efectos generados por los solventes es la coordinación entre ellos y los iones de plomo que compiten con los átomos de yodo, los cuales generan defectos de yoduro de plomo, tanto en solución como en la misma perovskita cristalizada. Según los trabajos realizados por A. Guerrero en el Grupo de Dispositivos fotovoltaicos y Optoelectronicos se planteó una reacción en equilibrio para la interacción entre las moléculas de Yoduro de plomo y las moléculas de solvente [31], como se muestra en el

Esquema 1 donde S es el término de un solvente general. Esto forma una cadena de defectos generados por los solventes, los cuales fueron la base de la solución para este trabajo.



Esquema 1: Competitividad entre los iones de yoduro y moléculas de disolvente (S) [31].

Los espectros de absorción por UV- Visible de yoduro de plomo PbI_2 disuelto en diferentes solventes (ver Figura 12) confirman lo propuesto en el Esquema 1, donde muestra formaciones de $PbIS_5$ a una longitud de donde de 286 nm, PbI_2S_4 a 325 y PbI_3S_3 a 370 nm, esto confirmo que los solventes compiten con los átomos de yodo para formar la esfera de coordinación octaédrica[31].

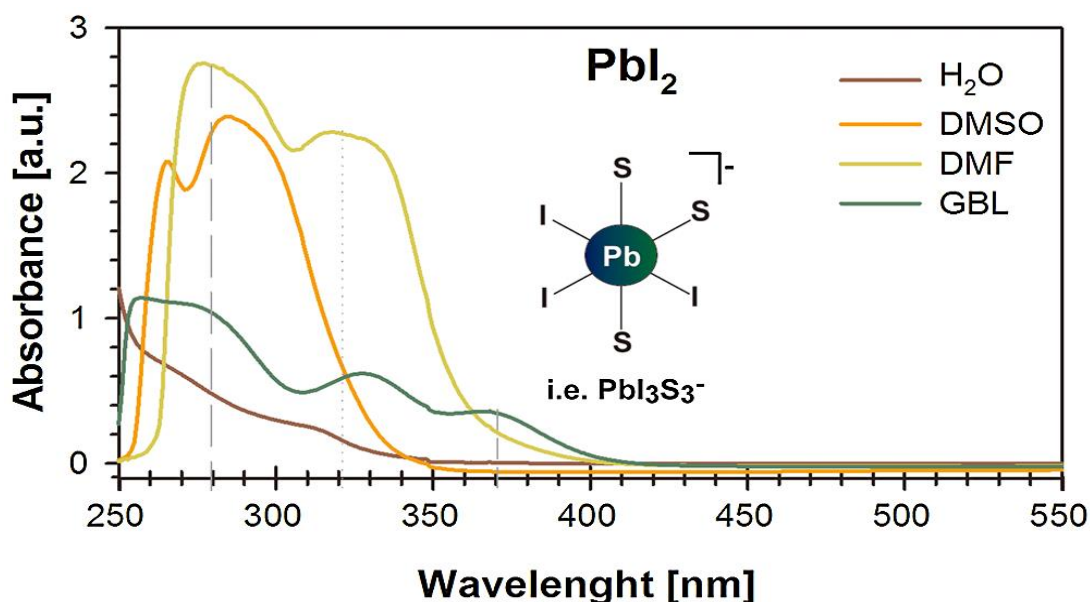


Figura 12: Espectroscopia de solución de yoduro de plomo (PbI_2) en solventes de Agua, Dimetil sulfoxido, Dimetil formaldemida y γ -butirolactona[31].

A todo esto se puede ver que el agua coordina rápidamente con los átomos de plomo generando así $PbI_2(S)_4$ y $PbI_3(S)_3^-$ de igual manera sucede con los demás disolventes, con la diferencia que estos otros generan en mayor concentración otros complejos, como es el caso del DMSO que genera en mayor concentración complejos de $PbI_2(S)_4$ y $PbI_4(S)_2^{2-}$, al igual que el DMF y finalmente el solvente GBL genera 3 tipos de complejos en mayor cantidad los cuales son $PbI(S)_5^+$, $PbI_2(S)_4$ y $PbI_3(S)_3^-$, en donde se puede concluir el orden de afinidad de coordinación entre los solventes es : $H_2O > DMSO > DMF > GBL$ [31].

Al igual que un análisis en soluciones, se identificó los complejos generados en películas delgadas, en donde se mostró que el uso de DMSO como solvente genera $MAPbI_3$ y una gran cantidad de $PbI(S)_5^+$, $PbI_2(S)_4$, $PbI_3(S)_3^-$, $PbI_4(S)_2^{2-}$, $PbI_5(S)^{3-}$, PbI_6^{4-} y $(Pb_2I_4)_n$. La proporción de estos iones de plomo puede ser modificado, a través de un lavado con éter

dielítico durante el proceso de spin, generando así complejos de $\text{PbI}_2\text{:MAI:DMSO}$ [31]. Usando esta modificación, la proporción de PbI^+ y PbI_2 es reducido, mientras la proporción de los componentes $\text{PbI}_3(\text{S})_3^-$, $\text{PbI}_4(\text{S})_2^{2-}$, $\text{PbI}_5(\text{S})_3^{3-}$ y PbI_6^{4-} aumentan. A su vez los disolventes menos coordinados como DMF y GBL, favorecen a la formación de perovskita. El uso de disolventes menos coordinados tales como DMF y GBL favorece la formación de la perovskita y esto se observa en los espectros de absorción con la presencia de una baja proporción de complejos de plomo y por el perfil bastante plano de la banda. Además de una observación notoria en la línea base a 800 nm, en el cual no es alcanzado debido al scattering producido por los pinholes (pequeños huecos) [32], producidos cuando el plomo no completa el octaedro con los átomos de yodo. La presencia de estos defectos de plomo conlleva a múltiples efectos en las propiedades eléctricas como también estructurales y por ende directamente al rendimiento de las celdas solares.

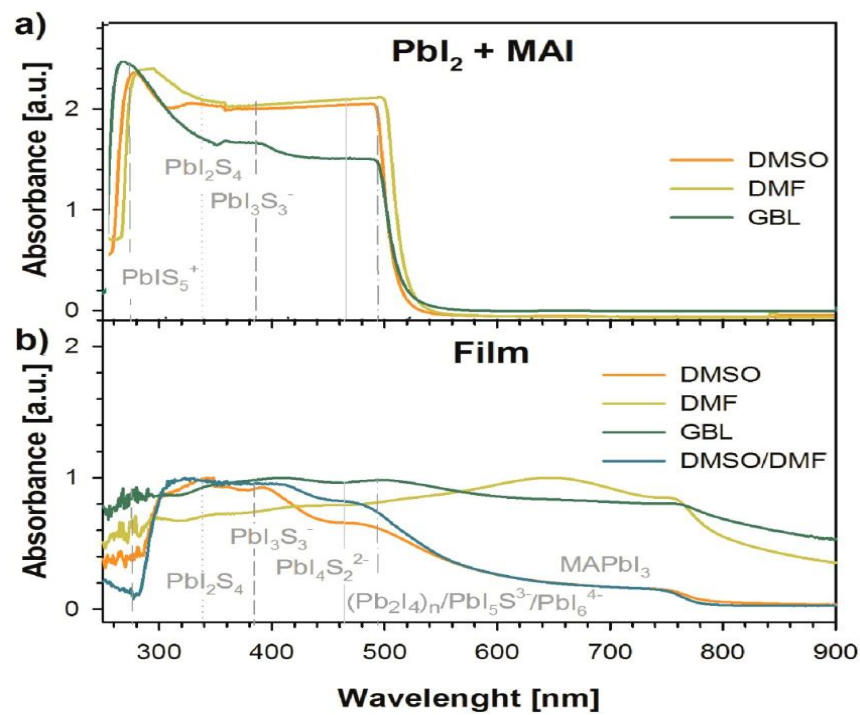


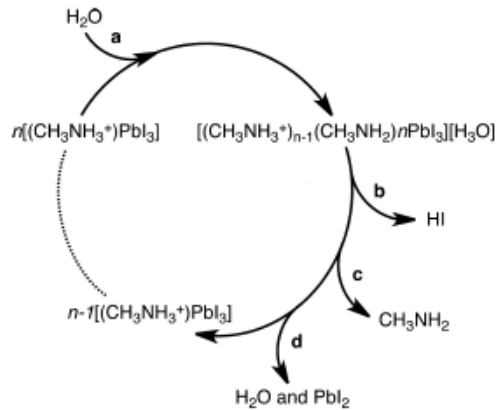
Figura 13: (a) Solución de Perovskita en diferentes solventes (b) Película de Perovskita[31].

3.4.- Degradación de la Perovskita en un ambiente húmedo.

La degradación en general de las Perovskita se debe a diversos factores, tales como la intensidad de radiación, movimiento de cargas dentro del material, temperatura y humedad del medio[33], de todas estas la formas, la degradación por medio de la humedad es la que

más perjudica al material, dado que las moléculas de agua producen una degradación irreversible y separa todos los componentes de la perovskita [34].

Según algunos estudios, una de las posibles formas de degradación se muestra en el Esquema 2. En donde muestra como las moléculas de agua ingresan en el material, hidratándolo y luego separándolo en sus componentes base, que son ácido yodhídrico (HI), Metilamina (CH_3NH_2) y yoduro de plomo (PbI_2).



Esquema 2: Forma de descomposición de perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en presencia del agua. a) Agua , b)Acido yodhídrico c) metilamina (altamente volátil) d) yoduro de plomo, agua y complejos de plomo[35].

En el caso de la exposición al agua, una sola molécula de agua es suficiente para degradar el material, aunque se requiere un exceso de agua para disolver el HI y el CH_3NH_2 por productos. Además de dejar solo compuestos de yoduro de plomo en el sustrato, dado que este no es volátil y empezar a formar algunos complejos de plomo[31] que perjudican las propiedades eléctricas del material, por ende reduciendo la eficiencia de las celdas solares.

Sin embargo, algunos trabajos presentes indican que es necesario la presencia de humedad en baja proporción durante la cristalización del material para obtener una correcta morfología del material[36].

4.- Equipamiento Científico

Los equipos usados en para la síntesis y caracterización de perovskita, así como las celdas solares fueron:

4.1.- Spin Coating

El equipo de spin coating se basa en la fuerza centrípeta generada al girar la plataforma esparciendo la solución a todo el sustrato. El proceso consta de colocar unas gotas del material sobre un sustrato adherido a una plataforma giratoria y sometido a una aceleración angular (“spin-on”) hasta alcanzar una gran velocidad (típicamente alrededor de 3000 rpm). La aceleración centrípeta reparte de forma homogénea la solución precursora y se elimina el líquido sobrante. Este líquido fluye al borde y es expulsado en forma de gotas. Seguido a ello la película tiende a uniformizarse cuando se desacelera (“spin-off”) el sistema, finalmente la última etapa es la evaporación del solvente. En este método de fabricación de películas delgadas, los factores principales para determinar el espesor de la película son la concentración del líquido y la velocidad angular [37]. El proceso se puede ver en la Figura 14. Este equipo es muy importante dado que con ello se realizan casi todas las películas de la celda solar, empezando desde la capa Meso porosa de Oxido de titanio hasta la capa de Spiro- MeOTAD.

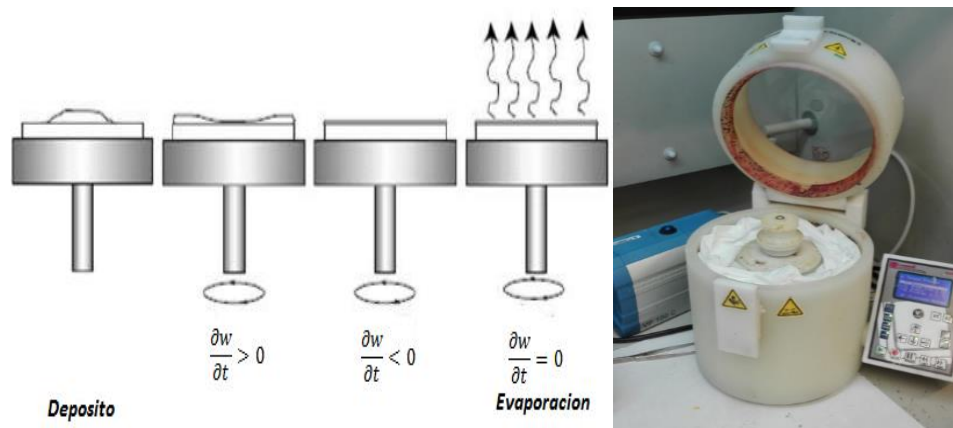


Figura 14: (a) Los cuatro procesos del spin coating (b) Spin coating, Instituto de materiales avanzados (INAM), Universidad Jaume I

4.2.- Difractómetro de Rayos X

La difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda. Los rayos emergentes contienen información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. En los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando así un patrón de difracción.

Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada, por lo general en estructuras cristalinas debe ser del orden de 10^{-8} cm . Para analizar lo que ocurre cuando los rayos X de longitud de onda λ , que inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), como en la Figura 15, y son difractados en un ángulo θ . En dicha figura vemos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl). Así llegamos a la conocida ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

Luego, si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de la ley de Bragg, a dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma [38].

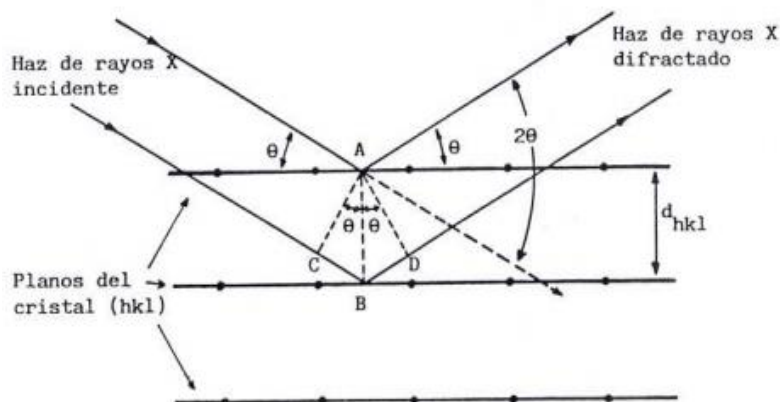


Figura 15: Principio de funcionamiento de un difractómetro de rayos X

4.3.- Espectrómetro UV- Visible

La espectroscopia ultravioleta-visible utiliza radiación de las regiones del ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético (entre 200- 900nm). Para que la radiación electromagnética incidente, interaccione con la materia tiene que tener una longitud de onda λ del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia, ya sea un átomo, molécula o ión, X que está pasando al estado excitado, X* (ver Figura 16), el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra[39].

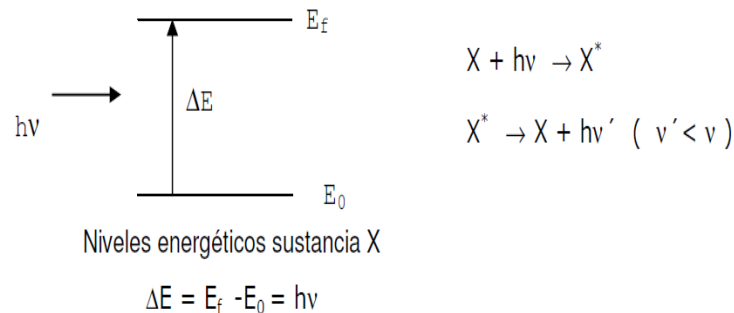


Figura 16: Funcionamiento de los saltos de energía

ΔE es característico de cada sustancia, lo que nos proporciona un análisis cualitativo de un analítico en una muestra. Además la cantidad de energía absorbida o transmitida es proporcional a la concentración del material, con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo.

4.4.- Simulador Solar ABET

Un simulador solar es un dispositivo que proporciona la iluminación que se aproxima la luz solar natural. El propósito del simulador solar es proporcionar una instalación de pruebas de interior controlable en condiciones de laboratorio, usado para la prueba de celdas solares, la pantalla de sol, plásticos, y otros materiales y dispositivos[40].

Para nuestros estudios se utilizó un simulador solar (ABET Sun 2000) con un filtro AMG 1.5 para recrear la radiación solar y registrar las curvas J-V de los dispositivos completos [41]. Para medir las curvas J-V se utilizó una máscara con un área activa de 0.112 cm^2 para evitar la luz indirecta que no proviene directamente del simulador solar y una velocidad de medida de 10 mV/s .

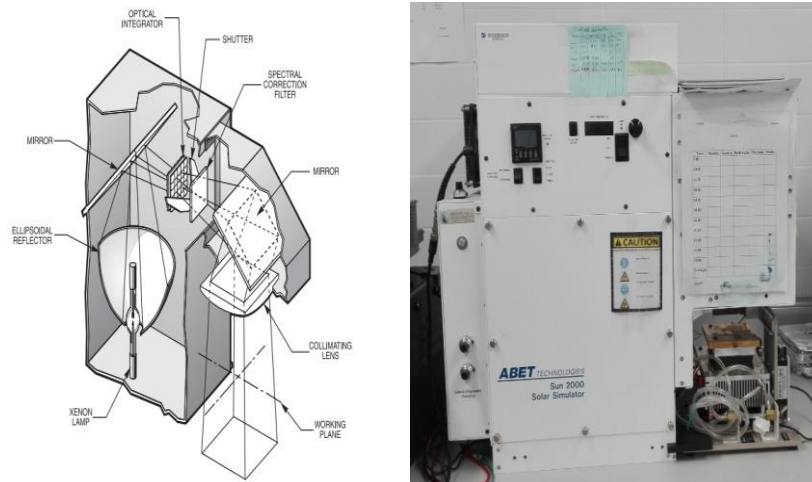


Figura 17 : Simulador Solar Abet Sun 2000 de la Universidad Jaume I, Castellón - España

4.5.- Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB), utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen a diferencia de un microscopio óptico, que si los utiliza. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes[42]. Previo a al análisis de esto se debe realizar una preparación a la muestra, logrando así que las muestras sean conductoras, para ello se realiza un recubrimiento de algún conductor, esto por lo general se realiza a través de la técnica de sputtering.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en la aceleración de los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 50 hasta 30 000 voltios. Los electrones acelerados

salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetivo, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea [40]. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra; puede haber, por ejemplo, electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

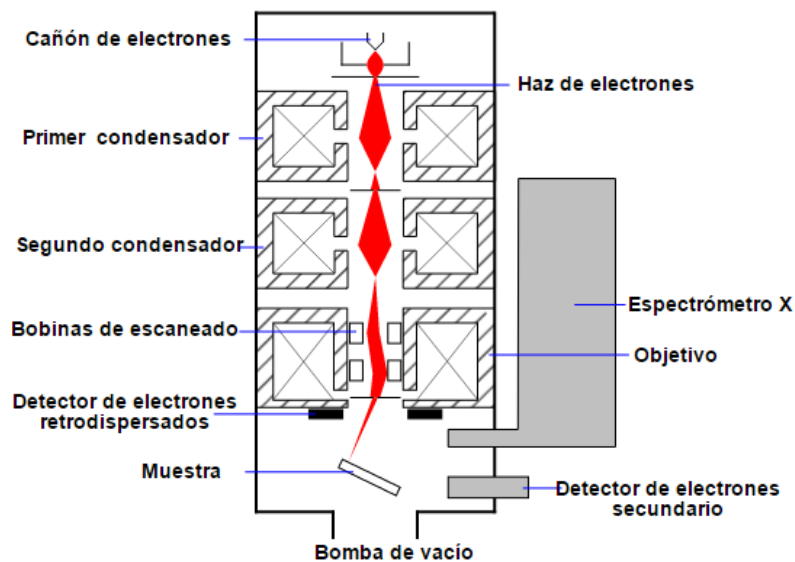


Figura 18: Imagen de la estructura de un microscopio electrónico de barrido (MEB)[42].

Capítulo 3. Procedimiento Experimental

En este capítulo se presenta el método de depósito y cristalización del material Perovskita, además del proceso de fabricación de las celdas solares a base de Perovskita con variaciones en proporción de los componentes y temperatura para una óptima morfología del material, dependiendo de las condiciones ambientales y así obtener una alta eficiencia en las celdas.

1.- Síntesis de la Perovskita en película delgada

La síntesis de Perovskita consta en la preparación de la solución, depósito y cristalización del material:

La preparación de solución básicamente consta de una proporción equimolar entre PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1:1), disueltos en DMF. Dejando un día antes la solución de PbI_2 en DMF con agitación a 80°C , para después agregar la sal de yoduro de metilamina y el aditivo dimetil sulfoxido (DMSO), terminando finalmente en una proporción de (1:1:1)[1] y una concentración de 0.27M.

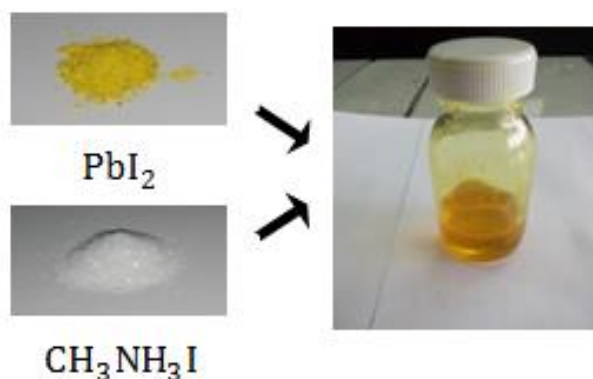


Figura 19: Solución precursora de Perovskita

La deposición de la película delgada de Perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) se realiza por medio de spin-coating a 4000 rpm durante 50 segundos, esta depósito es más conocida como “método de depósito de un solo paso”[15]. A 5 segundos de haber empezado el proceso de spin se vierte dietil éter para lavar el exceso del solvente DMF, dejando una película delgada de solución precursora de color amarillo transparente. Finalmente, se evapora el solvente y cristaliza la Perovskita al someter a una temperatura de 80°C [43] en una placa caliente por 3

minutos. Presentando un rojo ladrillo fuerte característico del material (ver Figura 20). Para el realizar el estudio de los efectos de la temperatura de cristalización se realiza el mismo procedimiento, variando la temperatura de cristalización a temperaturas de 50°C / 80°C / 100°C / 120 °C / 150 °C, para luego proceder al análisis de composición por espectroscopia UV-Visible y Microscopia electrónica de barrido (MEB).

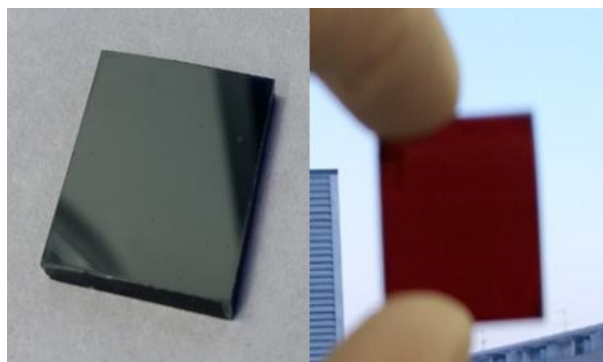
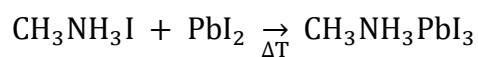


Figura 20: Película delgada de Perovskita

Después de haber sido sintetizada y analizada, las películas de Perovskita son sometidas a un proceso de degradación en un ambiente con humedad al $60\% \pm 2\%$ con una temperatura de $24^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, realizando el seguimiento por espectroscopia UV - visible a las 0, 24 ,48 y 96 horas de ser sintetizadas.

2.- Fabricación de Celda Solar a base de Perovskita

Las celdas solares son fabricadas con las técnicas y estructura del grupo de dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos de la Universidad Jaume I, Castellón – España. La estructura general de este tipo celdas se puede ver en la Figura 21 (a) en la cual consta de 5 capas, las cuales cumplen una función específica, según el orden de su deposición, estas son:

- Un electrodo conductor
- Un material transportador de electrones (MTE)
- Un material absorbedor de luz solar
- Un material transportador de huecos (MTH)
- Un contra electrodo

El proceso de fabricación de estas celdas solares, se describe como una serie de depósitos de capas nanométricas de diferentes materiales, las cuales cumplen un rol fundamental en la celda. De acuerdo con el orden mencionado, la estructura de la celda solar está compuesta primero por un sustrato conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), el cual funciona como electrodo, seguido de una capa compacta de óxido de titanio (c-TiO₂), la cual funciona como capa bloqueadora para evitar la el contacto del material absorbedor con el electrodo (corto circuito) y también como MTE, continuando con una capa mesoporosa de óxido de titanio (m-TiO₂), para un mayor contacto entre el material absorbedor y el semiconductor, evitando así las recombinaciones del par electrón - hueco, seguido del material absorbedor (CH₃NH₃PbI₃), el cual tiene como función principal en toda la celda, la de absorber la radiación solar y producir el par electrón – hueco. Luego se encuentra una capa de Spiro-MeOTAD el cual funciona como MTH y finalmente se encuentra una capa de oro (Au) que funciona como contra electrodo. En resumen, la estructura de la celda solar a base de Perovskita seria de la forma: FTO / c-TiO₂ / m-TiO₂ / CH₃NH₃PbI₃ / Spiro-MeOTAD / Au, como se puede ver en la Figura 21(b).

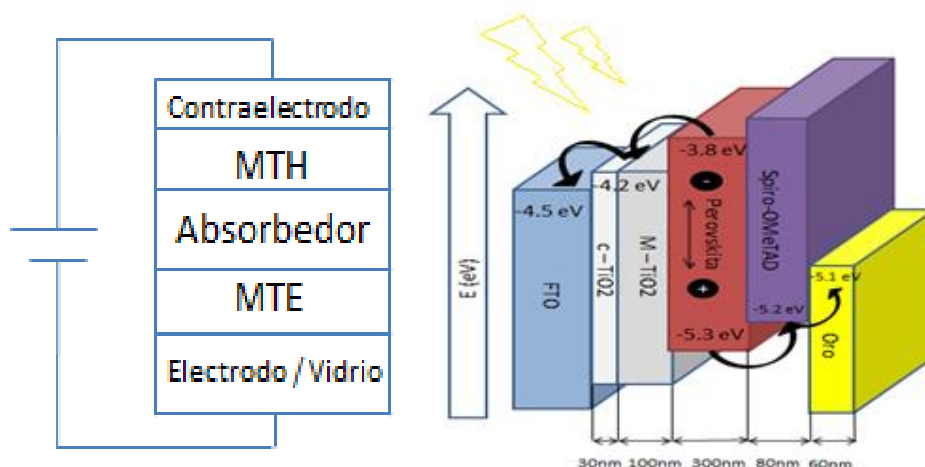


Figura 21: (a) Estructura general de las celdas solares del estado sólido. (b) Composición de una celda solar a base de perovskita con los niveles de energía de cada material.

El proceso de fabricación empieza removiendo una parte de 0.7x2.5cm del FTO con una reacción de Zinc con ácido clorhídrico (2M) para después ser lavados y tallados con jabón de vidrio (50% en agua, Merck) y enjuagados con agua destilada y etanol absoluto, además de ser sometidos a un baño ultrasónico por 20 minutos para finalmente ser secados con aire seco. Es importante revisar que no haya ninguna impureza o mancha en el sustrato conductor, dado que esto podría afectar al factor de llenado (FF) y directamente a la eficiencia.

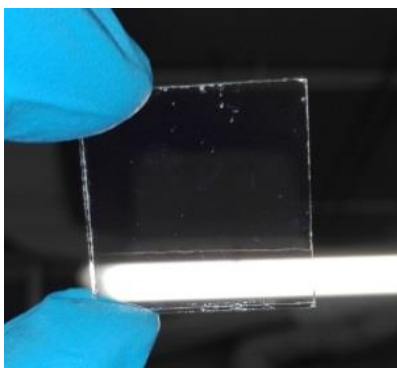


Figura 22: Sustrato conductor FTO donde 7 mm fueron removidos, totalmente limpio.

Para la primera capa de TiO_2 (Capa compacta), se somete a los sustratos limpios a ozonolisis por 15 minutos para luego ser sometidos a spray pirolisis por una solución de diisopropoxido de Titanio con una proporción de 1: 40 en etanol absoluto a una temperatura de 450°C por 30 minutos, con un proceso de dos pasadas en 5 segundo con una pausa de 30 segundos, 3 veces.

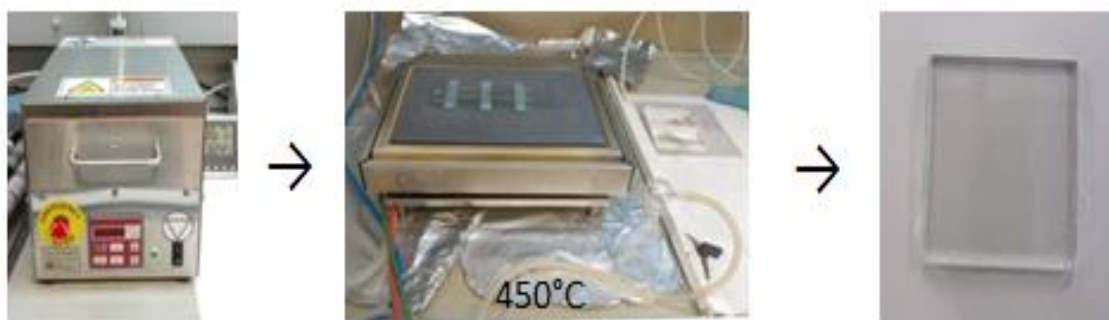


Figura 23 : Proceso de deposición de la capa compacta de óxido de titanio (c- TiO_2).

Seguida de esta se deposita otra capa de TiO_2 (Capa mesoporosa) por el método de spin coating a 2000 rpm con una proporción de 1:3 entre Titanio 30 NRD (Dyesol) y etanol, respectivamente, para luego secar por 10 minutos a 100°C y finalmente sinterizada a 450°C en un proceso de rampa[28].

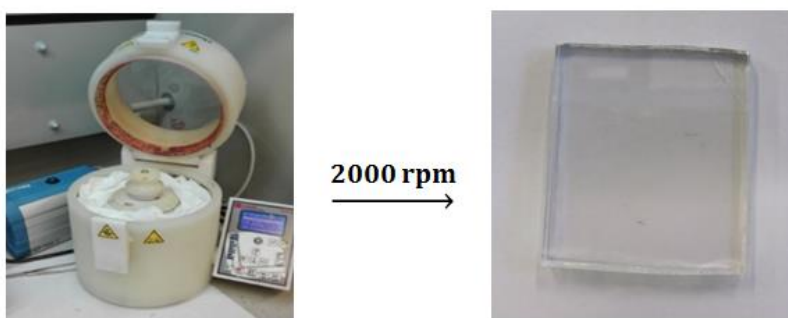


Figura 24: Proceso de depósito de la capa mesoporosa de óxido de titanio (m- TiO_2).

Para la capa de Perovskita, se coloca 50ul de solución sobre el sustrato y se somete a spin coating a 4000 rpm durante 50 segundos, con un vertido de 2 ml de Dietil Eter a los 5 segundos de iniciar las revoluciones del spin coating y cristalizado a 100°C [1]. La proporción entre el PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ fue equimolar, mientras la proporción de DMSO fue variable (ver Tabla 1) para realizar el estudio de los efectos de la humedad relativa (30%/

40%/ 50%/ 60%, controlado por un desecador industrial) sobre la estructura del material y a su vez visualizar los cambios en la eficiencia (η), densidad de corriente (J), voltaje (V) y factor de llenado (FF). Además del análisis de espectroscopia UV-visble para y microscopia electrónica de barrido para la visualización de sus componentes y morfología del material.

Concentración			Masa (mg)(x mol)			DMF(ml)	Concentración (M)
DMSO	PbI2	MAI	DMSO (ul)	PbI2	MAI		
0.50	1	1	52.50	681.48	234.99	1.04	1.35
0.75	1	1	78.74	681.48	234.99	1.02	1.35
1.00	1	1	104.99	681.48	234.99	0.99	1.35
1.25	1	1	131.24	681.48	234.99	0.96	1.35
1.50	1	1	157.49	681.48	234.99	0.94	1.35

Tabla 1: Tabla de la variación de proporción de DMSO

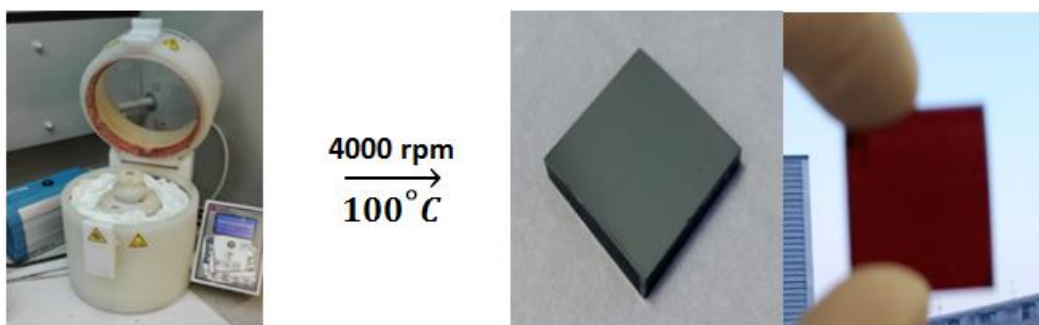


Figura 25: Proceso de deposición de la película delgada de Perovskita en la celda solar

La capa de material transportador de huecos, N2, N2, N2', N2', N7, N7, N7', N7'- octaquis (4-metoxifenil) -9,9'-espirobi [9H-fluoreno] -2,2', 7,7'-tetramina (Spiro – MeOTAD), fue depositado por spin coating en forma dinámica a 4000 rpm por 30 segundos con una solución de 0.05M en Clorobenceno, adicional a ello se agrega 28.8 ul de 4-terc-butilpiridina y 17.5ul de sal Bis (trifluorometanosulfonato) sulfonimida de litio (520 mg /ml en Acetonitrilo) como aditivos para darle un mayor dopaje al material [44,45], sin embargo esto muestra una mayor inestabilidad y degradación a la luz solar [46].

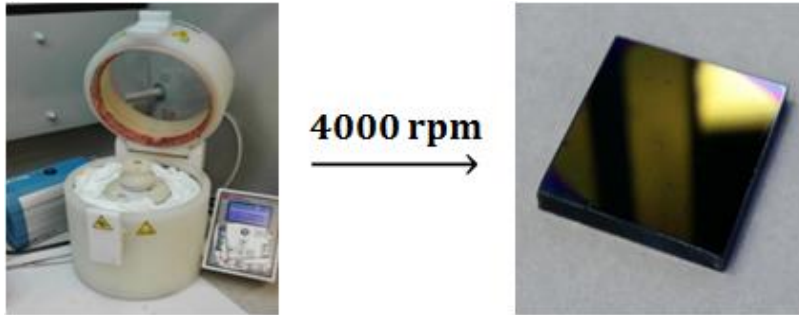


Figura 26: Proceso de depósito de la película delgada de Spiro- OMeTAD en la celda solar

Antes de colocar la última capa, la cual es el contra electrodo de oro, se remueve una pequeña región en donde no fue removido el FTO (lado opuesto) para que así se pueda hacer contacto al medir la eficiencia de la celda y evitar algún tipo de corto circuito en la celda.

Finalmente, fue depositado por evaporación térmica en vacío, generando con un espesor de 60nm a una presión de 1×10^{-5} bar.

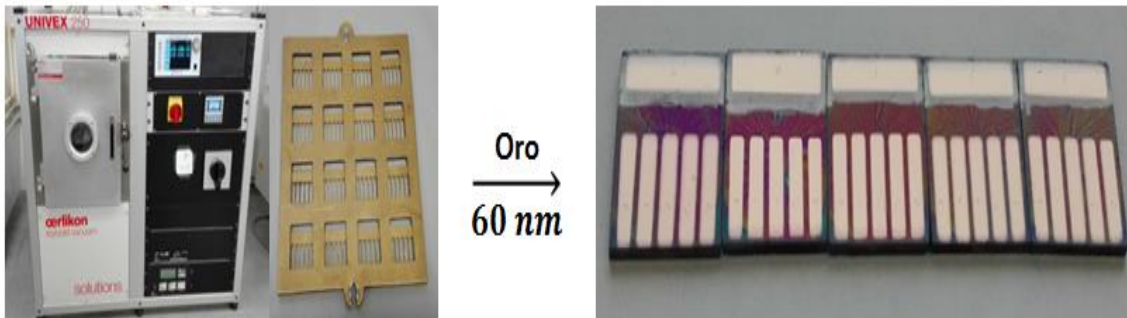


Figura 27: Proceso de depósito de Contraelectrodo de Oro en la celda solar y la celda solar terminada.

Capítulo 4: Resultados y Discusiones

1.- Estudio de los efectos de temperatura de cristalización en películas de Perovskita

Una vez sintetizado el material por medio del método de deposición de un paso y su lavado con dietil éter a los 5 segundos de empezar el recubrimiento con una temperatura de cristalización de 80° C, se procedió a la caracterización cristalográfica de la estructura perovskita a través de difracción de rayos X, en donde se comprobó la correcta cristalización de la estructura perovskita en fase cubica, comparándose con los picos característicos en la literatura. Identificándose los picos con los índices de Miller de (110), (112), (211), (202), (220), (310), (312), (224), (314) y (404) en los ángulos: 14.16°, 20.10°, 23.52°, 24.52°, 28.48°, 31.88°, 35.1°, 40.68°, 43.24° y 50.48° respectivamente [15,43 , 47, 48]. Sin embargo la presencia de los picos en los ángulos; 26.56°, 38.28° y 51.48° son picos característicos del yoduro de plomo (PbI₂)[43], lo cual nos indica que la película contiene un exceso de plomo que no fue cristalizado correctamente con el CH₃NH₃I.

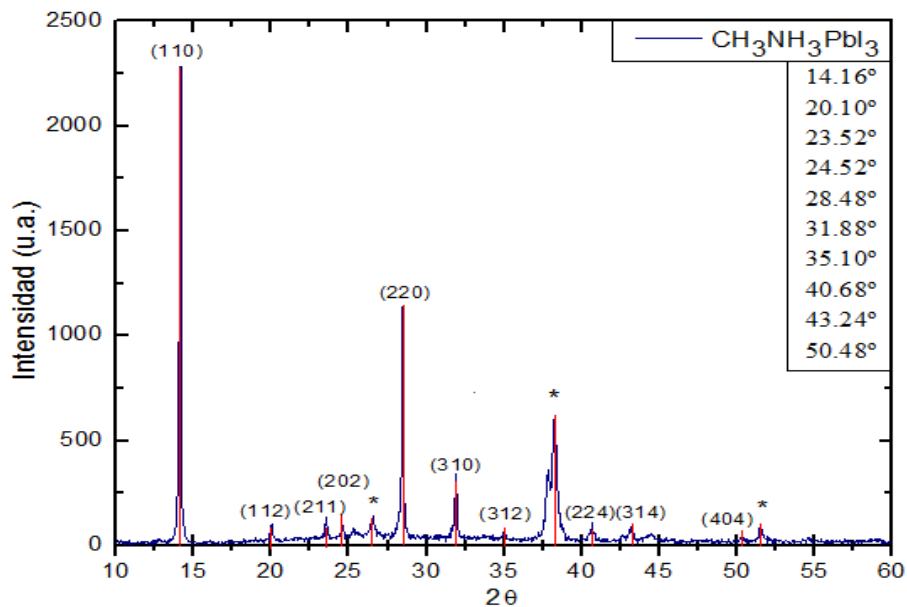


Figura 28 : Difractograma de la perovskita híbrida (CH₃NH₃PbI₃)

Además de esto, se realizó la espectroscopia infrarroja de la película de perovskita para comprobar la presencia de los compuestos orgánicos en la perovskita y algunos restos de disolvente (DMF o DMSO) que pudieron haberse quedado en la película de perovskita,

como se ver en la Figura 29 en donde fue identificado los puntos característicos de la parte orgánica de la perovskita (CH_3NH_2- , MA), en las cuales está la presencia de los enlaces de metilo (CH_3^-) a los 3160 cm^{-1} y 1460 cm^{-1} . Además de visualizar los enlaces carbono-hidrogeno, carbono- nitrógeno y nitrogenados a los 3100 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} [49,50], respectivamente. Sin embargo el punto más interesante es a los 1020 cm^{-1} , el cual corresponde a enlaces de S=O [1], esto nos da a suponer la presencia de restos de DMSO en la película de perovskita cristalizada que no fue evaporado, quedando en un estado cuasi-sólido y que se necesitaría una mayor temperatura de cristalización para evaporar todo el DMSO por completo, mientras que no se registra presencia del DMF ya que fue correctamente removido por el dietil éter y evaporado al momento de cristalizar la perovskita.

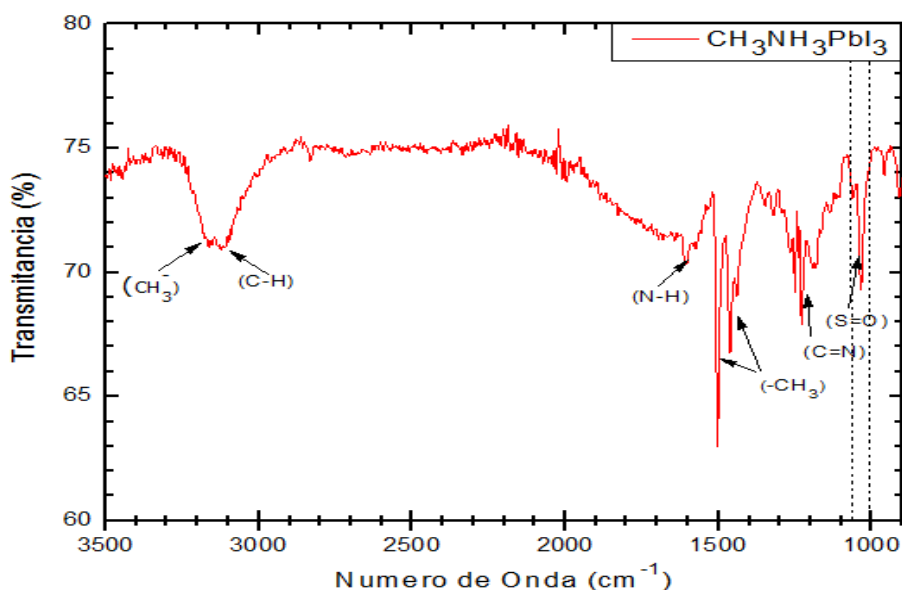


Figura 29: Espectrometría infrarroja de perovskita híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)

Una vez comprobada la correcta síntesis del material, con algunos pequeños defectos de plomo y restos de DMSO, se procedió al estudio de variación de temperatura de cristalización (50°C / 80°C / 100°C / 120°C / 150°C), para ello se sometió a las películas de perovskita a un proceso de degradación en una cámara húmeda con sales higroscópicas al $60\% (\pm 2\%)$ de humedad. Verificando su degradación y composición a través de espectroscopia UV-Visible a las 0 / 24 / 48 / 96 horas después de haber sido sintetizadas y sometidas a degradación, como se muestra en la Figura 30, donde se puede identificar los picos característicos de la perovskita (MAPbI_3), los cuales son a 750 nm y 500 nm , según la

teoría de densidad funcional [51]. Además se pudo identificar picos característicos de los complejos de plomo formados, $\text{PbI}_3(\text{S})_3^-$ (345nm), $\text{PbI}_4(\text{S})_2^{2-}$ (395nm), $\text{PbI}_5(\text{S})_3^{3-}$ y PbI_6^{4-} (490 nm) [31], produciéndose una mayor cantidad de estos complejos de plomo en la películas cristalizadas 50° y 80°C , defectos que podrían disminuir el V_{oc} el J_{sc} ya que aumentarían la resistencia interna de la celda, además de producir recombinaciones[52] en la celda solar.

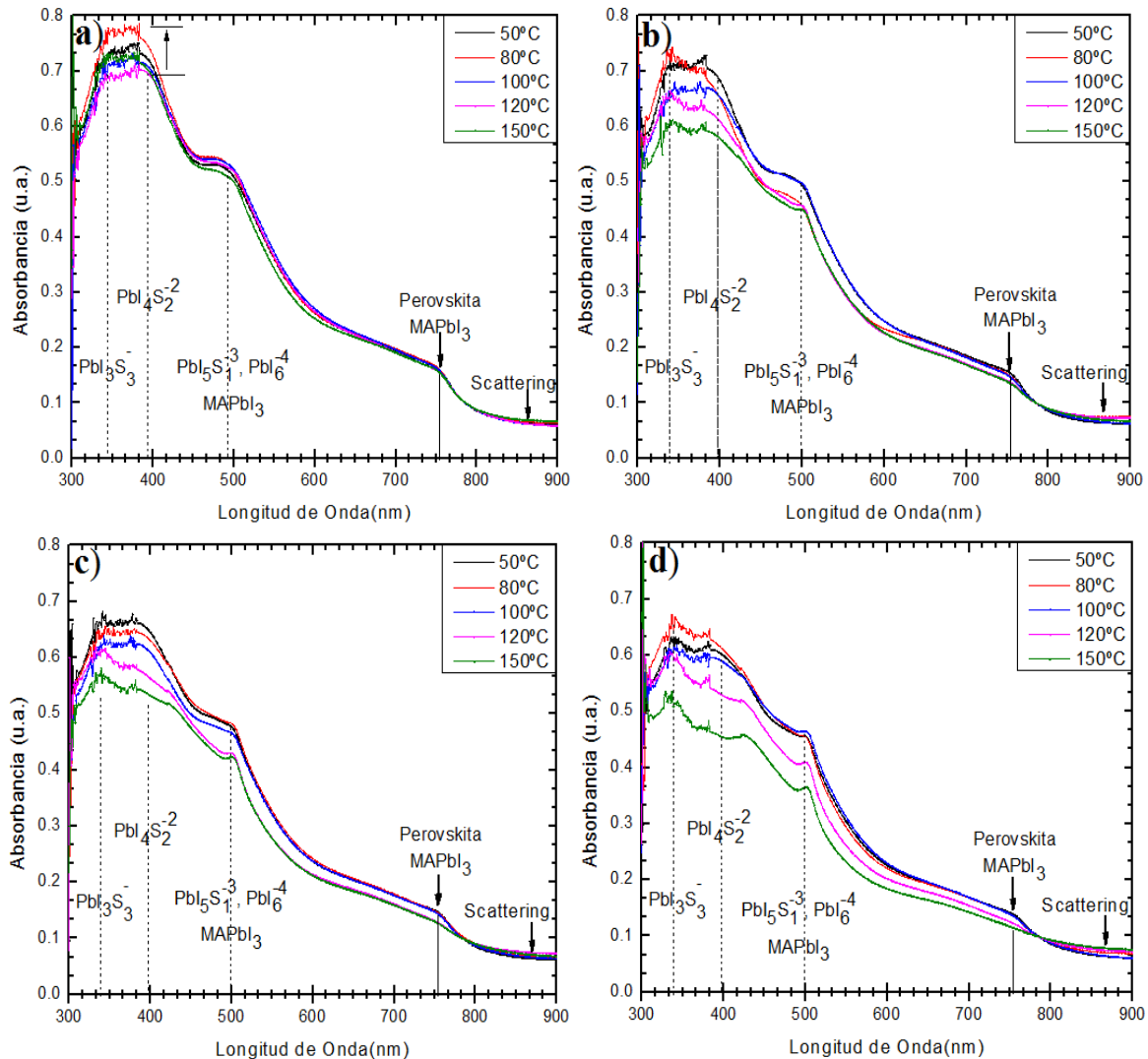


Figura 30: Seguimiento de degradación de películas de Perovskita a) 0 Horas b) 24 Horas c) 48 Horas d) 96 Horas

Al transcurrir el tiempo de degradación, se puede ver una mayor degradación del material en las películas cristalizadas a temperaturas de 120°C y 150°C , mientras que las demás presentan una degradación mínima.

Además de un notable incremento y dispersión en la línea base (800 – 900 nm) durante todo el proceso, incrementándose a medida que el material va degradándose, desde el inicio (0 Horas, ver Figura 30 (a)), hasta el final (96 Horas, ver Figura 30 (d)).

Por lo general en las películas delgadas de perovskita, el incremento y dispersión en todo el espectro UV- Visible es muy común y se da por imperfecciones en la superficie del material, ya sea por pequeños dominios en la superficie (montículos) o agujeros en el material, los cuales producen una pequeña dispersión de luz (light scattering), generando así un aumento aparente en la absorbancia[53]. Sin embargo el aumento y dispersión que se visualiza en la Figura 30, es a longitudes de onda mayores a 800 nm, lo cual es correspondiente a dispersiones generadas por agujeros en el material [32]. Esto nos lleva a suponer que desde el inicio el material tiene agujeros y se van haciendo más grandes a medida que se va transcurriendo el tiempo de degradación, principalmente las películas cristalizadas a temperaturas de 120° y 150°C. Serían estos agujeros los responsables que haya una mayor degradación de las películas, dado que al tener estos agujeros las moléculas de agua del medio ingresan con mayor facilidad al material y lo van degradando desde el interior, mientras que las moléculas que no ingresan, degradan al material superficialmente. El proceso de degradación por la humedad se da debido a que las moléculas de agua interacciona con la perovskita, primero hidratándola $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, seguido de la separación de los compuestos y finalmente degradando completamente el compuesto orgánico MA en iones [35,54,55]. Una vez terminada la separación de componentes, la molécula de agua retorna teniendo dos posibilidades, la primera es que vuelve a un proceso de degradación o la segunda es que logra formar complejos con el plomo $(\text{Pb}(\text{I}_n\text{S}_{6-n})^{2-n})$ [31], así destruyendo completamente el material sin oportunidad de un proceso reversible.

Estos agujeros son producidos por la evaporación del disolvente DMF, que no fue lavado con el dietil éter, el aditivo DMSO y las moléculas de agua de la humedad que interaccionan con la solución precursora durante todo el recubrimiento y cristalización, como se visualiza en la Figura 31. Estas moléculas al evaporarse generan huecos y desplazan todo material en su camino hasta que este se encuentre fuera de la solución, dejando una cavidad cilíndrica en el material cristalizado, ver Figura 31(b).

En el caso de las películas sintetizadas a temperaturas de 120°C y 150°C, el gradiente de temperatura es mayor, esto implicaría que se evaporen una mayor cantidad de disolvente y aditivo, produciendo así un mayor número de agujeros, dado que las temperaturas de cristalización de estas películas son muy cercanas a los puntos de ebullición de los solventes DMF y DMSO (153°C y 189°C respectivamente) y que sobrepasan el punto de ebullición del agua (100°C). Incluso al ser un gradiente muy alto, esto no se da el tiempo necesario para que la perovskita cristalice homogéneamente, según la teoría de la cinética de cristalización. Mientras que a las películas cristalizadas a temperaturas de 50°C, 80°C y 100°C se muestra una mínima degradación y dispersión de luz, dado que no presentan tantos agujeros debido a que las temperaturas están muy por debajo de la temperatura de ebullición de los solventes y en el caso de las películas cristalizadas a 100°C solo se llega a evaporar las moléculas de agua, quedando restos de DMSO y DMF en el material en un estado cuasi-sólido.

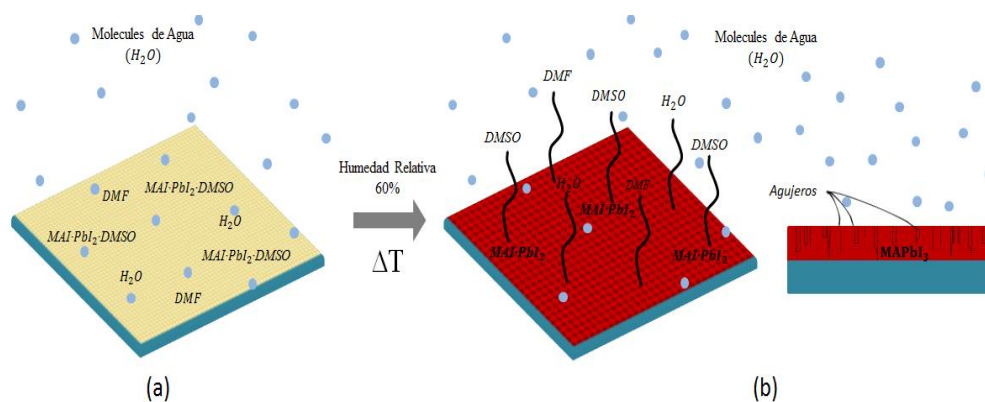


Figura 31 : (a) Película delgada de solución precursora. (b) Película delgada de Perovskita

Para corroborar todo lo mencionado se realiza la microscopía electrónica de barrido (MEB) a las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas como muestra la Figura 32, en donde es evidente la presencia de estos agujeros y se van incrementando en número a medida que se eleva la temperatura de cristalización.

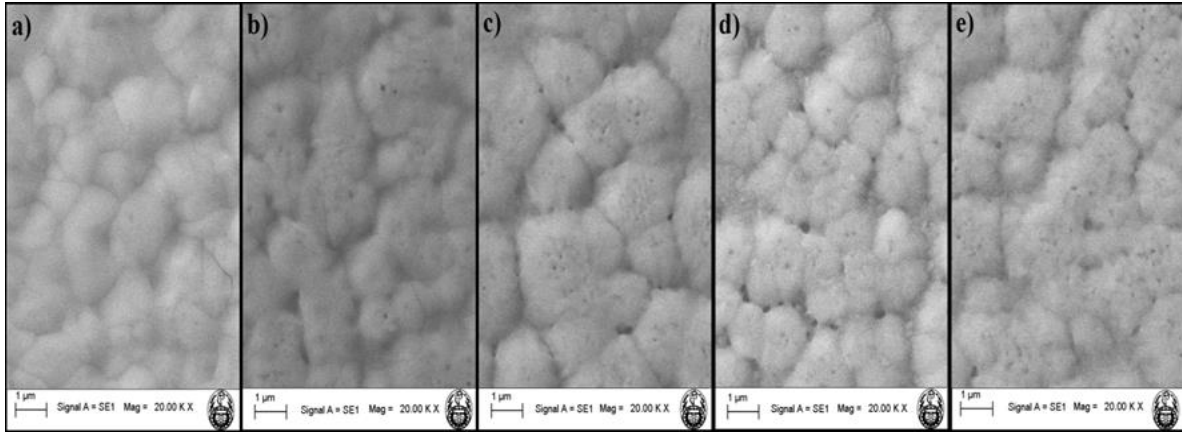


Figura 32: Microscopia electrónica de barrido (MEB) de Perovskita sintetizadas a 60% de humedad relativa con temperaturas de cristalización (a) 50°C (b) 80°C (c) 100°C (d) 120°C (e) 150°C

Adicional a esto, los agujeros no solo aumentan en número, también lo hacen en tamaño a medida que se va aumentando la temperatura de cristalización, esto ocurre debido que al tener un mayor número de agujeros en el material, estos se encuentran tan juntos que casi son continuos. Al estar tan cerca, existe una la pequeña brecha de material cristalizado que separa a dos agujeros, este material tiende a atraerse y juntarse a la región de mayor material, cerrando un agujero y generando un agujero más grande o a desaparecer por acción de la degradación, ya que al ser poco material cristalizado y al tener mayor área de contacto es más susceptible a la degradación.

Para terminar con esta parte, se decidió realizar el conteo y medición de los agujeros como se muestra en la Figura 33, la cual es un histograma de mediciones de cada película sintetizada a diferente temperatura.

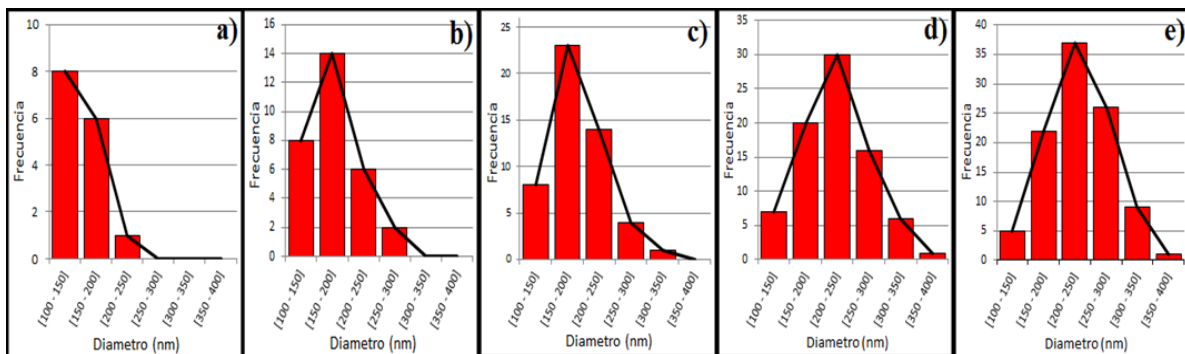


Figura 33: Histograma de diámetro de agujeros generados a temperaturas de cristalización (a) 50°C (b) 80°C (c) 100°C (d) 120°C (e) 150°C

En donde se pudo realizar las mediciones en número de 15, 30, 50, 80 y 100 agujeros, presentando diámetros promedios de 157.02 nm, 183.43 nm, 193.75 nm, 224.36 nm y 233,04 nm con sus respectivos errores, a las temperaturas de 50°C, 80°C, 100°C, 120°C y 150°C respectivamente, mostrando así el aumento en número y en tamaño. Esto se resume fácilmente en la Tabla 2.

Además se puede evidenciar la facilidad de las moléculas de agua, ya que estas rodean un diámetro de 180 nm y mantienen una relación de 1 a 1000 – 2000 con los diámetros de los agujeros y por ende se genera una mayor degradación del material, como ya se había mencionado anteriormente.

Temperatura (°C)	50	80	100	120	150
Numero de mediciones	15	30	50	80	100
Diámetro promedio (nm)	157.02 ± 10.53	183.43 ± 14.67	193.75 ± 15.11	224.36 ± 11.94	233.04 ± 19.28

Tabla 2 : Resultados de numero de mediciones y diámetro promedio de películas delgadas de perovskita a diferentes temperaturas de cristalización

Con la finalidad de usar estas películas en aplicaciones fotovoltaicas, se realiza pruebas en celdas solares, en donde se realiza la medición a 5 celdas solares independientes y se promedia los datos de corriente y voltaje, obteniéndose una curva J-V para cada temperatura de cristalización, como se ve en la Figura 34, en donde se puede ver un incremento de la forma de la curva J-V a medida que se aumenta la temperatura de cristalización, llegando hasta un límite máximo de 100°C para luego decrecer, esto indicado por las flechas en la Figura 33. De la misma manera se realizó para los parámetros de Voltaje en circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) y factor de llenado (FF), para finalmente el promedio de las eficiencias ($\eta\%$), de cada una de estas, como se muestra en la Tabla 3. En donde se puede verificar la máxima eficiencia obtenida a los 100°C, esto debido a homogeneidad de la capa de perovskita, lo hace evitar la recombinación del par electrón - hueco, y no presenta agujeros ni imperfecciones a diferencia de las otras celdas solares cristalizadas a temperatura de 120°C y 150°C.

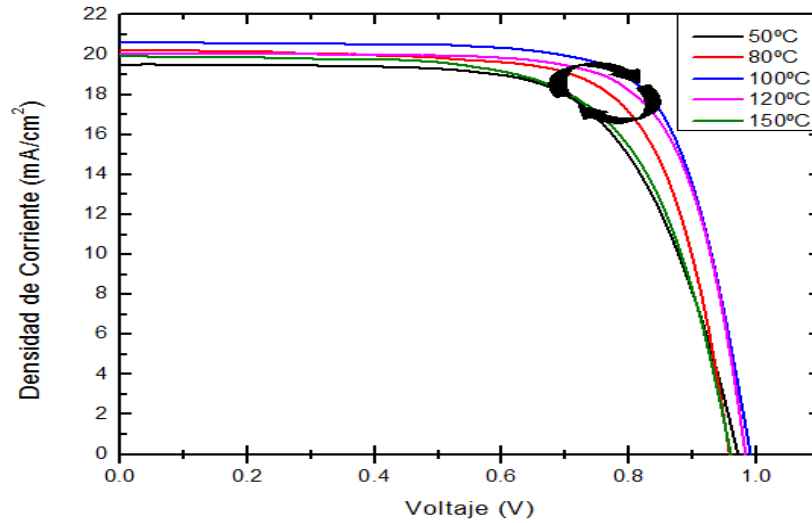


Figura 34: Curva J-V de celdas solares de perovskita con diferentes temperaturas de cristalización medidas en 5 celdas solares

Sin embargo las celdas de películas cristalizadas a 50°C y 80°C presentan factores más bajos, principalmente en el FF, esto es por el exceso de complejos de plomo formados, los cuales aumentan la resistencia interna de la celda [31,56] y generan recombinaciones. Esto es visualizado en la pequeña disminución de densidad de corriente al aumentar la temperatura de cristalización, como se ve en la Tabla 3.

Temperatura (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
50.00	19.51 ± 1.06	969.84 ± 18.35	66.99 ± 2.13	12.68 ± 2.97
80.00	20.10 ± 0.96	957.02 ± 16.18	70.56 ± 1.40	13.57 ± 2.11
100.00	20.62 ± 0.81	990.39 ± 13.25	73.91 ± 1.03	15.09 ± 1.87
120.00	20.11 ± 0.87	982.09 ± 13.10	72.51 ± 1.16	14.32 ± 1.94
150.00	20.01 ± 0.94	958.70 ± 14.79	67.10 ± 1.25	12.92 ± 2.03

Tabla 3: Resultados de las Celdas solares de perovskita con diferentes temperaturas de cristalización

2.- Estudio de los efectos de la humedad en celdas solares de Perovskita

Continuando con el trabajo, se estableció una sola temperatura de cristalización la cual fue 100°C debido a que brinda una mejor eficiencia y una resistencia a la degradación, como se mostró en la primera parte, y se procedió a la fabricación de celdas solares. Con fines de visualizar los efectos de la humedad relativa en las celdas solares (en la capa de perovskita) y cómo esto afecta a sus propiedades eléctricas. Se optó por la variación del aditivo DMSO en proporciones a la solución precursora (ver Tabla 1), dado que este aditivo, al igual que las moléculas de agua, se coordina fácilmente con los átomos de plomo, llegando a generar complejos de plomo. Así se encontró resultados altamente notorios, comprobando los efectos de la humedad relativa en el proceso de cristalización y como esto afecta a las celdas solares, como se puede ver en la Figura 35 en donde se muestra un gráfico estadístico de las eficiencias ($\eta\%$), factor de forma (FF), Voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y Densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) obtenidas a diferentes humedades y diferentes proporciones de DMSO. Cada punto representa la media (\bar{x}) de los parámetros de 10 celdas solares con sus respectivos márgenes de error estadístico (desviación estándar, $\pm \sigma$).

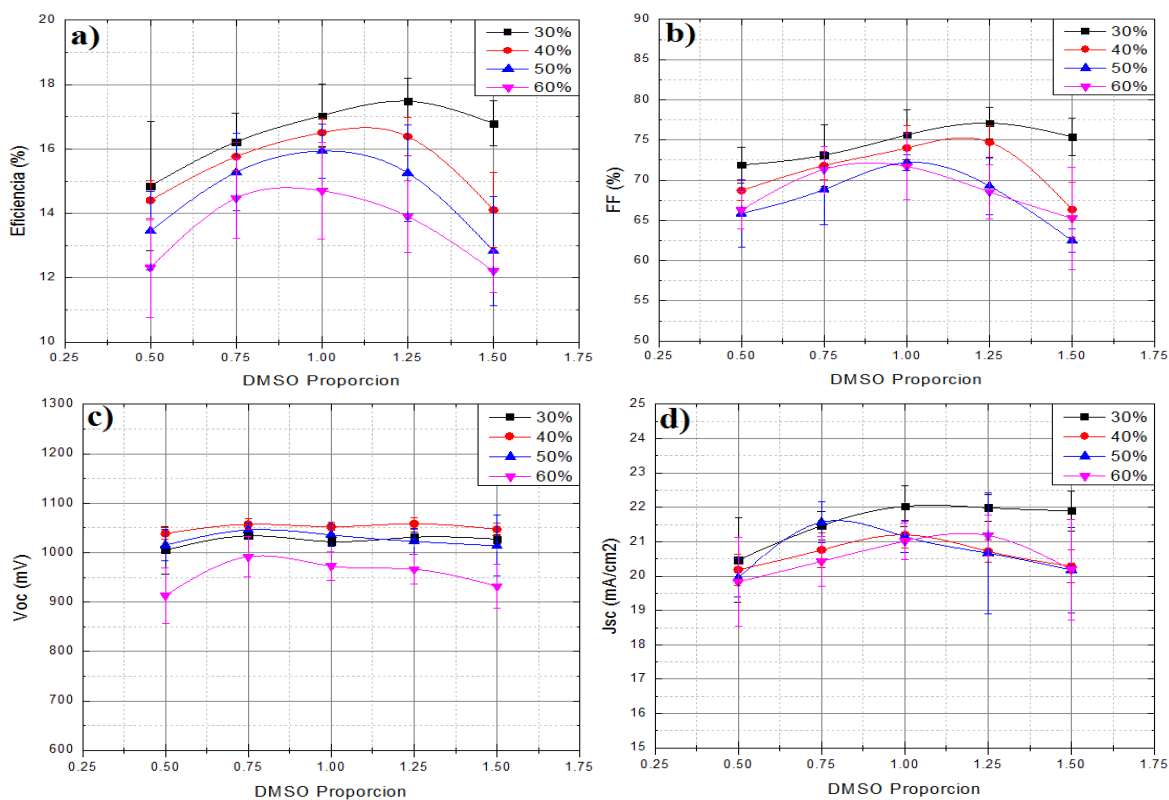


Figura 35 : Gráficos estadísticos de 10 celdas solares (a) Eficiencia (b) Factor de llenado (c) Voltaje de circuito abierto (d) Densidad de corriente en corto circuito.

En este grafico se puede ver que a medida que se va aumentando la proporción de DMSO de 0.5 a 1.5, se puede encontrar una proporción de DMSO la cual brinde una eficiencia máxima para cada curva de humedad. La relación para obtener eficiencias máximas entre la humedad relativa y proporción de DMSO es inversamente proporcional, es decir a medida que haya más humedad en el ambiente, se necesitara una menor proporción de DMSO y viceversa. Esto se puede visualizar en la Figura 36 en donde se muestra un gráfico de proporción de DMSO versus Humedad relativa (%) para obtener la eficiencia máxima, la cual podríamos llamar como la proporción óptima entre DMSO y humedad.

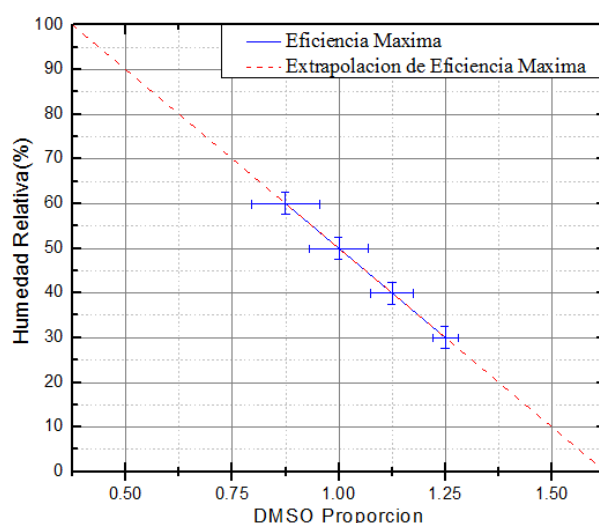


Figura 36: Grafico estadístico de eficiencias máximas, acorde con la proporción de DMSO y humedad relativa.

Además de mostrar una tendencia de proporción inversa entre la humedad relativa y la proporción de DMSO, la Figura 35(a) muestra que a medida que va aumentando la humedad del ambiente, el margen de error de producir las celdas con la misma eficiencia aumenta, esto también se puede ver en la Figura 36 en el error del eje X de cada punto. Esto debido a la alta probabilidad de que moléculas del medio que interaccionan con la solución precursora (principalmente con las moléculas de yoduro de plomo) en la película durante el proceso de spin, generan complejos de plomo con mayor facilidad y por ende el margen de error aumenta ya que estos complejos afectan directamente a las propiedades eléctricas de las celdas. Sucediendo el caso inverso de la misma manera, a condiciones de baja humedad la probabilidad de producir interacciones disminuyen, generándose así menos complejos y por ende el margen de error disminuye.

Ahora, como bien es sabido, la eficiencia de las celdas solares dependen drásticamente de los factores de V_{oc} , J_{sc} y FF. En donde los dos primeros no son muy afectados por la variación de proporción y humedad, como es el caso de la J_{sc} en donde se muestra variaciones entre 22 a 19 mA/cm² y el V_{oc} que muestra una variación aproximada de 100mV, como se puede ver en la Figura 35 (c) y (d), aunque estas pequeñas variaciones, principalmente en la J_{sc} , evidencian recombinaciones de pares electrón-huecos. Mientras que el FF es afectado de manera similar a la eficiencia de las celdas, manteniendo la misma tendencia inversa. Esto nos lleva a suponer que la variación de proporción y humedad afectan directamente con la morfología de la perovskita.

Para corroborar lo mencionado, se realizó la microscopia electrónica de barrido a las celdas solares, ver Figura 37, las cuales fueron sintetizadas a una humedad relativa del 40% con proporciones de 0.5, 1.0 y 1.5 de DMSO.

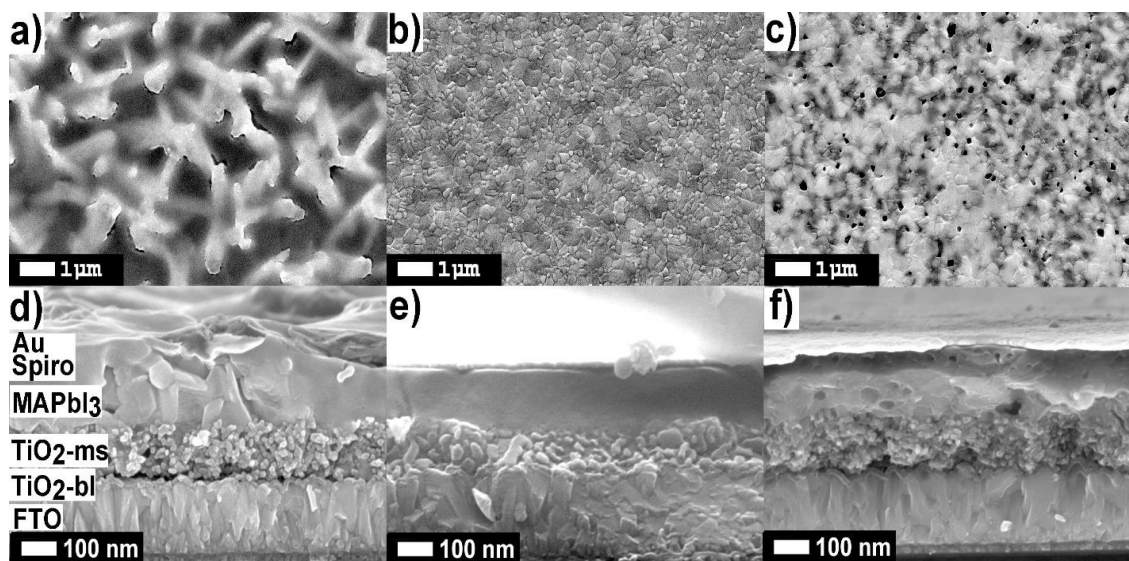


Figura 37 : Microscopia electrónica de barrido (MEB) de Perovskita a 40% de humedad relativa (a) con proporción de 0.50 de DMSO (b) con proporción de 1.00 de DMSO (c) con proporción de 1.50 de DMSO.

Obteniéndose tres casos distintos de morfologías, en donde la primera (Figura 37(a)), contiene una proporción de 1.00, la cual es menor a la proporción óptima establecida en la Figura 36 (1.12 aproximadamente). Esta presenta una morfología fibrosa de la Perovskita, morfología muy parecida a la misma que si no se usara aditivo DMSO (Solo DMF) [1], y en algunas partes de la celda muestra unas fibras de perovskita que entran en contacto con el

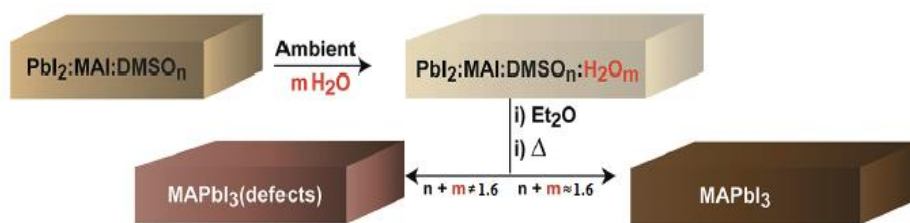
contra electrodo de oro(ver Figura 37(d)), generando perdida de electrones fotogenerados y produciendo así una disminución en el factor de forma. Esta estructura es producida por el déficit de DMSO, ya que no habría suficiente DMSO para que pueda generar un aducto de Lewis con los átomos de plomo y se pueda enlazar fácilmente con los iones de MAI[1], generando así estructuras fibrosas. Además de generarse algunos complejos de plomo por el exceso de agua, esto se puede deducir ya que se puede ver regiones de color blanco, lo cual es evidencia la presencia de materiales pesados (plomo e iodo) que no fue enlazado y cristalizado correctamente con el MAI.

En el caso opuesto en la Figura 37 (c), cuando excede en una cantidad de DMSO, se presenta una morfología de dominios cristalinos demasiado grandes, esta morfología es parecida a la misma que si se usara DMSO como disolvente (sin DMF). Al haber un exceso de DMSO se generan algunos complejos, ya que el DMSO tiene la misma tendencia de que el agua para formar complejos con el plomo, siendo el agua mucho más coordinativo que el DMSO[31]. Esto se puede evidenciar por las zonas de color blanco en la imagen. Además se observa agujeros en el material, lo cual es producido por la evaporación del exceso de aditivo durante la cristalización. Estos se puede también ver en la Figura 37 (f), la cual es una imagen de corte transversal de la celda, donde muestra agujeros en el interior de la perovskita, los cuales producirían vías de contacto entre el Spiro-MeOTAD (MTH) y la m-TiO₂ (MTE), generando así corto circuito en la celda.

Por último, en la película cuya proporción es cercana a la óptima (ver Figura 37 (b)), presenta una morfología intermedia con pequeños dominios (entre 100-500 nm) de color gris, lo cual representa que hay una correcta cristalización de los componentes, sin generar excesos de complejos, ni agujeros que podrían generar contacto entre el MTE y el MTH o la perovskita con el contraelectrodo de oro, como en los casos anteriores esto debido a que hay una correcta proporción y coordinación entre el DMSO y las moléculas de agua, complementándose una con la otra para formar la menor cantidad de complejos de plomo posibles. A su vez dejando algunas moléculas de DMSO libres para generar el aducto de Lewis y se pueda obtener una cristalización homogénea de la perovskita.

Según la literatura, la proporción ideal entre los componentes precursores MAI, PbI₂ y DMSO es de 1:1:1, respectivamente (proporción molar de DMSO, n=1) dentro de un

sistema anaeróbico[1] (Humedad relativa 0%) . Sin embargo, este trabajo fue elaborado fuera de un sistema anaeróbico, donde la proporción molar total de moléculas que interacciona con la solución precursora es mayor, debido a la proporción molar adicional de las moléculas de agua (m) en el ambiente. Ahora, ya que la relación entre la humedad y la proporción de DMSO para obtener eficiencias máximas es lineal, estos mantienen una constante proporcional, la cual es la proporción molar total ($m + n = \text{constante}$) que se puede calcular extrapolando de la curva de eficiencias máximas de la Figura 36, la cual es 1.6 aproximadamente, con lo que podemos deducir que la suma de proporción molar entre el DMSO y la Humedad debe ser $n + m = 1.6$, como se puede visualizar en el Esquema 3, en donde se representa la interacción entre la concentración del DMSO y de la humedad para obtener una morfología homogénea y con la mínima producción de complejos de plomo.



Esquema 3: Representación esquemática de los pasos clave durante el proceso de fabricación, teniendo en cuenta el efecto del agua del medioambiente

Para corroborar lo planteado en el esquema y verificar la formación de los complejos de plomo a proporciones más alejadas de la óptima, se realizó una espectroscopia UV- visible a las celdas elaboradas a una humedad del 40%, en donde se puede ver en la Figura 38 (a) que a medida que la proporción de DMSO se aleja de la proporción óptima, la cual es 1.12, la intensidad de los picos de $PbI_3S_3^-$ ($\lambda=375$ nm) y $PbI_4S_2^{-2}$ ($\lambda=425$ nm) aumenta y es mucho más notable en la proporción de 0.5 que en 1.5, dado que el primero se encuentra mucho más alejado de la proporción óptima. Evidenciando así la producción de complejos de plomo, mientras que la proporción de DMSO que se aproximan a la proporción óptima disminuyen estos picos. Por ello podemos decir que esta formación de complejos es uno de los factores responsable de la caída de eficiencias en las celdas solares, ya que estos complejos generan una resistencia interna en la capa de perovskita, evitando que los electrones fotogenerados lleguen a la capa del MTE, provocando así recombinaciones en la capa de perovskita y disminuyen del factor de forma.

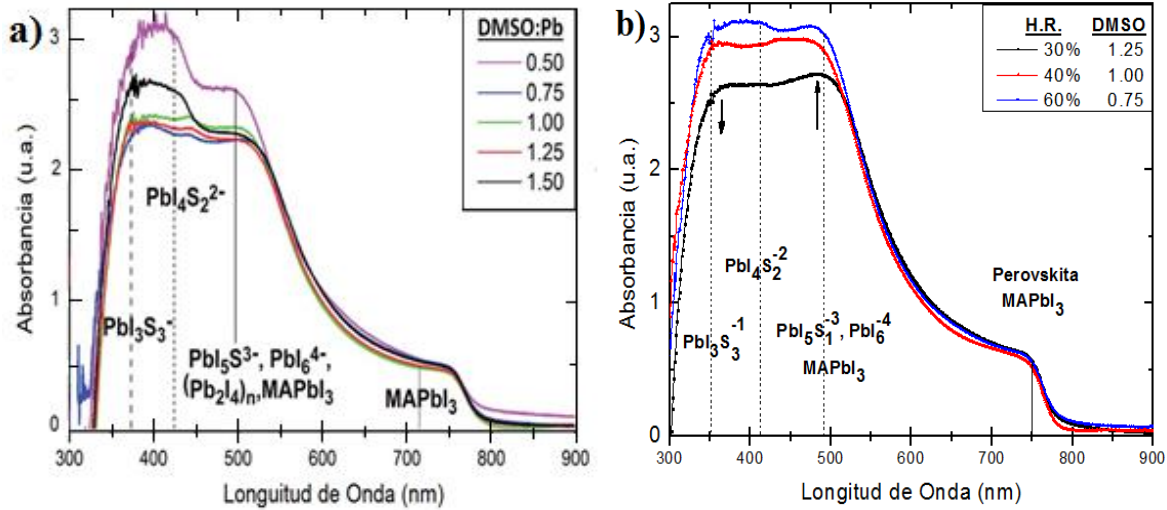


Figura 38: Espectroscopia UV- visible de las celdas solares de perovskita con (a) diferentes proporciones de DMSO (b) proporciones óptimas de DMSO

Siguiendo con el estudio se procedió a realizar la medición espectroscópica de las celdas solares con proporciones óptimas para visualizar la composición de estas, donde se muestra un pequeño incremento en la longitud de onda $\lambda=500$ nm con respecto a las demás, el cual es uno de los picos característicos de perovskita [51], por lo que nos da a entender que se produce una cantidad mayor en comparación a las otras capas de perovskita (ver Figura 38 (b)), obteniéndose así un mayor número de pares electrón – hueco fotogenerados, aumentando así la J_{sc} y a su vez una pequeña disminución de los complejos de plomo, $PbI_3S_3^-$ ($\lambda=375$ nm) y $PbI_4S_2^{2-}$ ($\lambda=425$ nm). Estos dos últimos puntos son las razones de que existan diferencias entre eficiencias de proporciones óptimas, las cuales varían desde un $17.48\% \pm 0.72\%$ a una humedad del 30% hasta eficiencias del $14.70\% \pm 1.48\%$ a una humedad del 60%, esto debido a las altas probabilidades de que las la humedad interaccione con la solución precursora, como ya se había mencionado antes.

Finalmente, una vez encontrada la temperatura óptima de cristalización y resistencia a la degradación, además de la relación entre la proporción de DMSO y humedad, se selecciona el punto de más alta eficiencia generada, según la Figura 35(a), la cual es una humedad relativa del 30 % con una proporción de 1.25 de DMSO, generando así una celda solar de eficiencia del 17.29 % con un factor de llenado de 79.99% como se puede ver en la Figura 39(a), en donde se muestra la curva J-V de la celda solar (Azul) y la potencia máxima de 1.81 mW (Rojo), esto elaborada en un área de 1 cm^2 . Seguido a ello se realiza la medición

de la eficiencia cuántica (IPCE), obteniéndose un alto porcentaje (aproximadamente del 80%, Azul) de electrones fotogenerados en todo el rango visible, lo cual es característico del material, y se calculó la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), mediante la integral de la eficiencia cuántica en todo el espectro para compararlo con lo medido por el simulador solar ABET. Esta fue determinada por la ecuación:

$$J_{sc} = \int IPCE(\lambda)q\phi(\lambda)d\lambda$$

Obteniéndose una J_{sc} del 20.35 mA/cm² lo cual genera un margen de error del 0.66 con respecto a la J_{sc} obtenida mediante la medición del simulador solar, la cual fue de 21.01 mA/cm².

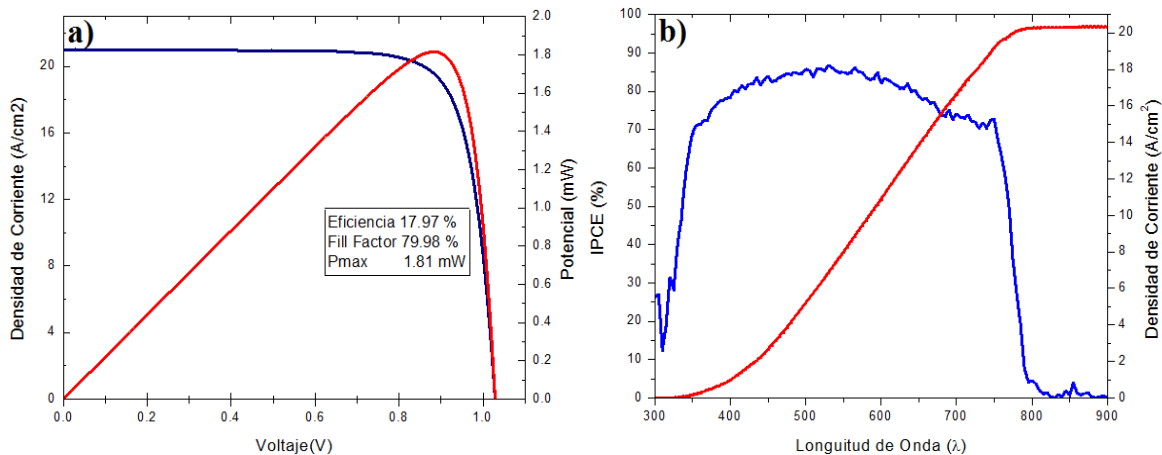


Figura 39: Mediciones eléctricas de una celda solar fabricada bajo 30% de humedad relativa y una proporción de 1.25 de DMSO y cristalizada a 100°C (a) Curva J-V (b) Eficiencia cuántica (IPCE)

Los resultados medidos con el simulador solar ABET, se resumen en la Tabla 4 donde se muestra los resultados de los parámetros de la celda solar de máxima eficiencia, los cuales son: densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), Voltaje en circuito abierto (V_{oc}), Potencia máxima (P_{max}), factor de llenado (FF) y la eficiencia total de la celda solar (η).

J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]	P_{max} [mW]	FF [%]	η [%]
21.01	1028.86	1.82	79.99	17.29

Tabla 4: Resultados de la celda solar de máxima eficiencia elaborada a una humedad de 30%

Capítulo 5. Conclusiones

- Se obtuvo una correcta cristalización de la perovskita, a través del método de depósito de un solo paso, con el lavado de dietil éter, identificando sus picos característicos comparándolo con la información registrada en la literatura.
- Durante el estudio de los efectos de la temperatura de cristalización en películas de perovskita, se encontró la razón de la rápida degradación en las películas cristalizadas a temperaturas superiores y dispersión de luz, la cual es producida por los agujeros generados por la evaporación de los disolventes (DMSO, DMF, Agua), durante la cristalización de las películas.
- Además de lograr la optimización de la temperatura de cristalización, la cual fue de 100°C, debido que a esta temperatura se logra minimizar el número de agujeros en el material y obtener una máxima eficiencia.
- Durante el estudio los efectos de humedad en celdas solares, se encontró que al variar la proporción del DMSO dependiendo de la humedad relativa en el ambiente, existe una relación proporcional inversa entre estos dos factores para que se logre obtener una morfología homogénea de cristalización y una menor generación de complejos de plomo en la capa de perovskita, así aumentando el porcentaje del factor de llenado y las eficiencias en las celdas solares.
- Al mismo tiempo se encontró que la proporción molar total ($n + m$), la cual es la suma de la proporción molar de DMSO (n) y la proporción molar de la humedad relativa (m) que debe interactuar con la solución de perovskita para obtener una superficie homogénea y sin complejos de plomo, la cual es 1.6 aproximadamente.
- Finalmente se logró la optimización de los parámetros de fabricación de la celda solar, los cuales fueron una temperatura de cristalización de 100°C con una composición de 1.25 de DMSO a una humedad del 30%, logrando así celdas solares de eficiencias del 17.29 % con un factor de forma del 77.74% y parámetros eléctricos de 21.01mA/cm² de J_{sc} y un V_{oc} de 1028.86 mV.

Capítulo 6. Bibliografía

- [1] Ahn, N.; Son, D. Y.; Jang, I. H.; Kang, S. M.; Choi, M.; Park, N. G. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137 (27), 8696–8699.
- [2] Ángeles, M. D. L.; Patagónico, C. U.; Rivadavia, C.; Lladser, P. G. *Rev. Crisis Energética Mundial. Col. Univ. Patagónico* 2005.
- [3] Mediavilla, M. *Art. Una Visión Global de La Crisis Energética. Ecologista* 2012, 73.
- [4] Manuel Hernández García, L. *Energía, Energía Fotovoltaica Y Celdas Solares de Alta Eficiencia. Rev. Digit. Univ.* 2007, 1067–6079.
- [5] Castro, M. *Células Solares de Silicio Para Alta Concentración: Industrialización Y Células de Contacto Posterior*; 2009.
- [6] Ñ, H. Z.; Wei, J.; Wang, K.; Wu, D.; Al-Hasan, A. Y.; Altermatt, P. P.; Kiesewetter, T.; Ellmer, K.; Tributsch, H.; Atwater, H. a; et al. *The History of Solar. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2011, 93, 1461–1470.
- [7] <https://www.nrel.gov/pv/science-technology-facility.html>.
- [8] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells with High Photon-to-Electron Conversion Efficiencies. Nature* 1998, 395 (6702), 583–585.
- [9] Do, K.; Choi, H.; Lim, K.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J.; O'Regan, B.; Grätzel, M.; Lee, H.-W. *Star-Shaped Hole Transporting Materials with a Triazine Unit for Efficient Perovskite Solar Cells. Chem. Commun.* 2014, 50 (75), 10971.
- [10] Giorgi, G.; Yamashita, K. *Organic-Inorganic Halide Perovskites: An Ambipolar Class of Materials with Enhanced Photovoltaic Performances. J. Mater. Chem. A* 2014, 8981–8991.
- [11] Noh, J. H.; Seok, S. Il; Mitzi, D. B.; Prikas, M. T.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T.; Im, J.-H.; Lee, C. R.; Lee, J. W.; et al. *Fabrication of Metal-Oxide-Free CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Processed at Low Temperature. J. Mater. Chem. A* 2015, 3 (7), 3271–3275.
- [12] Chang, S. H.; Cheng, H.-M.; Chen, S.-H.; Lin, K.-F. *Optical, Excitonic, and*

- Electronic Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films and Their Application in Photovoltaics. *Perovskite Mater. - Synth. Characterisation, Prop. Appl.* 2016
- [13] Park, N.-G. Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4 (15), 2423–2429.
- [14] Digital, C.; Convertidor, P. Alimentado Con Energía Solar. 2008, 3, 10–22.
- [15] Curso:, D. Thesis in Physics. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOTOVOLTAIC MATERIALS FOR LOW COST AND HIGH EFFICIENCY SOLAR PANELS. Universidade da Coruña/ Facultad de ciencias; 2015; p 74.
- [16] Formentín, Rafael. Art. Estudio de Las Características Electrónicas de Dispositivos Fotovoltaicos Moleculares: Células Grätzel. 2013.
- [17] V., S. F. Fundamentos Celdas. *Fundam. Fis. las celdas solares* 2000, 27–43.
- [18] Markvart, T.; Castañer, L. *Principles of Solar Cell Operation*; Elsevier Ltd, 2012.
- [19] Tsuno, Y.; Hishikawa, Y.; Kurokawa, and K. Temperature and Irradiance Dependence of the I-V Curves of Various Kinds of Solar Cells. 15th Int. Photovolt. Sci. Eng. Conf. 2005, 3 (I), 422–423.
- [20] Barrera, M. Estudio Y Caracterización de Células Solares Fotovoltaicas. *Simulación y Caracter. celdas solares* 2009, 11.
- [21] Nelson, J. *The Physics of Solar Cells*. *Prop. Semicond. Mater.* 2003, 384.
- [22] Ramirez, M.; Zarazua, I. Art. “DESARROLLO DE CELDAS SOLARES HÍBRIDAS BASADAS EN PUNTOS CUÁNTICOS Y POLÍMEROS SEMICONDUCTORES.” Universidad de Colima ,2014.
- [23] Alarcon, E. Síntesis Y Caracterización Estructural , Eléctrica Y Magnética de La Perovskita Compleja $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ Utilizando El Método de Reacción de Estado Sólido. 2011.
- [24] Kim, H.-S.; Lee, C.-R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.; et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* 2012, 2 (7436), 591.
- [25] Yin, W. W.; Yang, J. J.; Kang, J.; Yan, Y.; Wei, S. Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, Advance.

- [26] Suarez, B.; Gonzalez-Pedro, V.; Ripolles, T. S.; Sanchez, R. S.; Otero, L.; Mora-Sero, I. Supporting Information: Recombination Study of Combined Halides (Cl, Br, I) Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5 (10), 1628–1635.
- [27] Green, M. a.; Ho-Baillie, a.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* 2014, 506–514.
- [28] Wang, H.; Liu, Y.; Li, M.; Huang, H.; Xu, H. M.; Hong, R. J.; Shen, H. Photovoltaic Behaviour of Lead Methylammonium Triiodide Perovskite Solar Cells Down to 80 K. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 2010, 4 (8), 1166–1169.
- [29] Quarti, C.; Mosconi, E.; Ball, J. M.; D’Innocenzo, V.; Tao, C.; Pathak, S.; Snaith, H. J.; Petrozza, A.; De Angelis, F. Structural and Optical Properties of Methylammonium Lead Iodide across the Tetragonal to Cubic Phase Transition: Implications for Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 155–163.
- [30] Milot, R. L.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25 (39), 6218–6227.
- [31] Rahimnejad, S.; Kovalenko, A.; Forés, S. M.; Aranda, C.; Guerrero, A. Coordination Chemistry Dictates the Structural Defects in Lead Halide Perovskites. *ChemPhysChem* 2016.
- [32] Tian, Y.; Scheblykin, I. G. Artifacts in Absorption Measurements of Organometal Halide Perovskite Materials: What Are the Real Spectra? *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6 (13), 3466–3470.
- [33] Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Liu, D.; Kelly, T. L. Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques. *ACS Nano* 2015, 9 (2), 1955–1963.
- [34] Miller, E. M.; Zhao, Y.; Mercado, C. C.; Saha, S. K.; Luther, J. M.; Zhu, K.; Stevanović, V.; Perkins, C. L.; van de Lagemaat, J.; Noh, J. H.; et al. Substrate-Controlled Band Positions in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 22122–22130.
- [35] Frost, J. M.; Butler, K. T.; Brivio, F.; Hendon, C. H.; van Schilfgaarde, M.; Walsh, A. Atomistic Origins of High-performance. Frost, J. M. et Al. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* 14, 2584–90

- (2014).e in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* 2014, 2584–2590.
- [36] Gong, X.; Li, M.; Shi, X. B.; Ma, H.; Wang, Z. K.; Liao, L. S. Controllable Perovskite Crystallization by Water Additive for High-Performance Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25 (42), 6671–6678.
- [37] Estrada, W.; Solis, J.; Rodriguez, J. Recubrimientos Delgados Obtenidos Por Procedimiento Físico – Químicos; Universidad Nacional de Ingenieria, 2009; Vol. 1.
- [38] Llorente Uceta, M. A.; Horta Zubiraga, A. *Lib. Técnicas de Caracterización de Polímeros.* 1991, 378.
- [39] Tesis en Química, D. de I. Espectroscopia Ultravioleta - Visible. Univ. Carlos III Madrid 2010.
- [40] Cientificas Consejo Superior de Investigaciones. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid Laboratorio de Fabricación de Nanopartículas Propiedades de Nanopartículas. *Nat. Mater.* 2003, 2, 2003–2003.
- [41] Oriol. Oriol Product Training - Solar Simulation. Ratio 5.
- [42] Departamento de Microscopia, Art. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Universidad de Colima. 2004, 5.
- [43] Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* 2013 , 316–320.
- [44] Wang, S.; Yuan, W.; Meng, Y. S. Spectrum-Dependent Spiro-OMeTAD Oxidization Mechanism in Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 24791–24798.
- [45] Nguyen, W. H.; Bailie, C. D.; Unger, E. L.; McGehee, M. D. Enhancing the Hole-Conductivity of Spiro-OMeTAD without Oxygen or Lithium Salts by Using Spiro(TFSI) 2 in Perovskite and Dye- Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 10996–11001.
- [46] Alfonso, V. G.; Santiago, F. F. Art.Estudio de Los Efectos de La Radiación Solar En Las Células Solares de Perovskitas.
- [47] Oku, T. Crystal Structures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. *Sol. Cells - New Approaches Rev.* 2015, 77–101.
- [48] Christians, J. A.; Miranda Herrera, P. A.; Kamat, P. V. Transformation of the Excited

- State and Photovoltaic Efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137 (4), 1530–1538.
- [49] Patel, J. B.; Milot, R. L.; Wright, A. D.; Herz, L. M.; Johnston, M. B. Formation Dynamics of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Following Two-Step Layer Deposition. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015.
- [50] Pérez-Osorio, M. A.; Milot, R. L.; Filip, M. R.; Patel, J. B.; Herz, L. M.; Johnston, M. B.; Giustino, F. Vibrational Properties of the Organic-Inorganic Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119 (46), 25703–25718.
- [51] Umari, P.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Relativistic GW Calculations on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskites for Solar Cell Applications. *Sci. Rep.* 2014, 4, 4467.
- [52] Zarazua, I. *Parámetros Fotovoltáicos*; Universidad de Colima, 2017.
- [53] Qiu, W.; Merckx, T.; Jaysankar, M.; Masse de la Huerta, C.; Rakocevic, L.; Zhang, W.; Paetzold, U. W.; Gehlhaar, R.; Froyen, L.; Poortmans, J.; et al. Pinhole-Free Perovskite Films for Efficient Solar Modules. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, DOI: 10.1039/C5EE03703D.
- [54] Leguy, A. M. A.; Hu, Y.; Campoy-Quiles, M.; Alonso, M. I.; Weber, O. J.; Azarhoosh, P.; van Schilfgaarde, M.; Weller, M. T.; Bein, T.; Nelson, J.; et al. Reversible Hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chem. Mater.* 2015, 27 (9), 3397–3407.
- [55] Müller, C.; Glaser, T.; Plogmeyer, M.; Sendner, M.; Döring, S.; Bakulin, A. A.; Brzuska, C.; Scheer, R.; Pshenichnikov, M. S.; Kowalsky, W.; et al. Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous. *Chem. Mater.* 2015, 27 (22), 7835–7841.
- [56] Aranda, C.; Cristobal, C.; Shooshtari, L.; Li, C.; Hüttner, S.; Guerrero, A. Formation Criteria of High Efficiency Perovskite Solar Cells in Ambient Conditions. *Sustain. Energy Fuels* 2017, 1–8.

Anexo

CrossMark
click for updates

Formation criteria of high efficiency perovskite solar cells under ambient conditions†

Clara Aranda,^{‡a} Cesar Cristobal,^{‡a} Leyla Shooshitari,^{ab} Cheng Li,^c Sven Huettner^c and Antonio Guerrero^{*a}

Received 28th November
2016 Accepted 27th
January 2017

DOI: 10.1039/c6se00077k

rsc.li/sustainable-energy

The field of lead halide perovskites for solar cell applications has recently reported an impressive power conversion efficiency (PCE) above 21% using complex mixed cation formulations. Very importantly, the highest PCE has been obtained using totally dry environmental conditions thereby increasing the processing costs (i.e. use of a glovebox). In this work devices processed in air under different ambient conditions are prepared with a PCE approaching 19% for the simplest lead halide perovskite (MAPbI₃, MA= methyl ammonium). It is shown that the PbI₂:MAI:additive complex needs to be generated in the correct stoichiometry where additives are any highly polar molecules that are able to stabilize the complex (i.e. H₂O or dimethylsulphoxide (DMSO)). Under high humidity conditions H₂O is incorporated into the complex and only small concentrations of further additives are needed. Precursor formulations not adequately balanced for the humidity conditions lead to films with poor morphology as evidenced by SEM. These films show negative multiiodide plumbate chemical defects as observed by absorbance measurements. These chemical defects act as recombination centers thereby reducing the photocurrent and fill factor in photovoltaic devices. In addition, the undesirable high conductivity of the perovskite hydrates ($\sigma = 8 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$), up to seven orders of magnitude higher than the pure MAPbI₃, is shown, indicating that the presence of hydrates may act as shunting pathways that can significantly reduce the open circuit potential.

Introduction

Photovoltaic devices based on lead halide perovskites have emerged as strong candidates for competing with already commercially available technologies.¹ An impressive certified power conversion efficiency (PCE) of 21.6% has been obtained using complex formulations where several cations are included in the basic formula ABX₃

where A is a monovalent cation (A = cesium, methyl ammonium (MA), formamidinium and rubidium), B is a divalent metal (B= Pb) and X is a halogen (X= iodide and bromide).² Alternatively, highest reported efficiencies for more simple formulations like MAPbI₃ are in the range of 18–19%.^{3,4} Very importantly, highest PCEs are typically obtained for perovskite layers processed under totally dry conditions which would ultimately increase the costs associated with their production. Unfortunately, there is no clear answer in the field on whether the presence of environmental water is positive or negative. Indeed, the beneficial effect of environmental water has been independently reported by different authors but record efficiencies are obtained under dry conditions.^{5,6} To further add complexity to the topic very often research articles do not provide details on whether the process has been carried out in a glovebox, humidity controlled laboratories or under

^a Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12006 Castellon, Spain. E-mail: aguerrer@uji.es

^b Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, 14588-89694, Iran.

^c Organic and Hybrid Electronics, Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, Universitatstr. 30, 95447 Bayreuth, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Methods, further absorption measurements, and XRD data. See DOI: 10.1039/c6se00077k

‡ Both authors contributed equally.

ambient conditions. Due to this reason there is a need to find a robust process under ambient conditions that can provide perovskite solar cells with high efficiencies based on the good understanding of the effect of water on crystallization and physical implications.

Crystallization of MAPbI₃ is typically carried out from highly coordinating solvents required to dissolve the PbI₂ precursor including dimethylsulphoxide (DMSO), N,N-dimethylformamide (DMF) or *g*-butyrolactone (GBL).^{7–11} The latest improvements in device efficiency are all connected to the production of perovskite films with few defects that show very high carrier diffusion lengths exceeding tens of micrometers.¹² Indeed, the increased crystallinity of the perovskite layer is related to the low presence of grain boundaries and impurities; both factors limit the device performance.¹³ Recently, the perovskite layer has been prepared highly reproducibly in a one step process by generation of the PbI₂:MAI:DMSO complex from the DMF solvent.⁷ The use of a solvent like Et₂O or toluene is required to wash out the carrier solvent during spin coating of the perovskite layer whilst not dissolving the perovskite layer. A final thermal treatment promotes the slow evaporation of the weakly bound polar additive (DMSO).^{3,7} Similarly, high quality perovskite layers can be produced in a two-step method where a thin homogeneous layer of PbI₂ is prepared via the coordination complex with DMSO,¹⁴ H₂O¹⁵ or more recently acetonitrile.¹⁶ In this case, the weakly bound additive is displaced by the subsequent addition of either MAI or FAI, followed by thermal treatment.

Similar to DMSO, water molecules are highly coordinating molecules and known to be key players during degradation and crystallization of the perovskite layer. Several authors have described the effect of water during degradation of perovskite solar cells.^{6,17–20} It has been reported that water in the gas phase rapidly diffuses in perovskite films to generate hydrates via a two-step process starting with formation of MAPbI₃·H₂O followed by (MA)₂PbI₆·H₂O after prolonged exposure to moisture.¹⁷ A perfect understanding of the actual role of water during crystallization of the perovskite layer has been more elusive due to the high complexity of the system.²¹ For example, depending on the selected process a small amount of water arising from ambient moisture may be required to provide adequate film morphology.^{5,22} Similarly, Snaith et al. described film formation under different relative humidity (R.H.) conditions and showed that the presence of water

leads to less continuous morphology but significantly improved photoluminescence, faster film formation, and showed improved device performance.⁶ In the most extreme case liquid H₂O has been added to the precursor solution to generate devices with high quality MAPbBr₃.^{3,23} Unfortunately, these results are in apparent contradiction with the results obtained for top efficiency devices which are typically produced under a totally dry environment.^{2,24}

Here we report the separation of effects related to water present in the ambient from that of solvent/additives (i.e. DMSO). Crystallization of MAPbI₃ is systematically studied as a function of the DMSO:Pb ratio and R.H. in the ambient using a one-step perovskite deposition method. Both, water and DMSO will compete to coordinate with the lead atom for generation of the PbI₂:MAI:additive complex. We correlate the presence of DMSO and H₂O during processing of the films with the final morphology of the films and generation of chemical defects. Overall, we provide a clear picture of the role of water and additives during crystallization of the perovskite layer and how the coordination chemistry will dictate the nature of chemical defects that limit the device performance.

Experimental

Materials and precursor solutions

All materials were used as received: FTO glasses (25 × 25 mm, Pilkington TEC15, ~15 U sq⁻¹ resistance), TiO₂ paste (Dyesol 30NRD, 300 nm average particle size), CH₃NH₃I (DYESOL), PbI₂ (TCI, 99.99%), titanium diisopropoxidebis (acetylacetonate) (75% in isopropanol, Sigma-Aldrich), and spiro-OMeTAD (Merck). The perovskite precursor solution was prepared by mixing DMF solutions (50 wt.%) containing MAI and PbI₂ (1 : 1 mol%) and MAI, PbI₂ and DMSO (1:1:1 mol%) and for different humidities, the molar ratio of Pb:DMSO was modified from 0; 0.5; 0.75; 1; 1.25; 1.5, as is shown in figures above. The spiro-OMeTAD solution was prepared by dissolving in 1 mL of chlorobenzene 72.3 mg of (2,2',7,7'-tetrakis(N,N'-di-*p*-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluorene), 28.8 mL of 4-*tert*-butylpyridine, and 17.5 mL of a stock solution of 520 mg mL⁻¹ of lithium bis-(tri-fluoromethylsulfonyl) imide in acetonitrile.

Interdigitated electrodes

A perovskite layer was deposited on $20 \times 20 \text{ mm}^2$ glass as described below for photovoltaic devices. A shadow mask with an interdigitated pattern and 200 μm channel length was used. Gold was thermally evaporated (60 nm) at a base pressure of 2×10^{-6} mbar. Electrodes containing the hydrate $\text{MAPbI}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ described in the main text were prepared by introducing interdigitated electrodes containing MAPbI_3 into a climate chamber (Dycomental, Model CCK) at R.H. = 80% and 60 °C for 60 min.

Photovoltaic device fabrication

All the processes were carried out outside the glovebox under ambient conditions under different humidity conditions. Photovoltaic devices were prepared over FTO glasses, which were partially etched with zinc powder and HCl (2 M). The substrates were cleaned with soap (Hellmanex) and rinsed with Milli-Q water and ethanol. Then, the substrates were sonicated for 15 min in a solution of acetone:isopropanol (1:1 v/v), rinsed with ethanol and Milli-Q water, and dried with compressed air. After that, the substrates were treated in a UV- O_3 chamber for 15 min. The TiO_2 blocking layer was deposited onto the substrates by spray a commercial Univex 250 chamber, from Oerlikon Leybold Vacuum.

Film and device characterization

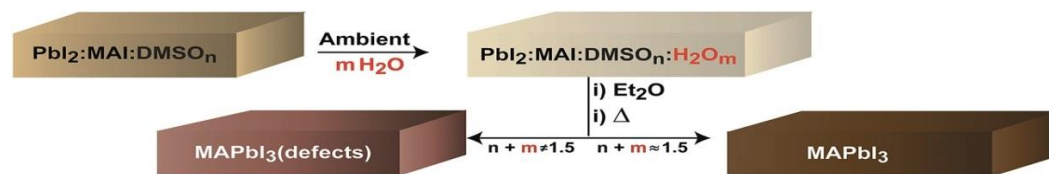
Ultraviolet-visible absorption spectra were recorded by using a Cary 500 Scan VARIAN spectrophotometer in the 250–900 nm wavelength range. The morphology of the powders was observed using field-emission SEM using either a JEOL 7001F for powders. The XRD patterns of the prepared solids were measured using a X-ray diffractometer (D8 Advance, Bruker-AXS) ($\text{Cu K}\alpha$, wavelength $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Photovoltaic devices were characterized using an Abett Solar simulator equipped with a 1.5 AM filter. The light intensity was adjusted to 100 mW cm^{-2} using a calibrated Si solar cell. Devices were measured using a mask to define an active area of 0.11 cm^2 . Each data point shown in the graphs corresponds to an average of 20 independent devices.

Results and discussion

Effect of additives on morphology and chemical defects

During the formation of the perovskite layer using the one step deposition method the correct stoichiometry of the PbI_2 :MAI:additive intermediate complex needs to be generated as reported in the literature (Scheme 1).⁷ Very importantly, the solution coordination chemistry of the lead atom with solvent and additives will dictate the chemical species that will be generated in the films.²⁵ In fact, several multiiodide plumbate ion chemical defects have been detected in films with proportions modulated by the processing conditions. For example, the effect of the solvent is key to stabilize the chemical defects and common solvents have been listed attending to the coordination ability towards PbI_2 : $\text{H}_2\text{O} > \text{DMSO} > \text{DMF} > \text{GBL}$. As water molecules are the most coordinating molecules in the series it is clear that water present in the ambient will compete with DMSO and iodide ions present in the precursor solution during the spin coating process to generate the PbI_2 :MAI:additive complex. Indeed, DMSO and H_2O additives will strongly interact with solvent molecules and iodide ions in some cases displacing iodide ions coordinating the Pb as monitored by absorbance measurements in the ESL.[†] The total amount of additives (i.e. DMSO and H_2O) needs to be adjusted to provide the correct stoichiometry of the PbI_2 :MAI:additive intermediate complex and a final MAPbI_3 film free of chemical defects as shown in Scheme 1. In the reported literature procedure the initial precursor solution contains a proportion 1:1:1 with a molar DMSO value of $n = 1$ but the process is carried out in air. Interestingly, the total molar proportion of additive molecules.

Pyrolysis at 450 °C, using a titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution diluted in ethanol (1:9, v/v), with oxygen as the carrier gas. The spray was performed in 3 steps of 6 s, spraying each time 5 mL (approx.), and waiting for 30s between steps. After the spraying process, the films were kept at 450 °C for 30 min. The mesoporous TiO_2 layer was deposited by spin coating at 2000 rpm for 10s using a TiO_2 paste diluted in ethanol (1:5, weight ratio). After drying at 100 °C for 10 min, the TiO_2 mesoporous layer was heated at 500 °C for 30 min and later cooled to room temperature. Before the deposition of perovskite films, 100 mL of a



Scheme 1: Schematic representation of key steps during the one-step fabrication process that takes into account the effect of ambient water.

Lithium bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide 35 mM solution in acetonitrile is prepared and deposited on the top of the device by spin-coating at 3000 rpm (2000 ac) for 10 seconds. After that, the substrates are heated up at 450 °C for 30 min. The perovskite precursor solution (50 mL) was spin-coated at 4000 rpm for 50s. DMF is selectively washed with non-polar diethyl ether while one-step spin-coating at 4000 rpm is carried out. The diethyl ether needs to be added just before the white solid begins to crystallize in the substrate. At 30% R.H. the diethyl ether is added after 8–9 seconds of the substrate spinning and at 60% R.H. after 12–13 seconds.

After deposition, the substrate was annealed at 100 °C for 3 min. Then, the perovskite films were covered with the hole-transporting material (HTM) by dynamically spin coating at 4000 rpm for 30s, using 50 mL of spiro-OMeTAD solution. Finally, 60 nm of gold was thermally evaporated on top of the device to form the electrode contacts using coordinating PbI_2 :MAI is higher in the ambient due to the presence of water (m). A tentative optimum molar concentration of $n + m \approx 1.5$ will lead to adequate perovskite morphologies as discussed at the end of the manuscript. If the proportion of additives is not well balanced ($n + m \approx 1.5$) films will show inadequate morphology and the presence of chemical defects. Here, we note that the actual humidity of the ambient modifies the crystallization kinetics of the intermediate complex. In particular, at 60% R.H. the intermediate complex crystallizes at about 5 seconds later than at 30% R.H. under our deposition conditions and the diethyl ether addition needs to be modified accordingly.

In order to provide understanding on the impact of additives (i.e. DMSO or H_2O) on the morphology during perovskite generation several films were prepared under different conditions and were characterized by SEM analysis and absorbance measurements. Fig. 1 shows

SEM images of representative films/devices fabricated using different DMSO:Pb ratios at constant R.H. (40%). Therefore, the proportion of H_2O (m in Scheme 1) introduced in the system will be fixed. In the following discussion we refer to the DMSO:Pb ratio as a tool to modify the proportion n of DMSO in the complex as this will be the key parameter to control the crystallization as a function of humidity conditions. The top view image (Fig. 1a) of a device fabricated with a low proportion of DMSO (ratio 0.5) clearly shows a fiber-like morphology typical from materials fabricated from pure DMF.^{21,25,26} This result not only indicates that the proportion of DMSO is insufficient to generate the PbI_2 :MAI:additive complex but also reveals the presence of an uncovered electrode surface which will lead to the hole transport layer (HTL) to be in direct contact with the electron transport layer (ETL). As the DMSO proportion is increased to a DMSO:Pb ratio of 1.0 the complex is formed correctly as reported by Ahn et al.⁷ We observe a final morphology characterized by the presence of compact films with perovskite domains in the order of 100–500 nm (Fig. 1b). Therefore, the correct formation of the intermediate complex followed by the thermal treatment promotes the slow evaporation of the weakly bound DMSO providing the adequate morphology with a totally covered surface. Finally, a further increase of DMSO to a ratio of 1.5 (Fig. 1c) also leads to large crystalline domains similar to those in Fig. 1b. Interestingly, a large proportion of pinholes develops with cylindrical shape typical from gas evaporation from a quasi-solid state. Indeed, it is expected that the additional 0.5 mol of DMSO exceeding the adequate complex ratio will evaporate under the thermal treatment and the extra occupied volume will lead to voids in the film. The presence of domains with large differences in contrast is also noted. Light grey domains correspond to domains containing a large proportion of heavy atoms (i.e. Pb or I) and dark domains contain a larger

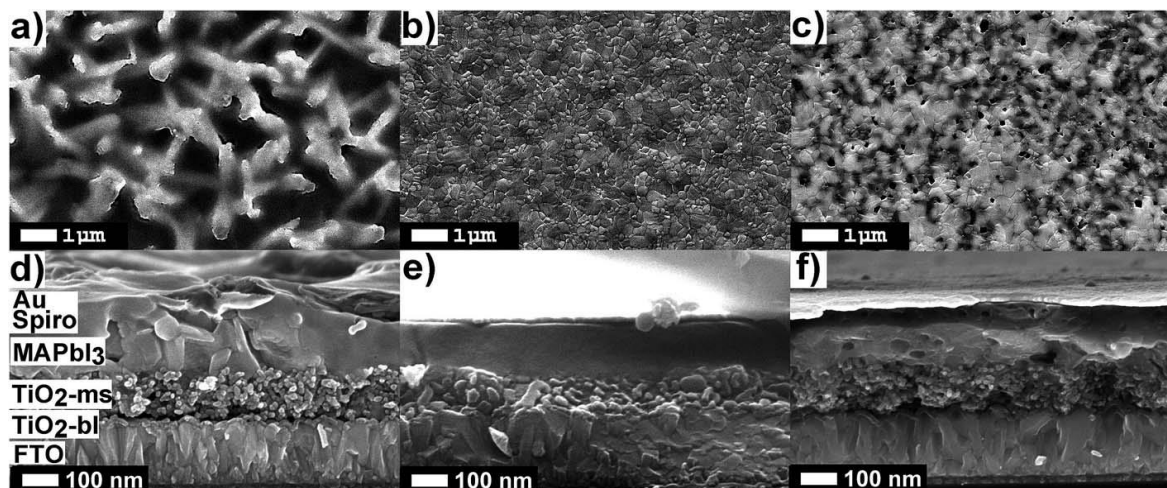


Fig. 1 SEM images of devices fabricated at 40% R.H. using different DMSO:Pb ratios: 0.5 (a and d), 1.0 (b and e) and 1.5 (c and f). Top view (a–c) and cross-section (d–f).

proportion of lighter atoms such as carbon or oxygen like those expected from remaining DMSO in the films. We note that this type of morphology has recently been observed by Yang et al.²⁷ using GBL/DMSO mixtures. In that case it was shown that an additional treatment with MABr was able to recover a morphology like the one shown in Fig. 1b. These results point to the possibility that multiiodide plumbates with the number of iodide ions <6 are being stabilized by DMSO and the MABr treatment is able to recover the PbX_6 octahedral. The presence of bound DMSO will be confirmed below by absorption measurements. Analysis of the cross-section images (Fig. 1d–f) is quite revealing as the presence of pinholes in the perovskite layer is observed for devices fabricated with a PbI_2 :DMSO ratio of 0.5 and 1.5. These pinholes will inevitably lead to the direct contact between the spiro-OMeTAD and the mesoporous layer of TiO_2 providing additional carrier recombination pathways, as it will be discussed in the final part of the manuscript.

Alternatively, absorption measurements have been recently proved to be useful to detect \approx chemical defects in perovskite films. Theoretical absorption bands of pure MAPbI_3 are characterized by the presence of two bands at $\lambda_{\text{max}} \approx 500$ nm and $\lambda_{\text{max}} \approx 760$ nm as reported by de Angelis et al. using DFT calculations.²⁸ Alternatively, experimental absorption bands of MAPbI_3 films are usually more complex showing the presence of additional bands below 500 nm. Indeed, several species have been

observed in films by different authors, such as PbIS_5^+ , PbI_2S_4 , PbI_3S_3^- , $\text{PbI}_4\text{S}_2^{2-}$, $\text{PbI}_5\text{S}^{3-}$, PbI_6^{4-} and $(\text{Pb}_2\text{I}_4)_n$ chains, all responsible for the bands in the region of ≈ 500 nm.^{21,25,29} Furthermore and to provide a complete picture of the absorbance response we also need to note that substrates partially covered by MAPbI_3 films are characterized by strong scattering >750 nm. This observed scattering when measurements are carried out using regular spectrophotometers, as opposed to optical microscopy of single crystals, leads to artifacts decreasing the intensity of bands in the range of 250–750 nm.³⁰

In this work, the absorption of MAPbI_3 films is studied as a function of the DMSO:Pb ratio used in the precursor solution fabricated at R.H. = 40%, similar conditions to those used for the SEM analysis. Fig. 2a shows similar absorption band intensities in the 750 nm region for all films pointing to an equal thickness of the MAPbI_3 layer. Alternatively, the absorption band intensity in the region of 350–550 nm strongly depends on the DMSO:Pb ratio. Films containing a ratio of 0.75 to 1.25 are very flat in the high energy region and are characterized by a morphology containing large crystalline domains as those shown in Fig. 1b with no pinholes. Alternatively, films with a fiber-like morphology (0.5 ratio, Fig. 1a) or presence of holes (1.5 ratio, Fig. 1c) show bands at 350–550 nm with increased intensity, just where several multiiodide plumbate species show their maximum absorbance.

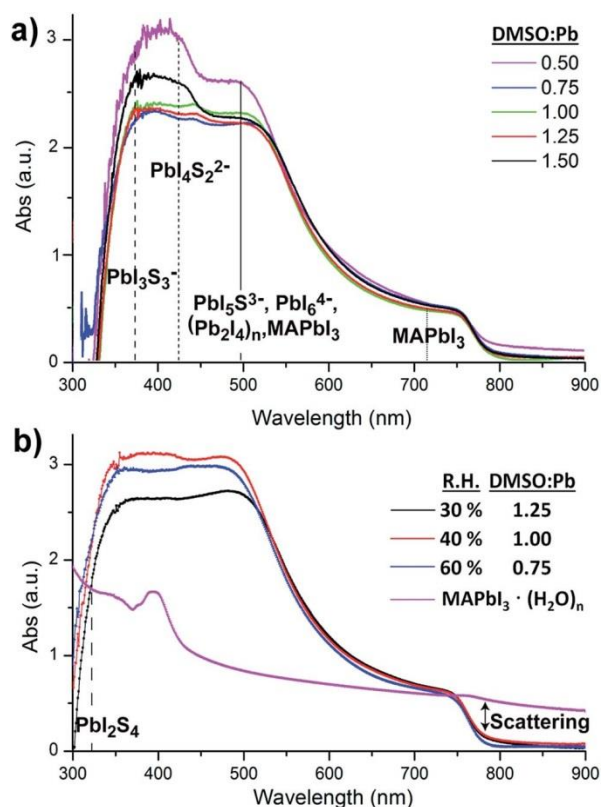


Fig. 2 (a) Absorption spectra of MAPbI₃ films measured as a function of the DMSO:Pb ratio used in the precursor solution, films fabricated at R.H. = 40%. (b) Absorption measurements of MAPbI₃ films prepared under the optimum DMSO:Pb ratio under different humidity conditions. λ_{max} for representative multiiodide plumbate ions are represented as vertical lines where S = solvent. Absorption spectrum of the hydrate complex.

In particular, it appears that films containing high surface of grain boundaries do show increased intensities for multiplumbate ions such as PbI_3S_3^- , $\text{PbI}_4\text{S}_2^{2-}$, $\text{PbI}_5\text{S}_3^{3-}$, PbI_6^{4-} or $(\text{Pb}_2\text{I}_4)_n$. During film formation the highly coordinating DMSO is able to stabilize the species as noted in the SEM image in Fig. 1c where the dark domains mostly appear around the holes indicating that DMSO remains in the film rather localized in this area. We note that a morphology with holes (Fig. 1c) leads to short PL decay time indicating that species associated with the grain boundaries play a very important role in the recombination pathways.²⁷ Analysis of the precise proportion and the electrical effect of each of these species are beyond the scope of this work but in any case it appears difficult to separate physical and morphology effects.

Relative humidity effect on chemical defects and electrical properties

There are some precedents in the literature of film formation under different humidity atmospheres paying special attention to the effect on the morphology. For example, Snaith et al. described generation of non-continuous morphologies under high R.H. with significantly improved photoluminescence and fast film formation.⁶ However, the correlation between generated species on films under humid environments and electrical properties has not been described. Here, we proceed to study the effect of water by modifying the relative humidity during processing of the devices. According to the process described in Scheme 1 and the competing displacement reactions described previously it is clear that water present in environmental humidity can be regarded as additives which will affect the crystallization of the perovskite layer. For this purpose the DMSO:Pb ratio has been modified for films fabricated under different humidity conditions and complete absorption data are shown in the ESI.† Absorption results at 30% and 60% R.H. show similar trends as those observed in Fig. 2a with bands with an increased intensity in the 350–550 nm region when the amount of water and DMSO is not properly balanced to obtain the intermediate complex. Alternatively, it is very interesting to note that flat absorbance profiles in the region of 350–550 nm are only obtained when the DMSO/H₂O concentration is controlled under given humidity conditions (Fig. 2b). This certainly agrees with the competitive process to coordinate the Pb core between DMSO and H₂O. For example, as the humidity increases to R.H. = 60% a lower amount of DMSO is required to provide large crystalline domains as H₂O is acting as an additive to form the $\text{PbI}_2:\text{MAI}:\text{additive}$ intermediate complex. Alternatively, when R.H. is reduced to 30% an increased amount of DMSO:Pb of 1.0–1.25 is required to obtain optimum morphology with a reduced amount of multiiodide plumbate defects.

The electrical properties of hydrate complexes can be monitored by preparing interdigitated electrodes containing perovskite hydrates. Here we follow a reported process to produce MAPbI₃ hydrates from MAPbI₃ films using a climatic chamber at R.H. = 80% and 60 °C for 60 min.¹⁷ Leguy et al. have optically characterized MAPbI₃·H₂O using ellipsometry measurements and showed the material to form nearly

colorless needles. Needles of similar morphology as previously described are obtained as observed by SEM (Fig. 3a). The hydrate species generate wires of variable sizes but some exceeding lengths of 100 nm. A close inspection into the morphology shows that the wires are not totally compact. In addition, a picture of the film is shown in the ESI† where the white colour of the perovskite hydrate can be observed. The XRD spectra shown in the ESI† show some peaks which may be related to the $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ complex ($2\theta = 25.4^\circ$, 28.4° and 31.9°) as compared with the theoretical powder spectra. In addition, some crystalline MAPbI_3 domains indicate that the weakly bound water molecules have been released during the XRD measurement. Finally, degradation product PbI_2 is also detected. However, other amorphous hydrate complexes may be present as well. Absorption spectra of the film are shown in Fig. 2b and high degree of scattering is observed above 750 nm which will reduce the intensity of bands below this wavelength.

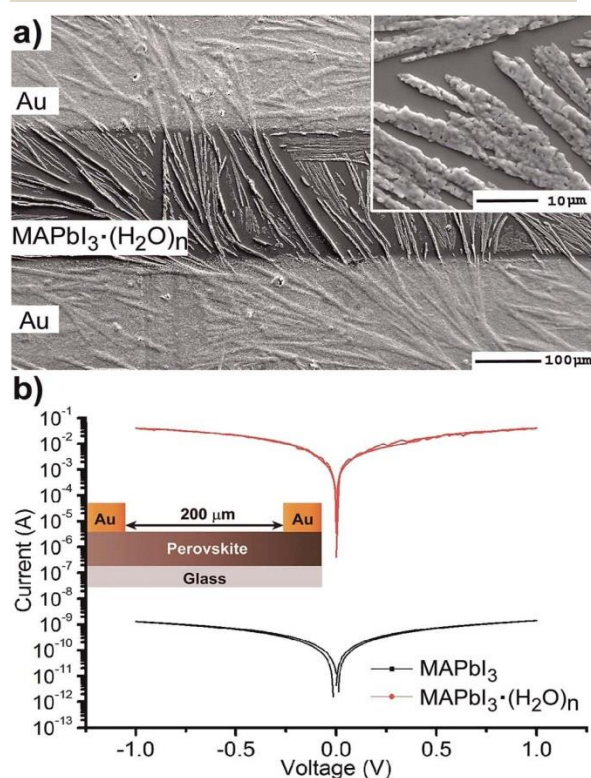


Fig. 3 (a) SEM image of an interdigitated electrode in the configuration $\text{Au}/\text{MAPbI}_3(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Au}$ with a 200 nm channel. (b) Current–voltage curve of the interdigitated electrode in the configuration shown in (a) for devices containing either MAPbI_3 or $\text{MAPbI}_3(\text{H}_2\text{O})_n$.

value as described before. In any case a band is observed at 400 nm typical from PbI_3S_3^- or $\text{PbI}_4\text{S}_2^{2-}$ species and higher intensity bands appear below 350 nm that extends beyond 300 nm corresponding to species with still lower amount of iodides.

The electrical properties of the hydrate were probed in an interdigitated electrode configuration ($\text{Au}/\text{MAPbI}_3(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Au}$) with a 200 nm channel length on glass, see inset Fig. 3b. Using a similar configuration the conductivity of MAPbI_3 has been measured by Johansson et al.³¹ and Muller et al. noted that conductivity increases with exposure to humid ambient conditions but pure films containing $\text{MAPbI}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ hydrates have not been reported to this date.¹⁸ Current–voltage measurements were carried out under ambient conditions in the dark at scan rates of 100 mV s^{-1} . I–V curves of MAPbI_3 and $\text{MAPbI}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ show ohmic behavior with higher currents for the monohydrate complex of nearly six order of magnitudes at 1 V. We note that the stability of the interdigitated electrode containing $\text{MAPbI}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ is low due to the large currents passing through the wires with a small diameter. Taking into account the device configuration the conductivity values of the perovskite in the order of $1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ and $8 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ are calculated, respectively. These results are in good agreement with previously reported results in interdigitated configuration and highlight the extreme sensitivity of the perovskites to the moisture environment. We also note that conductivity values have been calculated attending to the geometric area defined by the gold contacts/ perovskite layer. However, the real active area relevant for the calculation will be much smaller as it is defined by the hydrate wires in direct contact with the gold electrode. Therefore, the provided conductivity value of $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ only provides the low conductivity limit. In conclusion, the presence of hydrates will increase the conductivity of the perovskite layer several orders of magnitude and this will create alternative pathways for carriers to reach the contacts that may lead to shunting or a reduction of the selectivity of the contacts.

Impact of water and additives on photovoltaic devices

Now that the coordination chemistry of DMSO and H_2O has been correlated with film formation morphology, absorbance and electrical properties, we proceed to analyze the effect of DMSO and H_2O in photovoltaic

devices. Devices are fabricated with the configuration FTO/TiO₂-bl/TiO₂-meso/MAPbI₃/spiro-OMeTAD/Au where the DMSO:Pb ratio is varied for different series under humidity conditions. In order to be able to compare with the previous sections of the manuscript the same processing conditions have been used and results are the same. Each data point shown in Fig. 4 corresponds to an average of 20 independent devices measured under reverse bias sweep at a scan rate of 50 mV s⁻¹. Overall, the device efficiency can be increased from 10.8% to 18.6% by carefully adjusting the DMSO:Pb ratio attending to the R.H.

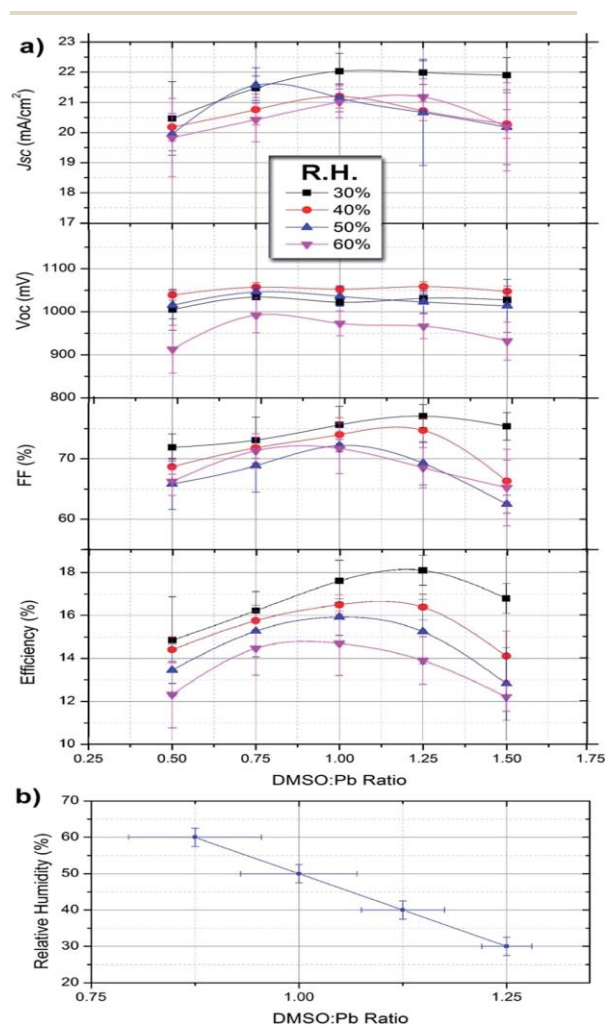


Fig. 4 (a) Efficiency parameters of devices fabricated with the configuration FTO/TiO₂-bl/TiO₂-meso/MAPbI₃/spiro-OMeTAD/as a function of the DMSO:Pb ratio used in the precursor solution fabricated under different relative humidity conditions. Each data point corresponds to 20 independent devices. (b) Observed maximum efficiency as a function of relative humidity and DMSO:Pb ratio.

Under given humidity conditions we observe that the photocurrent (J_{sc}) of devices varies from ≈20–22 mA cm⁻² with the DMSO:Pb being higher for ratios between 0.75 and 1.25. Increased photocurrents are the result of an adequate morphology containing large crystalline domains with little presence of chemical impurities in the films. Lower photocurrents are obtained with devices at either a low or high DMSO:Pb ratio as a result of inadequate morphology (Fig. 1a and c) and the presence of multiiodide plumbate species (Fig. 2a). Note that absolute absorbance values are higher for films fabricated with low and high DMSO:Pb ratios (Fig. 2a) but photocurrents are lower indicating that the presence of the chemical species is related to recombination pathways. Alternatively, under the highest humidity conditions the achievable photocurrent decreases indicating that the perovskite hydrate leads to increased recombination pathways. The open-circuit potential (Voc) of the devices is rather insensitive to the DMSO:Pb ratio and seems to be more connected to the humidity conditions. Indeed, devices fabricated at R.H. = 60% show Voc about 100 mV lower than those fabricated under low R.H. The highly conductive nature of the MAPbI₃(H₂O)_n hydrates has been shown. Then, it is clear that the hydrate can act as charge carrier percolation pathways leading to shunting of the devices. This effect is more severe under low DMSO proportion (ratio of 0.5) where synthesis of the hydrate complex is maximized by the reduction of competing molecules. Indeed, shunting pathways are already observed in the SEM cross-section of Fig. 1d. The fill Factor (FF) of devices shows a similar trend to that of J_{sc} ranging from 60 to 78 depending on the processing conditions, this difference represents a 25% increase under adequate conditions. In this regard increased DMSO and H₂O proportions during the processing conditions of the device lead to the lowest values. Therefore, it appears that not only the film morphology needs to be adequate but there should not be any excess of highly coordinating molecules as they seem to increase all recombination processes.

Very interestingly, under each humidity condition the maximum efficiency can be maximized by tuning the DMSO:Pb ratio to obtain the correct intermediate complex stoichiometry. For example, at R.H. of 30% the observed optimum DMSO:Pb ratio is 1.25 providing highest efficiencies in the series of 18.7% (Voc = 1.05 V, J_{sc} = 22.4 mA cm⁻² and FF = 78%). Under given

humidity conditions the required DMSO:Pb ratio to provide maximum efficiencies decreases as the R.H. increases. Indeed, at R.H. = 60% ratios of 0.75–1.00 offer maximum efficiencies of $\approx 14.5\%$ ($V_{oc} = 1.00$ V, $J_{sc} = 20.5$ mA cm⁻² and FF = 72%). This result clearly indicates that competition between DMSO and H₂O molecules is readily taking place following coordination chemistry reactions as those discussed previously. Interestingly, absorbance spectra of films providing the highest efficiency under each R.H. (Fig. 2b) are flat in the range of 350–550 nm indicating that the presence of multiiodide plumbate ions is minimized. It is important to highlight that error bars are larger when a low proportion of DMSO is used due to the presence of pinholes. The reduction in J_{sc} and V_{oc} in the presence of vapour water molecules is in agreement with the work by Leguy et al. as they observed up to a 90% decrease in short-circuit photocurrent and ~ 200 mV loss in open-circuit potential V_{oc} during degradation experiments.¹⁷ In addition, extrapolation of the linear tendency observed in Fig. 4b can also be used to calculate the ideal proportion of additives in a situation where no water is present (i.e. in a glovebox) providing the values of $n + m \approx 1.5$ used in different parts of the manuscript.

From this data we note that the presence of water is generally negative for the final device performance but its effect can be minimized by correctly formulating the precursor solution. Indeed, higher efficiencies are obtained for devices prepared under low R.H. but in all cases the DMSO:Pb ratio needs to be adjusted to provide maximum efficiencies. Very importantly, Fig. 4b offers reference data for the reader to implement in their own processes taking into account different humidity conditions. In addition, we noted that stability of devices prepared at 60% R.H. was somehow lower than those prepared under 30% R.H. during characterization under light and voltage conditions. However, further complete studies are required to confirm these preliminary results.

Conclusions

In the field of lead halide perovskite solar cells highest reported efficiencies are typically obtained for layers processed under a totally dry environment that ultimately increases the production costs. This manuscript presents new insights to minimize the negative effect of

environmental water enabling the processing of solar cells in ambient air with high efficiencies and reproducibility. It is shown that the H₂O/DMSO ratio needs to be carefully adjusted to obtain adequate morphology and to reduce the presence of chemical defects. Both molecules compete to coordinate with the Pb atom which will limit the formation of the intermediate complex PbI₂:MAI:additive responsible for the final properties of the films. High efficiency devices processed in air with a PCE approaching 19% can be obtained for the simplest perovskite formulation MAPbI₃ under different humidity conditions.

Acknowledgements

We thank MINECO of Spain for their financial support under project (MAT2013-47192-C3-1-R), and Generalitat Valenciana is acknowledged for financial support on the DISOLAR2 Project (PROMETEOII/2014/020). A. G. would like to thank the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad for a Ramon y Cajal Fellowship (RYC-2014-16809). C. L. and S. H. thank the Bavarian framework project SOLTECH for funding. Serveis Centrals at UJI (SCIC) is acknowledged for the SEM measurement assistance.

References

- 1 M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics*, 2015, 23, 1–9.
- 2 M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Science*, 2016, 354, 206–209.
- 3 J. P. Correa Baena, L. Steier, W. Tress, M. Saliba, S. Neutzner, T. Matsui, F. Giordano, T. J. Jacobsson, A. R. Srimath Kandada, S. M. Zakeeruddin, A. Petrozza, A. Abate, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel and A. Hagfeldt, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 2928–2934.
- 4 H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang, *Science*, 2014, 345, 542–546.
- 5 J. You, Y. Yang, Z. Hong, T.-B. Song, L. Meng, Y. Liu, C. Jiang, H. Zhou, W.-H. Chang and G. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105, 183902.

- 6 G.E. Eperon, S.N. Habisreutinger, T. Leijtens, B. J. Bruijnaers, J. J. van Franeker, D. W. deQuilettes, S. Pathak, R. J. Sutton, G. Grancini, D. S. Ginger, R. A. J. Janssen, A. Petrozza and H. J. Snaith, *ACS Nano*, 2015, 9, 9380–9393.
- 7 N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi and N.-G. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 8696–8699.
- 8 M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V. M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O. F. Mohammed and O. M. Bakr, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 7586.
- 9 Y.-J. Jeon, S. Lee, R. Kang, J.-E. Kim, J.-S. Yeo, S.-H. Lee, S.-S. Kim, J.-M. Yun and D.-Y. Kim, *Sci. Rep.*, 2014, 4, 6953.
- 10 P.-W. Liang, C.-Y. Liao, C.-C. Chueh, F. Zuo, S. T. Williams, X.-K. Xin, J. Lin and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 3748–3754.
- 11 Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng and L. Han, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2934–2938.
- 12 D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger and K. Katsiev, *Science*, 2015, 347, 519–522.
- 13 P. K. Nayak, J. Bisquert and D. Cahen, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 2870–2876.
- 14 W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, *Science*, 2015, 348, 1234–1237.
- 15 C.-G. Wu, C.-H. Chiang, Z.-L. Tseng, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt and M. Gratzel, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 2725–2733.
- 16 L. Li, Y. Chen, Z. Liu, Q. Chen, X. Wang and H. Zhou, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 9862–9868.
- 17 A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo and P. R. F. Barnes, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 3397–3407.
- 18 C. Müller, T. Glaser, M. Plogmeyer, M. Sendner, S. Döring, A. Bakulin, C. Brzuska, R. Scheer, M. S. Pshenichnikov, W. Kowalsky, A. Pucci and R. Lovrinčić, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 7835–7841.
- 19 W. Zhou, Y. Zhao, C. Shi, H. Huang, J. Wei, R. Fu, K. Liu, D. Yu and Q. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 4759–4765.
- 20 J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. van Schilfgaarde and A. Walsh, *Nano Lett.*, 2014, 14, 2584–2590.
- 21 Y. Guo, K. Shoyama, W. Sato, Y. Matsuo, K. Inoue, K. Harano, C. Liu, H. Tanaka and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 15907–15914.
- 22 J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. M. Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco and Y. Yang, *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11, 75–81.
- 23 J. H. Heo, D. H. Song and S. H. Im, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 8179–8183.
- 24 K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt and M. Gratzel, *ACS Nano*, 2016, 10, 6306–6314.
- 25 S. Rahimnejad, A. Kovalenko, S. Martí-Forés, C. Aranda and A. Guerrero, *ChemPhysChem*, 2016, 17, 2795.
- 26 E. Horváth, M. Spina, Z. Szekrényes, K. Kamarás, R. Gaal, D. Gachet and L. Forró, *Nano Lett.*, 2014, 14, 6761–6766.
- 27 M. Yang, T. Zhang, P. Schulz, Z. Li, G. Li, D. H. Kim, N. Guo, J. J. Berry, K. Zhu and Y. Zhao, *Nat. Commun.*, 2016, 7, 12305.
- 28 P. Umari, E. Mosconi and F. De Angelis, *Sci. Rep.*, 2014, 4, 4467.
- 29 K. Yan, M. Long, T. Zhang, Z. Wei, H. Chen, S. Yang and J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 4460–4468.
- 30 Y. Tian and I. G. Scheblykin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6, 3466–3470.
- 31 K. Sveinbjörnsson, K. Aitola, X. Zhang, M. Pazoki, A. Hagfeldt, G. Boschloo and E. M. J. Johansson, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6, 4259–4264.