



Universidad de Sevilla

MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS MATERIALES

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS
FOTOVOLTAICAS DE PEROVSKITA DE NUEVA
COMPOSICIÓN**

Junio 2018

Susana Ramos Terrón

Tutora: Rosa M^a Pereñíguez Rodríguez

Director: Juan Antonio Anta Montalvo

Co-director: Jesús Antonio Idígoras León

Índice

Resumen	2
Abstract	2
1. Introducción	3
2. Objetivos	5
3. Fundamentos teóricos	6
3.1. Física de las celdas solares	6
3.2. Celdas solares de perovskita.....	7
4. Materiales y métodos	11
4.1. Fabricación de celdas fotovoltaicas de perovskita	11
4.1.1. Fabricación y optimización del proceso de síntesis de la celda fotovoltaica de perovskita CsPbBr ₃	11
4.1.2. Fabricación de la celda fotovoltaica de perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃	15
4.2. Caracterización de los dispositivos.....	17
4.2.1. Caracterización morfológica	17
4.2.2. Caracterización óptica	17
4.2.3. Caracterización del rendimiento fotovoltaico	19
4.2.4. Caracterización eléctrica	22
5. Resultados y discusión	26
5.1. Optimización del proceso de síntesis de la perovskita CsPbBr ₃	26
5.2. Comparativa de las propiedades fotovoltaicas y eléctricas de los dispositivos basados en las perovskitas CsPbBr ₃ y CH ₃ NH ₃ PbI ₃	32
6. Conclusiones	39
7. Bibliografía	40

Resumen

Este Trabajo Fin de Máster trata de la síntesis de perovskitas metalorgánicas con fórmula química general ABX_3 , así como en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos basados en las mismas y su posterior caracterización.

En primer lugar, se ha llevado a cabo una optimización del proceso de síntesis de la perovskita inorgánica $CsPbBr_3$ valorando su comportamiento fotovoltaico en dispositivos solares. Para ello se ha estudiado la influencia del disolvente, el tiempo de inmersión en solución precursora (*dip-coating*) y la adición de una sal de litio sobre el contacto selectivo de electrones. Este estudio se ha realizado a partir de una caracterización completa tanto del material como del mismo dispositivo (microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de absorbancia y fluorescencia, curvas *IV* y caracterización eléctrica por espectroscopía de impedancia).

En segundo lugar, tras determinar las condiciones idóneas para la síntesis de la perovskita se han estudiado sus propiedades fotovoltaicas y eléctricas comparándolas con las celdas de perovskita más investigadas en el campo ($CH_3NH_3PbI_3$). Este estudio demuestra que, a pesar de las diferencias optoelectrónicas y fotovoltaicas encontradas para ambos materiales (*band gap*, curva *IV* e histéresis), las celdas solares basadas en ambas perovskitas tienen algunos comportamientos en común en condiciones de operación.

Abstract

This Master Thesis deals with the synthesis of metal organic Perovskites with general chemical formula ABX_3 , as well as in the manufacture of photovoltaic devices based on them and its posterior characterization.

Firstly, the optimization of the synthesis process for $CsPbBr_3$ inorganic cells has been conducted. The photovoltaic performance of these devices has also been assessed. To that end, several parameters have been analysed, such as the influence of the solvent, dip-coating time and the addition of lithium salt on the electron-selective contact. This study has included a complete characterization of both the material and the device itself (SEM, absorbance and fluorescence spectroscopy, J-V curves and electrical characterization by impedance spectroscopy).

Secondly, having determined the optimal conditions for the synthesis of this particular Perovskite, its photovoltaic and electric properties have been studied. They have been compared to the most investigated Perovskite in the solar cells field ($CH_3NH_3PbI_3$). This

study proves that in spite of the optoelectronic and photovoltaic differences found (band gap, J-V curve and hysteresis), solar cells based on both Perovskites share certain feature and show a common behaviour at working conditions.

1. Introducción

Actualmente, el suministro de energía en el mundo se basa predominantemente en el uso de energías no renovables tales como el petróleo, el carbón o el gas natural. Debido al aumento de consumo de energía como consecuencia de un incremento exponencial de la población en el último siglo, nos encontramos ante una situación de escasez de estos valiosos recursos, así como unos niveles inaceptables de contaminación ambiental.

Parece innecesario recalcar la importancia que tiene hoy en día, tanto en el ámbito científico como en el social, el desarrollo de fuentes de energía alternativa de carácter renovable capaces de reducir la dependencia mundial de los combustibles fósiles reduciendo a su vez las emisiones de CO₂ a la atmósfera. La energía solar es una de las alternativas más interesantes para satisfacer las necesidades energéticas actuales y futuras del ser humano debido a su gran potencial energético, incluso si su aprovechamiento fuera con dispositivos de rendimiento relativamente bajo.

La energía solar fotovoltaica puede definirse como la producción de electricidad por conversión directa de la energía lumínica. En los últimos años, el mercado fotovoltaico se ha basado en la utilización de paneles de silicio para producir energía solar con una eficiencia máxima de alrededor del 22%. Las celdas solares de silicio cristalino y policristalino (primera generación de células solares) y las celdas de capa fina de silicio amorfo, arseniuro de galio, etc. (segunda generación) han tenido una limitación ligada a los altos costes de fabricación del material fotovoltaico, que impiden su introducción completa en el mercado y en la sociedad. Como consecuencia de ello, las últimas décadas se han caracterizado por la búsqueda y estudio de otras alternativas con menor coste potencial y mayor versatilidad en el mercado (dispositivos flexibles, integración en edificios, etc.). Estas alternativas se engloban en las conocidas como celdas solares de tercera generación, que incluyen a las celdas orgánicas, las celdas híbridas sensibilizadas de colorante y las celdas de perovskita (PSC). La aparición de esta tercera generación de tecnologías emergentes de energía solar en los años 90 ha favorecido el crecimiento del empleo y el estudio de la energía solar fotovoltaica a nivel mundial, así como un incremento espectacular del interés mostrado por parte de la comunidad científica y del sector industrial.^[1]

Los materiales tipo perovskita utilizados para fabricar celdas solares fotovoltaicas se caracterizan por tener una fórmula química genérica ABX_3 , donde A es un catión voluminoso orgánico o inorgánico, B es un metal como el plomo y X un haluro (yodo, bromo, cloro). Algunas de las propiedades optoelectrónicas que han hecho de la perovskita un material muy relevante para su utilización en dispositivos solares es su alta capacidad para la absorción de luz y sus favorables propiedades electrónicas (baja energía excitónica y largas longitudes de difusión).

Por todo ello, las células solares de perovskita se han convertido en una de las tecnologías más prometedoras en los últimos tiempos. De hecho, es de destacar que en tan solo unos pocos años se ha conseguido pasar de un 3.8% de eficiencia (primera celda de perovskita reportada) en el año 2009 hasta un 22.7% de eficiencia en 2018, igualando de este modo a otras tecnologías fotovoltaicas (GaAs, CdTe...).

La revolución que ha supuesto la aparición de las PSC se presenta en la Figura 1, donde se observa ese rápido crecimiento en términos de eficiencia nunca visto anteriormente hasta la fecha por ninguna otra tecnología fotovoltaica.

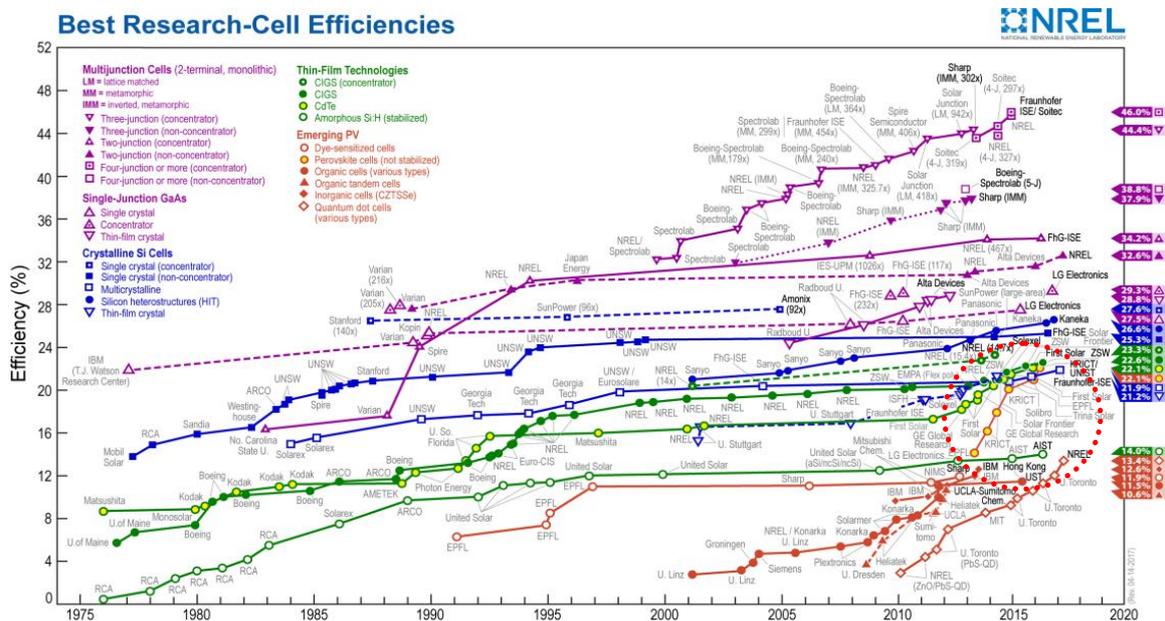


Figura 1. Récords de eficiencia en distintas tecnologías de células solares. El círculo punteado señala la progresión de las células de perovskita. Tomado de www.nrel.gov

Sin embargo, a pesar de este espectacular avance, las PSC presentan una gran desventaja que limita su desarrollo industrial y comercialización: la inestabilidad en condiciones de operación y bajo determinados factores ambientales (humedad, temperatura,...). Tales efectos vienen determinados por las características intrínsecas de la perovskita, como por ejemplo su

composición. Actualmente, las celdas solares de perovskita más estudiadas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) están formadas por metilamonio como catión orgánico monovalente, Pb^{2+} como catión metálico e I^- como anión haluro. También se han estudiado profusamente perovskitas orgánicas e inorgánicas basadas en otros cationes y/o haluros con el objetivo de estabilizar la estructura de la perovskita e intentar solventar así este problema. Sin embargo, la modificación de la composición química no solo determina la estabilidad de la perovskita, sino también a las propiedades optoelectrónicas de la misma que determinará el rendimiento fotovoltaico en las PSC.^[2]

En este trabajo se ha decidido explorar la configuración puramente inorgánica CsPbBr_3 por sus propiedades potencialmente interesantes en términos de estabilidad y elevado potencial de circuito abierto. Su desempeño y propiedades se han comparado con la composición de referencia más estudiada en el campo, la perovskita de composición $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

2. Objetivos

Este TFM considera los siguientes objetivos:

1. Sintetizar láminas delgadas de la perovskita CsPbBr_3 a diferentes tiempos de *dip-coating* (10, 12, 15, 17 y 40 minutos).
2. Sintetizar láminas delgadas de la perovskita CsPbBr_3 utilizando distintos disolventes: dimetil formamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO).
3. Caracterizar morfológica y ópticamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de absorbancia y fluorescencia las láminas delgadas consideradas en los objetivos 1 y 2.
4. Fabricar dispositivos fotovoltaicos basados en las láminas delgadas consideradas en los objetivos 1 y 2.
5. Fabricar dispositivos fotovoltaicos basados en las láminas delgadas consideradas en los objetivos 1 y 2 dopando el contacto selectivo de electrones con sal de litio
6. Fabricar dispositivos fotovoltaicos basados en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
7. Caracterizar la respuesta fotovoltaica (Curva *IV*, histéresis, IPCE) de los diferentes dispositivos.
8. Caracterizar optoelectrónicamente mediante espectroscopía de impedancia los dispositivos óptimos en cuanto a su rendimiento fotovoltaico.
9. Realizar una comparativa de las propiedades optoelectrónicas de los dispositivos fotovoltaicos fabricados con los dos tipos de perovskita.

3. Fundamentos teóricos

3.1. Física de las celdas solares

El efecto fotovoltaico consiste en la generación de una fuerza electromotriz en un material al hacer incidir sobre él fotones que interactúan con su configuración electrónica generando pares electrón-hueco que darán lugar, dependiendo de la configuración del circuito, a una fotocorriente y/o un fotovoltaje.

La teoría de bandas puede explicar este efecto fotovoltaico en materiales sólidos: Los enlaces entre los átomos de un cristal, así como los fenómenos de transporte eléctrico se deben a interacciones entre los electrones más alejados del núcleo (electrones de valencia) de los diferentes átomos. De esta manera, forman una red y crean un campo de niveles accesibles (bandas electrónicas). En el cero absoluto, los electrones de valencia llenan la banda de energía más baja, conocida como banda de valencia (BV). Los niveles energéticos superiores no ocupados por electrones se denominan banda de conducción (BC). La diferencia de energía entre la BV y la BC es conocida como banda prohibida o *band gap*. El *band gap* determinará la absorción de la luz.^[3]

Cuando un material absorbe la luz, los electrones se excitan desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Considerando que la radiación que llega a la superficie terrestre emitida por el Sol sólo engloba una región del espectro electromagnético (ultravioleta, visible e infrarrojo cercano) es necesario utilizar materiales con un *band gap* que permita aprovechar esta región del espectro en términos energéticos. En concreto, los materiales empleados para aplicaciones fotovoltaicas (semiconductores) necesitan presentar un *band gap* de 0.5-3 eV para poder absorber fotones visibles.^[4]

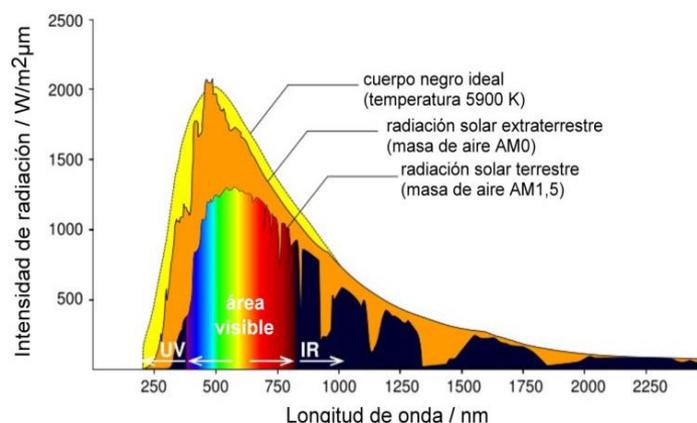


Figura 2. Distribución espectral de radiación solar

Este fenómeno puede conseguirse mediante la asimetría espacial generada por una *unión p-n*, considerándose la base para el funcionamiento de una célula solar de primera generación. La *unión p-n* puede definirse como la unión de dos materiales semiconductores extrínsecos, concretamente uno *tipo n* y otro *tipo p*. Los semiconductores extrínsecos *tipo n* se obtienen a partir de un proceso de dopado en el que se le añaden átomos con un número relativo de portadores de cargas fijas negativas o electrones. Por el contrario, los semiconductores extrínsecos *tipo p* se dopan con un exceso de portadores positivos o huecos. La unión de ambos materiales da lugar a la difusión de huecos del semiconductor *tipo p* al *n* y la corriente de electrones en sentido opuesto.

Estas corrientes conllevan la aparición de cargas fijas a ambos lados de la unión (zona de carga espacial). La anchura de la zona de carga espacial va aumentando a medida que progresa el proceso de difusión, profundizando de tal modo en los cristales a ambos lados de la unión. Por otro lado, esta acumulación de carga da lugar a una diferencia de voltaje que actuará sobre los electrones con una determinada fuerza de desplazamiento que se opondrá a la difusión de huecos y a la corriente de electrones y terminará deteniéndolos.

La separación de carga en las celdas solares de segunda y tercera generación tiene lugar por mecanismos distintos. El mecanismo más universal o general consiste en la combinación de un material absorbedor de la luz, en nuestro caso el material perovskita, la generación de un excitón, y la producción de electrones y huecos libres mediante transferencia a una molécula o contacto de forma selectiva. Esta separación puede ser debida a efectos termodinámicos (una diferencia de potencial químico o de función trabajo) y/o efectos cinéticos.

3.2. Celdas solares de perovskita

Los materiales tipo perovskita utilizados para fabricar celdas solares fotovoltaicas se caracterizan por tener una fórmula química genérica ABX_3 , donde A es un catión voluminoso orgánico o inorgánico como el metilamonio o el cesio, B es un catión metálico como el plomo y X un anión haluro como el bromo o el yodo. En la Figura 3 se muestra la estructura cristalina de este material. La simetría de esta estructura sugiere que los principales sistemas cristalográficos en los que las perovskitas se pueden encontrar son el cúbico, el tetragonal o el ortorrómbico. Las transiciones entre estas estructuras dependen de la temperatura y se han estudiado profusamente.^[3]

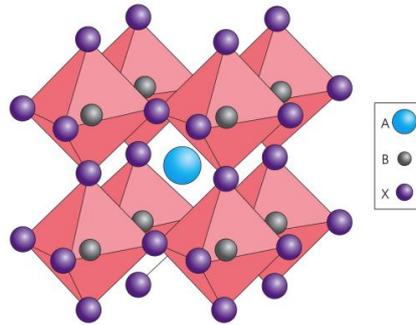


Figura 3. Estructura atómica general de la perovskita

De manera genérica, estos materiales presentan un *band gap* que les permite absorber de forma eficiente la luz en la zona del visible. Este hecho y las propiedades optoelectrónicas que se presentan a continuación las hacen ideales para su utilización como materiales fotovoltaicos:

- Elevado coeficiente de absorción.
- Amplio espectro de absorción.
- Elevada movilidad intrínseca de portadores libres.
- Baja tasa de recombinación.
- Baja concentración de defectos y una alta tolerancia a los mismos.

Cabe destacar que el alto coeficiente de absorción de la perovskita permite que estas celdas se puedan considerar de capa fina (*thin-film*), ya que con sólo 400 nm de grosor se puede sintetizar una capa activa idónea para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas y su relativamente fácil proceso de fabricación, las celdas solares de perovskita están consideradas como opción atractiva para su comercialización.

A pesar de las fabulosas características de la perovskita como material fotovoltaico, para su aplicación en una celda solar se requiere de unos contactos selectivos que permitan llevar a cabo tal separación de carga. En concreto, como se ha comentado anteriormente, son necesarios un contacto selectivo de electrones (*Electron Selective Layer, ESL*) y otro de huecos (*Hole Selective Layer, HSL*). Esto constituye un dispositivo solar complejo, con una estructura en multicapa, en el que el correcto funcionamiento está basado en interfases o “uniones” entre materiales semiconductores.^[5]

La configuración más común propuesta para las celdas solares de perovskita se compone de 5 capas finas principales:

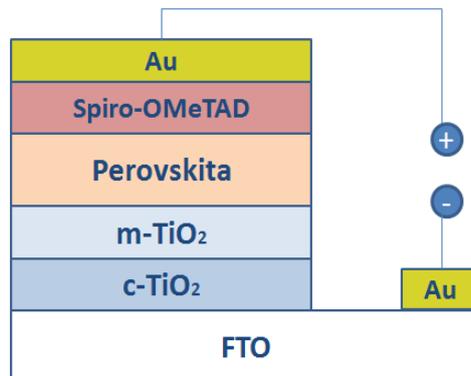


Figura 4. Representación esquemática de una celda solar de perovskita en su configuración más común.

- Un vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) que servirá como sustrato.
- Una capa fina compacta de un contacto selectivo de electrones (ESL), generalmente de TiO_2 .
- Una capa fina mesoporosa del mismo semiconductor (opcional).
- Una capa fina de perovskita (capa activa).
- Una capa fina de un material transportador de huecos (HSL), normalmente Spiro-OMeTAD ($\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^{2'}, \text{N}^{2'}, \text{N}^7, \text{N}^7, \text{N}^{7'}, \text{N}^{7'}$ -octakis(4-metoxifenil)-9,9'-spirobi[9H-fluoreno]-2,2',7,7'-tetramina).
- Un contacto eléctrico conductor, como por ejemplo oro.

Conforme a esta estructura, la luz penetra a través del FTO siendo la capa activa de perovskita la encargada de absorber la luz incidente. Los fotones absorbidos por la capa activa de perovskita generarán un par electrón-hueco en el material. Los electrones generados se inyectan en la capa mesoporosa (ESL) y pasan al circuito externo hasta llegar al contacto de oro. Por otro lado, y de forma simultánea, los huecos se dirigen hacia el HSL y difunden por conducción eléctrica hasta el oro. Solo con el empleo de contactos selectivos se generará una corriente eléctrica al favorecer una separación eficiente de las cargas que reduzcan al mínimo los procesos de recombinación (reacción entre los electrones y huecos fotogenerados).

Es necesario que exista un alineamiento adecuado de las bandas de las diferentes capas para que se produzca una extracción de carga eficiente. La banda de conducción del ESL se debe encontrar a niveles de energía más bajos que la banda de conducción de la perovskita. Por el lado contrario, la banda de valencia del HSL debe estar a niveles de energía más altos que la banda de valencia de la perovskita (ver Figura 5).

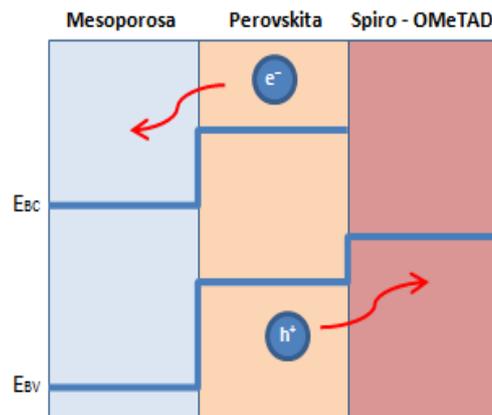


Figura 5. Representación esquemática de un correcto alineamiento de las bandas energéticas en una celda de perovskita y los procesos de transferencia selectiva a los contactos

Los análisis detallados basados en la utilización de una unión simple calculan que el límite teórico de la eficiencia de esta tecnología se sitúa en torno al 31% aunque aún se esté estudiando su comportamiento por su complejidad.^[6]

Sin embargo, a pesar de que las PSC presentan altas expectativas para su utilización a mayor escala en un futuro próximo, éstas adolecen de problemas de inestabilidad en condiciones operativas y ambientales. En cuanto a las condiciones operativas su estabilidad es relativamente baja, teniendo en cuenta que un producto comercializable requiere una garantía de 20 a 25 años con una caída máxima del 10% en el rendimiento.^[6]

Actualmente la investigación en células solares de perovskita se centra en mejorar la estabilidad a largo plazo. La perovskita es un compuesto sensible a la humedad, a la luz ultravioleta y a las altas temperaturas. Por ejemplo, cuando se expone a la humedad, la perovskita tiende a hidrolizarse experimentando una degradación irreversible y descomponiéndose nuevamente en sus precursores. Esto ocurre debido a que las sales utilizadas en la síntesis del compuesto son altamente higroscópicas, y provocan un proceso de degradación que puede ser acelerado por el calor, campos eléctricos y/o la exposición ultravioleta.^[7,8] Así pues, se han sintetizado diferentes perovskitas basadas en distintos cationes y/o haluros para estabilizar la estructura cristalina de la perovskita y mejorar la estabilidad del dispositivo. Un ejemplo de ello es la perovskita CsPbBr₃, cuyo carácter

puramente inorgánico le confiere una mejor estabilidad.^[9] Aunque todos estos avances relacionados con la “*compositional engineering*” han llevado a mejorar la estabilidad del dispositivo y el rendimiento fotovoltaico de los PSC, el hecho es que el impacto de la composición química de la perovskita sobre el comportamiento de muchos procesos físicos que determinan la respuesta fotovoltaica aún no se entiende completamente. Investigar la relación entre la composición química de la perovskita y su respuesta fotovoltaica es uno de los principales objetivos de este TFM.

4. Materiales y métodos

4.1. Fabricación de celdas fotovoltaicas de perovskita

Como ha sido anteriormente mencionado, una PSC se caracteriza por una estructura en multicapas. Por ello, el procedimiento para su montaje conlleva varias operaciones efectuadas de forma secuencial.

4.1.1. Fabricación y optimización del proceso de síntesis de la celda fotovoltaica de perovskita CsPbBr₃

Los dispositivos empleados se caracterizan por la siguiente estructura (ver Figura 4):



Para la fabricación de las PSC, las diferentes capas serán depositadas sobre un sustrato transparente conductor (óxido de estaño dopado con flúor, FTO).

Los sustratos de FTO son sometidos a un protocolo de limpieza en cuatro etapas. En primer lugar, se lavan utilizando una disolución de Hellmanex®, agua desionizada, etanol y 2-propanol durante 15 minutos con cada una en el ultrasonido para posteriormente ser secados con aire comprimido y calentados a 500 °C durante 30 minutos para eliminar cualquier materia orgánica residual.

La capa compacta de dióxido de titanio (TiO₂) se deposita en la cara conductora de los sustratos mediante el método de spray pirólisis. Para ello, los sustratos se colocan sobre una placa calefactora a 450 °C y se pulverizan con una disolución de diisopropóxido de titanio bisacetilacetato (75% en 2-propanol, Sigma-Aldrich) usando oxígeno como gas portador. Se mantiene durante 30 minutos a 450 °C para la formación de la fase anatasa del TiO₂ y se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Esta técnica permite depositar la mezcla en una película delgada de manera homogénea.

La capa de TiO_2 mesoporoso se deposita a partir de la técnica *spin-coating*, a 2000 rpm durante 10 segundos usando una pasta de TiO_2 (Dyesol, 18NR-T) diluida en etanol (1:5 %p.p). Después de mantener los sustratos a 100 °C por 10 minutos, se calientan a 500 °C durante 30 minutos y se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La técnica *spin-coating* está destinada a depositar capas homogéneas en sustratos planos. Para ello se deposita la disolución a utilizar sobre el sustrato y se acciona la rotación para distribuir la capa hasta el borde del sustrato por fuerza centrífuga. Dependiendo de los ajustes en el programa de rotación y del volumen de disolución utilizado, se consigue un espesor determinado. Otro factor determinante es el tipo de atmósfera en la que se produzca la deposición ya que para ciertos reactivos es necesario evitar la absorción de humedad. Para este fin, normalmente se usa N_2 como gas portador e inerte.^[10]

La capa de CsPbBr_3 se obtiene a partir de dos pasos de deposición consecutivos. Para ello se prepara una disolución 1 M de PbBr_2 (Sigma-Aldrich) en DMF o DMF/DMSO, y se calienta a 70 °C durante 20 minutos. A continuación, se filtra usando un tamaño de poro de 0.45 μm y se deposita inmediatamente a partir de *spin-coating*. El recubrimiento por rotación se lleva a cabo a 2500 rpm durante 30 segundos, manteniendo la solución a 70 °C durante todo el proceso. Seguidamente, se secan los sustratos en una placa a 70 °C durante 30 minutos. Tras secar, los sustratos se sumergen en una disolución de 17 mg/ml CsBr (Sigma-Aldrich) en metanol para diferentes tiempos de reacción (10, 12, 15, 17, 40 min) a una temperatura de 60°C. Posteriormente, los sustratos se lavan con 2-propanol y se calientan a 250 °C durante 10 minutos para obtener la estructura cristalina cúbica y por ende, el valor de salto de banda óptimo para esta configuración.

El método de deposición por inmersión o *dip-coating* se designa a la deposición de capas uniformes en una versatilidad de sustratos, de diferente tamaño y forma. Para ello el sustrato se sumerge en la solución precursora y se extrae seguidamente llevándose consigo la película correspondiente. Se conseguirá un espesor determinado dependiendo de la velocidad y ángulo de extracción del sustrato, la tensión superficial del líquido-vapor, la densidad del líquido y la viscosidad del mismo.^[10]

Es importante mencionar que en muchos laboratorios el depósito de perovskita se realiza en una cámara de guantes, con una atmósfera inerte y con una humedad despreciable. No obstante, con la idea de disminuir costes, esta receta ha sido desarrollada con el objetivo de realizar el depósito de perovskita en una atmósfera húmeda (fuera de la cámara de guantes).



Figura 6. Esquema del proceso de deposición de la perovskita CsPbBr₃

El Spiro-MeOTAD es depositado como contacto selectivo de huecos (HTL) disolviendo 72.3 mg del mismo en 1 ml de clorobenceno, 15.5 μ l de disolución de litio bis(trifluorometilsulfonil)mide (LiTFSI) y 28.8 μ l de 4-tert-butilpiridina (TBP). Estos son dopantes que se añaden para dar más conductividad al Spiro. La disolución resultante de HTM es depositada por *spin-coating* a 4000 rpm durante 30 segundos. Finalmente, se depositan 60 nm de oro por evaporación térmica a alto vacío (10^{-5} - 10^{-6} Torr) que actuará como contacto metálico.

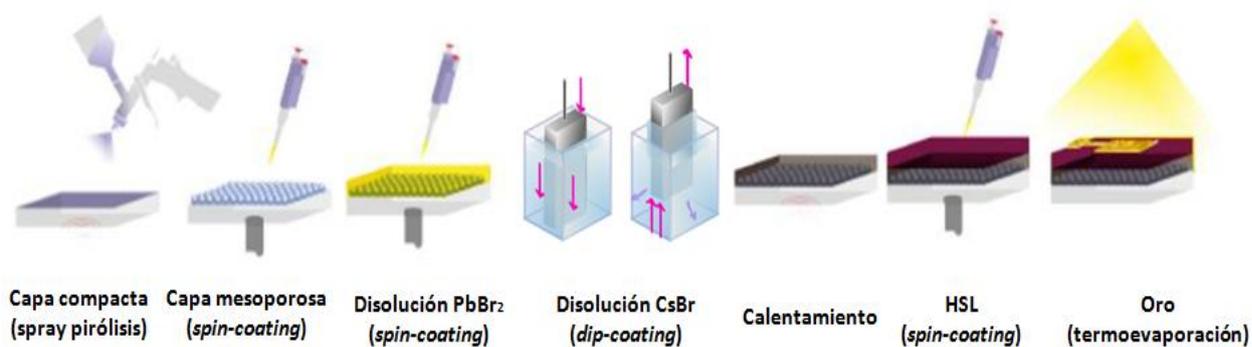


Figura 7. Esquema general de fabricación de un dispositivo fotovoltaico de CsPbBr₃

❖ Estudio del empleo de diferentes disolventes

La morfología óptima de la capa fina de perovskita es una película homogénea continua desprovista de “agujeros” o *pinholes*, como más comúnmente se conoce en el campo de la fotovoltaica. Cuando esta capa es utilizada para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico, la presencia de *pinholes* puede poner en contacto directo la capa ELS y la capa HLS, o incluso el electrodo superior y el inferior, dando lugar a una pérdida de carga y por ende, una dramática reducción de la eficiencia de fotoconversión del dispositivo o incluso el cortocircuitado del mismo.

La utilización de diferentes disolventes influirá en la formación de películas completas y con una morfología uniforme, y por lo tanto en el rendimiento fotovoltaico final del dispositivo fabricado.^[11]

En este trabajo se ha estudiado la influencia de los disolventes DMF y DMSO. Para ello se ha sintetizado por un lado capas finas de perovskita CsPbBr₃ utilizando DMF como disolvente del precursor PbBr₂ y por otro lado se ha llevado a cabo el mismo proceso pero utilizando como disolvente la mezcla de DMF/DMSO (9:1). Se ha caracterizado tanto el material como el dispositivo fabricado posteriormente.

❖ Estudio de diferentes tiempos de *dip-coating*

La conversión del precursor PbBr₂ a la perovskita CsPbBr₃ como resultado de reaccionar con el CsBr estará condicionada por el tiempo de *dip-coating*. Con el objetivo de promover este proceso para conseguir una reacción estequiométrica completa de los precursores y evitar la presencia de impurezas tales como CsPb₂Br₅ y Cs₄PbBr₆, se ha optimizado el tiempo del recubrimiento por inmersión. El tiempo de *dip-coating* no solo determinará la composición de la capa fina sino también el tamaño y forma de los granos. La composición y morfología de la capa de perovskita contribuirá al rendimiento fotovoltaico final dispositivo.^[12]

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio para determinar el tiempo óptimo de *dip-coating*. En un primer lugar se ha realizado un análisis preliminar sintetizando capas finas sometidas a un proceso de inmersión con tiempos comprendidos entre 30 segundos y 20 minutos (30 segundos, 2, 5, 8, 10 y 20 minutos) con el objetivo de determinar un rango de tiempo idóneo. Estas capas fueron caracterizadas visualmente considerando la formación o no de la misma.

Posteriormente se han fabricado dispositivos fotovoltaicos basados en capas finas de perovskitas sometidas a 10, 12, 15, 17 y 40 minutos de inmersión. Se ha caracterizado tanto el material como el dispositivo.

❖ **Estudio del empleo de sal de litio como dopante de la capa m-TiO₂**

Con el objetivo de conseguir dispositivos con una alta eficiencia de conversión energética es necesario reducir las pérdidas de energía y maximizar la extracción de carga que se produce a través de las interfaces de las diferentes capas que constituyen las PSC. Para ello, se realizan diferentes tratamientos químicos empleando disoluciones dopantes en la capa mesoporosa de TiO₂. En concreto, en este trabajo, se usa un tratamiento con una sal de litio.

Se ha demostrado que la capa de TiO₂ dopada con litio presenta propiedades electrónicas superiores al reducir la concentración de trampas electrónicas y mejorar con ello el transporte electrónico.^[13] Además, los iones litio mejoran la interfase TiO₂/perovskita.^[14]

El dopado con sal de litio (LiTFSI en acetonitrilo) se realiza mediante la técnica de *spin-coating*. Se usan 100 µL de una disolución de LiTFSI en acetonitrilo sobre el sustrato con la capa mesoporosa de TiO₂ a 3000 rpm durante 30 segundos. Se mantienen a 100 °C hasta terminar el proceso como método de calcinación, y se introducen en un horno a 450 °C durante 30 minutos. A continuación, cuando los sustratos llegan a 150 °C se introducen en un desecador para evitar que se adhieran moléculas de agua que podrían impedir la correcta cristalización de la perovskita. Este hecho haría disminuir las propiedades de la perovskita y desfavorecería la acción del dopante.

4.1.2. Fabricación de la celda fotovoltaica de perovskita CH₃NH₃PbI₃

En cuanto a las celdas solares de perovskita CH₃NH₃PbI₃ se caracterizan por la siguiente estructura:



La fabricación de este dispositivo será similar al descrito anteriormente exceptuando la capa fina de perovskita.

Primeramente, se prepara una disolución de CH₃NH₃PbI₃ para ser depositado por *spin-coating*. La perovskita es obtenida por la reacción entre yoduro de metilamonio (MAI) y yoduro de plomo (PbI₂) (1:1 % mol) en una mezcla de DMF y DMSO (1:1:1 % mol).

Nuevamente, con la idea de disminuir costes, esta receta ha sido desarrollada con el objetivo de realizar el depósito de perovskita bajo condiciones atmosféricas no controladas y, por tanto, sin necesidad de cámara de guantes. Para ello, antes de depositar la disolución precursora, es necesario ajustar la concentración de DMSO en función de la humedad relativa

del ambiente usando una proporción específica de DMF y DMSO, a la que denominaremos disolución ajustada.^[15]

Tabla 1. Valores de DMSO/DMF en función de la humedad relativa en ambiente

Humedad relativa (%)	DMSO (μl)	DMF (μl)
75	0	682,7
65	52,3	630,4
55	104,6	571,0
45	157,0	525,8
35	179,4	503,4
25	209,3	473,9

Para ello se usa 50 μl de disolución ajustada y se deposita por *spin-coating* a 4000 rpm por 50 segundos por el llamado método *antisolvent*. El *antisolvent* es un disolvente en el cual la perovskita es muy poco soluble. En este caso se ha utilizado dietiléter, que se añade como disolvente selectivo justo antes de que empiece a cristalizar la perovskita en el sustrato y poder así retirar el exceso de DMF/DMSO.

A continuación, el sustrato es calentado a 100 °C durante 3 minutos para conseguir la estructura cristalina cúbica y con ello obtener un valor de salto de banda óptimo para esta configuración.

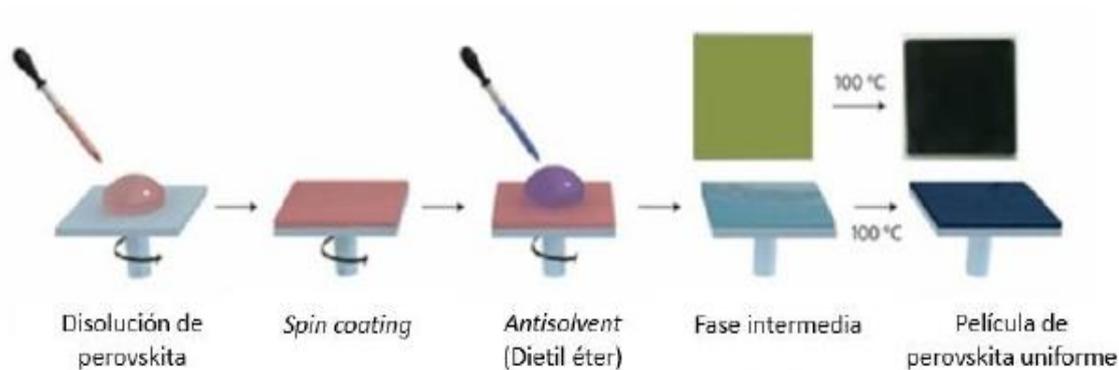


Figura 8. Esquema del proceso de deposición de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

El aspecto de los dispositivos fotovoltaicos final puede observarse en la Figura 9.

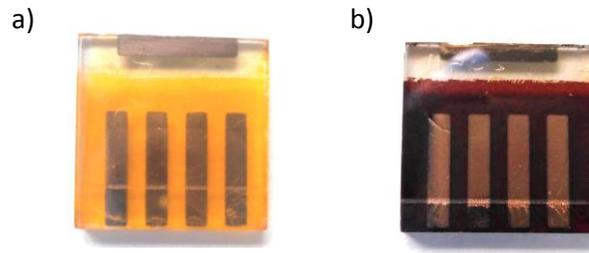


Figura 9. Imágenes frontales dispositivos fotovoltaico de (a) CsPbBr_3 y de (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

4.2. Caracterización de los dispositivos

Diferentes técnicas de caracterización han sido empleadas para determinar el rendimiento fotovoltaico y caracterizar las propiedades tanto ópticas como optoelectrónicas del mismo.

4.2.1. Caracterización morfológica

❖ Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es una técnica de caracterización capaz de producir imágenes de la superficie de una muestra con alta resolución. Su funcionamiento se basa en barrer un área de la muestra con un haz de electrones visualizándose en un monitor la información que hayamos seleccionado en función de los detectores disponibles.

La morfología de la capa de perovskita estará directamente relacionada con el rendimiento fotovoltaico final del dispositivo. Con esta técnica podremos observar la continuidad de las capas formadas, el tamaño y forma de los granos, la presencia de *pinholes*, así como el grosor de las mismas (para una imagen de perfil). En este estudio, la superficie de las capas finas de perovskita se han observado mediante la toma de imágenes SEM (GeminiSEM 300, ZEISS, Germany) usando para ello un detector de electrones secundarios.

4.2.2. Caracterización óptica

❖ Espectrofotometría de absorción

La espectrofotometría de absorción se define como una técnica de caracterización que mide la radiación electromagnética absorbida o transmitida por una muestra según la longitud de onda

a la que se expone. Se compara la intensidad de un haz de luz medida antes y después de la interacción con la muestra, la cantidad de luz que absorbe la misma.^[16]

La medición de la absorbancia nos indica la estructura de bandas de un material dado, es decir, a partir de ésta podemos obtener su *band gap*. Los fotones que poseen una energía inferior a la del *band gap* no son absorbidos debido a que no excitan a los electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción, aunque esto si ocurrirá por debajo de una determinada longitud de onda, observándose un pico intenso en el espectro de absorbancia. La energía de los fotones a esa longitud de onda corresponde al *band gap* del material.

En este estudio se medirá la absorbancia de las diferentes capas finas de perovskita depositadas. Se realizan para longitudes de onda del infrarrojo cercano, visible y el ultravioleta cercano (400 – 850 nm). A partir del espectro de absorbancia identificaremos el *band gap* óptico de las perovskitas CsBrPb₃ y CH₃NH₃PbI₃.

El espectrofotómetro UV-visible usado para la realización de las medidas es un modelo Agilent Cary-100.

❖ Espectrometría de fluorescencia

La espectrometría de fluorescencia es una técnica de caracterización que analiza la emisión que produce una muestra. Consiste en utilizar un haz de luz a una determinada longitud de onda que excita los electrones que se encuentran en su estado electrónico basal provocando que estos pasen a su estado excitado y que emitan una cierta cantidad de luz en su posterior relajación. Se utiliza como técnica complementaria a la espectrometría de absorción.^[16]

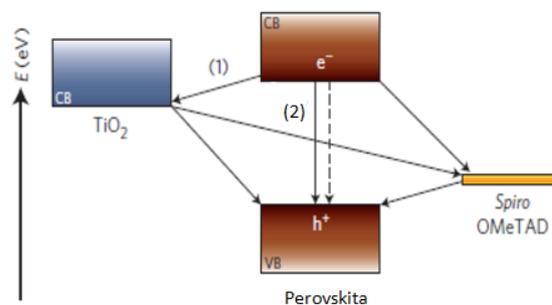


Figura 10. Esquema energético en el que se representa los procesos de extracción de carga (1) por parte del ESL, (TiO₂ en este caso) y la recombinación radiativa (2) causante del fenómeno de fluorescencia

En este estudio las capas finas de perovskita CsPbBr_3 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ serán excitadas con longitudes de onda de 520 y 530 nm, respectivamente. A estas longitudes de onda estos materiales, como se verá más adelante, absorben fuertemente.

Los valores absolutos de fluorescencia de una capa de perovskita depositada sobre el ESL están estrictamente relacionados con la capacidad para la separación de carga. Menor señal de fluorescencia indica que se ha extraído carga de forma más eficiente por parte del ESL, ya que se reduce la cantidad de pares electrón-hueco en la perovskita, que son los responsables de la emisión.

4.2.3. Caracterización del rendimiento fotovoltaico

❖ Curvas *IV* (Curva de Intensidad de corriente-Voltaje)

Los valores de voltaje (potencial) e intensidad de corriente de un dispositivo fotovoltaico en funcionamiento se obtienen a partir de la curva *IV*. Esta se registra bajo iluminación mediante el empleo de un simulador solar (ABET-Sun 2000), con un filtro acoplado que asegura una distribución espectral de la radiación incidente de AM1.5G y temperatura de celda de 25 °C.

La intensidad de luz es de 100 mW/cm^2 (*I sol*). Estas condiciones están estandarizadas según la norma EN61215.

Para realizar las mediciones se usa una máscara de metal con un área activa de 0.16 cm^2 con el objetivo de evitar fenómenos de dispersión de luz que pudieran falsear las medidas realizadas. Las curvas *IV* son obtenidas aplicando un barrido de potencial y registrando la fotocorriente obtenida por parte del dispositivo bajo iluminación.

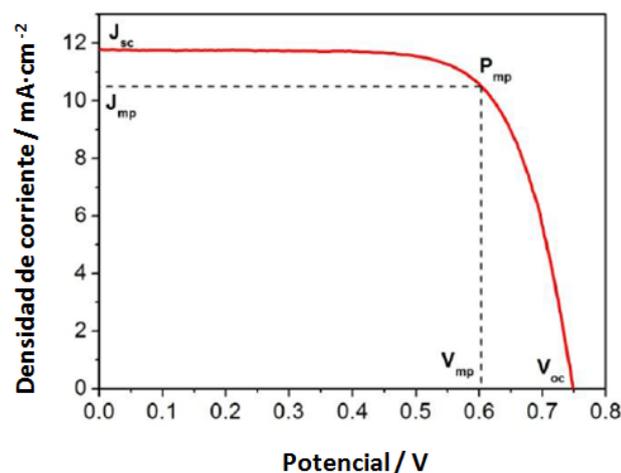


Figura 11. Curva *IV* general y parámetros característicos

Como se ha comentado, a partir de la curva IV se pueden obtener los parámetros fotovoltaicos característicos del dispositivo:

- Voltaje a circuito abierto (V_{oc}): Se define como el máximo valor de voltaje que se registra cuando el dispositivo se encuentra en condiciones de circuito abierto ($R = \infty$, $I = 0$). Este valor está condicionado por el grado de iluminación y los procesos de recombinación.
- Densidad de corriente a cortocircuito (J_{sc}): Determinada por el máximo valor de corriente que difunde por el dispositivo en condiciones de circuito cerrado ($V = 0$, $R = 0$). Este valor está condicionado por la absorbancia de la perovskita, la inyección electrónica en el ESL a través de la interfase con la perovskita y la capacidad de los electrones y de los huecos para alcanzar el contacto antes de recombinar.
- Potencia máxima de salida del dispositivo por unidad de área ($P_{mp}/\text{área}$): Definido como el producto del valor de voltaje en el punto de máxima potencia (V_{mp}) y la corriente en el punto de máxima potencia (J_{mp}).

$$\frac{P_{mp}}{\text{área}} = J_{mp} \cdot V_{mp} \quad (1)$$

A partir de estos parámetros se puede obtener la eficiencia de conversión del dispositivo (*Power Conversion Efficiency (PCE) - η*):

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{sun}} \quad (2)$$

Donde FF es el factor de forma de la celda y P_{sun} es la potencia de luz incidente. A su vez, el factor de llenado viene dado por la siguiente relación:

$$FF = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (3)$$

El factor de forma revela información sobre la forma de la curva característica del dispositivo solar y de cuánto se aproxima a su forma idealizada, definida como un rectángulo con vértices, $(0,0)$, $(0, J_{sc})$, $(V_{oc}, 0)$ y (J_{sc}, V_{oc}) .

❖ Índice de histéresis

La histéresis es una de las características más destacables de las células solares de perovskita que se observa en la medición de la curva *IV*. Según el sentido en el que se lleve a cabo la medida, es decir, si se lleva a cabo desde circuito cerrado a circuito abierto (directo o *forward*) o por el contrario, de circuito abierto a circuito cerrado (inverso o *reverse*), se pueden obtener diferentes valores para los distintos parámetros fotovoltaicos y, por lo tanto, diferentes valores de eficiencia. A estas diferencias encontradas en las curvas *IV* se conoce como fenómeno de la histéresis, que se debe a procesos dinámicos lentos subyacentes que interceptan en la separación de cargas y que dependen de la acumulación de carga en la interfase de la perovskita con los contactos selectivos. Así pues, la histéresis no solo depende de las condiciones en las que se registran la curva *IV* (velocidad de barrido, tiempo de prepolarización y temperatura), sino también de las propiedades y naturaleza de los contactos selectivos de carga y la composición y técnicas de deposición de la perovskita.^[17]

Para cuantificarla se utiliza el llamado índice de histéresis:

$$HI = \frac{(J_{mp})_{inverso} + (J_{mp})_{directo}}{(J_{mp})_{inverso}} \quad (4)$$

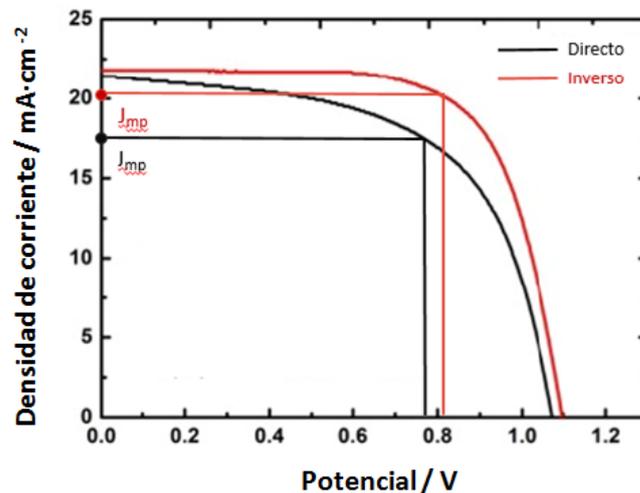


Figura 12. Curva *IV* en barrido directo e inverso

❖ IPCE

La IPCE (*Internal Photocurrent Quantum Efficiency*) es una medida de la eficacia con que el dispositivo convierte la luz incidente en energía eléctrica a una longitud de onda dada. El área debajo de la curva representará el número total de operadores creados por el dispositivo bajo iluminación. Es decir, la integración del espectro de IPCE con el espectro AM 1.5G de radiación solar dará la densidad de corriente eléctrica (J_{sc}). La IPCE dependerá de la eficiencia para absorber fotones de una determinada longitud de onda, de la eficiencia de separación de carga relacionada con la inyección de carga en sus correspondientes contactos selectivos y de la eficiencia de recolección de carga, que dependerá de los electrones y huecos que alcanzan el circuito externo sin recombinar.

La IPCE se midió usando una lámpara Oriel Xenon acoplada al monocromador McPherson. La intensidad de la luz se determinó como una función de la longitud de onda utilizando un fotodiodo de silicio calibrado (PH-100 Si, GENTECE).

4.2.4. Caracterización eléctrica

❖ Espectroscopia de impedancia

La espectroscopia de impedancia es una técnica muy útil para conocer y comprender el comportamiento interno de un dispositivo fotovoltaico, pudiendo de este modo caracterizar los diversos procesos que determinan su rendimiento.

Esta técnica de caracterización se define como un procedimiento experimental en el cual el voltaje del dispositivo es perturbado por una modulación sinusoidal de pequeña amplitud y la corriente sinusoidal resultante se mide como función de frecuencia de modulación.

La respuesta de corriente eléctrica en un experimento de impedancia será sinusoidal a la misma frecuencia que ocurre la perturbación, que puede mostrar un desfase (Φ) producido por procesos electrónicos internos que tienen lugar en el material perturbado.

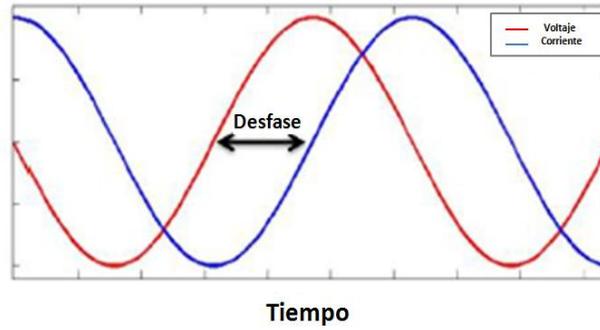


Figura 13. Respuesta sinusoidal de corriente en un sistema lineal

El voltaje aplicado y la respuesta de corriente eléctrica detectada pueden ser definidas respectivamente del siguiente modo:

$$V(\omega) = V_o \cos \omega t \quad (5)$$

$$I(\omega) = I_o \cos(\omega t + \Phi) \quad (6)$$

Siendo $V(\omega)$ el potencial aplicado y $I(\omega)$ la respuesta de corriente, la frecuencia angular (ω) se define como:

$$\omega = 2 \pi f \text{ (rad } s^{-1}\text{)} \quad (7)$$

Considerando la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (8)$$

y en analogía a la misma se puede definir la impedancia del siguiente modo:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_o \cos \omega t}{I_o \cos(\omega t + \Phi)} \quad (9)$$

Los números complejos permitirán una representación más simple de las magnitudes utilizadas y de las fases de entrada y salida, para ello se recurre a la relación de Euler:

$$e^{jx} = \cos(x) + j \text{ sen}(x) \quad (10)$$

De este modo, la relación anterior se puede expresar en términos de Z_o y del desfase Φ de la siguiente forma:

$$Z = \frac{V_o}{I_o} e^{-j\Phi} = Z_o e^{-j\Phi} \quad (11)$$

Así pues, es posible descomponer la impedancia en dos componentes, una real y una imaginaria.

$$Z_o e^{-j\Phi} = Z_o \cos(\Phi) - Z_o \text{sen}(\Phi) \quad (12)$$

Alterando la frecuencia de la señal aplicada, se obtendrá la impedancia de un sistema en función de la frecuencia. El experimento se realiza a un voltaje estacionario fijo (sobre el cual se aplica la perturbación modulada) o a una iluminación fija que genera un fotovoltaje estacionario.

La impedancia es representada principalmente a partir de estos dos diagramas:

- Diagrama de Bode: En el cual se representa el módulo de Z y fase frente a la frecuencia.
- Diagrama de Nyquist: En el cual se representa la componente real en el eje X y la componente imaginaria en el eje Y.^[18]

Para poder extraer los procesos físicos que originan un espectro de impedancia, es necesario ajustar tal espectro a un circuito equivalente donde se simulen los procesos internos que tienen lugar en el comportamiento eléctrico de una muestra. Para ello, se usa un software específico, siendo el más habitual el paquete *Zview* (*Scribner*). Los elementos que componen este circuito son elementos eléctricos tales como resistencias, condensadores e inductores dispuestos en serie o en paralelo y que generan una respuesta en impedancia que se adapta a los espectros obtenidos. Uno de los más utilizados para el ajuste de los espectros de impedancia obtenidos para las celdas de perovskitas, es el circuito equivalente mostrado en la Figura 14, que incluye una resistencia en serie (R_s) y dos elementos “RC” dispuestos en serie, siendo R la resistencia y C la capacitancia.

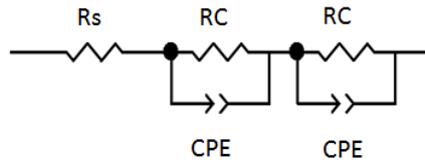


Figura 14. Esquema circuito RC

El argumento del diagrama de Nyquist para un elemento RC es siempre un semicírculo. En la Figura 15, se muestra un espectro típico de una celda de perovskita, en donde se pueden apreciar varios de estos semicírculos.

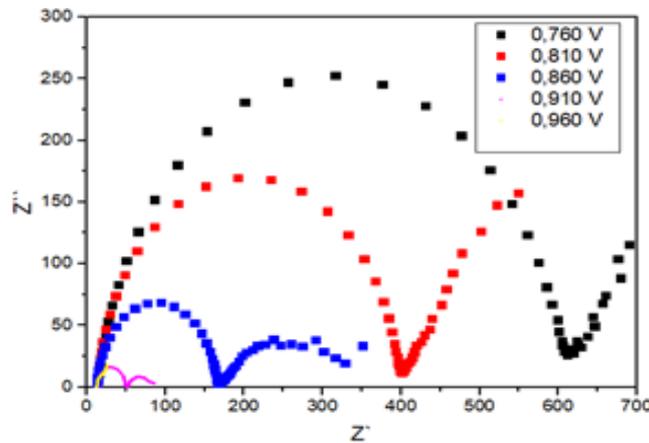


Figura 15. Diagrama de Nyquist típico de celdas de perovskita registrados a distintos valores de voltaje estacionario

La capacitancia y la resistencia en paralelo definen la constante de tiempo de tal elemento RC ($\tau = R \cdot C$). De esta manera, y considerando que la impedancia es desarrollada mediante la aplicación de una perturbación sinusoidal con respecto a la frecuencia, se podrán obtener las constantes de tiempo características de aquellos procesos que ocurran en una escala de tiempo diferente. En concreto, tal como se detallará más adelante, mediante el empleo de la espectroscopia de impedancia sobre una celda de perovskita, no solo podremos distinguir fenómenos eléctricos e iónicos, sino procesos interfaciales como procesos propios que tienen lugar en el *bulk* de la perovskita.

5. Resultados y discusión

5.1. Optimización del proceso de síntesis de la perovskita CsPbBr₃

Las propiedades morfológicas y ópticas de las capas finas de CsPbBr₃ se han caracterizado a partir de imágenes SEM, espectros de absorbancia y fluorescencia.

En primer lugar, con la finalidad de determinar un tiempo óptimo para la síntesis de la perovskita, las capas finas de PbBr₂ previamente depositadas sobre el ESL han sido sometidas a un proceso de inmersión en la disolución de CsBr usando diferentes tiempos de *dip-coating* (30 segundos, 2, 5, 8, 10 y 20 minutos). Aunque los resultados no se muestran, tiempos inferiores a 10 minutos han sido descartados por la no formación de la perovskita. Por mera observación, estos primeros resultados preliminares apuntaban a que son necesarios tiempos más largos para la formación de la perovskita mediante la reacción del PbBr₂ y CsBr (10-20 min). No obstante, considerando los datos publicados previamente en la bibliografía,^[12] un tiempo de 40 minutos como tiempo de *dip-coating* ha sido también contemplado para las posteriores síntesis.

Las Figuras 16 y 17 muestran las imágenes SEM obtenidas para los diferentes tiempos de *dip-coating* (10, 12, 15, 17 y 40 minutos) y diferentes disolventes (DMF y DMF/DMSO) empleados. Ambas figuras confirman la influencia del tiempo de *dip-coating* en la formación de una capa homogénea, así como su impacto sobre el tamaño y forma de los granos. En las capas finas de perovskita en las que se ha usado DMF como disolvente para el PbBr₂ (Figura 16) se puede observar cómo a medida que aumenta el tiempo de inmersión los granos de aspecto cúbico están cada vez más definidos mostrando unos límites bastante claros. Además, se observa un aumento del tamaño del grano a medida que aumenta el tiempo de inmersión, obteniendo granos con un tamaño comprendido en el rango de 350-600 nm para tiempos de 10 minutos y 600-700 nm para tiempos de 40 minutos. Esta forma cúbica tan definida presenta una relación directa con el número de *pinholes*. A medida que la forma cúbica de los granos se hace más evidente, se observa un aumento de las fronteras entre los mismos dando lugar a numerosos *pinholes*.

En cuanto a las películas delgadas de perovskita en las que se ha usado la mezcla de DMF/DMSO (Figura 17) se puede observar como la forma de los granos sigue la misma tendencia, de cubos poco o nada definidos en este caso, a cubos totalmente definidos a medida que aumenta el tiempo de la técnica de deposición. A pesar de que a tiempos largos los granos presentan una estructura cúbica muy definida, el número de *pinholes* disminuye dando lugar a una capa homogénea, como puede observarse en la Figura 17e.

Analizando el impacto del disolvente utilizado, se muestra como mediante el uso de la mezcla de disolventes DMF/DMSO (Figura 17) se observa una mayor cantidad de *pinholes* en la capa de perovskita incluso a tiempos cortos de *dip-coating* así como la presencia de impurezas o una fase aparentemente no cristalina de perovskita (Figura 17e).

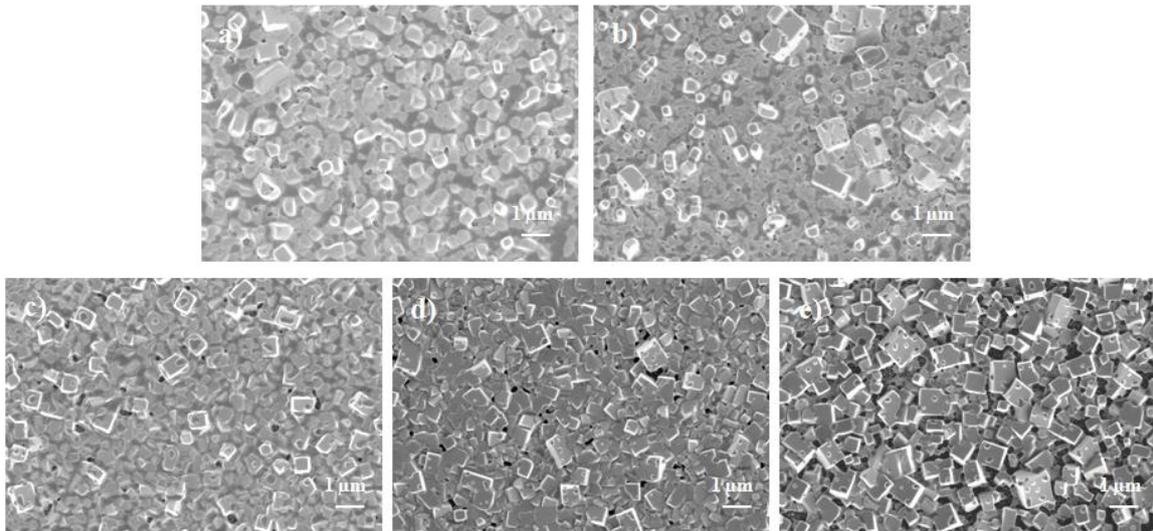


Figura 16. Imágenes SEM de capas finas de perovskita CsPbBr₃ usando (a) 10 minutos, (b) 12 minutos, (c) 15 minutos, (d) 17 minutos y (e) 40 minutos como tiempos de *dip-coating* y DMF como disolvente.

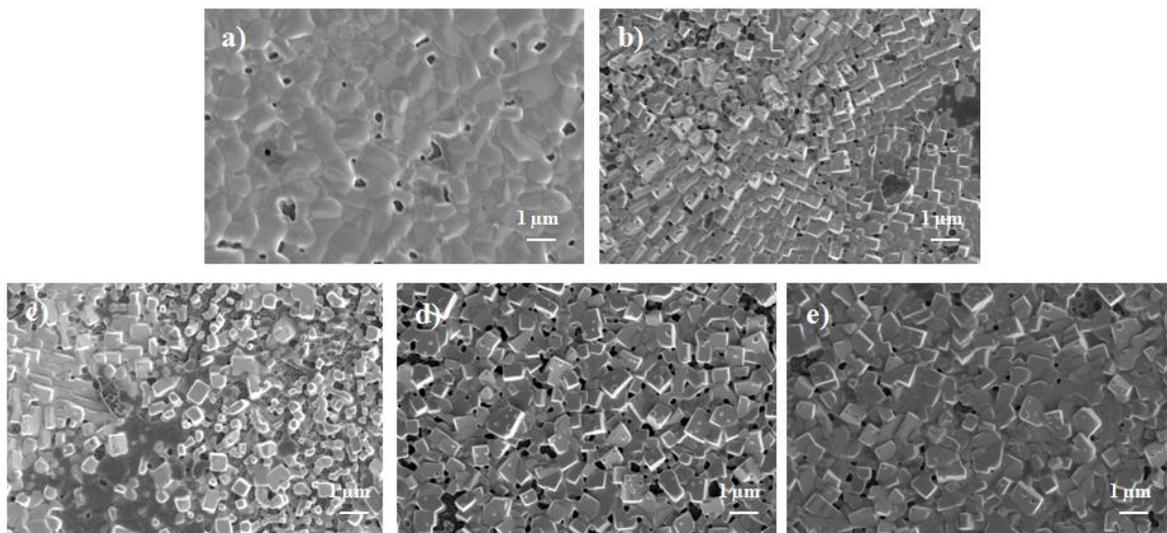


Figura 17. Imágenes SEM de capas finas de perovskita CsPbBr₃ usando (a) 10 minutos, (b) 12 minutos, (c) 15 minutos, (d) 17 minutos y (e) 40 minutos como tiempos de *dip-coating* y DMF/DMSO como disolvente.

Los espectros UV-Vis obtenidos para las películas CsPbBr₃ se muestran en la Figura 18a. Estos se caracterizan por tener un rango de absorción en la región visible del espectro. Independientemente del tiempo de *dip-coating* o disolvente empleado, todos los espectros muestran un *onset* (inicio de absorción) en torno a 530 nm. Como es de esperar, al utilizar la misma perovskita, los espectros de absorbancia muestran la misma forma, aunque se pueden apreciar diferencias significativas en cuanto al valor máximo de absorción.

Tanto las capas finas de perovskita sintetizadas con el uso del disolvente DMF como las sintetizadas con el uso de la mezcla DMF/DMSO muestran una tendencia clara. En ambos casos, a medida que aumenta el tiempo de *dip-coating* el máximo del espectro de absorción disminuye considerablemente pasando de un valor de absorbancia de entorno a 2 (10 y 12 minutos de *dip-coating*) a una absorción con valores de apenas 0.45 unidades arbitrarias –u.a.– (40 minutos de *dip-coating*). En cuanto a las láminas delgadas de perovskita en las que se usa DMSO como disolvente, la tendencia es totalmente la misma, aunque menos pronunciada. A medida que aumenta el tiempo de *dip-coating*, el máximo de absorción disminuye, pasando de una absorción de 1.6 (10 minutos de *dip-coating*) a una absorción de apenas 0.9 u.a. (40 minutos de *dip-coating*).

En cuanto a los espectros de fluorescencia (Figura 18b), se puede observar un pico intenso a 795 nm, discrepando con los datos recogidos en la bibliografía que considera el pico a 525 nm.^[19] Esta discrepancia puede ser debida a la presencia de estados localizados intercalados en el *band gap* en nuestras capas de perovskitas.

Tanto para las películas delgadas de perovskita sintetizadas con el uso del disolvente DMF como las sintetizadas con la mezcla DMF/DMSO se aprecia una tendencia. En el caso de las capas delgadas en la que se usa DMF como disolvente, a medida que aumenta el tiempo de *dip-coating* la intensidad de la señal de fluorescencia se hace más intensa, pasando de una intensidad de 80 (10 minutos de *dip-coating*) a una de 260 u.a. (40 minutos de *dip-coating*). Por el lado contrario, la intensidad de la señal de fluorescencia que presentan las capas finas sintetizadas con la mezcla de DMF/DMSO sigue la tendencia opuesta, a medida que aumenta el tiempo de la técnica de inmersión disminuye la intensidad. En este último caso se pasa de una intensidad de 320 (10 minutos de *dip-coating*) a una de 40 u.a. (40 minutos de *dip-coating*).

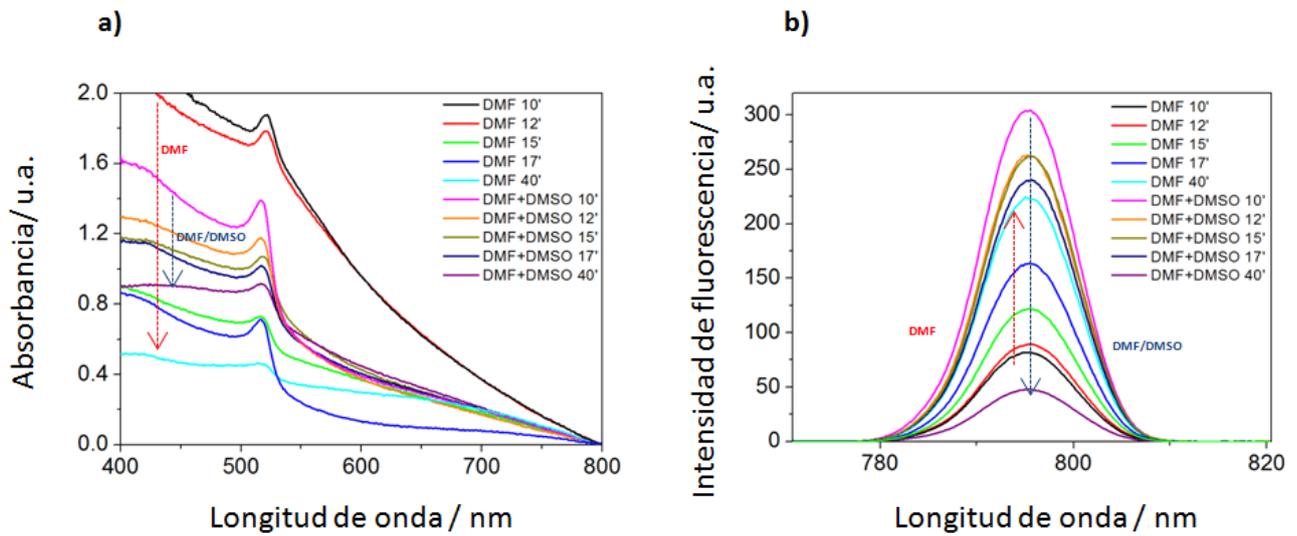


Figura 18. a) Espectros UV-Vis de películas CsPbBr₃ a diferentes tiempos de *dip-coating* y disolventes. b) Espectros de fluorescencia de películas CsPbBr₃ a diferentes tiempos de *dip-coating* y disolventes

Una vez analizadas las propiedades morfológicas y ópticas de las capas finas se han fabricado dispositivos a partir de las mismas caracterizando su rendimiento fotovoltaico. Algunos de estos dispositivos han sido fabricados usando una capa mesoporosa de titanio dopada con sal de litio. El impacto del dopado es mostrado en las Figuras 19c y 19d.

Tal como se puede apreciar en las Figura 19 el uso de distintos disolventes y el tiempo de *dip-coating* no solo afectarán a las propiedades morfológicas y ópticas, sino también al rendimiento fotovoltaico del dispositivo.

En cuanto a los dispositivos fotovoltaicos fabricados con el uso del disolvente DMF, se puede observar una caída de la J_{sc} y del V_{oc} a medida que aumenta el tiempo de *dip-coating* (Figura 19a). Por el contrario, los dispositivos fabricados con el uso de DMF/DMSO tienen un comportamiento fotovoltaico opuesto. A medida que aumenta el tiempo de inmersión, la J_{sc} y el V_{oc} también aumentan (Figura 19b). Este comportamiento no es sorprendente tras el análisis exhaustivo de los espectros de absorbancia y fluorescencia. Considerando que, en condiciones de circuito cerrado el efecto de la recombinación es menos importante, la J_{sc} estará determinada principalmente por la capacidad de la perovskita para absorber luz (Figura 18a) y su capacidad para inyectar los electrones en el ESL (Figura 18b). Como ya se analizó, las capas sintetizadas con ambos tipos de disolventes presentan una absorbancia decreciente a medida que aumenta el tiempo de *dip-coating*. Sin embargo, los espectros de fluorescencia muestran un comportamiento opuesto que podrían explicar la tendencia de las J_{sc} obtenidas

para ambos disolventes y los diferentes tiempos de *dip-coating*. A medida que aumenta el tiempo de *dip-coating*, aumenta la intensidad de la señal de fluorescencia en las capas finas sintetizadas con DMF, lo cual se traduce en una reducción de la capacidad de inyección de carga en el ESL (separación de carga) y, por tanto, en una caída de la corriente. En cambio, en el caso de aquellas películas de perovskitas en las que se ha usado la mezcla de DMF/DMSO como disolvente, la intensidad de la señal de fluorescencia disminuye. Dicho de otra manera, a pesar de la caída de absorbancia con el tiempo de *dip-coating*, la mejora en la J_{sc} es debida a una mejor capacidad para separar la carga fotogenerada.

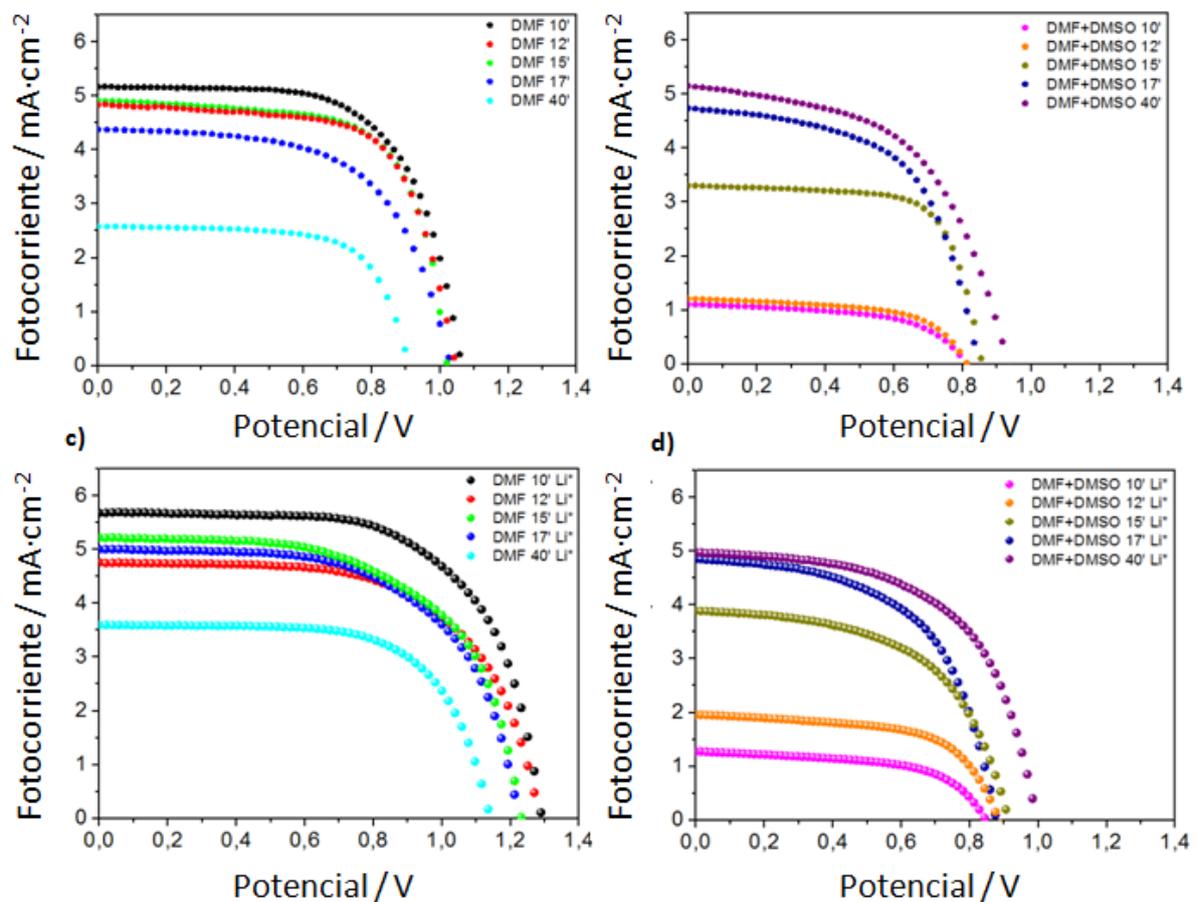


Figura 19. a) Curvas *IV* de dispositivos fotovoltaicos de CsPbBr_3 a diferentes tiempos de *dip-coating* y disolvente DMF. b) Curvas *IV* de dispositivos fotovoltaicos de CsPbBr_3 a diferentes tiempos de *dip-coating* y disolvente DMF/DMSO. c) Curvas *IV* de dispositivos fotovoltaicos de CsPbBr_3 a diferentes tiempos de *dip-coating*, disolvente DMF y sal de litio como dopante. d) Curvas *IV* de dispositivos fotovoltaicos de CsPbBr_3 a diferentes tiempos de *dip-coating* y disolvente DMF/DMSO y sal de litio como dopante.

En cuanto al V_{oc} la diferencia de tendencia entre los dispositivos sintetizados con diferentes disolventes se relaciona con la presencia de *pinholes*. Una mayor cantidad de *pinholes* en la capa de perovskita conlleva la aparición de rutas adicionales de recombinación directa entre el ESL y el HTL (*shunting*) dando lugar a una caída del voltaje. Este fenómeno puede corroborarse a partir de las imágenes SEM (Figuras 16a y 17e), en las que se pueden observar una menor cantidad de *pinholes* en estos dispositivos. En concreto, los mejores resultados en cuanto al V_{oc} han sido obtenidos para un tiempo de *dip-coating* de 10 minutos en el caso de los dispositivos en los que se ha usado DMF como disolvente o de 40 minutos en el caso de los dispositivos sintetizados con el uso de la mezcla de DMF/DMSO.

Además, también se aprecian diferencias en el FF en base al disolvente usado (Tabla 2), cuando se usa la mezcla de DMF/DMSO el FF decae en varias unidades. Este hecho podría explicarse nuevamente por la presencia de una mayor cantidad de *pinholes* en la capa de perovskita, tal como se observó en las imágenes SEM.

Considerando los dispositivos en los que se les ha adicionado la sal de litio como dopante, tal como se puede observar en las Figuras 19c y 19d, la adición de la misma mejora ligeramente la J_{sc} y en gran medida el V_{oc} de los dispositivos preparados con ambos disolventes. Sin embargo, esta mejora es más acentuada en aquellos dispositivos en los que se ha usado DMF como disolvente. Un análisis más exhaustivo sería necesario para analizar el mayor impacto del dopado del ESL sobre los dispositivos donde la perovskita fue depositada usando únicamente DMF como disolvente.

Tras este estudio sistemático del impacto del disolvente empleado, el tiempo de *dip-coating* y dopado del ESL, podemos concluir que las condiciones óptimas para la síntesis de la perovskita $CsPbBr_3$ son: (1) empleo de DMF como disolvente para el CsBr, (2) 10 minutos como tiempo de *dip-coating* y (3) dopado del ESL con sal de litio. De hecho, usando esta metodología se ha obtenido una PCE máxima del 4.9%. Estos valores se encuentran muy próximos a los valores record de eficiencias reportados previamente en la bibliografía. Incluso se ha obtenido un V_{oc} (1.32 V) superior al V_{oc} record publicado para este tipo de celdas fotovoltaicas.^[20]

Tabla 2. Datos de los parámetros característicos de los dispositivos fabricados

CsPbBr ₃	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
DMF 10'	5.17	1062	64.8	3.6
DMF 12'	4.85	1009	67.6	3.4
DMF 15'	4.91	1006	62.3	3.0
DMF 17'	4.38	1008	60.8	2.7
DMF 40'	2.58	908	68.0	1.6
DMF+DMSO 10'	1.10	812	56.4	0.5
DMF+DMSO 10'	1.21	813	59.2	0.6
DMF+DMSO 10'	3.30	856	59.1	1.9
DMF+DMSO 10'	4.74	845	57.8	2.3
DMF+DMSO 10'	5.15	933	53.5	2.6
DMF 10' Li*	5.69	1290	63.9	4.7
DMF 12' Li*	4.76	1284	61.7	3.9
DMF 15' Li*	5.22	1230	60.1	3.8
DMF 17' Li*	5.07	1223	60.5	3.7
DMF 40' Li*	3.60	1140	62.6	2.7
DMF+DMSO 10' Li*	1.27	847	57.5	0.6
DMF+DMSO 12' Li*	1.96	884	60.7	1.1
DMF+DMSO 15' Li*	3.89	913	55.5	2.0
DMF+DMSO 17' Li*	4.74	845	57.8	2.3
DMF+DMSO 40' Li*	5.21	945	53.2	2.7

5.2. Comparativa de las propiedades fotovoltaicas y eléctricas de los dispositivos basados en las perovskitas CsPbBr₃ y CH₃NH₃PbI₃

Las propiedades morfológicas y ópticas de las películas de las perovskitas MAPI (CH₃NH₃PbI₃) y CsPbBr₃ se han caracterizado por imágenes SEM y espectros de absorbancia como se muestra en la Figura 20. Para ambas configuraciones, se han formado capas cristalinas sin *pinholes* (Figuras 20a y 20b). En el caso de las películas de MAPI, se observa un tamaño de grano de alrededor de 200 nm, mientras que las películas de la perovskita CsPbBr₃ presenta un tamaño de grano más heterogéneo con un predominio de granos cúbicos.

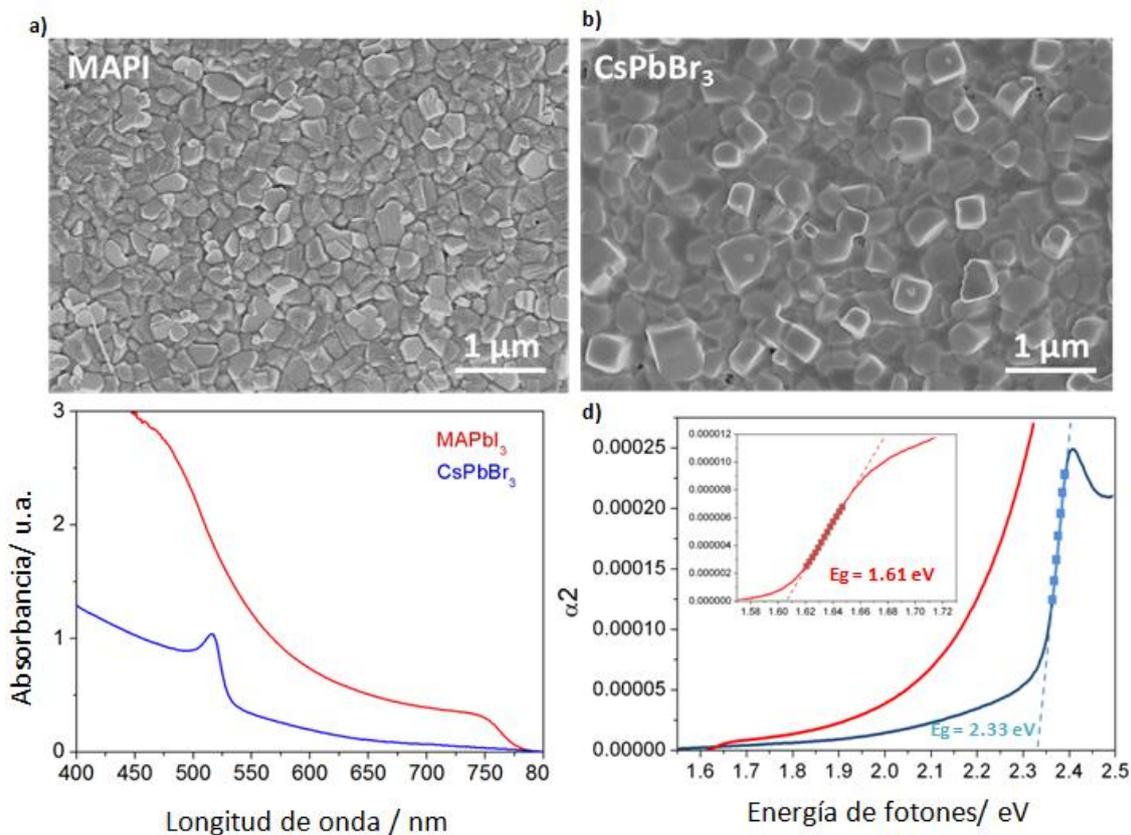


Figura 20. (a) Imagen SEM de capa de perovskita MAPbI₃. (b) Imagen SEM de capas de perovskita CsPbBr₃. (c) Espectros de absorbancia de MAPbI₃ y CsPbBr₃. (d) *Band gap* óptico de MAPbI₃ y CsPbBr₃.

El reemplazo de MA⁺ e I⁻ como catión y haluro en la red de perovskita por Cs⁺ y Br⁻, respectivamente, no solo determina las propiedades estructurales y/o morfológicas de las películas de perovskita, sino también las propiedades ópticas (Figura 20c y 20d). Los espectros UV-Vis obtenidos para las películas MAPI y CsPbBr₃ muestran una amplia absorción en el rango del visible con un inicio a 800 y 530 nm, respectivamente. Este notable cambio en los espectros de absorbancia se debe principalmente al intercambio del haluro (I⁻→Br⁻) en la red de perovskita. Tal como ha sido previamente descrito en la bibliografía, los espectros de absorbancia y el *band gap* de la perovskita pueden ajustarse dependiendo de la proporción de yoduro/bromuro.^[20] En línea con esos resultados, se ha obtenido un *band gap* de 1.61 eV para películas de perovskita MAPI y de 2.33 eV para la perovskita CsPbBr₃, como se presenta en la Figura 20d. Adicionalmente, se observa la existencia de una cola larga de absorción por debajo del *band gap* en el caso del CsPbBr₃, probablemente debido a la existencia de estados localizados en el *band gap*.

Con el fin de estudiar el impacto de la composición de la perovskita en la respuesta fotovoltaica, se ha analizado la PCE así como la histéresis de ambas configuraciones. La Figura 21a muestra las curvas *IV* obtenidas para los mejores dispositivos basados en las perovskitas MAPI y CsPbBr₃. De manera promedio, se han obtenido eficiencias de conversión fotovoltaica de 14.9% (J_{sc} : 19.2 mA·cm⁻², V_{oc} : 1037 mV y FF : 0.74) y 4.1% (J_{sc} : 5.3 mA·cm⁻², V_{oc} : 1254 mV y FF : 0.61) para dispositivos basados en MAPI y en CsPbBr₃, respectivamente. A pesar del alto V_{oc} obtenido para los dispositivos basados en CsPbBr₃, la caída de PCE observada para estos dispositivos es debida a su menor J_{sc} y FF . Para entender la diferencia de J_{sc} observada para ambas configuraciones se han analizado sus espectros IPCE (Figura 21b). Para los dispositivos MAPI, el espectro de IPCE está en el rango del 90% al 60% para longitudes de onda entre 400 nm y 750 nm. En cambio, los valores más bajos de IPCE (65%) en el rango de 400-550 nm encontrados para dispositivos basados en CsPbBr₃, junto con su espectro de absorción más acotado con respecto a MAPI justifican su J_{sc} inferior.

Según la bibliografía, la histéresis encontrada en las curvas *IV* de las PSC podría explicarse como un proceso capacitivo asociado con una acumulación de carga interfacial (iones móviles) y su interacción interfacial con la superficie ESL bajo una polarización eléctrica.^[14] Sin embargo, otras teorías sugieren que este fenómeno se debe al comportamiento ferroeléctrico bajo una polarización eléctrica que produce la reorientación de las moléculas orgánicas dipolares en la estructura cristalina.^[21] Más recientemente, se ha demostrado que el tamaño del catión, que establece la red cristalina, puede determinar la migración de iones móviles (haluro).^[22] En cualquier caso, el momento dipolar del catión orgánico MA⁺ y/o su tamaño molecular mayor con respecto al catión Cs⁺ no polar podría explicar el comportamiento de histéresis encontrado en la curva *IV* obtenida para dispositivos MAPI y CsPbBr₃ (Figura 21c).

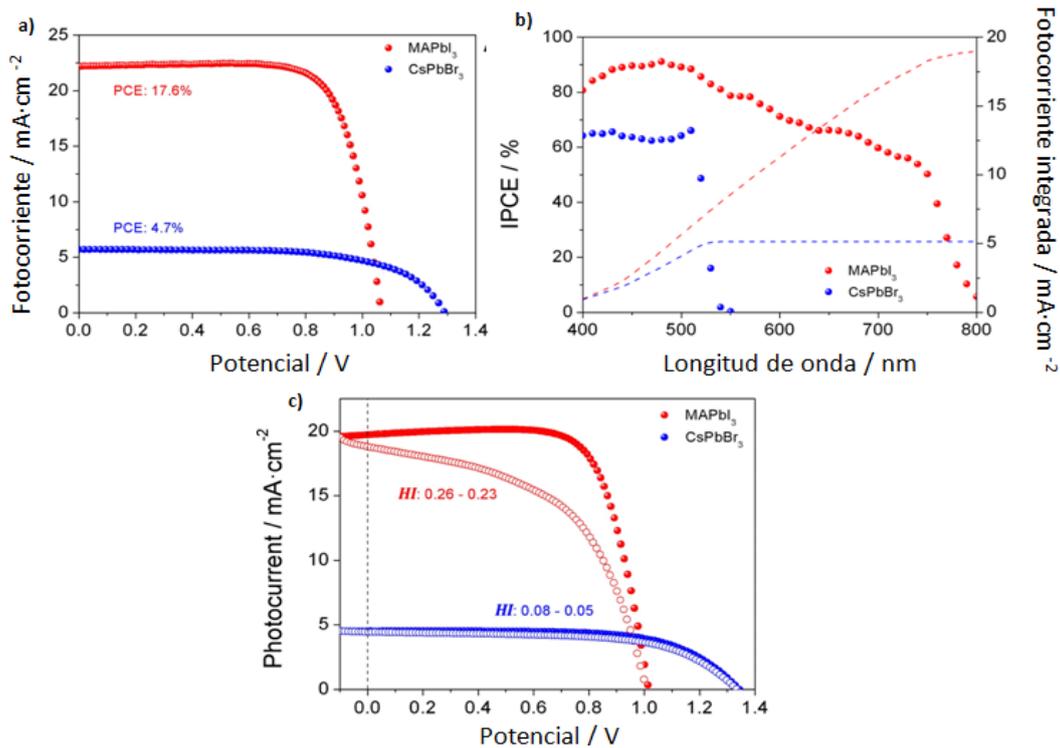


Figura 21. (a) Curvas *IV* de dispositivos fotovoltaicos basados en MAPI y CsPbBr₃. (b) Espectros de IPCE para dispositivos fotovoltaicos basados en MAPI y CsPbBr₃. (c) Curvas *IV* medidas en barrido directo e inverso para dispositivos fotovoltaicos basados en MAPI y CsPbBr₃.

Una vez analizado las propiedades morfológicas, ópticas y el rendimiento fotovoltaico, se han estudiado las características eléctricas de ambas configuraciones usando espectroscopia de impedancia (EIS). En concreto, el análisis de EIS se ha realizando en condiciones de circuito abierto (OC) bajo diferentes intensidades de luz.

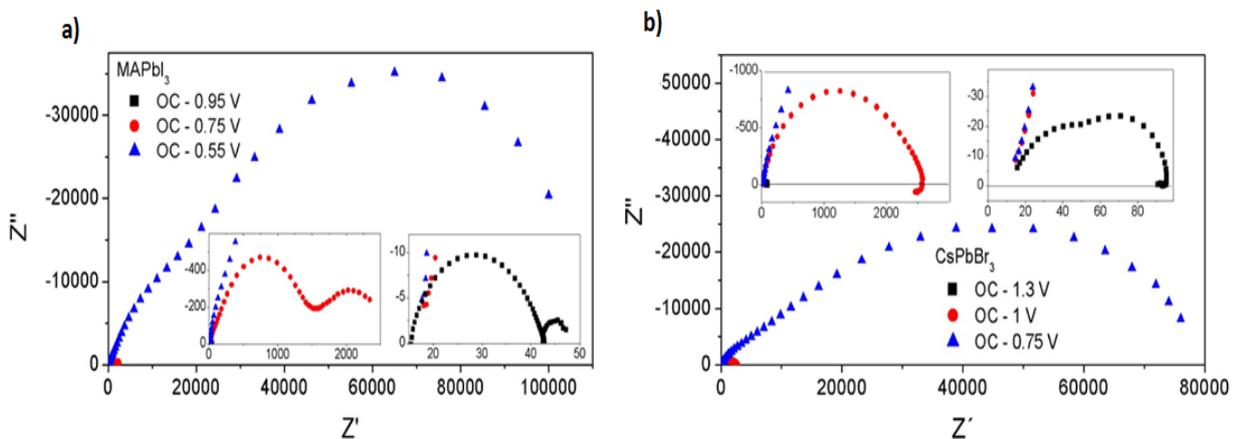


Figura 22. Gráficos Nyquist de espectros de impedancia obtenidos para (a) dispositivos basados en MAPI y (b) CsPbBr₃ bajo iluminación en circuito abierto.

La Figura 22 muestra los diagramas de Nyquist (Z'' - Z') de los espectros de impedancia para las dos configuraciones bajo iluminación a diferentes potenciales aplicados en el rango de frecuencias de 10^6 - 10^{-2} Hz. Las representaciones de Nyquist de dispositivos basados en MAPI (Figura 22a) se caracterizan por la presencia de dos semicírculos o arcos. La señal de alta frecuencia (Hf) está relacionada con los procesos de transporte y recombinación de carga en la capa de perovskita, mientras que la señal de baja frecuencia (Lf) se ha asociado con el movimiento iónico, la acumulación de carga interfacial e incluso procesos de recombinación. Esta última señal de Lf se ha relacionado además con la histéresis.^[15] Sin embargo, en los diagramas de Nyquist obtenidos para dispositivos basados en CsPbBr_3 (Figura 22b) solo se observan dos semicírculos distinguidos en el rango de Hf con potenciales aplicados cercanos a 1.3 V. Para un menor potencial aplicado, solo se observa un semicírculo en el rango de Hf , lo que sugiere la presencia de dos procesos con dos constantes de tiempo demasiado cercanas para ser distinguidas por EIS. La ausencia de la señal Lf parece estar relacionada con la poca histéresis que presentan estas celdas.

Considerando las diferencias del espectro de impedancia de Nyquist obtenido para los dispositivos basados en MAPI y CsPbBr_3 , se han empleado diferentes modelos de circuitos equivalentes para analizar el comportamiento eléctrico de ambas configuraciones. Para dispositivos basados en la perovskita MAPI se empleó un circuito simple con una resistencia en serie (R_s) y dos elementos “RC” dispuestos en serie. Sin embargo, para los dispositivos basados en CsPbBr_3 se ha usado el mismo circuito pero con solo un elemento “RC”.

Los elementos de capacitancia y resistencia, extraídos a partir de los diagramas de Nyquist y los modelos de circuitos equivalentes pertinentes se representan en la Figura 23. Es de destacar que para los dispositivos basados en CsPbBr_3 solo se extrajeron la resistencia Hf y la capacitancia Hf .

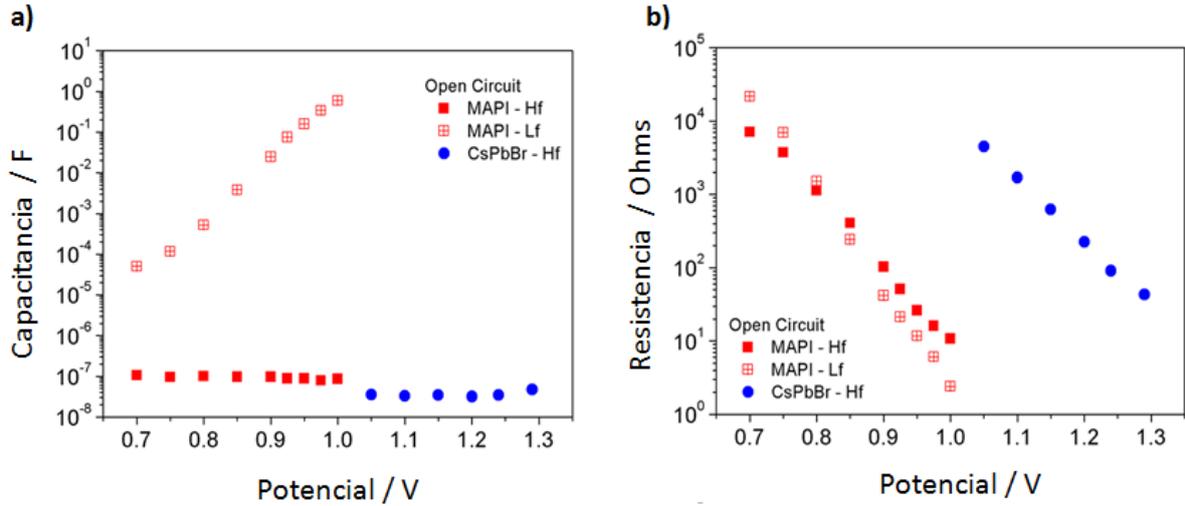


Figura 23. (a) Capacitancia frente al potencial para dispositivos basados en perovskita MAPI y CsPbBr₃. (b) Resistencia frente al potencial para dispositivos basados en perovskita MAPI y CsPbBr₃.

En relación con la capacitancia, se encontraron dos dependencias de voltaje diferentes para las capacitancias de *Hf* y *Lf* (Figura 23a). Las capacitancias *Hf* obtenidas para las dos configuraciones muestran un comportamiento independiente del voltaje, por eso podemos observarlas como planas. Esta diferencia encontrada para los dispositivos basados en MAPI y CsPbBr₃ se explica en términos de la capacitancia geométrica ($C = A\epsilon/d$), que depende del (*A*) área de superficie, (ϵ) el parámetro de permitividad y (*d*) el espesor de la capa de perovskita.^[23] Sin embargo, la capacitancia *Lf* de los dispositivos basados en MAPI muestra una tendencia exponencial a altos potenciales aplicados, atribuyéndose a una acumulación de carga interfacial debida a la polarización eléctrica como consecuencia del potencial externo aplicado.

En cuanto al elemento de resistencia (Figura 23b), la resistencia *Hf* y *Lf* extraída para MAPI, así como la resistencia *Hf* extraída para dispositivos basados en CsPbBr₃ varían exponencialmente con el potencial según la siguiente ecuación:^[15]

$$R_{rec} = \left(\frac{\partial J_{rec}}{\partial V} \right)^{-1} = R_{00} \exp\left(\frac{-\beta qV}{k_B T} \right) \quad (13)$$

donde R_{00} es la resistencia en potencial cero y β es el parámetro de recombinación. Este último parámetro está íntimamente relacionado con el mecanismo de recombinación de carga. En particular, las resistencias *Hf* encontradas para los dispositivos basados en MAPI y CsPbBr₃ muestran un valor de parámetro β próximo a 0.5. Por otro lado, se han obtenido

valores de alrededor de 0.78 para la resistencia Lf de los dispositivos MAPI. A partir del parámetro β , se determina el factor de idealidad n ($n= 1/\beta$) cuyo significado está ligado a la naturaleza o tipo de la recombinación. Cuando n es inferior a 2 se asume la predominancia de recombinación en la interfase perovskita/ESL o próximo a 2 como recombinación en el interior (*bulk*) de la perovskita por un mecanismo mediado por trampas. Así pues, considerando el factor de idealidad ≈ 2 extraído de las resistencias Hf de ambas perovskitas, se puede determinar que la recombinación tiene lugar predominantemente en el *bulk* de las mismas independientemente de la composición química de la misma.

Es de destacar además, que el factor de idealidad coincide con el obtenido a partir de la medida de voltaje frente a la intensidad de luz (Figura 24a). Por lo tanto se puede concluir que la recombinación Hf es la que está limitando o condicionando el voltaje de la celda en condiciones de circuito abierto. A priori, observando la Figura 23b se podría pensar que la celda MAPI presenta una resistencia más baja a un mismo potencial que la basada en la perovskita CsPbBr₃ y por lo tanto los procesos de recombinación ocurren de forma más rápida. Sin embargo, al comparar a la misma densidad de carga al corregir por el *band gap* propio de cada perovskita se puede observar como las celdas de CsPbBr₃ presentan una resistencia más baja a la recombinación (Figura 24c). Esto explica el porqué en una celda fotovoltaica MAPI con un *band gap* de 1.6 eV se obtiene un V_{oc} de aproximadamente 1.0 V (pérdida de 0.6 V), mientras que un dispositivo basado en la perovskita CsPbBr₃ con un *band gap* de 2.3 eV presenta un V_{oc} de 1.3 V (pérdida de 1.0 V).

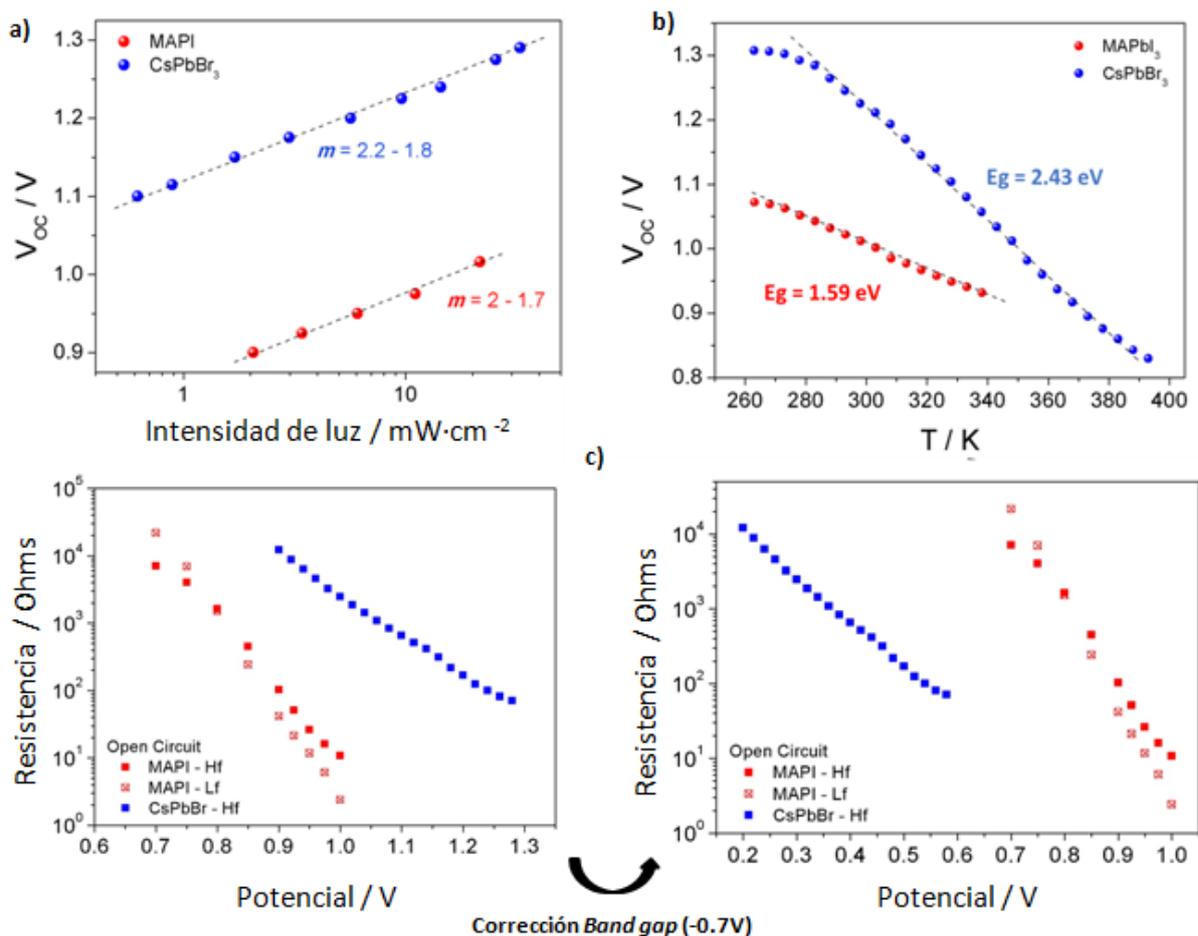


Figura 24. (a) Voltaje frente a la intensidad de luz para dispositivos basados en perovskita MAPI y CsPbBr₃. (b) *Band gap* térmico de las perovskitas MAPI y CsPbBr₃. (c) Corrección de la resistencia.

6. Conclusiones

En primer lugar, mediante la preparación de una serie de dispositivos y realizando un análisis exhaustivo de su comportamiento fotovoltaico, se ha logrado comprobar que, el proceso de síntesis de la perovskita inorgánica CsPbBr₃ proporciona valores óptimos cuando se usa dimetilformamidina (DMF) como disolvente del precursor PbBr₂, un tiempo de *dip-coating* de 10 minutos y la adición de sal de litio sobre el contacto selectivo de electrones.

En segundo lugar, tras determinar las propiedades fotovoltaicas y eléctricas de los dispositivos basados en la perovskita anteriormente mencionada y comparándola con las propiedades de las celdas de CH₃NH₃PbI₃, consideradas como referencia, se ha podido comprobar que éstas presentan un mecanismo de recombinación común pero con una importancia relativa mayor, que redunda en una mayor pérdida de voltaje con respecto al valor predeterminado por el *band gap*.

7. Bibliografía

1. Park, N.-G. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Mater. Today* **2015**, *18* (2), 65-72
2. Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K. & Uddin, A. Stability of perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *147*, 255-275
3. Naumann, R. **2009** *Introduction to the physics and chemistry of materials*. Huntsville, USA: CRC Press
4. Nelson, J. **2003** *The Physics of Solar Cells*. Imperial College, UK: Imperial College Press
5. Grånäs, O., Vinichenko, D., & Kaxiras, E. Establishing the limits of efficiency of perovskite solar cells from first principles modeling. *Scientific Reports* **2016**, *6* (1), 36108
6. Berhe T.A., Su, W-N., Chen, C-H., Pan, C-J., Cheng, J-H., Chen, H-M., Tsai, M-C., Chen, L-Y., Dubale A.A., & Hwang, B-J. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 323-356
7. Leguy, A. M. A., Hu, Y., Campoy-Quiles, M., Alonso, M.I., Weber, O.J., Azarhoosh, P., Van Scilfgaarde, M., Weller, M.T., Bein, T., Nelson, J., Docampo, P., & Barnes P.R.F. Reversible Hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3397-3407
8. Idígoras, J., Aparicio, F.J., Contreras-Bernal, L., Ramos Terrón, S., Alcaide, M., Sánchez- Valencia J.R., Borrás, A., Barranco, A., Anta, J.A. Enhancing Moisture and Water Resistance in Perovskite Solar Cells by Encapsulation with Ultrathin Plasma Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10* (14), 11587-11594
9. Sutton, R.J., Epero, G.E., Miranda, L., Parrot, E.S., Kamino, B.A., Patel, J.B., Hörantner, M.T., Johnston, M.B., Haghighirad, A.A., Moore, D.T., & Snaith, H.J. Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502458
10. Albella, J.M. **2003** *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones*. Madrid, España: CSIC
11. Ramadan, A.J., Rochford, L.A., Fearn, S., & Snaith, H.J. Processing Solvent Dependent Electronic and Structural Properties of Cesium Lead Triiodide Thin Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (17), 4172-4175

12. Chang, X., Li, W., Zhu, L., Liu, H., Geng, H., Xiang, S., Liu, J., & Chen, H. Carbon-Based CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells: All-Ambient Processes and High Thermal Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (49), 33649-33655
13. Giordano, F., Abate, A., Correa Baena, J. P., Saliba, M., Matsui, T., Im, S. H., Zakeeruddin, S.M., Nazeeruddin, M. K., Hagfeldt, A. & Graetzel, M. Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Communications* **2016**, 7, 10379.
14. Todinova, A., Idígoras, J., Salado, M., Kazim, S., & Anta, J. A. Universal Features of Electron Dynamics in Solar Cells with TiO₂ Contact: From Dye Solar Cells to Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 3923-3939
15. Contreras-Bernal, L., Aranda, C., Valles-Pelarda, M., Ngo, T. T., Ramos-Terrón, S., Gallardo, J. J., Navas, J., Gerrero, A., Mora-Seco, I., Idígoras, J., & Anta, J. A. Homeopathic Perovskite Solar Cells: Effect of Humidity during Fabrication on the Performance and Stability of the Device. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122 (10), 5341-5348
16. Brandon, D. & Kaplan W.D. **2008** *Microstructural Characterization of Material* Technion, Israel Institute of Technology, Israel: John Wiley & Sons, Ltd
17. Contreras, L., Idígoras, J., Todinova, A., Salado, M., Kazim, S., Ahmad, S., & Anta, J. A. Specific cation interactions as the cause of slow dynamics and hysteresis in dye and perovskite solar cells: a small-perturbation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (45), 31033-31042
18. Halme, J., Miettunen, K., & Lund, P. Effect of nonuniform generation and inefficient collection of electrons on the dynamic photocurrent and photovoltage response of nanostructured photoelectrodes. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (51), 20491-20504
19. Lia, C., Hana, C., Zhangb, Y., Zanga, Z., Wanga, M., Tanga, X., Dua, J. Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated CsPbBr₃ films *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2017**, 172, 341-346
20. Kulbak, M., Gupta, S., Kedem, N., Levine, I., Bendikov, T., Hodes, G., & Cahen, D. Cesium Enhances Long-Term Stability of Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7 (1), 167-172
21. Yadav, P., Alotaibi, M.H., Arora, N., Dar, M.I., Zakeeruddin, S.M., & Grätzel, M. Influence of the Nature of A Cation on Dynamics of Charge Transfer Processes in Perovskite Solar Cells *Advanced Functional Materials* **2018**, 28, 1706073

22. Fabregat-Santiago, F., Kulbak, M., Zohar, A., Vallés-Pelarda, M., Hodes, G., Cahen, D., & Mora-Seró, I. Deleterious effect of Negative Capacitance in the Performance of Halide Perovskite Solar Cells *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (9), 2007-2013
23. Almora, O., Cho, K.T., Aghazada, S., Zimmermann, I., Matt, G.J., Brabec, C. J., Nazeeruddin, M.K., & Garcia-Belmonte, G. Discerning recombination mechanisms and ideality factors through impedance analysis of high-efficiency perovskite solar cells *Nano Energy* **2018**, 48, 63-72