



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Fabricación de células solares de perovskita en condiciones ambientales

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN ENERGÍAS RENOVABLES

Autor: José Carlos Pérez Martínez
23304279-N

Director: José Abad López
Codirector: Javier Padilla Martínez



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena 26 de septiembre de 2019

Agradecimientos

A mis tutores José Abad López y Javier Padilla Martínez por la gran ayuda prestada

A mis abuelos y mis padres.

Índice

Resumen.....	1
Abstract	2
1 Introducción.....	3
1.1 Tecnologías fotovoltaicas	4
1.2 Células solares orgánicas	5
1.2.1 Principio de funcionamiento de una célula solar orgánica.....	5
1.2.2 Estructura de una célula solar orgánica	7
1.2.3 Eficiencia.....	9
1.2.4 Degradación.....	10
1.3 Células solares de Perovskita	11
1.3.1 Principio de funcionamiento de una célula solar de perovskita.....	11
1.3.2 Eficiencia.....	12
1.4 Parámetros característicos de una célula fotovoltaica	13
1.5 Técnicas de fabricación.....	15
1.5.1 <i>Spin coating</i>	15
1.5.2 <i>Spray Coating</i>	16
1.5.3 <i>Doctor Blading</i>	16
2 Objetivos.....	17
3 Metodología.....	18
3.1 Materiales utilizados	19
3.2 Proceso de fabricación	20
3.2.1 Células solares orgánicas.....	20
3.2.2 Células solares de perovskita	28
3.3 Aspectos importantes en la fabricación.....	39
3.4 Caracterización de células solares	41
4 Análisis de datos	42
4.1 Células solares orgánicas	42
4.2 Células solares de perovskita	49
4.2.1 Estructura 1 (ITO/ZnO/Perovskita/Ag).....	49
4.2.2 Estructura 2 (ITO/ZnO/Perovskita/PEDOT:PSS/Plata).....	50
4.2.3 Estructura 3 (ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/Plata).....	50
4.2.4 Estructura 4 (ITO/ZnO/Perovskita/P3HT/Oro)	55
5 Conclusiones.....	67
Índice de ilustraciones	69
Índice de Tablas	72
6 Bibliografía.....	73

Resumen

El desarrollo de diversas tecnologías fotovoltaicas ha copado grandes proyectos de investigación en los últimos años debido principalmente a la necesidad de mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos y colocarlos como una alternativa factible a las energías no renovables.

Dentro de estas tecnologías fotovoltaicas se encuentran las células orgánicas y las de perovskita, las cuales se estudian en este Trabajo.

Este proyecto se centra en la fabricación y caracterización de células solares de perovskita en condiciones ambientales a la vez que se realiza la fabricación y caracterización de células orgánicas en dichas condiciones. Para ello se utilizarán diferentes estructuras en las que se variarán los diferentes parámetros con el fin de obtener los mejores resultados.

En el caso de las células orgánicas se obtuvo una eficiencia máxima de 4,76 %, un resultado muy bueno en condiciones ambientales para estos dispositivos. Además en el transcurso de los cinco primeros meses después de la fabricación de esta célula, la eficiencia se mantuvo por encima del 4 %.

Para las células de perovskita, se consiguió optimizar la fabricación para una estructura en concreto, obteniendo un valor de eficiencia máxima del 2.32 %, que permite margen de mejora en futuros estudios de este tipo de células solares.

Palabras clave: energía fotovoltaica, células solares orgánicas, células solares de perovskita, condiciones ambientales, efecto fotovoltaico, *spin coating*.

Abstract

Development of diverse photovoltaic technologies have played a major role in research projects last years, mainly due to the need of improving the efficiency of photovoltaic devices and place them as a feasible alternative to non-renewable energy.

Within these photovoltaic technologies are the organic and perovskite cells, which are studied in this Project.

This project focuses in the manufacturing as well as in the characterization of perovskite solar cells under environmental conditions at the same time that manufacturing and characterizing organic cells under these conditions. For this, different structures will be used in which the different parameters will be varied in order to obtain the best results.

In the organic cells, a maximum efficiency of 4.76% was obtained, a very good result in environmental conditions for these devices. In addition, during the first five months after the manufacture of this cell, the efficiency remained above 4%.

In the perovskite cells, it was possible to optimize manufacturing for a specific structure, obtaining a maximum efficiency value of 2.32%, which allows room for improvement in future studies of this type of solar cells.

Keywords: photovoltaic energy, organic solar cells, perovskite solar cells, environmental conditions, photovoltaic effect, spin coating.

1 Introducción

Este Trabajo Final de Máster trata de optimizar los parámetros de fabricación de células solares de perovskita bajo condiciones ambientales, utilizando la técnica de *spin-coating* como técnica de deposición.

La primera parte del trabajo se centrará en dominar los procesos de fabricación de células solares orgánicas, ya que muchas de las capas que pertenecen a este tipo de células se mantendrán para las células de perovskita como veremos más adelante.

Una vez se hayan fabricado las células, se realizará su caracterización mediante un simulador solar, el cual proporciona unas condiciones estándar de irradiancia. Con un programa informático se obtienen las curvas I-V de cada una de las células, además de los parámetros voltaje de circuito abierto (Voc), corriente de cortocircuito (Isc), factor de llenado (FF) y eficiencia (PCE).

Esta primera parte del trabajo nos servirá para comenzar a trabajar con células orgánicas y conocer dichas técnicas, para poder utilizarlas posteriormente en la fabricación de películas de perovskita orgánicas.

Se comenzará una serie de pruebas con perovskita para intentar fabricar el dispositivo lo más sencillo posible, siendo la primera opción sustituir directamente la capa fotoactiva orgánica por la de perovskita.

En el caso de no obtener resultados satisfactorios, se realizarán otras pruebas con diferentes capas que se hayan encontrado en la bibliografía revisada, con el fin de poder encontrar la estructura más sencilla disponible.

Esta memoria de Trabajo Final de Máster se puede dividir en varias partes:

- Una introducción donde se expone el propósito de este Trabajo Final de Máster, además de un repaso del estado actual de estas células, así como aspectos imprescindibles para entender su funcionamiento.
- Objetivos del Trabajo Final de Máster.
- Metodología que se ha utilizado en la realización de este proyecto.
- Exposición y discusión de los resultados obtenidos.
- Conclusión.
- Bibliografía.

1.1 Tecnologías fotovoltaicas

En la actualidad se encuentran gran variedad de tecnologías que permiten el desarrollo de la energía solar fotovoltaica desde diferentes campos. Estas tecnologías se pueden clasificar en tecnologías de primera generación, de segunda generación o de tercera generación [1].

En la primera generación se encuentra la tecnología del silicio, tanto silicio monocristalino como policristalino. En la segunda generación se encuentra la tecnología de lámina delgada, cuyos dispositivos pueden estar fabricados con telurio de cadmio, seleniuro de cobre-indio-galio o con silicio amorfo. Por último, en la tercera generación se encuentran las células solares tándem, las células del grupo III-V de la tabla periódica, las células orgánicas, etc. [1].

Este proyecto, como se ha mencionado anteriormente, tratará las células orgánicas de tercera generación y células solares de perovskita.

En la ilustración 1, se muestra el desarrollo de la eficiencia de todas las tecnologías fotovoltaicas hasta el año 2019.

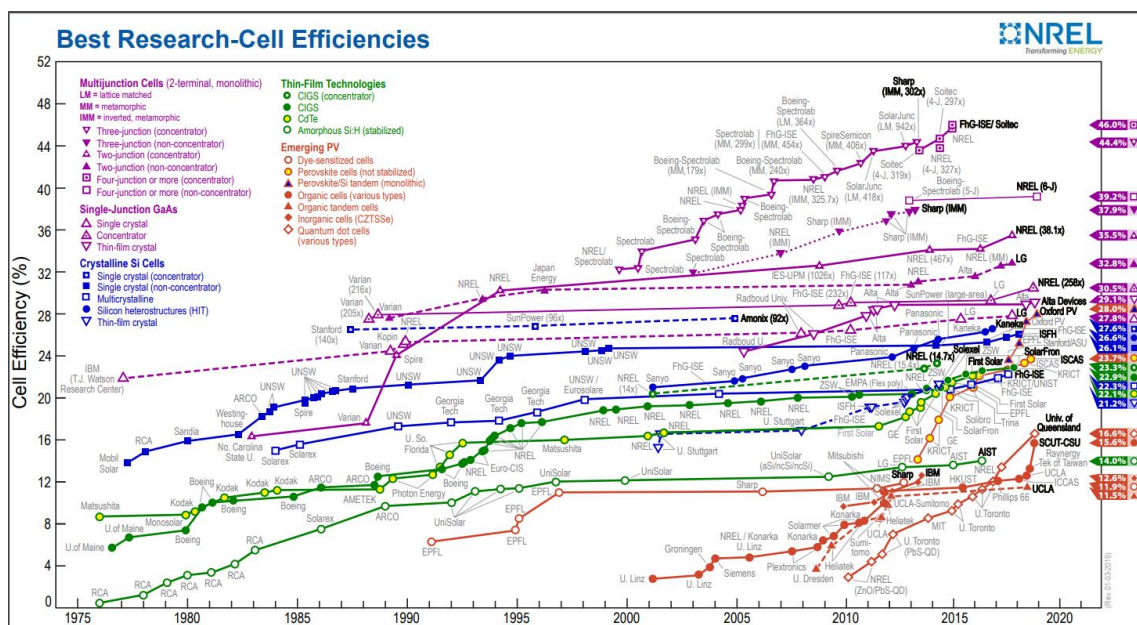


Ilustración 1. Récords de eficiencia de distintas células solares [2].

1.2 Células solares orgánicas

1.2.1 Principio de funcionamiento de una célula solar orgánica

El principio por el cual se rige el funcionamiento de las células solares orgánicas (OSCs) es el efecto fotovoltaico, el cual consiste en la absorción de fotones en un material, los cuales generarán cargas que serán recogidas por los diferentes electrodos de la célula para poder ser transportadas a un circuito externo y ser convertidos en energía eléctrica.

La teoría de bandas es la encargada de explicar este efecto fotoeléctrico, donde el transporte eléctrico es debido a las interacciones que se producen entre los electrones con más energía, los cuáles se conocen con el nombre de electrones de valencia.

Estos forman una red y unas bandas de distintos niveles, llamadas bandas electrónicas, donde los electrones de valencia ocuparan la banda de menor energía, conocida con el nombre de banda de valencia, mientras que los niveles de energía mayor se encuentran desocupados por los electrones reciben el nombre de banda de conducción. Entre ambas bandas hay una diferencia de energía que se conoce como banda prohibida o en inglés, *band gap*, y será esta banda la que determine la absorción de la luz en la célula solar.

El momento en el que el material absorbe la luz, los electrones de la banda de valencia se excitan y saltan a la banda de conducción. En el caso de las células solares, estas serán utilizadas para absorber la luz del sol, por lo que es recomendable utilizar materiales tales que su *band gap* aproveche lo máximo posible el rango del espectro electromagnético asociado a la radiación solar [3].

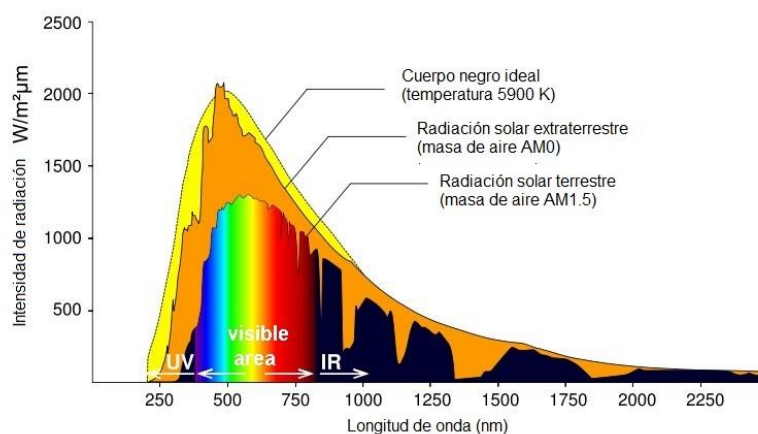


Ilustración 2. Distribución espectral de la radiación solar [4].

Los materiales utilizados en fotovoltaica son semiconductores, los cuales tienen una *band gap* entre 0.5-3 eV para así poder absorber fotones del rango visible [3].

Si se habla de células solares orgánicas, se utilizan los términos de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), para hacer referencia a la banda de valencia y de conducción respectivamente. Por lo que la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO sería la banda prohibida (*band gap*) para los semiconductores orgánicos.

Las células orgánicas tienen diferencias en el funcionamiento con los dispositivos inorgánicos, las principales son [5]:

- Los materiales inorgánicos forman cristales 3D y disponen de bandas continuas en todo el espacio, mientras que los orgánicos no son cristalinos y tienen las bandas localizadas.
- En los materiales orgánicos no hay cargas libres desde un principio, sino excitones (pares electrón-hueco) que hay que dissociar, y en los inorgánicos la energía del fotón se transfiere directamente a un electrón.

En el siguiente esquema se puede observar el funcionamiento de una célula solar con unión p-n y una célula solar orgánica de heterounión:

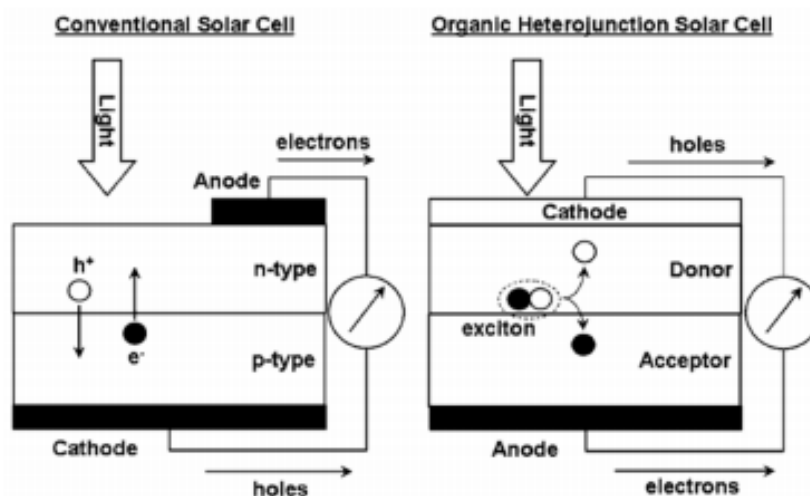


Ilustración 3. Esquema funcionamiento de una célula solar con unión p-n (izquierda) y una célula solar orgánica de heterounión (derecha) [6].

Según el esquema podemos explicar el efecto fotovoltaico en una célula solar orgánica en diferentes fases [6]:

1. Cuando se produce la absorción del fotón en el material y se generan los excitones.
2. Difusión de los excitones en la dirección aceptor y donante.
3. Separación de los excitones en electrones y huecos.
4. Transporte de los huecos al cátodo y de los electrones al ánodo.

Cuando se expone la célula solar a condiciones normales de iluminación se genera el excitón. Al producirse su disociación, el electrón se mueve hacia un electrodo con una función de trabajo menor y el hueco hacia el electrodo con una función de trabajo mayor. Esto se produce debido a que los materiales que se encuentran en los electrodos tienen una determinada afinidad electrónica. A estos materiales se les denomina donante y aceptor, (Ilustración 3) [6].

El donante será aquel que se ocupe del transporte de los huecos, por lo que se encontrará en contacto con el ánodo, mientras que el aceptor transporta los electrones, por lo que estará en contacto con el cátodo. Para el donante, dicho material debe tener unos niveles de HOMO y LUMO inferiores a los del material que actúe como aceptor [6].

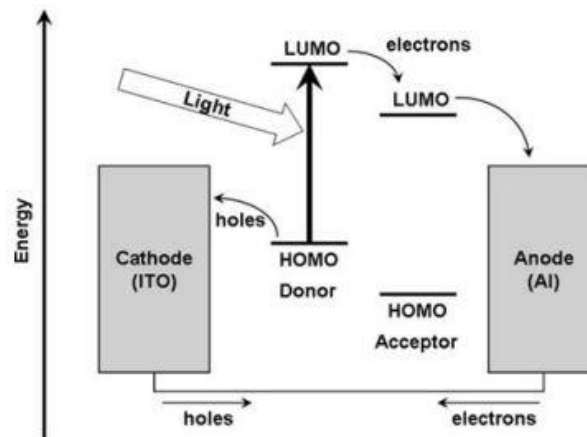


Ilustración 4. Bandas en una célula solar orgánica de heterounión [6].

1.2.2 Estructura de una célula solar orgánica

Las células solares orgánicas se componen de diferentes capas como se puede observar en la siguiente ilustración:

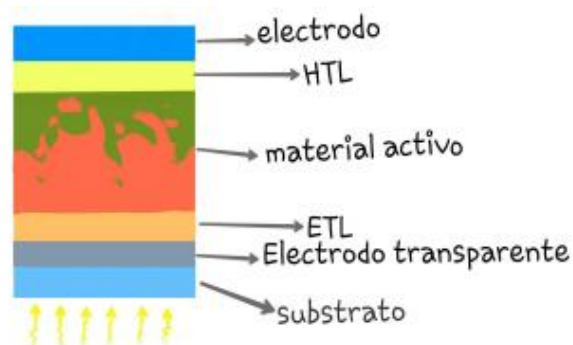


Ilustración 5. Estructura por capas de una célula orgánica (geometría invertida) [7].

La primera capa que se encuentra en contacto con el sustrato es el electrodo transparente, el material más usado para esta capa es el óxido de indio y estaño (ITO), debido a su transparencia a la luz visible y a sus propiedades conductoras. La siguiente capa es la capa transportadora de electrones (ETL) que se encuentra entre el cátodo y la capa activa. Por otro lado, se tiene una capa entre la capa activa y el ánodo (HTL), la cual facilita el transporte de huecos [7].

Cuando se utiliza ITO, al ser este un material muy rugoso, se puede colocar una capa intermedia para disminuir dicha rugosidad y facilitar la extracción de los huecos, esta capa está compuesta de PEDOT:PSS (poli-3,4-etilendioxitiofeno con sulfonato de poliestireno) cuya estructura química es:

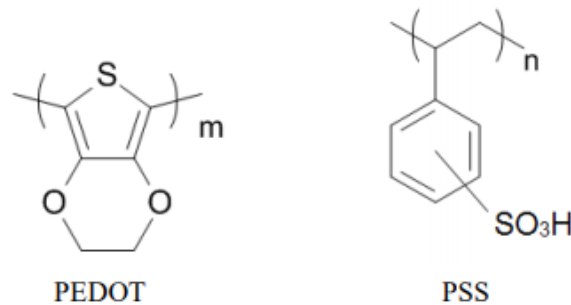


Ilustración 6. Estructura química de PEDOT:PSS [8].

Los materiales que más se utilizan como aceptor y donante de electrones son el PCBM ([6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster) y el P3HT (poli-3-hexiltiofeno) respectivamente, cuyas estructuras químicas son:

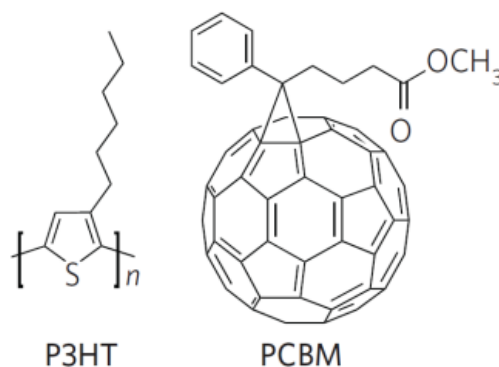


Ilustración 7. Estructura química del P3HT y PCBM [6].

Como en otras tecnologías fotovoltaicas, en las células orgánicas encontramos dos tipos de geometrías en su fabricación, una geometría normal y otra invertida, como se muestra en la siguiente ilustración:

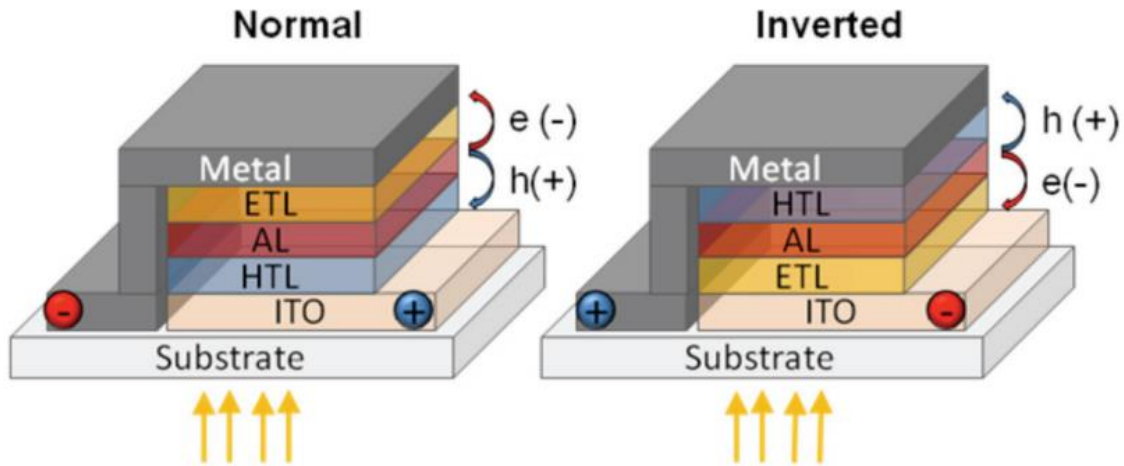


Ilustración 8. Diagrama de estructura normal y estructura invertida de una célula orgánica [9].

En la geometría normal, el ánodo se encuentra sobre un sustrato transparente por el cuál pasa la luz para llegar a la capa activa. Por otro lado, en la geometría invertida es el cátodo el que se sitúa sobre el sustrato como se puede observar en la Ilustración 8 [9].

Para el electrodo que se encuentra en la última capa de la geometría normal, se suele utilizar aluminio, ya que es un buen conductor de electrones, aunque tiene el inconveniente de que se degrada más rápidamente cuando entra en contacto con el oxígeno, lo que es un inconveniente para la fabricación de estas células en condiciones ambientales [10].

En el caso del electrodo de la geometría invertida, se suele utilizar plata ya que es el mejor material para conducir los huecos y con mejor estabilidad cuando entra en contacto con el ambiente, algo que lo hace perfecto para la fabricación de este tipo de células en condiciones ambientales [10]. Este será el principal motivo por el que se hará más uso de la geometría invertida en este Trabajo Final de Máster.

1.2.3 Eficiencia

Si se habla de eficiencia, las células orgánicas se encuentran muy lejos de sus competidoras, con un valor aproximado del 15%. Este es el principal inconveniente que presenta dicha tecnología para poder competir en el mercado de la fotovoltaica, ya que con el silicio se llega a alcanzar el 25% de eficiencia.

A pesar de no haber obtenido resultados a la altura de otras tecnologías, la variedad de materiales para fabricar diferentes capas, la afinidad química entre ellas, etc, hacen que exista un amplio campo de investigación en este tipo de células para mejorar los valores de eficiencia actuales [5].

1.2.4 Degradación

Las células solares de silicio tienen una vida útil de unos 25 años, superior a la que pueden alcanzar las células orgánicas. Este es uno de los grandes inconvenientes junto con la eficiencia, de esta tecnología respecto a las demás. Pero cabe destacar el gran avance que se ha producido en este campo, ya que las primeras células de este tipo solo duraban unos segundos con exposición a la luz.

Dentro de la estructura por capas de la célula orgánica, la capa activa es la que sufre una mayor degradación y la que empeora en mayor medida la eficiencia de la célula. Una vez descubierto el P3HT se aportaron mejores tiempos de vida para las células debido principalmente a su mayor estabilidad con respecto a otros materiales usados para el mismo fin.

Como se ha mencionado anteriormente, el aluminio sufre una gran degradación con el contacto con el oxígeno, es por esto por lo que se utilizará plata en una geometría invertida, ya que no necesita ninguna capa protectora para evitar su degradación por el oxígeno [9].

Las capas que se encargan del transporte de electrones (ETL) y el transporte de huecos (HTL) tienen un papel muy importante en la estructura de la célula, ya que se encargan por un lado de aumentar la eficiencia que esta puede dar y de proteger a la capa activa de posibles agentes externos que empeoren su rendimiento en la célula. Para evitar además la degradación debido a estos agentes, la mejor solución es realizar un encapsulado en la estructura de la célula [11].

1.3 Células solares de Perovskita

1.3.1 Principio de funcionamiento de una célula solar de perovskita

Al igual que las células solares orgánicas, las de perovskita se rigen por el efecto fotovoltaico. En el caso de las células solares de perovskita, los materiales más utilizados son aquellos que disponen de una fórmula química generalizada ABX_3 , donde A es un catión orgánico o inorgánico de gran tamaño como el metilamonio, B es el catión metálico, como por ejemplo el plomo y X es un anión haluro, como puede ser el bromo, el yodo o el cloro [12].

La estructura cristalina de la perovskita se representa en la ilustración 9.

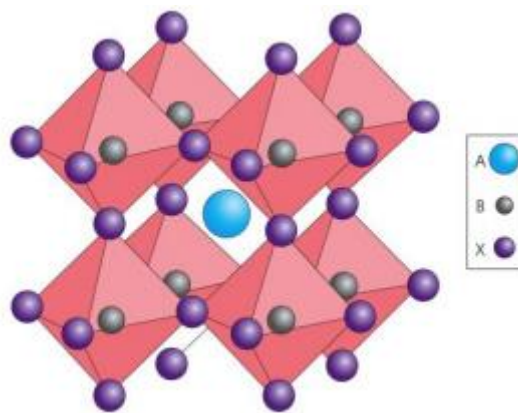


Ilustración 9. Estructura atómica de la perovskita [13].

Estos materiales presentan una banda prohibida (*band gap*) la cual les permite absorber la luz de la zona visible del espectro, además de tener un amplio espectro de absorción y una baja tasa de recombinación entre otras propiedades lo que los hace ideales para la fabricación de células fotovoltaicas [14].

Las células solares de perovskita son además dispositivos de bajo coste, fabricados con materiales muy abundantes en nuestro planeta.

Al igual que en las células orgánicas explicadas anteriormente, para el correcto funcionamiento de las mismas, se necesita dotar a la célula de una capa ETL y HTL.

El transporte de los electrones y los huecos se puede observar en la ilustración 10,

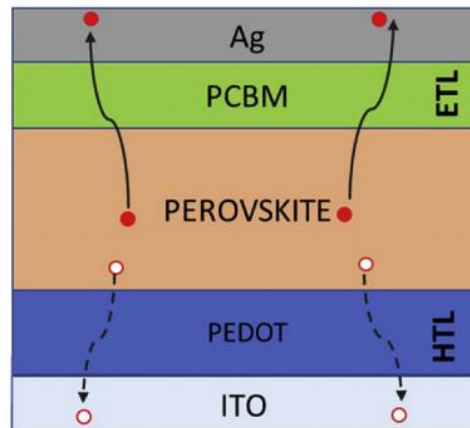


Ilustración 10. Estructura normal de una célula solar de perovskita [12].

en la que la perovskita actúa como capa activa y absorbe la luz incidente en la célula. Estos fotones generan un par electrón (puntos rojos) hueco (puntos blancos), donde los electrones se desplazan a la capa ETL y los huecos a la HTL, para posteriormente ir a la plata y al ITO respectivamente. El objetivo de esto es conseguir una separación de cargas lo suficientemente eficiente para que se reduzca lo mínimo posible el proceso de recombinación.

Para conseguir una extracción de carga satisfactoria se necesita que la banda de conducción de la capa ETL se encuentre a niveles más bajos de energía que la de conducción de la perovskita. Por otro lado, la banda de valencia de la capa HTL tiene que estar a unos niveles más altos de energía que la de valencia de la perovskita [12].

1.3.2 Eficiencia

La tecnología fotovoltaica basada en el silicio ha avanzado mucho en las últimas décadas, consolidándose como la tecnología más eficiente durante muchos años, pero su fabricación supone unos altos costes. Aunque recientemente, las células solares de perovskita se están convirtiendo en una de las tecnologías más prometedoras de futuro. Desde que se produjo la primera publicación sobre estas células en 2009, los artículos científicos han crecido exponencialmente, abarcando un gran abanico de posibles campos para la mejora de esta tecnología [15].

Solo en el periodo de 2011 hasta 2014, la eficiencia (PCE) de estos dispositivos se incrementó del 6,5% al 19,3%. En la actualidad, se ha alcanzado un valor de 22.7%, muy próximo al que proporciona el silicio [16].

El proceso de fabricación de estos dispositivos en la mayoría de artículos científicos se llevaron a cabo en un medio controlado (caja de guantes), pero se debe estudiar el proceso de fabricación bajo condiciones ambientales, para así poder disminuir el coste de producción [17].

El principal inconveniente de esta tecnología es la sensibilidad de la perovskita a la luz, altas temperaturas y humedad, lo que produce la degradación del material a dicha exposición. Este es el motivo por el cual se realiza un encapsulamiento en estas células para reducir lo máximo posible la degradación.

1.4 Parámetros característicos de una célula fotovoltaica

Para explicar los parámetros más característicos de una célula fotovoltaica, se comenzará proponiendo el circuito equivalente de estas células:

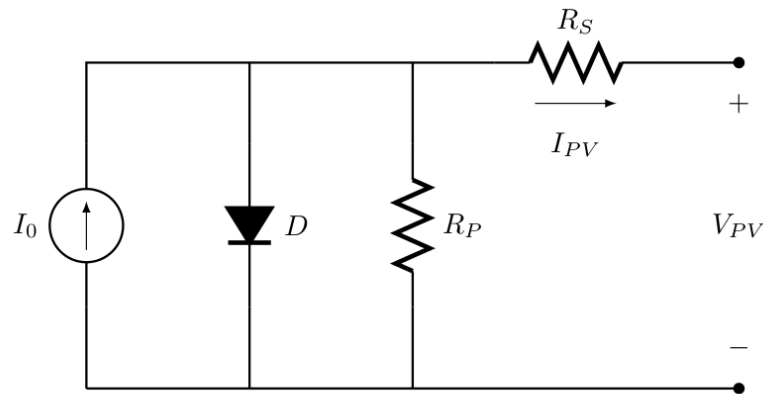


Ilustración 11. Circuito equivalente de una célula solar [5].

La ecuación de una célula solar es:

$$I = I_L - I_D \left(e^{\frac{q(V+IR_S)}{nk_B T}} - 1 \right) - \frac{V + IR_S}{R_P}$$

Donde I_L es la fotocorriente generada, I_D es la corriente de saturación del diodo y n su factor de idoneidad, q es la carga del electrón, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en Kelvin y por último, R_P y R_S son las resistencias en paralelo y en serie respectivamente [5].

A continuación se muestra la curva I-V característica de una célula solar:

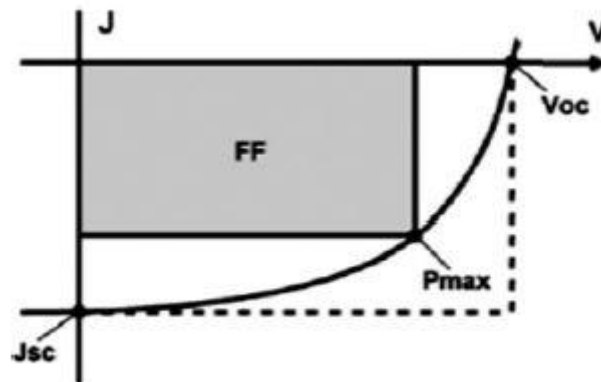


Ilustración 12. Curvas I-V y P-V de una célula solar [18].

De estas dos gráficas se pueden obtener los valores de I_{SC} (corriente de cortocircuito), V_{OC} (voltaje de circuito abierto), η (PCE) y FF (factor de llenado).

- I_{SC} (Corriente de cortocircuito): corriente medida en el circuito cuando el potencial es cero.
- V_{OC} (Voltaje de circuito abierto): máxima tensión que produce la célula solar. Estudios actuales afirman que el valor del voltaje de circuito abierto es fundamental para mejorar la eficiencia de las células, ya que dicho valor nos muestra el número de portadores de carga eléctrica que están presentes en la célula solar cuando la luz incide sobre ella. Además indica cuanta energía se pierde dentro de la célula mediante los procesos de recombinación [19].
- FF (Factor de llenado): nos relaciona la potencia máxima y los parámetros I_{SC} y V_{OC} , mediante la expresión :

$$FF = \frac{P_{mpp}}{V_{OC}I_{SC}} = \frac{V_{mpp}I_{mpp}}{V_{OC}I_{SC}}$$

Un valor bajo de FF (<0.7) indica que estamos ante una célula solar de poca calidad, mientras que para valores altos (>0.70) se encuentran las células solares de buena calidad.

- η (PCE): es la eficiencia en la conversión de potencia de la célula solar y quizá el parámetro más indicativo de la calidad de la célula. Dependiendo de la tecnología fotovoltaica que se estudie, se encuentran diferentes valores de eficiencia.

Su valor se puede obtener a través de la relación entre la potencia máxima y la potencia incidente del sol:

$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_S} = \frac{FF V_{OC} I_{SC}}{P_S}$$

Aunque estos valores se obtendrán directamente a través del software utilizado, se decidió dar esta breve explicación sobre cada uno de ellos así como las expresiones que permiten obtenerlos de manera teórica [5].

1.5 Técnicas de fabricación

Existen diferentes técnicas para la producción de estos dispositivos, entre las que podemos encontrar, Centrifugado (*Spin coating*), *Doctor blading*, *Spray coating*, Impresión por chorro de tinta (*Inkjetprinting*), Serigrafía (*Screenprinting*), Grabado, Flexografía (*R2R flexographyprinting*),...

En este proyecto no se utilizarán todas las técnicas mencionadas anteriormente, sino que sólo se hará uso de la técnica de *Spin coating*, y se explorará la utilización de *Spray coating* y *Doctor Blading*, las cuales serán explicadas a continuación.

1.5.1 *Spin coating*

La técnica *spin coating* será la utilizada en este Trabajo Final de Máster. A través de esta técnica se puede crear capas muy delgadas y lisas sobre un sustrato, depositando el material en forma de gotas en una plataforma que se encuentra girando.

La velocidad de giro de la plataforma se puede controlar eligiendo un programa u otro, dependiendo del espesor que se quiera proporcionar a la película delgada.

En esta técnica se puede distinguir dos modalidades:

- *Spin-coating* estático: donde la disolución se deposita sobre el sustrato sin estar dando vueltas y una vez en él, comienza a girar.
- *Spin-coating* dinámico: la disolución se deposita en el sustrato, cuando este está girando a altas velocidades.

En este Trabajo Final de Máster, se utilizarán ambas modalidades de *spin-coating*.

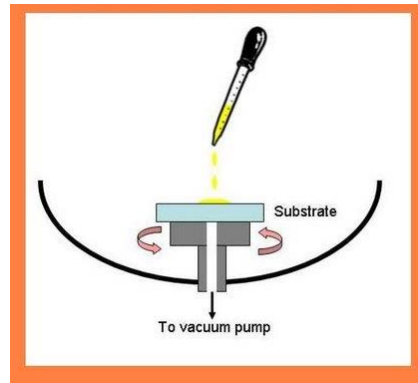


Ilustración 13. Esquema funcionamiento técnica spin coating [20].

1.5.2 Spray Coating

Esta técnica se plantea como una alternativa al *spin coating*. Se encarga de depositar a través de un pulverizador, el material sobre el sustrato con ayuda de una máscara. Esta técnica tiene la ventaja de un menor uso de material y facilidad para depositarlo.

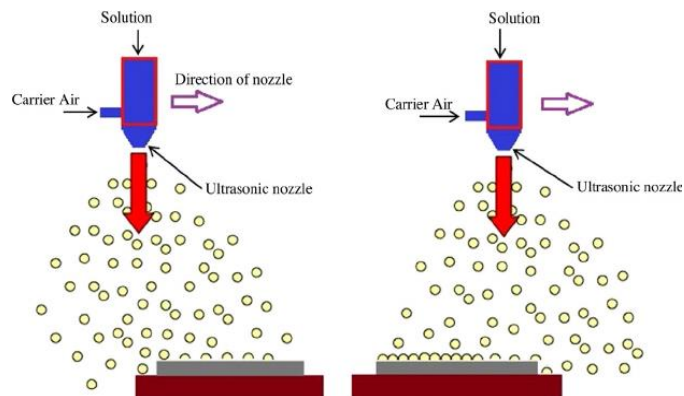


Ilustración 14. Esquema funcionamiento técnica spray coating [21].

1.5.3 Doctor Blading

La técnica de *Doctor Blading* trata de expandir de la manera más uniforme posible, una tinta sobre la superficie del sustrato con la ayuda de una cuchilla, como se muestra en el siguiente esquema:

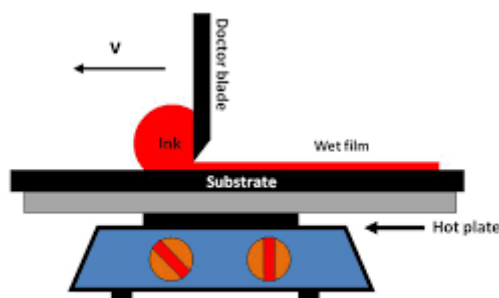


Ilustración 15. Esquema funcionamiento técnica doctor blading [8].

2 Objetivos

Los principales objetivos de este proyecto de Fin de Máster son:

- Dominar la técnica de fabricación de células solares orgánicas (*Spin coating*).
- Fabricación de células solares orgánicas.
- Fabricación de células solares basadas en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
- Caracterizar las células solares orgánicas (Curva I-V, PCE, parámetros característicos,...), con el fin de aumentar la eficiencia conseguida hasta entonces en estas células.
- Caracterizar las células solares de perovskita (Curva I-V, PCE, parámetros característicos,...).

Para la consecución de estos objetivos el trabajo se dividirá en diferentes etapas, las cuáles son:

- Primera etapa, para aprender el manejo de todo el instrumental necesario para la realización de este proyecto (*Spin coater*, cámara de vacío, horno de secado, simulador solar, software de caracterización).
- Segunda etapa para la fabricación de células solares orgánicas con diversas técnicas.
- Tercera etapa para la fabricación de las células solares de perovskita.
- Cuarta etapa para la caracterización de ambos tipos de células y la obtención de los correspondientes resultados.

3 Metodología

En primer lugar, se realizó una búsqueda bibliográfica de los artículos científicos relacionados con el tema a tratar, para ello se utilizará la herramienta *Web of Science* y *Google Scholar*. En la literatura se pueden encontrar gran variedad de técnicas y métodos para la elaboración de células solares de perovskita.

Este Trabajo de Fin de Máster, se centra en la fabricación de células solares de perovskita, aunque también tratará la fabricación de células solares orgánicas. Se realizará en el Laboratorio de Nanotecnología de la Universidad Politécnica de Cartagena.

Se hará una documentación fotográfica de las diferentes células obtenidas así como el instrumental necesario para ello. Algunas de las ilustraciones aquí mostradas se han recopilado de la bibliografía consultada para este trabajo.

Además para la caracterización de dichas células se utilizará un simulador solar y un software para la representación de los datos obtenidos.

A la hora de documentar la experiencia en el laboratorio, se ha decidido hacerlo en dos partes, una primera parte donde se fabricarán células solares orgánicas con su respectiva caracterización y toma de datos.

Una vez conseguido este objetivo, se pasará a la fabricación de células solares de perovskita, probando en primer lugar la estructura más sencilla posible, y en el caso de no obtener resultados, se irán probando diferentes configuraciones según la bibliografía.

En resumen la metodología de este trabajo queda dividida en dos partes:

- Fase de fabricación: donde se realizará la fabricación tanto de las células orgánicas como las de perovskita, teniendo en cuenta para ello diferentes estructuras.
- Fase de caracterización: una vez se obtienen las células solares, serán medidas en el simulador solar para obtener sus respectivas curvas I-V y los parámetros más característicos.

3.1 Materiales utilizados

Para la fabricación de las células se han utilizado los siguientes materiales:

- Sustratos
 - Placas de vidrio con dimensiones 20x20x1.1mm con capa de ITO (óxido de indio y estaño)
- Ácido para la limpieza del sustrato
 - HCl (*hydrochloric acid*) (Marca: Sigma-Aldrich)
 - HNO₃ (*nitric acid*) (Marca: Sigma-Aldrich)
- Capa de ZnO
 - *Zinc acetate dihydrate* (Marca: Sigma-Aldrich)
 - *Ethanolamine* (Marca: Sigma-Aldrich)
 - *2-Methoxyetanol* (Marca: Sigma-Aldrich)
- Capa activa células orgánicas
 - *Poly(3-hexylthiophene-2,5-diy)* (Marca: Sigma-Aldrich)
 - *PCBM [60] 99% pureza* (Marca: Solenne)
 - *1-2- Dichlorobenzene* (Marca: Sigma-Aldrich)
- Capa de perovskita
 - MAI (Marca: Sigma-Aldrich)
 - *Lead iodide* (Marca: Sigma-Aldrich)
 - DMF (*dimethylformaldehyde*) (Marca: Sigma-Aldrich)
 - DMSO (*dimethylsulfoxide*) (Marca: Sigma-Aldrich)

El equipo utilizado en la fabricación y caracterización de las células es el siguiente:

- *Spin coater* (SCS G3P-8 Spincoat Cookson Electronics)
- Ultrasonidos (Bandelin Sonorex)
- Cama calefactora/Horno
- Simulador Solar (ABET Technologies Sun2000)
- Fuente de tensión programable (KEITHLEY 230)

3.2 Proceso de fabricación

Para documentar correctamente este proceso, se han realizado fotografías de las muestras obtenidas, así como el material y los aparatos utilizados para su fabricación. Tanto la fabricación de las células solares orgánicas como las células de perovskita, se han llevado a cabo a partir de sustratos de vidrio con una capa de *ITO* cuyas dimensiones son 20x20x1mm.

3.2.1 Células solares orgánicas

Para las células solares orgánicas se ha utilizado la geometría invertida formada por la siguiente estructura.

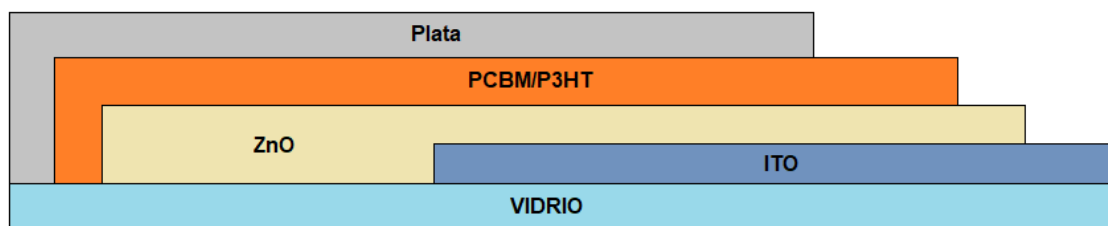


Ilustración 16. Estructura utilizada para la fabricación de las células orgánicas.

El primer tratamiento al que se somete el sustrato consiste en la eliminación de parte del ITO situado en la superficie por exposición a los vapores de una mezcla ácida cuyas proporciones son:

- 20 % HCl (Ácido clorhídrico)
- 5 % HNO₃ (Ácido nítrico)
- 75 % H₂O (Agua)

Para este tratamiento se debe preparar la muestra cubriendo la zona que no se quiere eliminar el ITO con cinta adhesiva, para evitar que entren en ella los vapores del ácido, todo mostrado en la ilustración 17.

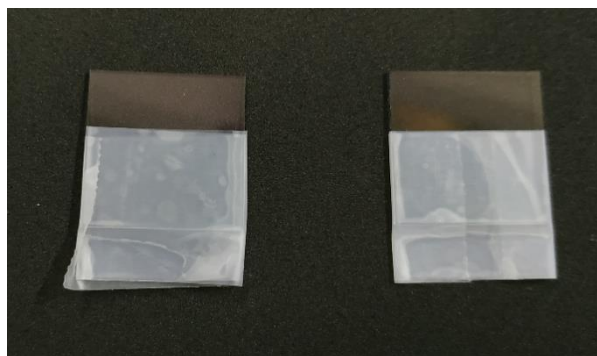


Ilustración 17. Muestras con cinta adhesiva para evitar el ataque del ácido en esa zona.

Una vez realizada la mezcla ácida se coloca en la placa calefactora a 70°C durante 20 minutos y se procede a la exposición de la muestra a los vapores, como aparece en la ilustración 18.



Ilustración 18. Eliminación de parte del ITO por la evaporación de mezcla ácida.

Al acabar el primer tratamiento, comprobamos que en la zona del sustrato donde se ha eliminado el ITO (la parte que no ha sido tapada con la cinta adhesiva) no tiene conductividad eléctrica, lo que nos indica que el ácido ha actuado correctamente, como se observa en la ilustración 19.

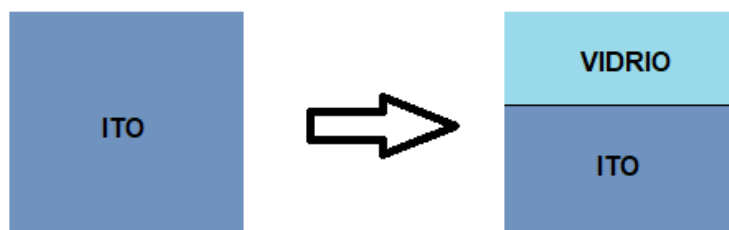


Ilustración 19. Muestra una vez finalizado el ataque del ácido.

A continuación, la muestra pasa por un proceso de lavado en ultrasonidos para eliminar todo tipo de suciedad que pueda quedar en ella, este proceso se divide en tres fases con acetona, isopropanol y agua, 5 minutos con cada uno respectivamente, como se muestra en la ilustración 20.



Ilustración 20. Lavado de las muestras en ultrasonidos.

El siguiente paso en la fabricación de las células solares orgánicas es la creación de la capa de ZnO. Para 1mL de disolución (cuatro sustratos):

- 0.16 gr de acetato de zinc dihidratado
- 960 μL de metoxi-etanol
- 40 μL de etanolamina

Quedando la disolución como en la ilustración 21.



Ilustración 21. Disolución ZnO.

Una vez se ha finalizado la limpieza de los sustratos se procede a depositar la capa de ZnO (250 μL por muestra) mediante *spin-coating* estático. Para ello se coloca el sustrato en el *spin coater* y se hace girar unos 20 segundos en los cuales se echarán unas 4 gotas de isopropanol que mejorará el mojado de la posterior capa de ZnO en el sustrato. Cuando se vaya a depositar el ZnO, se utilizará un programa de 800 rpm y 120 segundos, utilizando para ellos el *spin coater* de la ilustración 22.



Ilustración 22. Spin coater utilizado.

El siguiente paso es limpiar los extremos del sustrato con el disolvente de la capa que se ha incorporado, en este caso con isopropanol. La zona a limpiar debe ser de unos pocos milímetros, siendo mayor en la zona donde no hay ITO. Dicha limpieza se puede realizar con un bastoncillo de algodón teniendo especial cuidado de no contaminar el resto del sustrato, como se muestra en la ilustración 23.

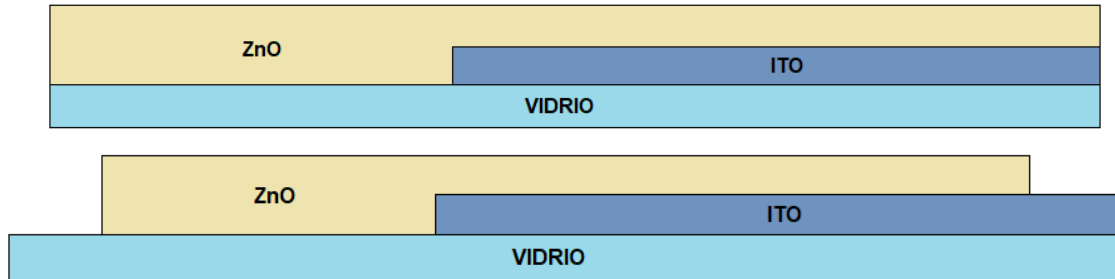


Ilustración 23. Vista de perfil del sustrato con capa de ZnO antes (arriba) y después de limpiar los bordes (abajo).

Una vez se ha limpiado los bordes del sustrato se procede a un secado del sustrato a 170°C durante 10 minutos en la placa calefactora.

La siguiente capa del sustrato es la capa activa (PCBM/P3HT), cuya composición es (para dos sustratos):

- 3.8 mg de PCBM
- 4.2 mg de P3HT
- 200 μ L de ortodiclorobenceno

Una vez se tenga la disolución se mantiene en la placa calefactora a 60°C hasta su uso, quedando la disolución como se muestra en la ilustración 24.

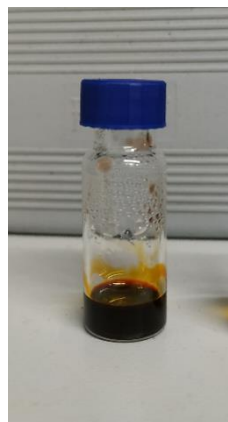


Ilustración 24. Capa activa PCBM/P3HT.

Para colocar esta capa en el sustrato se necesitan $60 \mu\text{L}$ para cada uno, que serán depositados en el sustrato a 1000 rpm durante 50 segundos. Al igual que en la capa de ZnO, antes de proceder a depositar la capa, se depositan 4-5 gotas del disolvente de la disolución que se echará a continuación, en este caso diclorobenceno, el cuál mejorará el mojado de la capa activa. Una vez finalizado el *spin coating*, se procede a la limpieza de los bordes con este mismo disolvente (diclorobenceno), mostrado en la ilustración 25.

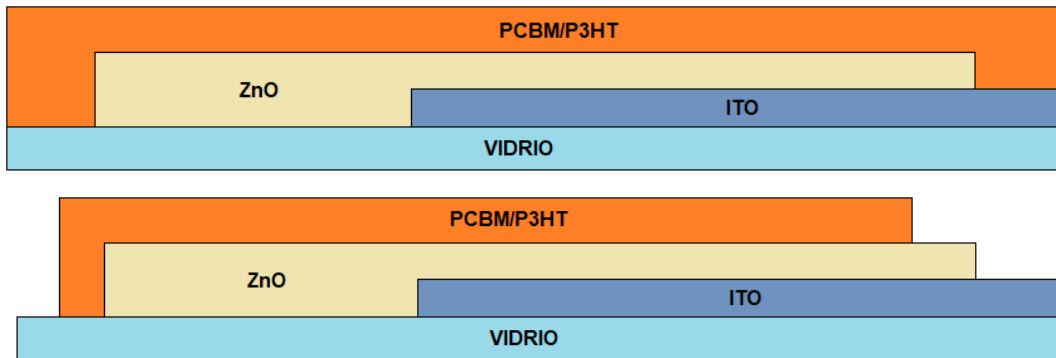


Ilustración 25. Vista de perfil del sustrato con capa activa PCBMP/P3HT antes (arriba) y después de limpiar los bordes (abajo).

Por último se secan en el horno o en la placa calefactora a 120°C durante 30 minutos.

Como último paso de fabricación de estas células, se introducen los sustratos en una campana de vacío donde se realizará la evaporación de la plata o el metal correspondiente al electrodo posterior durante 3 minutos (Ilustración 26). Para ello previamente se han introducido tres hilos de plata en ella.



Ilustración 26. Campana de vacío utilizada en la fabricación de células solares.

Los sustratos serán colocados en una máscara como la de la ilustración 27, preparada para obtener la forma deseada.



Ilustración 27. Sustratos colocados en la máscara para la evaporación de la plata.

A la hora de introducir los sustratos en la máscara, la zona del ITO irá tapada en las ranuras horizontales que se observan en la imagen. Una vez dentro de la cámara de vacío, se enciende la bomba de membrana hasta que se alcanza una presión del orden de mbares; entonces se enciende la bomba turbomolecular y cuando alcance el rango de 10^{-5} mbar se comienza a aumentar la corriente del filamento del evaporador.



Ilustración 28. Bomba de vacío utilizada.

Para ello se incrementa de 0.5 A cada 30 segundos en la fuente de corriente (Ilustración 29) y una vez se alcanzan los 4-5 A y el filamento comience a ponerse incandescente, se abre la pantalla que cubre nuestros sustratos para que se evapore la plata correctamente (Ilustración 30). La intensidad que es necesaria para la evaporación de la plata está en torno a los 7A.



Ilustración 29. Fuente de corriente y voltaje utilizada.

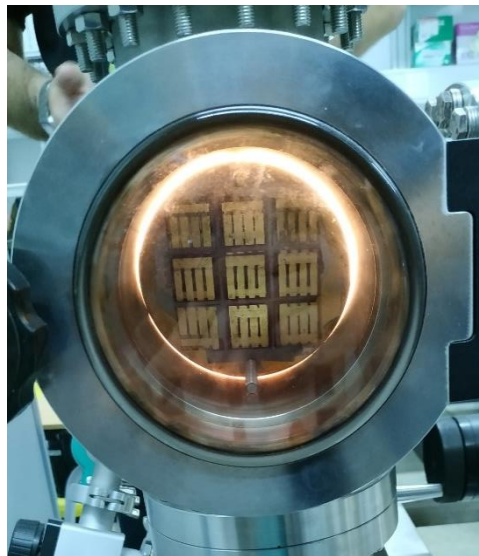


Ilustración 30. Evaporación de la plata en la campana de vacío.

Una vez terminada la evaporación de la plata y con el filamento a 0 A se espera unos 10 minutos para poder apagar la bomba de vacío y retirar los sustratos del interior de la campana. En la ilustración 31 se muestra el resultado que se obtiene en los sustratos con esta estructura.

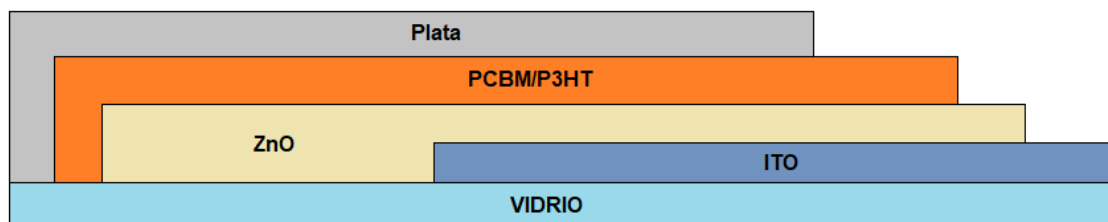


Ilustración 31. Vista de perfil del sustrato una vez evaporada la plata.

No todo el sustrato actúa como célula fotovoltaica, sólo lo hace la zona donde se superponen todas las capas (Ilustración 32), quedando el circuito cerrado por el que la corriente circulará desde la zona de ITO descubierta hasta el electrodo de plata.

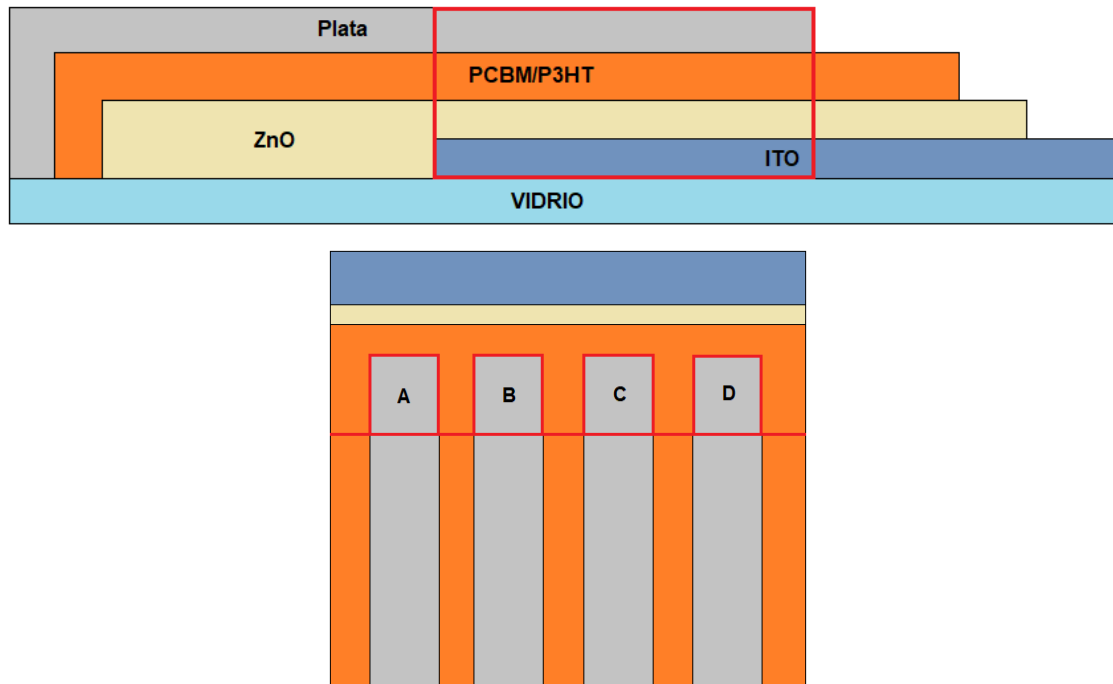


Ilustración 32. Vista de perfil (arriba) y superior (abajo) de la zona del sustrato que actúa como célula fotovoltaica.

Una vez se retira el sustrato de la campana de vacío después de la evaporación de la plata, su aspecto final se muestra en la ilustración 35. Bajo esta estructura se han realizado los sustratos *OSC1* y *OSC2* que se mostrarán en el apartado de Análisis de datos.



Ilustración 33. Cuatro células orgánicas al final de su fabricación.

3.2.2 Células solares de perovskita

Debido al desconocimiento del comportamiento que puede tener este material en las células solares, en el proceso de fabricación de este tipo de células solares se han probado diferentes estructuras, comenzando por las más simples posibles hasta llegar a una que reporte buenos resultados.

Para la obtención de la perovskita se han manipulado alguno de sus componentes en una caja de guantes para evitar su contaminación hasta su posterior uso. La caja de guantes utilizada se encuentra en el edificio CAID de la Universidad de Murcia (Ilustración 36).



Ilustración 34. Caja de guantes edificio CAID, Universidad de Murcia.

Como se explicó anteriormente, la estructura de la perovskita nos permite elegir entre diferentes aniones haluros (bromo, yodo, cloro,...). En este proceso de fabricación se han utilizado los aniones yodo y cloro en diferentes estructuras.

3.2.2.1 Estructura 1 (ITO/ZnO/Perovskita/Plata)

Como primera estructura se probó la más simple posible, que consta de dos capas (ZnO y perovskita) y el electrodo de plata.

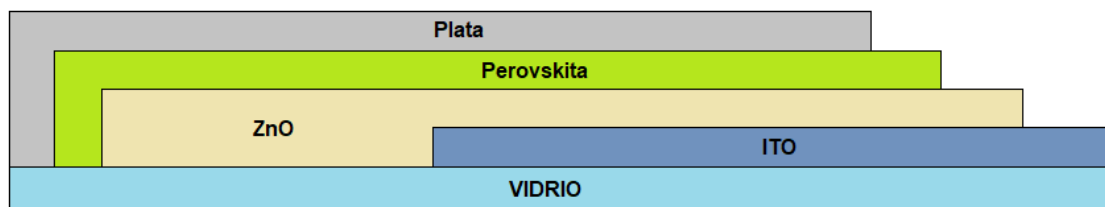


Ilustración 35. Estructura 1, utilizada para la fabricación de células solares de perovskita.

Al igual que en las células orgánicas el sustrato debe pasar un proceso de retirada de parte del ITO de su superficie por el ataque de los vapores de un ácido.

En esta configuración la estructura de perovskita utilizada es MAI + PbCl₂ (CH₃NH₃I + PbCl₂), o lo que es lo mismo yoduro de metilamonio (MAI) y cloruro de plomo (II).

Para la capa de ZnO, se ha utilizado la siguiente composición (cuatro sustratos):

- 0.16 gr de acetato de zinc dihidratado
- 960 μ L de metoxi-etanol
- 40 μ L de etanolamina

Previamente a realizar el spin-coating de la capa de ZnO se vierten unas cuatro gotas de isopropanol que mejore el mojado de esta capa en el sustrato. El *spin-coating* del ZnO se ha realizado en estático a 800 rpm y 50 segundos.

El proceso de limpieza del sustrato se realiza de igual manera que en el caso de las células orgánicas como se mostró en la ilustración 23.

Una vez se ha limpiado los bordes del sustrato se procede a un secado del sustrato a 170°C durante 10 minutos en la placa calefactora.

Para la capa activa de perovskita se ha utilizado una concentración de 300 mg/ml de MAI + PbCl₂ (ratio 1:3) en DMF (dimetilformaldehido (C₃H₇NO)) el cuál actuará como disolvente en esta disolución.

En este caso disponemos de 180 mg de MAI + PbCl₂, por lo que serán disueltos en 0.6 mL de DMF. En el *spin-coating* de la capa de perovskita se ha realizado en estático a 800 rpm y 120 segundos.

Una vez acaba el *spin-coating*, se limpian los bordes del sustrato (Ilustración 36) con el disolvente de la disolución que se acaba de incorporar, en este caso con DMF.



Ilustración 36. Vista de perfil del sustrato con capa de perovskita después de limpiar los bordes.

Con esta estructura se han fabricado tres sustratos (PSC3, PSC4 y PSC5) con una diferencia en la cantidad de perovskita utilizada en la capa activa, siendo esta de 75 μ L, 150 μ L y 300 μ L respectivamente.

El aspecto de los tres sustratos al acabar este spin-coating era el mismo, a pesar de la diferencia en la cantidad de perovskita, como se muestra en la ilustración 37.

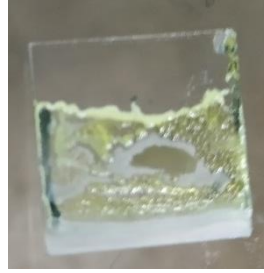


Ilustración 37. Sustrato al finalizar la capa de perovskita.

Como se puede observar, el sustrato carece de uniformidad en esta capa, quedando incluso zonas del mismo sin perovskita depositada a simple vista.

El siguiente paso es colocar los sustratos a 110°C durante 30 minutos en la placa calefactora, siendo el aspecto final del sustrato el mostrado en la ilustración 38.

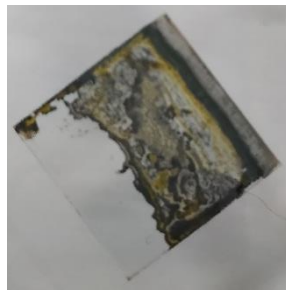


Ilustración 38. Sustrato al finalizar el secado de la perovskita.

Posteriormente, después de leer más bibliografía sobre fabricación de este tipo de células, se descubrió que secar la perovskita a más de 100°C hace que se destruya su estructura atómica, de ahí que tenga el aspecto a “quemada”.

En la ilustración 39 se muestra la estructura final del sustrato.

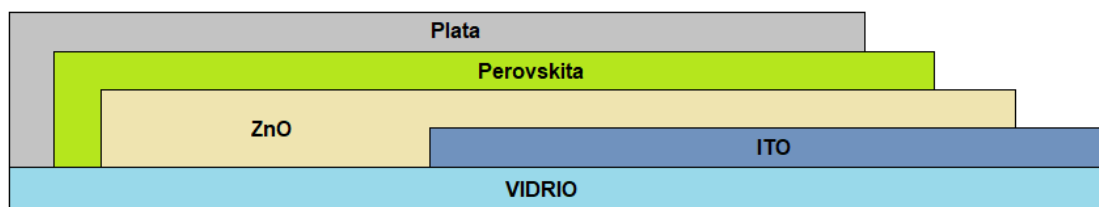


Ilustración 39. Vista de perfil del sustrato después de evaporar la plata.

3.2.2.2 Estructura 2 (ITO/ZnO/Perovskita/PEDOT:PSS/Plata)

En esta nueva estructura se pretende añadir la capa de PEDOT:PSS con respecto a la configuración anterior.

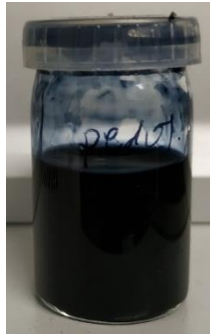


Ilustración 40. PEDOT:PSS

En esta configuración la estructura de perovskita utilizada es MAI + PbCl₂ (CH₃NH₃I + PbCl₂). Para la capa de ZnO, se ha utilizado la siguiente composición (cuatro sustratos):

- 0.16 gr de acetato de zinc dihidratado
- 960 μL de metoxi-etanol
- 40 μL de etanolamina

Previamente a realizar el *spin-coating* de la capa de ZnO se vierten unas cuatro gotas de isopropanol que mejore la adherencia de esta capa en el sustrato. El *spin-coating* del ZnO se ha realizado en estático a 800 rpm y 50 segundos.

El proceso de limpieza del sustrato se realiza de igual manera que en el caso de las células orgánicas, como se mostró en la ilustración 23.

Una vez se ha limpiado los bordes del sustrato se procede a un secado del sustrato a 170°C durante 10 minutos en la placa calefactora.

En este caso disponemos de 180 mg de MAI + PbCl₂, por lo que serán disueltos en 0.6mL de DMF. En el *spin-coating* de la capa de perovskita a diferencia de la estructura anterior y con el fin de obtener un mayor grosor en la capa se ha bajado la velocidad de *spin-coating* en estático a 400 rpm y 4 minutos.



Ilustración 41. Disolución de perovskita MAI + PbCl₂.

Una vez acaba el spin-coating, se limpian los bordes del sustrato con el disolvente de la disolución que se acaba de incorporar, en este caso con DMF (ilustración 41).



Ilustración 42. Vista de perfil del sustrato con capa de perovskita después de limpiar los bordes.

Como última capa se tiene el PEDOT:PSS, el cual se echará sobre el sustrato por goteo, con un número de 10 gotas en dinámico a 800 rpm y 120 segundos.

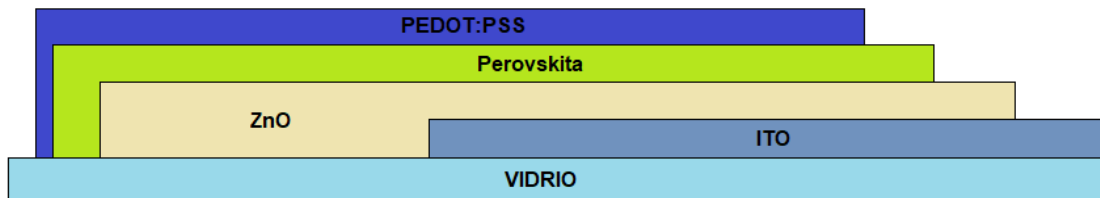


Ilustración 43. Vista de perfil del sustrato con capa de PEDOT:PSS después de limpiar los bordes.

Para acabar esta estructura se coloca por evaporación la plata en la campana de vacío cuyo resultado final será el mostrado en la ilustración 47.

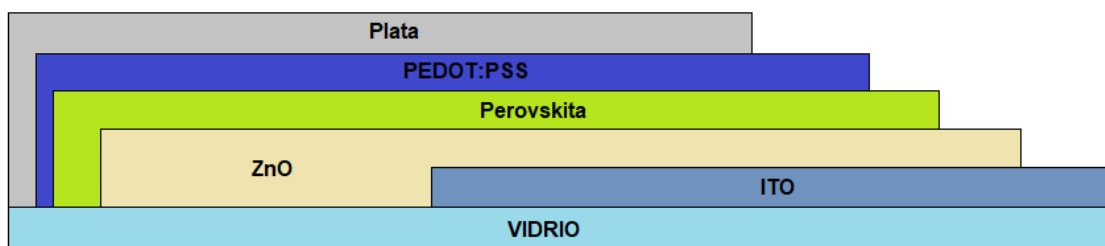


Ilustración 44. Vista de perfil del sustrato después de evaporar la plata.

Con esta estructura se ha fabricado el sustrato PSC6.

3.2.2.3 Estructura 3 (ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/Plata)

Esta es una estructura directa (no invertida) que tiene como primera capa (HTL) el PEDOT:PSS y como última capa (ETL) el PCBM.

La primera capa, la de PEDOT:PSS se echa sobre el sustrato por goteo, con un número de 10 gotas en dinámico a 800 rpm y 120 segundos con un posterior secado en el horno durante 10 minutos a 120°C (ilustración 45).

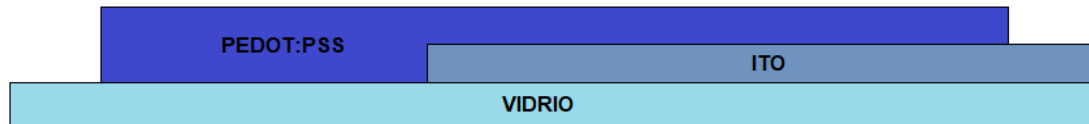


Ilustración 45. Vista de perfil del sustrato con capa de PEDOT:PSS después de limpiar los bordes.

En la capa de perovskita se ha utilizado $MAI + PbI_2$, o lo que es lo mismo, yoduro de metilamonio y yoduro de plomo siendo el ratio 1:1. La concentración al igual que en la estructura anterior será de 300 mg/ml con el DMF. En este caso se dispone de 0.100 g de MAI y 0.100 g de PbI_2 que serán disueltos en 0.67 ml de DMF (Ilustración 46). Una vez finalizado el spin-coating de la perovskita se procede al secado del sustrato en el horno durante 20 minutos a 90°C.

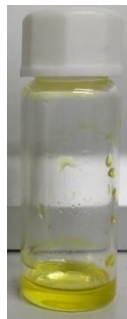


Ilustración 46. Disolución de perovskita $MAI + PbI_2$

La cantidad de la disolución de perovskita que se utilizará por sustrato es de 75 μL . Y será depositada sobre el sustrato (Ilustración 47) mediante spin coating dinámico a 800 rpm y 120 segundos.

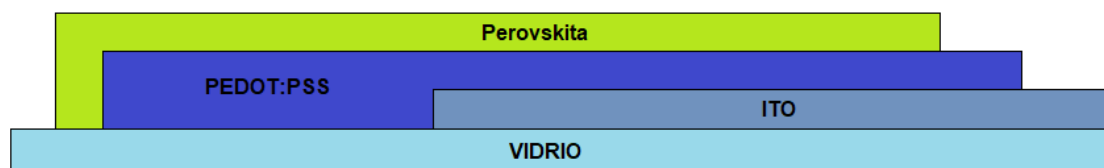


Ilustración 47. Vista de perfil del sustrato con capa de perovskita después de limpiar los bordes.

Para el PCBM se utilizará la concentración 20 mg/ml, en este caso 8 mg de PCBM en 0.4 ml de diclorobenceno, donde se utilizarán 80 μL para cada sustrato. Una vez se tiene la disolución se pone a calentar a 70°C hasta su uso.

Será depositada sobre el sustrato (Ilustración 48) mediante spin coating estático a 800 rpm y 120 segundos.

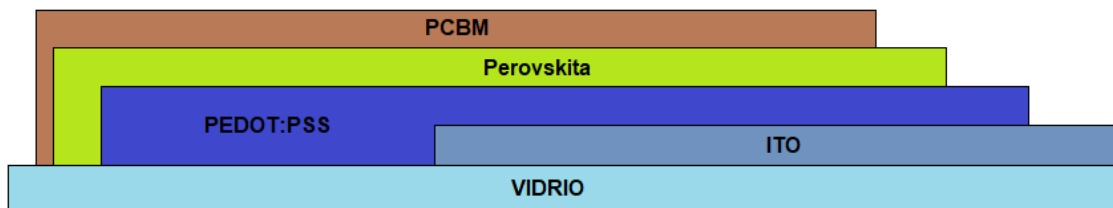


Ilustración 48. Vista de perfil del sustrato con capa de PCBM después de limpiar los bordes.

Para finalizar la fabricación se procede a la evaporación de la plata, como en los anteriores casos. Siendo el acabo final de esta estructura el mostrado en la Ilustración 49.

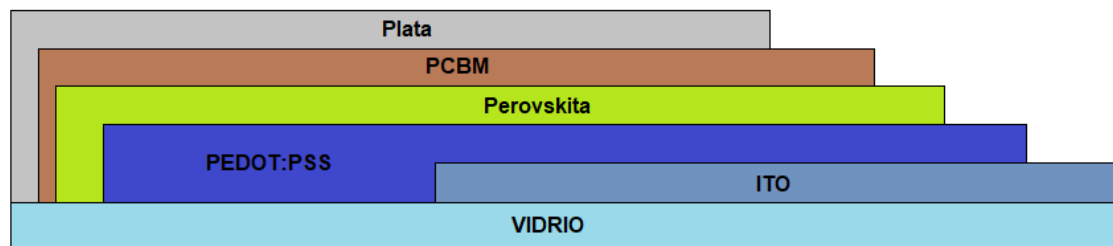


Ilustración 49. Vista de perfil del sustrato después de evaporar la plata.

Con esta configuración se han fabricado los sustratos *PSC7* y *PSC8*.

Esta configuración fue actualizada a raíz de la mejora obtenida en los datos de la Estructura 4 al realizar una serie de cambios en el proceso de fabricación que serán detallados en dicha estructura. Uno de los cambios es la sustitución de la plata por el oro en el electrodo posterior. Los sustratos que se fabricaron bajo estas condiciones son los sustratos *PSC9* y *PSC10* (ilustración 50).



Ilustración 50. Acabado final de sustratos de la Estructura 3.

3.2.2.4 Estructura 4 (ITO/ZnO/Perovskita/P3HT/Oro)

Esta configuración (Ilustración 51) ha sido la más utilizada en este Trabajo Final de Máster, donde se fueron actualizando algunos parámetros o aspectos importantes hasta que se llegó a un resultado aceptable en la eficiencia de las células. La experiencia adquirida en el laboratorio y la lectura de más bibliografía hicieron posible esta mejora. En el análisis de datos de esta estructura se expondrán los motivos y los resultados que se han obtenido debido a ellos.

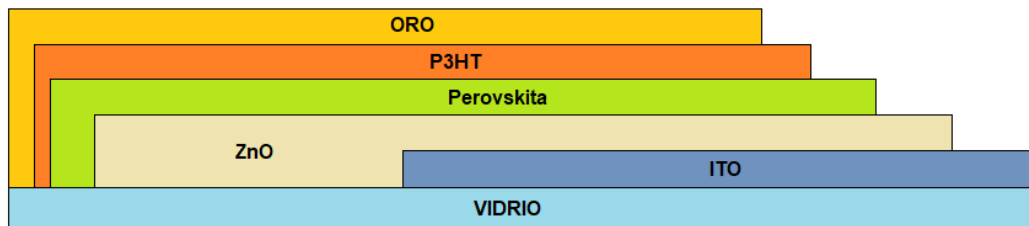


Ilustración 51. Estructura 4, utilizada para la fabricación de células solares de perovskita.

En esta configuración se ha utilizado otras cantidades diferentes a la hora de preparar la disolución de ZnO [22]:

- 0.220 g de acetato de zinc dihidratado
- 61 μL de etanolamina
- 2 ml de metoxietanol

Para comenzar con esta configuración, el ZnO se vierte sobre el ITO por goteo en dinámico a 4000 rpm durante 40 segundos . Para realizar correctamente el *spin-coating* en dinámico se debe esperar a que se alcance la velocidad deseada para comenzar a depositar las gotas sobre el sustrato (ilustración 23). Una vez se ha limpiado los bordes del sustrato se procede a un secado del sustrato a 170°C durante 10 minutos en la placa calefactora.

En la preparación de la disolución de perovskita se han tenido en cuenta proporciones encontrados en la bibliografía que se han recalculado teniendo en cuenta la cantidad de MAI de la que se disponía en cada momento. Las proporciones estándar para esta disolución son [22]:

- 0.161 g MAI
- 0.472 g PbI_2
- 0.600 mL DMF
- 0.0434 mL DMSO

Donde el MAI y el PbI_2 se disuelven en 0.600 ml, de DMF y 0.0434 ml de DMSO. El DMSO ayuda a la estabilidad de la disolución con DMF, por lo que su papel es muy importante en ella. A la hora de realizar el *spin-coating* de esta disolución se utilizarán $35 \mu L$ por sustrato a 5000 rpm y 50 segundos.

Una vez se haya realizado el goteo de la perovskita (ilustración 52), pasados unos cinco o seis segundos, con el *spin coating* aún en movimiento se echarán $200 \mu L$ de clorobenceno, el cuál cristalizará la perovskita y evitará que su degradación sea mayor al contacto con el ambiente. La manera de saber si el clorobenceno ha actuado correctamente, es observar mientras se realiza el goteo del mismo si el sustrato adquiere un color blanquecino al caer una gota.



Ilustración 52. Vista de perfil del sustrato con capa de perovskita después de limpiar los bordes.

Finalizado el *spin coating* de esta fase, se secan los sustratos a $90^{\circ}C$ durante 30 minutos en el horno, quedando su aspecto final como se muestra en la ilustración 53.

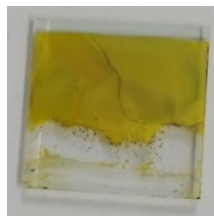


Ilustración 53. Sustrato después del secado de la perovskita.

La última capa antes la evaporación del oro, es la capa de P3HT (ilustración 54), donde $50 \mu L$ de la misma serán depositados sobre el sustrato por *spin coating* dinámico a 2000 rpm durante 25 segundos [22]:

- 0.015 g P3HT
- 1 mL clorobenceno



Ilustración 54. Disolución de P3HT.

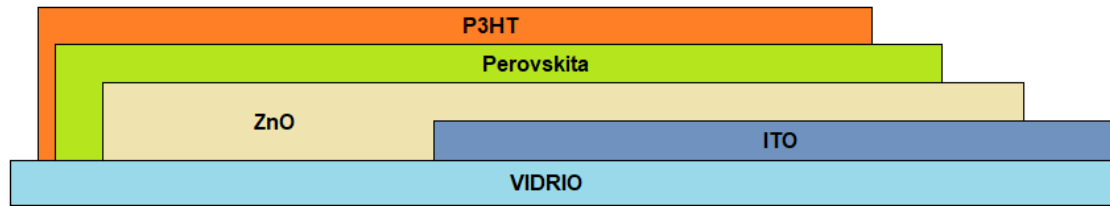


Ilustración 55. Vista de perfil del sustrato con capa de P3HT después de limpiar los bordes.

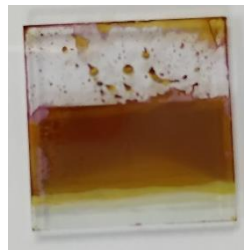


Ilustración 56. Sustrato al finalizar la capa de P3HT.

En esta fase de evaporación, se utilizará oro en lugar de plata, por lo que hay que tener especial cuidado, ya que la corriente necesaria para la evaporación del oro es menor que la de la plata (en torno a 5A). El tiempo que durará la evaporación será de 5 minutos en este caso. El resultado final de esta estructura se puede observar en las ilustraciones 57 y 58 respectivamente.

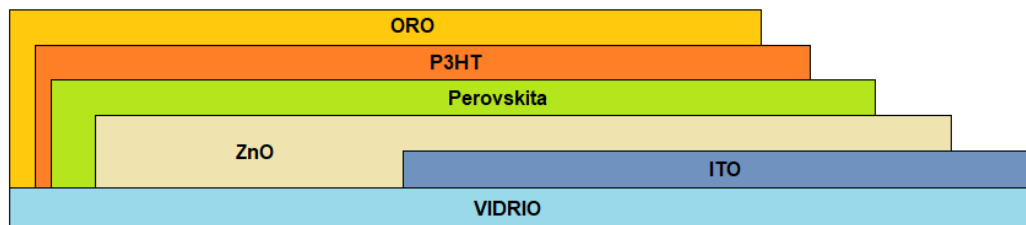


Ilustración 57. Vista de perfil del sustrato después de evaporar el oro.



Ilustración 58. Sustrato al finalizar su fabricación.

Con esta estructura se fabricaron los sustratos *PSC11*, *PSC12*, *PSC13* y *PSC14*. Como se mencionó anteriormente, esta configuración fue actualizada debido al mayor conocimiento sobre la fabricación de estas células encontrado en la bibliografía.

Actualización

- El primer aspecto que se tuvo en cuenta es a la hora de pesar la perovskita, ya que al estar distribuida en varios botes, era necesario introducir toda la perovskita en un solo bote para preparar la disolución. En ese proceso la perovskita sufría un cambio de color, posiblemente debido a una oxidación al entrar en contacto tanto tiempo con el ambiente.
- El segundo aspecto está relacionado con la preparación de la disolución de perovskita, donde se ha tenido en cuenta un proceso de agitación a 1500 rpm y un calentamiento a 65°C en la placa calefactora durante un día.
- El tercer aspecto se relaciona con la disolución de P3HT, a la cual también se le establece un proceso de agitación a 1500 rpm sin calentamiento.
- El cuarto aspecto introducido es la utilización de un filtro PVDF para filtrar tanto la disolución de perovskita como la de P3HT antes de realizar el *spin coating*.
- Por último, al ver en experiencias anteriores que el ZnO adquiere mejores propiedades al paso de los primeros días de la fabricación de las células, se decidió preparar los sustratos con la capa de ZnO un día antes de fabricar las células, para así conseguir que el ZnO nos aporte un mejor resultado en la eficiencia de las células.

En las células de perovskita no se pudo realizar un estudio de degradación, ya que pasados 1 o 2 días las células perdían toda su eficiencia, este aspecto se podría solucionar con un encapsulado, para así retrasar dicha degradación y poder realizar el pertinente estudio.

3.3 Aspectos importantes en la fabricación.

Durante la propia fabricación de los dispositivos se fueron apuntando una serie de factores importantes que hay que controlar con el fin de evitar posibles errores de fabricación o resultados deficientes.

Esos factores se muestran a continuación:

- En la Ilustración 59, se observa el cambio de color en la perovskita producido por la exposición de la misma al aire, en el proceso de pesado para la preparación de su disolución. El color correcto que debe tener la perovskita es el proporcionado en la derecha de la imagen, ya que el color más oscuro se produce por la oxidación que sufre.

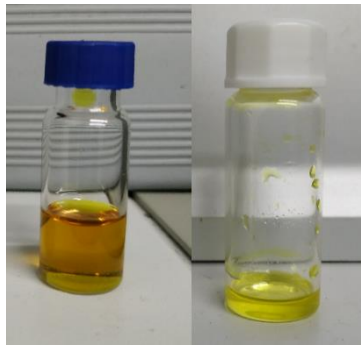


Ilustración 59. Perovskita con alta exposición al aire (Izquierda), perovskita con baja exposición al aire (Derecha).

- En la Ilustración 60, se muestra el estado alcanzado por la etanolamina después de permanecer a una gran exposición al aire (derecha), algo que hay que controlar para evitar que altere el rendimiento de la disolución de ZnO.



Ilustración 60. Etanolamina sin oxidar (Izquierda) y etanolamina oxidada (Derecha).

- En la Ilustración 61, se muestra el resultado después de depositar la capa de perovskita sobre el sustrato, donde se ve una zona en la que no se ha realizado correctamente debido a que a la hora de echar las gotas, se produjo un error por el que se depositó un “chorro” de la disolución de manera continuada.



Ilustración 61. Sustrato eliminado por fallo a la hora de depositar la perovskita.

- Por último otro factor a tener en cuenta es la temperatura a la que se mantiene la perovskita en su fase de secado, un valor que tiene que estar en torno a 85-90°C, y no superar en ningún caso los 100°C, algo que destruye su estructura interna.

3.4 Caracterización de células solares

La segunda parte de este trabajo es la caracterización de las células solares fabricadas, para ello se dispone en el laboratorio de un simulador solar mostrado en la ilustración 62, el cual recrea las condiciones estándar de irradiación, conectado a un ordenador el cual nos devuelve los parámetros característicos de cada célula, así como su curva I-V.



Ilustración 62. Simulador solar

En el programa de ordenador (ilustración 63), se realizó un barrido desde -1V a 1V y en algunos casos en viceversa para el estudio de la histéresis de las células. El número de puntos utilizados en las medidas fueron 30 y el valor de la irradiancia de 1000 W/m^2 .



Ilustración 63. Programa informático para la obtención de datos.

4 Análisis de datos

En esta parte del proyecto se procede a presentar y discutir los datos obtenidos tanto en las células solares orgánicas como en las células de perovskita. En cada tipo de células se expondrán los mejores resultados de cada una de las estructuras utilizadas y se discutirán posibles condiciones de mejora en cada una de ellas.

4.1 Células solares orgánicas

Los sustratos *OSC1* y *OSC2* fueron fabricados con la estructura *ITO/ZnO/PCBM-P3HT/Ag* teniendo en cuenta las indicaciones mostradas anteriormente.

➤ OSC1

Células	Tiempo(Días)	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
OSC1B	1	0.06	0.482	$-3.785 \cdot 10^{-4}$	38.69	1.14
OSC1B	4	0.06	0.530	$-3.833 \cdot 10^{-4}$	47.75	1.63
OSC1B	11	0.06	0.539	$-3.093 \cdot 10^{-4}$	48.20	1.33
OSC1B	90	0.06	0.564	$-1.235 \cdot 10^{-4}$	42.18	0.46
OSC1C	1	0.06	0.540	$-4.644 \cdot 10^{-4}$	53.50	2.21
OSC1C	4	0.06	0.540	$-4.873 \cdot 10^{-4}$	54.77	2.37
OSC1C	11	0.06	0.547	$-4.784 \cdot 10^{-4}$	56.81	2.42
OSC1C	60	0.06	0.554	$-2.699 \cdot 10^{-4}$	53.48	1.28
OSC1C	90	0.06	0.560	$-2.622 \cdot 10^{-4}$	51.39	1.20
OSC1D	1	0.06	0.549	$-4.299 \cdot 10^{-4}$	54.59	2.09
OSC1D	4	0.06	0.545	$-4.423 \cdot 10^{-4}$	54.16	2.13
OSC1D	11	0.06	0.549	$-4.409 \cdot 10^{-4}$	53.73	2.11
OSC1D	60	0.06	0.527	$-3.481 \cdot 10^{-4}$	45.65	1.41
OSC1D	90	0.06	0.558	$-3.631 \cdot 10^{-4}$	55.57	1.79
OSC1D	150	0.06	0.563	$-3.319 \cdot 10^{-4}$	53.20	1.57

Tabla 1. Parámetros del sustrato *OSC1*.

La eficiencia máxima obtenida en este sustrato se corresponde con la célula *OSC1C* con un valor de 2,42 %, dicha eficiencia se obtiene pasados unos días de su fabricación, esto se produce por la capa de ZnO cuyas propiedades mejoran al mantenerse en oscuridad una vez fabricado el sustrato.

En la Tabla 1, se observa que el valor de V_{OC} permanece prácticamente constante en todas las células en el transcurso del tiempo, por lo que cabe señalar que por lo visto en las ecuaciones teóricas explicadas anteriormente, la disminución de FF es en mayor medida producida por la caída de la fotocorriente I_{SC} .

Para observar de manera más detallada los datos obtenidos se representan en la ilustración 64 las curvas I-V en los diferentes días medidos de cada una de las células.

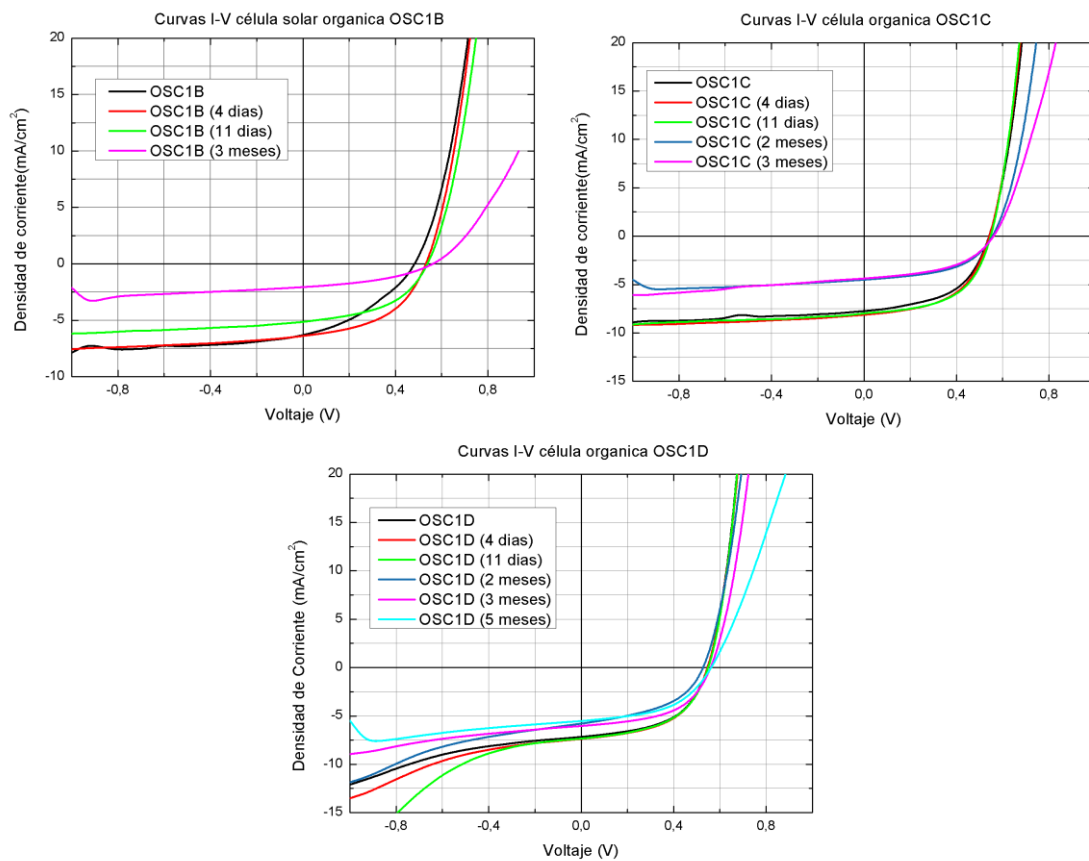


Ilustración 64. Curvas I-V sustrato orgánico OSC1.

Los datos representados en estas curvas I-V se tomaron mediante un barrido en el voltaje desde el valor -1V hasta el valor 1V.

A simple vista, en la gráfica se observa como la célula *OSC1B* pasados tres meses de su fabricación posee un peor *FF* con respecto a la misma célula en fechas anteriores, lo que produce que la eficiencia pasado ese tiempo sea menor que las anteriores, tal y como se observa en la Tabla 1.

Lo mismo ocurre con la célula *OSC1C*, siendo evidente la disminución de *FF* a partir del segundo mes de su fabricación, produciendo una caída en la eficiencia de la célula a partir de este mes. Por último en la célula *OSC1D*, aunque también se produce una disminución de *FF*, no es tan pronunciada como en las células anteriores, lo que produce una menor disminución en la eficiencia de esta célula. Esta disminución de *FF* viene producida principalmente por la pérdida de fotocorriente I_{SC} , ya que se observa que el valor de V_{OC} en las tres células, prácticamente se mantiene sin grandes variaciones en el tiempo.

Con el fin de aportar datos más concretos sobre la degradación de las células fabricadas, se realiza en la ilustración 65, con el uso de líneas de tendencia que ayudan a ver de una manera más clara, la evolución temporal de los parámetros de la célula (*PCE*, *FF*, *Voc*, J_{sc}).

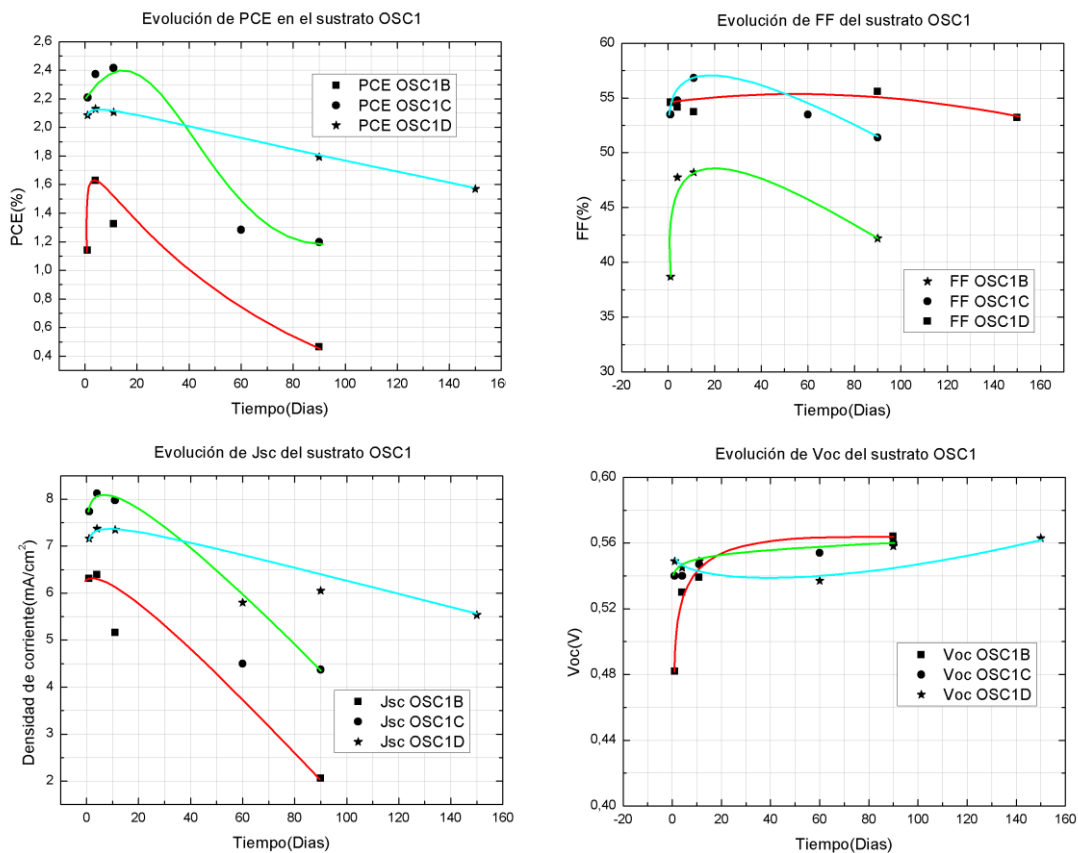


Ilustración 65. Evolución temporal mostrada con líneas de tendencia (sin valor de ajuste, únicamente como guía visual) de los parámetros *PCE*, *FF*, *Voc* y J_{sc} del sustrato OSC1.

Como se ha visto en la Tabla 1, en algunas células la máxima eficiencia se alcanza en torno al undécimo día después de la fabricación y es a partir de ese momento donde comienza a decaer.

Si trasladamos esta información a las gráficas obtenidas para la evolución temporal de cada uno de los parámetros se observa que en los primeros días de la fabricación todos los parámetros experimentan un incremento debido a lo comentado anteriormente de la capa de ZnO.

Los parámetros que sufren una mayor degradación con el tiempo son la fotocorriente I_{SC} y por consiguiente el FF y la PCE de la célula. El V_{OC} prácticamente se mantiene constante como se comentó anteriormente, incluso en una de las células aumenta, algo que no es fiable y probablemente se achaque a un fallo en la medición del aparato.

➤ OSC2

Célula	Tiempo(Días)	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
OSC2A	1	0.05	0.251	$-1.184 \cdot 10^{-4}$	23.80	0.55
OSC2A	4	0.05	0.569	$-3.402 \cdot 10^{-4}$	60.90	2.21
OSC2A	11	0.05	0.576	$-3.477 \cdot 10^{-4}$	56.07	2.34
OSC2A	60	0.05	0.565	$-2.841 \cdot 10^{-4}$	62.06	1.88
OSC2A	90	0.05	0.565	$-2.846 \cdot 10^{-4}$	55.14	1.88
OSC2A	120	0.05	0.576	$-2.577 \cdot 10^{-4}$	52.34	1.62
OSC2A	150	0.05	0.555	$-2.540 \cdot 10^{-4}$	49.97	1.35
OSC2B	1	0.05	0.553	$-7.335 \cdot 10^{-4}$	53.35	4.18
OSC2B	4	0.05	0.555	$-7.392 \cdot 10^{-4}$	55.15	4.35
OSC2B	11	0.05	0.566	$-7.483 \cdot 10^{-4}$	48.49	4.35
OSC2B	60	0.05	0.562	$-6.687 \cdot 10^{-4}$	58.88	4.20
OSC2B	90	0.05	0.567	$-6.723 \cdot 10^{-4}$	50.75	4.09
OSC2B	120	0.05	0.569	$-6.324 \cdot 10^{-4}$	52.80	4.01

OSC2B	150	0.05	0.568	$-6.209 \cdot 10^{-4}$	52.83	3.94
OSC2C	1	0.05	0.528	$-7.914 \cdot 10^{-4}$	43.09	3.64
OSC2C	4	0.05	0.546	$-8.136 \cdot 10^{-4}$	53.01	4.60
OSC2C	11	0.05	0.556	$-8.202 \cdot 10^{-4}$	54.40	4.76
OSC2C	60	0.05	0.566	$-7.347 \cdot 10^{-4}$	52.69	4.53
OSC2C	120	0.05	0.560	$-7.198 \cdot 10^{-4}$	56.98	4.27
OSC2C	150	0.05	0.563	$-7.122 \cdot 10^{-4}$	56.82	4.22
OSC2D	1	0.05	0.439	$-2.365 \cdot 10^{-4}$	32.40	0.72
OSC2D	4	0.05	0.488	$-2.340 \cdot 10^{-4}$	43.09	0.94
OSC2D	11	0.05	0.527	$-2.357 \cdot 10^{-4}$	46.27	1.16
OSC2D	60	0.05	0.471	$-2.090 \cdot 10^{-4}$	55.26	1.27
OSC2D	90	0.05	0.563	$-2.083 \cdot 10^{-4}$	55.42	1.23
OSC2D	120	0.05	0.552	$-2.040 \cdot 10^{-4}$	54.73	1.19
OSC2D	150	0.05	0.488	$-1.927 \cdot 10^{-4}$	34.75	0.63

Tabla 2. Parámetros del sustrato OSC2.

Con el fin de corroborar los datos obtenidos en el primer sustrato, se decidió fabricar un segundo dispositivo bajo las mismas condiciones que el primero, y con un estudio similar en la degradación de sus células.

En este segundo sustrato, se ha obtenido la célula solar con mayor eficiencia (4,76%) en este proyecto, pero cabe destacar que todas las células superan el 1% de eficiencia, incluso dos de ellas superan el 4%, un resultado considerable en la fabricación de estos dispositivos.

Al igual que en el primer sustrato se observa una disminución de los parámetros de la célula con el tiempo; los valores de V_{OC} se mantienen prácticamente constantes en el tiempo y es la fotocorriente I_{SC} la que sufre una mayor disminución lo que produce la caída en la eficiencia de las células.

Para estudiar la degradación de este sustrato, se realizaron medidas de las curvas I-V en diferentes fechas al igual que en el sustrato anterior, la variación de dichas curvas se muestran en la ilustración 66.

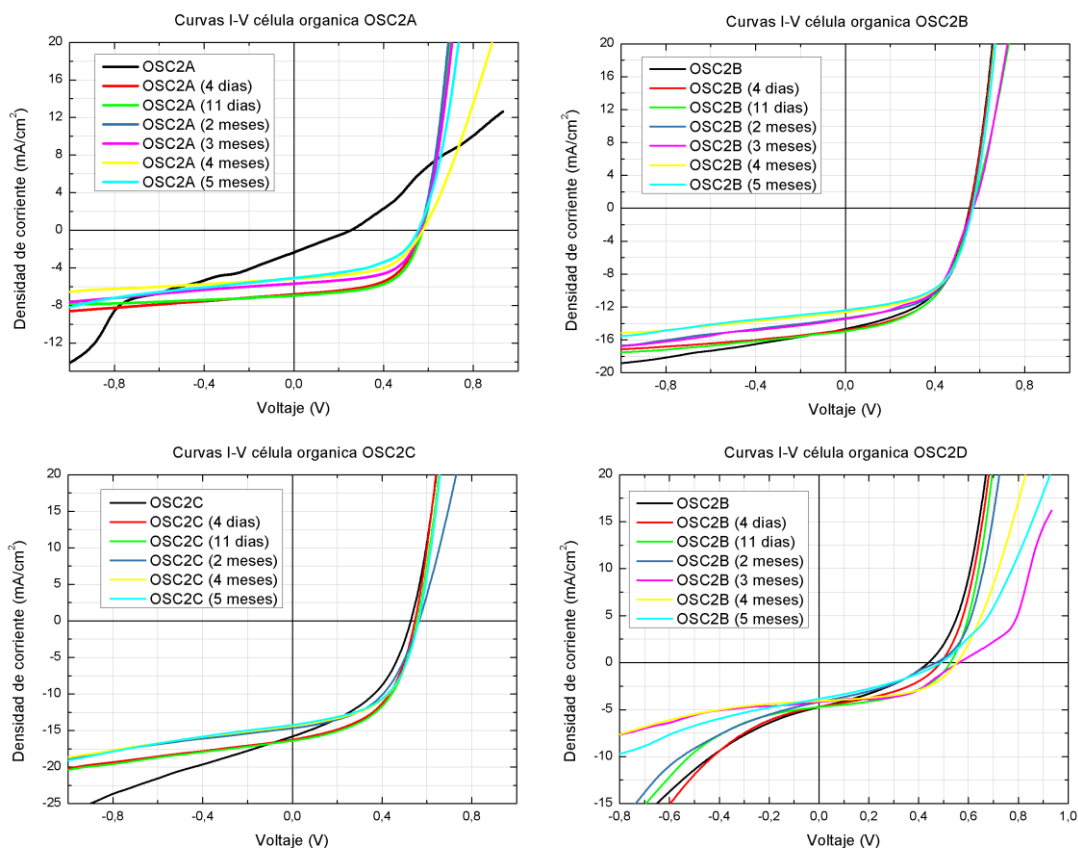


Ilustración 66. Curvas I-V del sustrato OSC2.

Los datos representados en estas curvas I-V se realizaron mediante en el voltaje desde -1V hasta 1V.

A diferencia del sustrato *OSC1*, en las curvas I-V de las células *OSC2B* y *OSC2C*, se observan valores de J_{SC} mayores, de ahí que se obtengan eficiencias que duplican a las obtenidas en el primer sustrato para unos valores similares de V_{OC} .

Las curvas I-V de la célula *OSC2B* son prácticamente idénticas, con un valor de V_{OC} muy similar entre ellas y solo con una variación apreciable en la fotocorriente I_{SC} , de ahí que las eficiencias sean muy similares y no sufra una gran degradación con el tiempo.

En la ilustración 67 se muestra con la ayuda de líneas de tendencia, la evolución temporal de cada uno de los parámetros de la célula (PCE , FF , V_{oc} , J_{sc}).

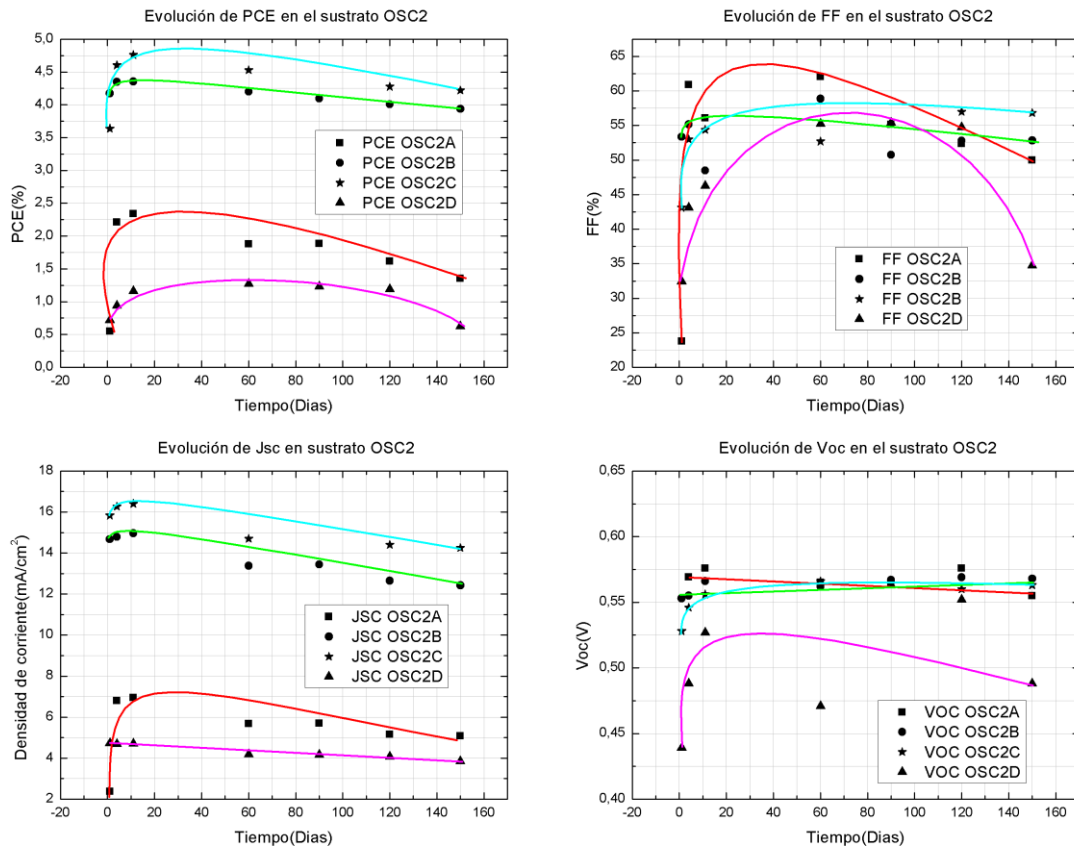


Ilustración 67. Evolución temporal mostrada con líneas de tendencia (sin valor de ajuste, únicamente como guía visual) de los parámetros PCE, FF, Voc y Jsc del sustrato OSC2.

Al igual que en el primer sustrato, se observa una tendencia creciente en todos los parámetros en los primeros 11 días de la fabricación de los dispositivos, producido en gran medida por la mejora producida por la capa de ZnO al mantenerse en oscuridad unos días.

El V_{OC} sigue siendo el parámetro que menos variación sufre con el paso del tiempo, al igual que ocurría en el primer sustrato. Como se mencionaba anteriormente, se observa que en la célula *OSC2B* representada con una línea de tendencia verde, el voltaje de circuito abierto es prácticamente constante

Todas las células del sustrato pierden eficiencia al paso de 5 meses, pero cabe destacar que las células que superan el 4% al comienzo de la fabricación, se mantienen con una eficiencia cercana a ese valor cinco meses después.

4.2 Células solares de perovskita

En las células de perovskita se mostrarán los datos que se han obtenido en cada una de las estructuras analizadas, sean estos satisfactorios o no.

En el caso de las células de perovskita debido a la rápida degradación de la célula (1 o 2 días como mucho), sólo se ha podido realizar el estudio de degradación, que se planteó en las células solares orgánicas, en una de ellas.

Se procede por tanto a mostrar las curvas I-V obtenidas en todas las configuraciones estudiadas, así como los valores obtenidos de los parámetros característicos de cada célula.

4.2.1 Estructura 1 (ITO/ZnO/Perovskita/Ag)

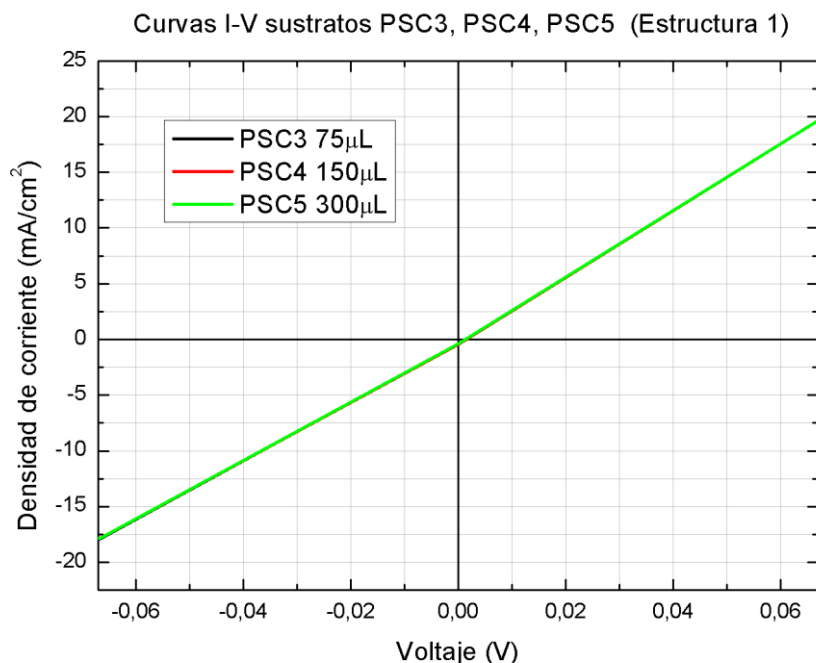


Ilustración 68. Curvas I-V sustratos de perovskita PSC3, PSC4 y PSC5.

Los datos representados en estas curvas I-V se realizaron mediante en el voltaje desde -1V hasta 1V.

Con estructura se fabricaron los sustratos PSC3, PSC4 y PSC5. Las curvas obtenidas en la ilustración 68 para esta estructura, son las características de una resistencia ($\sim 280\Omega$), tanto para el caso de $75\mu L$, $150\mu L$ y $300\mu L$, por lo que concluimos que esta estructura no ha sido óptima para la fabricación de las células. Algo que era de esperar ya que no se ha tenido en cuenta una capa para la conducción de huecos, algo que mejora notablemente la calidad de la célula.

4.2.2 Estructura 2 (ITO/ZnO/Perovskita/PEDOT:PSS/Plata)

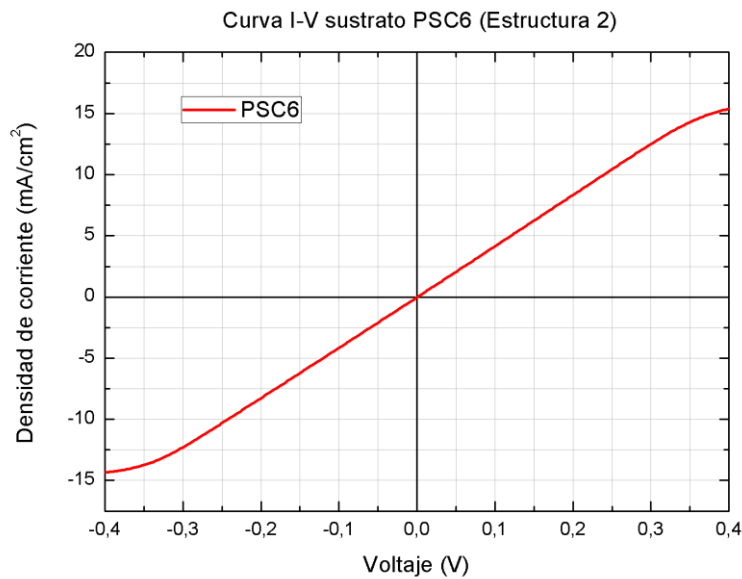


Ilustración 69. Curva I-V sustrato de perovskita PSC6.

Los datos representados en estas curvas I-V se realizaron mediante en el voltaje desde -1V hasta 1V.

Esta estructura pertenece al sustrato *PSC6* y al igual que la estructura anterior, como se puede observar en la ilustración 69, en esta estructura se obtiene la curva característica de una resistencia ($\sim 370\Omega$).

Esto no significa que la estructura no sea válida sino que al ser de las primeras experiencias que se tuvieron con perovskita en el laboratorio, no se obtuvieron los resultados deseados y es por eso que se decidió estudiar otro tipo de estructuras con más detalle.

4.2.3 Estructura 3 (ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/Plata)

En esta estructura se fabricaron los sustratos *PSC7* y *PSC8* con los aspectos que se explicaron anteriormente en la metodología de esta estructura.

PSC7

Célula solar perovskita	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
PSC7B	0.09	0.567	$-3.397 \cdot 10^{-5}$	41.62	0.09
PSC7C	0.09	0.407	$-7.872 \cdot 10^{-5}$	29.97	0.10

Tabla 3. Parámetros del sustrato de perovskita PSC7.

Los valores obtenidos en la eficiencia de estas células son relativamente bajos (0.09 % y 0.10 %), debido principalmente a los valores tan bajos que se obtiene de fotocorriente en ambas células.

En la ilustración 70 se muestran las curvas I-V correspondientes al sustrato PSC7, donde se observan unos valores de V_{OC} aceptables, sin embargo los valores de fotocorriente obtenidos son bastante bajos y por lo tanto unos valores muy bajos de eficiencia.

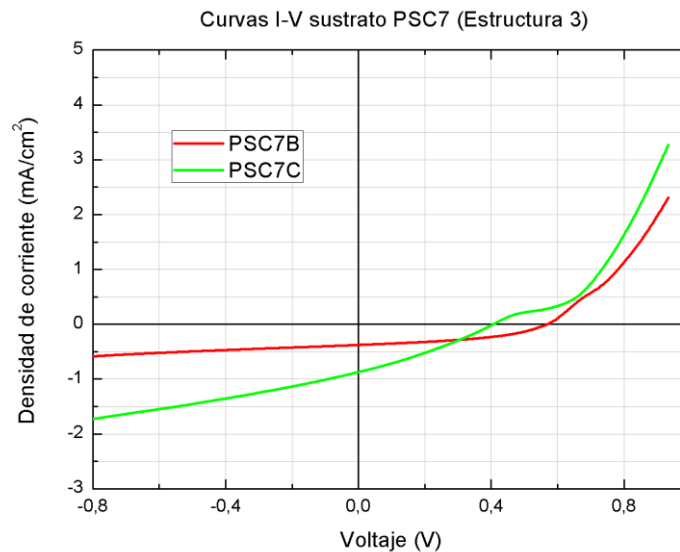


Ilustración 70. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC7.

PSC8

Célula solar perovskita	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
PSC8B	0.06	0.197	$-1.854 \cdot 10^{-4}$	28.39	0.18
PSC8C	0.06	0.304	$-3.288 \cdot 10^{-4}$	24.45	0.44
PSC8D	0.06	0.258	$-1.046 \cdot 10^{-4}$	32.52	0.15

Tabla 4. Parámetros del sustrato de perovskita PSC8.

En este sustrato se consiguió aumentar la eficiencia de las células obteniendo una máxima de 0,44 %, debido principalmente al aumento de un orden de magnitud de la fotocorriente, en comparación con el sustrato anterior.

En la ilustración 71, se muestran las curvas I-V correspondientes al sustrato PSC8.

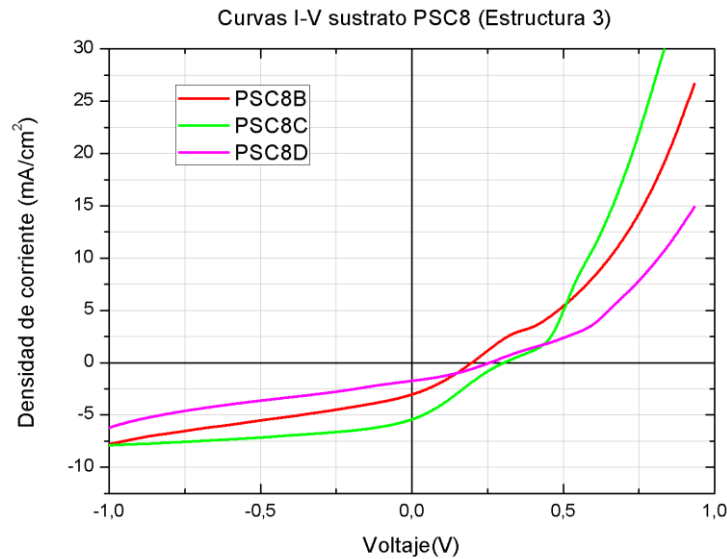


Ilustración 71. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC8.

Tanto el sustrato *PSC9* como el *PSC10* se fabricaron teniendo en cuenta las actualizaciones en algunos parámetros de la estructura 4. Al observarse una notable subida en la eficiencia de esas células, se propuso trasladar esas mejoras a esta configuración para obtener una eficiencia mayor.

PSC9

Célula solar perovskita	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
PSC9A	0.06	0.120	$-2.855 \cdot 10^{-5}$	21.95	0.01
PSC9B	0.06	0.103	$-6.718 \cdot 10^{-5}$	17.09	0.03
PSC9C	0.06	0.703	$-1.550 \cdot 10^{-4}$	40.83	0.49
PSC9D	0.06	0.233	$-6.120 \cdot 10^{-5}$	21.70	0.04

Tabla 5. Parámetros del sustrato de perovskita PSC9.

En la Tabla 5 vemos que una de las células se diferencia claramente con respecto a las demás con una eficiencia de 0.49 %, donde todos sus parámetros son notablemente mejores a las otras células. En la ilustración 72 se muestran estos datos de manera gráfica.

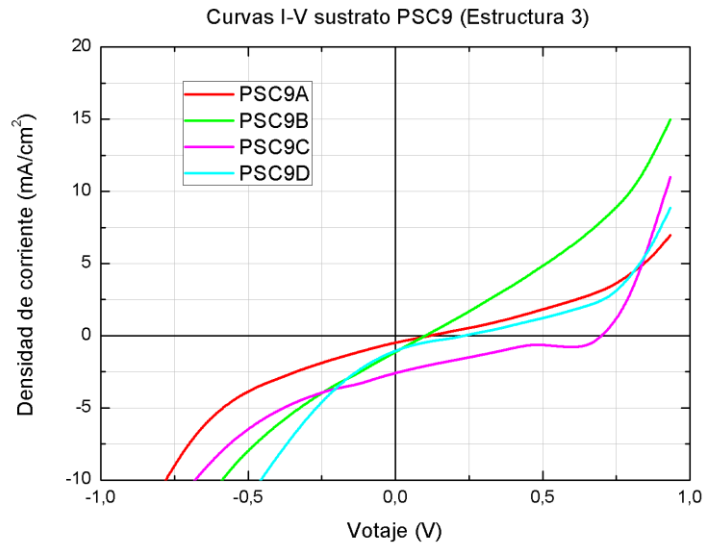


Ilustración 72. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC9.

Teniendo en cuenta que, antes de realizar la actualización de algunos de los parámetros en la fabricación de este sustrato, la eficiencia máxima que se obtuvo correspondía a la célula PSC8C que era de 0.44 %, se puede afirmar que no se ha producido una gran mejora en esta estructura.

PSC10

Célula solar perovskita	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
PSC10B	0.06	0.208	$-4.181 \cdot 10^{-5}$	22.90	0.03
PSC10C	0.06	0.107	$-2.574 \cdot 10^{-5}$	12.99	0.01
PSC10D	0.06	0.306	$-2.282 \cdot 10^{-5}$	21.44	0.03

Tabla 6. Parámetros del sustrato de perovskita PSC10.

El sustrato PSC10 nos devuelve unas eficiencias muy bajas, apenas nulas, lo que confirma que la actualización de algunos aspectos de la fabricación de sustratos mediante esta estructura no ha sido satisfactoria y no se han obtenido los resultados esperados.

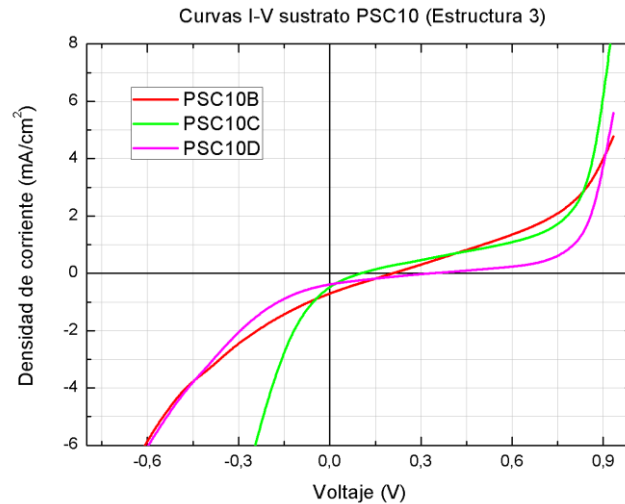


Ilustración 73. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC10.

Al igual que en los sustratos *PSC8* y *PSC9*, se obtienen valores muy bajos de V_{OC} e I_{SC} , por consiguiente la eficiencia de estas células es muy baja ($\sim 0.03\%$).

En conclusión, para esta estructura se puede afirmar que:

- Se obtienen valores muy bajos de fotocorriente y voltaje de circuito abierto en la mayoría de las células, por lo tanto las correspondientes eficiencias son también muy bajas.
- En sólo dos células se obtienen valores de eficiencia en torno a 0.5 %, un valor muy alejado del propósito de este proyecto.
- La mejora esperada al actualizar los correspondientes parámetros en la fabricación de células con esta estructura no se corresponde a la obtenida en la estructura 4, como se explicará más adelante en este proyecto.

4.2.4 Estructura 4 (ITO/ZnO/Perovskita/P3HT/Oro)

Como se indicó anteriormente, esta estructura ha sido la más estudiada en la fabricación de células solares de perovskita, por lo que se han variado muchos parámetros a tener en cuenta en la fabricación hasta obtener resultados en la eficiencia de las células.

PSC11

Para este primer sustrato *PSC11* se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros en su fabricación:

- *Tiempo preparación de disolución de ZnO antes de ser utilizado:* 1 hora.
- *Velocidad spin-coating capa ZnO:* 800 rpm durante 50 segundos.
- *Temperatura de secado de ZnO:* 160°C durante 10 minutos.
- *Exposición de la perovskita al ambiente antes de la disolución:* Alta.
- *Agitación de la disolución de perovskita:* No.
- *Perovskita filtrada:* No.
- *Velocidad spin-coating capa de perovskita:* 5000 rpm durante 50 segundos.
- *Incorporación del clorobenceno al spin-coating de perovskita:* No.
- *Temperatura de secado de la capa de perovskita:* 100°C durante 10 minutos.
- *Agitación de disolución de P3HT:* No.
- *Velocidad spin-coating capa P3HT:* 2000 rpm durante 25 segundos.
- *Tiempo de evaporación del oro:* 5 minutos

Todos estos parámetros son los que se eligieron como determinantes para una correcta fabricación de las células solares de perovskita, por consiguiente son los que fueron actualizados con el paso del tiempo intentando así encontrar la mejor configuración posible.

Célula solar perovskita	Área(cm²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
PSC11B	0.12	0.500	$-1.928 \cdot 10^{-5}$	19.15	0.02
PSC11C	0.12	0.193	$-6.026 \cdot 10^{-5}$	20.83	0.02
PSC11D	0.12	0.154	$-5.387 \cdot 10^{-5}$	28.19	0.02

Tabla 7. Parámetros del sustrato de perovskita *PSC11*.

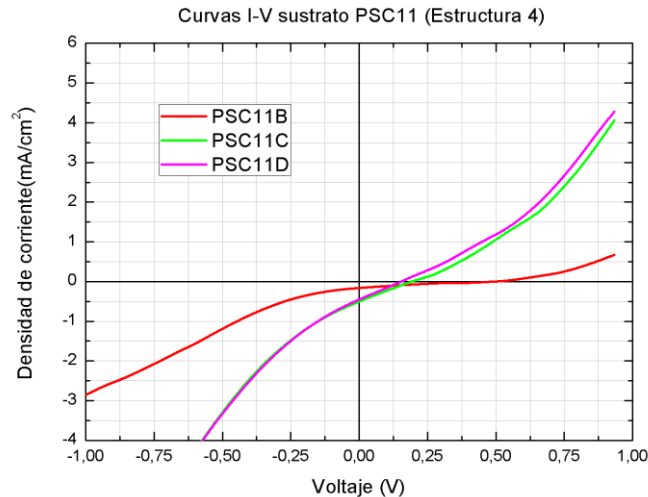


Ilustración 74. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC11.

En la primera toma de contacto con esta estructura, se obtuvieron eficiencia muy bajas en torno al 0.02 % en todas las células. En la ilustración 74 se observan unos valores muy bajos tanto en la fotocorriente I_{SC} como de voltaje de circuito abierto V_{OC} .

Esta fue la primera toma de contacto con esta estructura, de ahí los valores tan bajos de eficiencia obtenidos. En los siguientes sustratos debido a las variaciones producidas en algunos de sus parámetros se obtuvieron valores más altos de eficiencia hasta llegar a la máxima obtenida en este proyecto para los sustratos de perovskita.

PSC12

Para el sustrato *PSC12* se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros en su fabricación (en negrita los que han sufrido cambios con respecto al anterior):

- *Tiempo preparación de disolución de ZnO antes de ser utilizado:* 1 hora.
- *Velocidad spin-coating capa ZnO:* 800 rpm durante 50 segundos.
- *Temperatura de secado de ZnO:* 160°C durante 10 minutos.
- *Exposición de la perovskita al ambiente antes de la disolución:* Alta.
- *Agitación de la disolución de perovskita:* No.
- *Perovskita filtrada:* No.
- *Velocidad spin-coating capa de perovskita:* 5000 rpm durante 50 segundos.
- ***Incorporación del clorobenceno al spin-coating de perovskita:*** Si.
- ***Temperatura de secado de la capa de perovskita:*** 90°C durante 10 minutos.
- *Agitación de disolución de P3HT:* No.
- *Velocidad spin-coating capa P3HT:* 2000 rpm durante 25 segundos.
- *Tiempo de evaporación del oro:* 5 minutos

Se variaron dos de los parámetros al percatarse de la funcionalidad del clorobenceno que ayuda a mantener la perovskita estable y así evitar una mayor degradación cuando entra en contacto con el ambiente. Además se disminuyó la temperatura de secado a 90°C ya que la que se utilizaba anteriormente se encontraba en el límite en el cual la estructura de la perovskita empieza a deteriorarse.

Célula solar perovskita	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
PSC12A	0.09	0.702	$-1.693 \cdot 10^{-4}$	29.40	0.40
PSC12B	0.09	0.683	$-1.571 \cdot 10^{-4}$	27.65	0.29
PSC12C	0.09	0.785	$-2.428 \cdot 10^{-5}$	38.77	0.07
PSC12D	0.09	0.598	$-3.513 \cdot 10^{-5}$	31.15	0.10

Tabla 8. Parámetros del sustrato de perovskita PSC12.

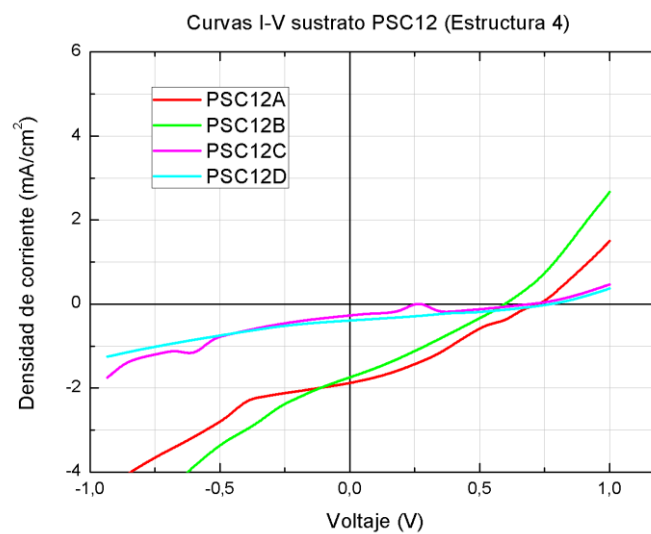


Ilustración 75. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC12.

Se observa una mejora considerable en la eficiencia de las células al añadir el clorobenceno momentos después de acabar el spin-coating de la perovskita, así como la reducción de la temperatura de secado de la perovskita, la cual probablemente estuviese deteriorando la estructura de la misma. Es por esto que se deciden mantener estos cambios en los sustratos posteriores.

PSC13

Para el sustrato *PSC13* se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros en su fabricación (en negrita los que han sufrido cambios con respecto al anterior):

- *Tiempo preparación de disolución de ZnO antes de ser utilizado*: 1 hora.
- ***Velocidad spin-coating capa ZnO***: 4000 rpm durante 40 segundos.
- *Temperatura de secado de ZnO*: 160°C durante 10 minutos.
- *Exposición de la perovskita al ambiente antes de la disolución*: Alta.
- *Agitación de la disolución de perovskita*: No.
- *Perovskita filtrada*: No.
- *Velocidad spin-coating capa de perovskita*: 5000 rpm durante 50 segundos.
- *Incorporación del clorobenceno al spin-coating de perovskita*: Si.
- *Temperatura de secado de la capa de perovskita*: 90°C durante 30 minutos.
- *Agitación de disolución de P3HT*: No.
- *Velocidad spin-coating capa P3HT*: 2000 rpm durante 25 segundos.
- *Tiempo de evaporación del oro*: 5 minutos

En este sustrato se realizó un cambio en la velocidad de spin-coating del ZnO [22], ya que en algunas referencias bibliográficas reportaba mejores resultados a velocidades más altas.

Célula solar perovskita	Área(cm²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
PSC13B	0.09	0.904	$-1.084 \cdot 10^{-4}$	45.85	0.50
PSC13C	0.09	0.147	$-1.320 \cdot 10^{-4}$	25.71	0.05
PSC13D	0.09	1.023	$-1.096 \cdot 10^{-4}$	65.07	0.79

Tabla 9. Parámetros del sustrato de perovskita PSC13.

Al realizar el cambio en la velocidad de spin-coating de la capa de ZnO y en el tiempo de secado de la perovskita se observa una pequeña mejora en la eficiencia de las células, por lo que se decide mantener ese cambio en la fabricación de los posteriores sustratos. Además se puede observar un valor de V_{OC} muy alto en estas células, el cual nos devolvería un valor de eficiencia mucho mayor si no fuese por la baja fotocorriente que se obtiene en ellas.

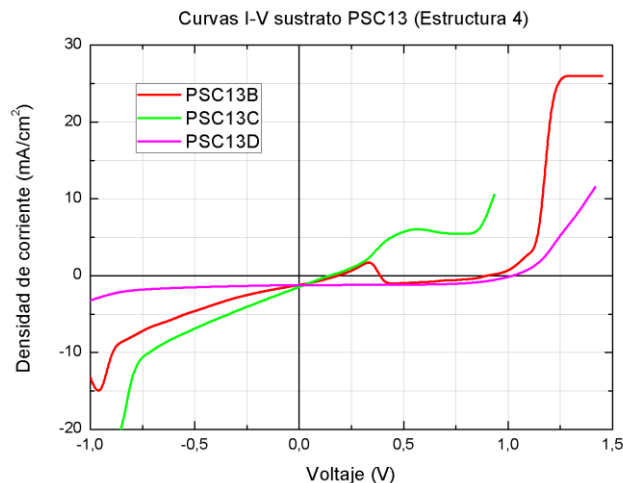


Ilustración 76. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC13.

En la ilustración 76 se observan las curvas I-V del sustrato *PSC13*, en las cuales se observan una serie de puntos que se alejan de la tendencia de la curva. Al tratarse de puntos aislados se achacan a un fallo de medida por parte de las herramientas utilizadas para dicho fin.

En este sustrato se decidió estudiar si existe histéresis, para ello se realizó un barrido desde *FS* (*forward scan direction*), es decir desde cortocircuito a circuito abierto y desde *RS* (*reverse scan direction*), es decir desde circuito abierto a cortocircuito.

Célula solar perovskita	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
FS PSC13B	0.09	0.904	$-1.084 \cdot 10^{-4}$	45.85	0.50
RS PSC13B	0.09	0.122	$-1.235 \cdot 10^{-4}$	30.13	0.04
FS PSC13C	0.09	0.147	$-1.320 \cdot 10^{-4}$	25.71	0.05
RS PSC13C	0.09	0.171	$-1.327 \cdot 10^{-4}$	32.46	0.07
FS PSC13D	0.09	1.023	$-1.014 \cdot 10^{-4}$	65.07	0.79
RS PSC13D	0.09	0.880	$-2.047 \cdot 10^{-4}$	59.09	1.21

Tabla 10. Parámetros en las mediciones FS y RS del sustrato PSC13.

En la Tabla 10 se puede observar como la tendencia del voltaje de circuito abierto es disminuir en *RS* con respecto al medido en *FS*, por el contrario la fotocorriente aumenta en *RS* con respecto a la medida en *FS*.

En dos de las tres células la medida de RS nos aporta peores resultados en eficiencia que la medida en FS. Todo esto se puede apreciar de manera más detallada en la ilustración 77.

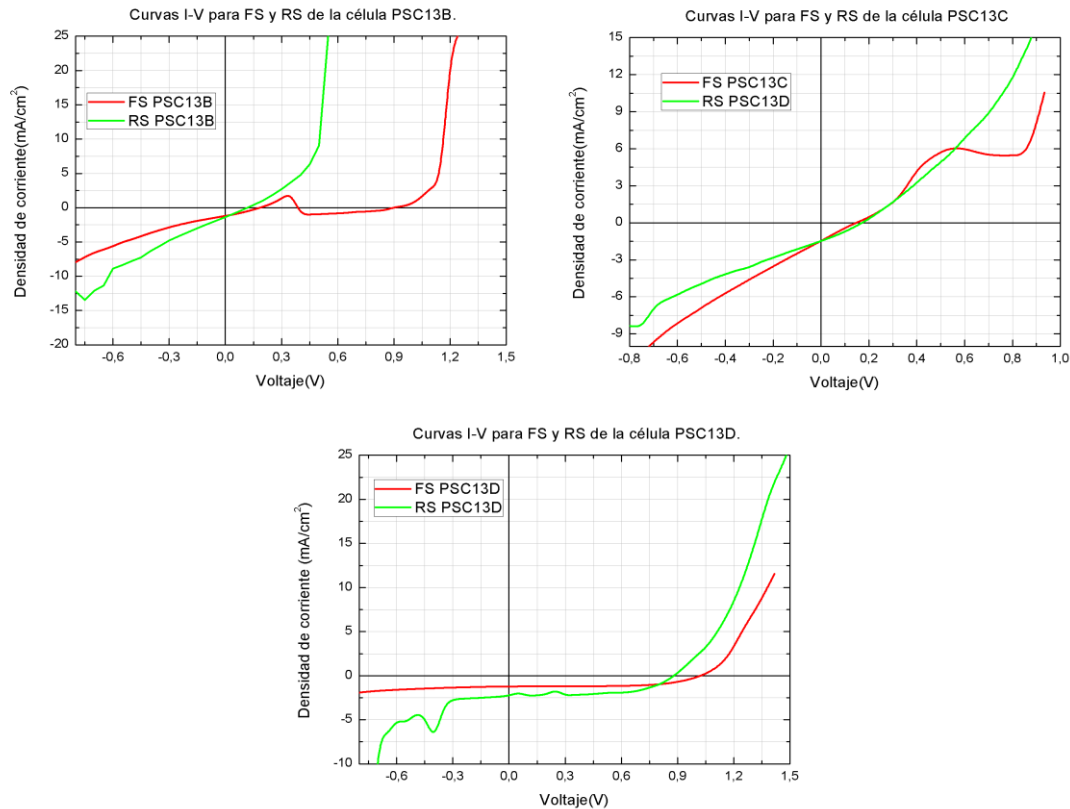


Ilustración 77. Curvas I-V en las mediciones FS y RS del sustrato PSC13.

En la célula *PSC13D* se puede observar que a pesar de producirse una disminución en el voltaje de circuito abierto, el gran aumento que sufre la fotocorriente produce un aumento significativo de la eficiencia de la célula.

Este ha sido el único sustrato en el que se ha podido realizar un estudio de degradación, ya que en los demás las células perdían toda su eficiencia pasado un día de su fabricación.

Célula	Tiempo(Días)	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
PSC13B	1	0.09	0.904	$-1.084 \cdot 10^{-4}$	45.85	0.50
PSC13B	20	0.09	0.467	$-1.195 \cdot 10^{-4}$	20.74	0.14
PSC13B	28	0.09	0.450	$-9.511 \cdot 10^{-5}$	20.45	0.09
PSC13C	1	0.09	0.147	$-1.320 \cdot 10^{-4}$	25.71	0.05

PSC13C	20	0.09	0.158	$-2.513 \cdot 10^{-5}$	25.84	0.01
PSC13C	28	0.09	0.360	$-2.237 \cdot 10^{-5}$	24.92	0.02
PSC13D	1	0.09	1.023	$-1.096 \cdot 10^{-4}$	65.07	0.79
PSC13D	20	0.09	0.778	$-2.936 \cdot 10^{-5}$	33.10	0.08
PSC13D	28	0.09	0.739	$-3.321 \cdot 10^{-5}$	28.92	0.08

Tabla 11. Evolución parámetros del sustrato PSC13.

En la Tabla 11 se observa una gran degradación por parte de todos los parámetros de las células de perovskita, de ahí que se produzca la pérdida prácticamente de toda la eficiencia del sustrato. Teniendo en cuenta que las células orgánicas mantienen una eficiencia aceptable pasados 5 meses desde su fabricación, podemos decir que el tiempo de degradación de las células de perovskita es mucho menor en comparación con las orgánicas, ya que apenas llega a un mes.

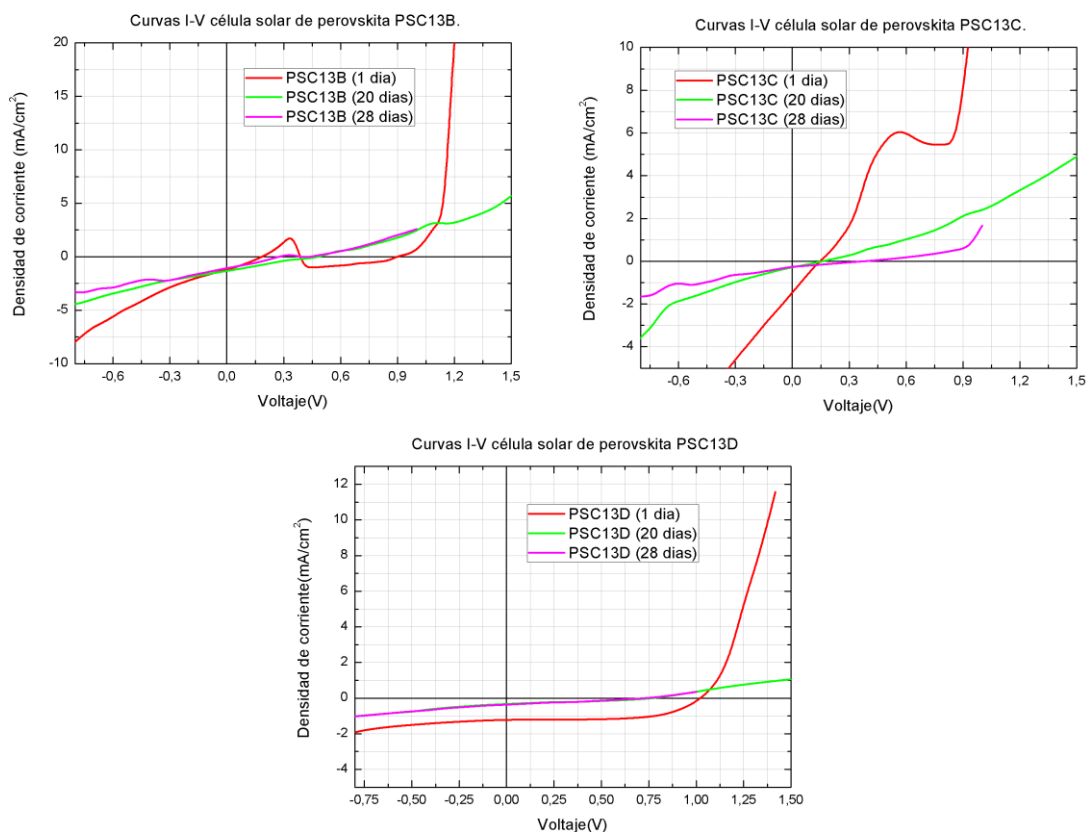


Ilustración 78. Evolución de curvas I-V de sustrato de perovskita PSC13.

Para mostrar de manera más detallada la degradación de cada uno de los parámetros se decidió incorporar la ilustración 79.

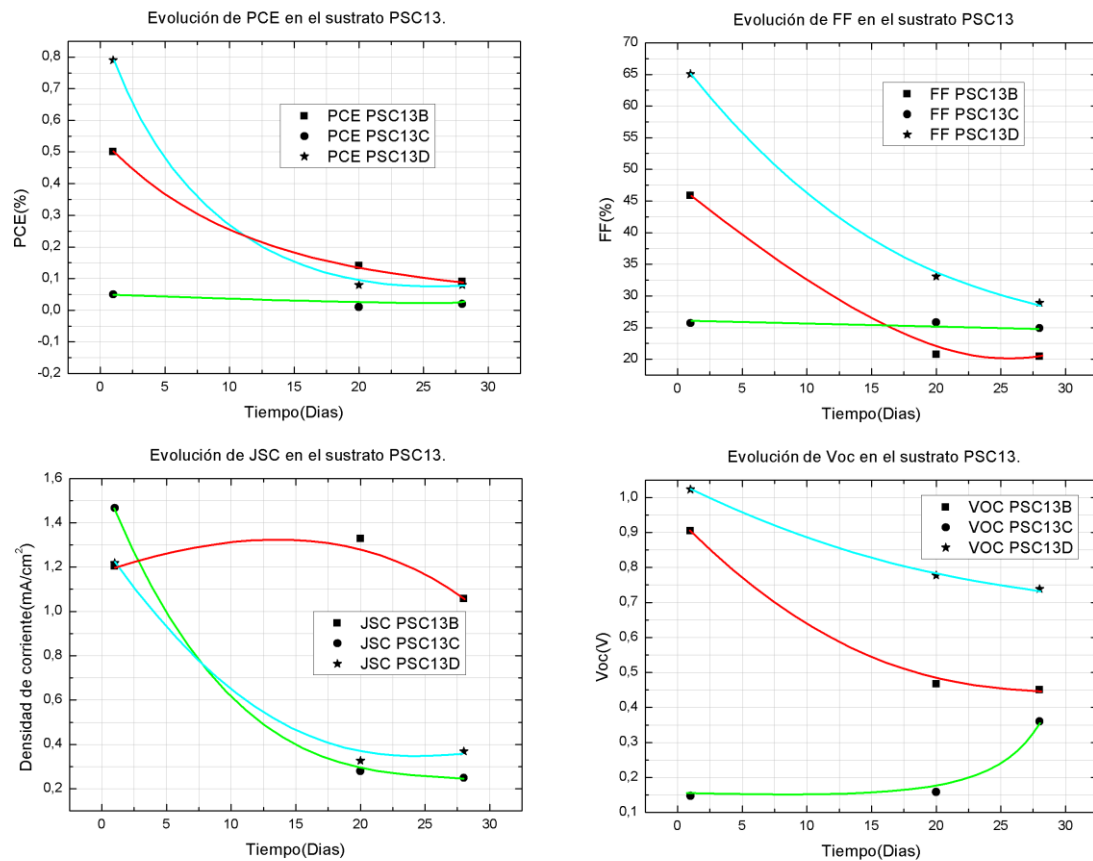


Ilustración 79. Evolución temporal mostrada con líneas de tendencia (sin valor de ajuste, únicamente como guía visual) de los parámetros PCE, FF, Voc y Jsc del sustrato PSC13.

Se observa como la disminución en los parámetros con el paso del tiempo es más pronunciada que en el caso de las células orgánicas. El resultado obtenido de V_{OC} para la célula PSC13C, se pueden achacar a un error de medición ya que no puede experimentar un incremento de su valor con el tiempo si los demás parámetros han disminuido.

En el caso de querer hacer un seguimiento de degradación más detallado para este tipo de células, sería conveniente realizar un encapsulado el cual dota de una mayor resistencia contra los agentes externos que van deteriorando las propiedades de la célula.

PSC14

Para el sustrato *PSC14* se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros en su fabricación (en negrita los que han sufrido cambios con respecto al anterior):

- **Tiempo preparación de disolución de ZnO antes de ser utilizado:** 1 día.
- **Velocidad spin-coating capa ZnO:** 4000 rpm durante 40 segundos.
- **Temperatura de secado de ZnO:** 160°C durante 10 minutos.
- **Exposición de la perovskita al ambiente antes de la disolución:** Baja.
- **Agitación de la disolución de perovskita:** Sí, a 1500 rpm y 65°C durante 1 día.
- **Perovskita filtrada:** Sí.
- **Velocidad spin-coating capa de perovskita:** 5000 rpm durante 50 segundos.
- **Incorporación del clorobenceno al spin-coating de perovskita:** Sí.
- **Temperatura de secado de la capa de perovskita:** 90°C durante 30 minutos.
- **Agitación de disolución de P3HT:** Sí, a 1500 rpm durante 1 día.
- **Velocidad spin-coating capa P3HT:** 2000 rpm durante 25 segundos.
- **Tiempo de evaporación del oro:** 5 minutos.

En este sustrato se realizaron varios cambios, teniendo en cuenta algunos aspectos encontrados en la bibliografía [22].

En primer lugar, a la hora de preparar la disolución de perovskita se tuvo especial cuidado para evitar que la perovskita se contaminase por exposición con el ambiente.

En segundo lugar, una vez preparadas las disoluciones de perovskita y P3HT, se mantuvieron en agitación a 1500 rpm y 65°C durante un día completo.

En tercer lugar se procede a filtrar ambas disoluciones a través de un filtro PVDF, para conseguir que todas las partículas que se depositen en el spin-coating sean del mismo tamaño lo que haga la capa más uniforme.

Por último, y por experiencias previas en las células solares orgánicas, se decidió depositar la disolución de ZnO un día antes en el sustrato para que así al depositar la perovskita se complete la mejora que produce el ZnO con el tiempo.

Con todos estos cambios se consiguió la mayor eficiencia de células solares de perovskita en este Trabajo Final de Máster. Estos últimos parámetros actualizados, no se consideran parámetros definitivos ya que siempre hay margen de mejora.

Célula solar perovskita	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
PSC14A	0.06	0.464	$-4.944 \cdot 10^{-4}$	60.35	2.32
PSC14B	0.06	0.455	$-4.565 \cdot 10^{-4}$	58.51	2.07
PSC14C	0.06	0.435	$-4.820 \cdot 10^{-4}$	57.24	2.15
PSC14D	0.06	0.427	$-4.649 \cdot 10^{-4}$	56.43	1.75

Tabla 12. Parámetros del sustrato de perovskita PSC14.

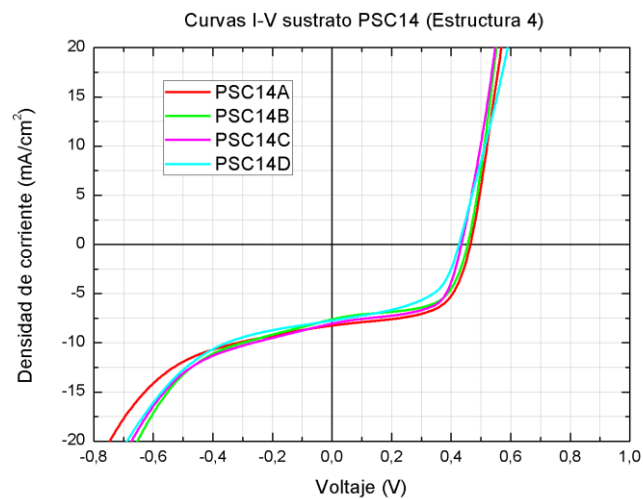


Ilustración 80. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC14.

En la Tabla 12 se observan unos valores de FF por encima del 55% en todas las células del sustrato, algunos incluso superando el 60%. Los V_{OC} se sitúan en torno a un valor entre 0.42 V y 0.46 V, siendo la fotocorriente también similar en todas las células, de ahí que no se obtengan valores de eficiencia muy dispares.

En este último sustrato se decidió estudiar si existe histéresis, para ello se realizó un barrido desde FS (*forward scan direction*), es decir desde cortocircuito a circuito abierto y desde RS (*reverse scan direction*), es decir desde circuito abierto a cortocircuito.

Célula solar perovskita	Área(cm ²)	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	PCE (%)
FS PSC14A	0.06	0.464	$-4.944 \cdot 10^{-4}$	60.35	2.32
RS PSC14A	0.06	0.344	$-5.934 \cdot 10^{-4}$	47.54	1.57
FS PSC14B	0.06	0.455	$-4.565 \cdot 10^{-4}$	58.51	2.07
RS PSC14B	0.06	0.335	$-5.922 \cdot 10^{-4}$	45.30	1.49
FS PSC14C	0.06	0.435	$-4.820 \cdot 10^{-4}$	57.24	2.15
RS PSC14C	0.06	0.338	$-6.228 \cdot 10^{-4}$	45.66	1.58
FS PSC14D	0.06	0.427	$-4.649 \cdot 10^{-4}$	56.43	1.75
RS PSC14D	0.06	0.300	$-5.432 \cdot 10^{-4}$	35.44	1.07

Tabla 13. Parámetros en las mediciones FS y RS del sustrato PSC14.

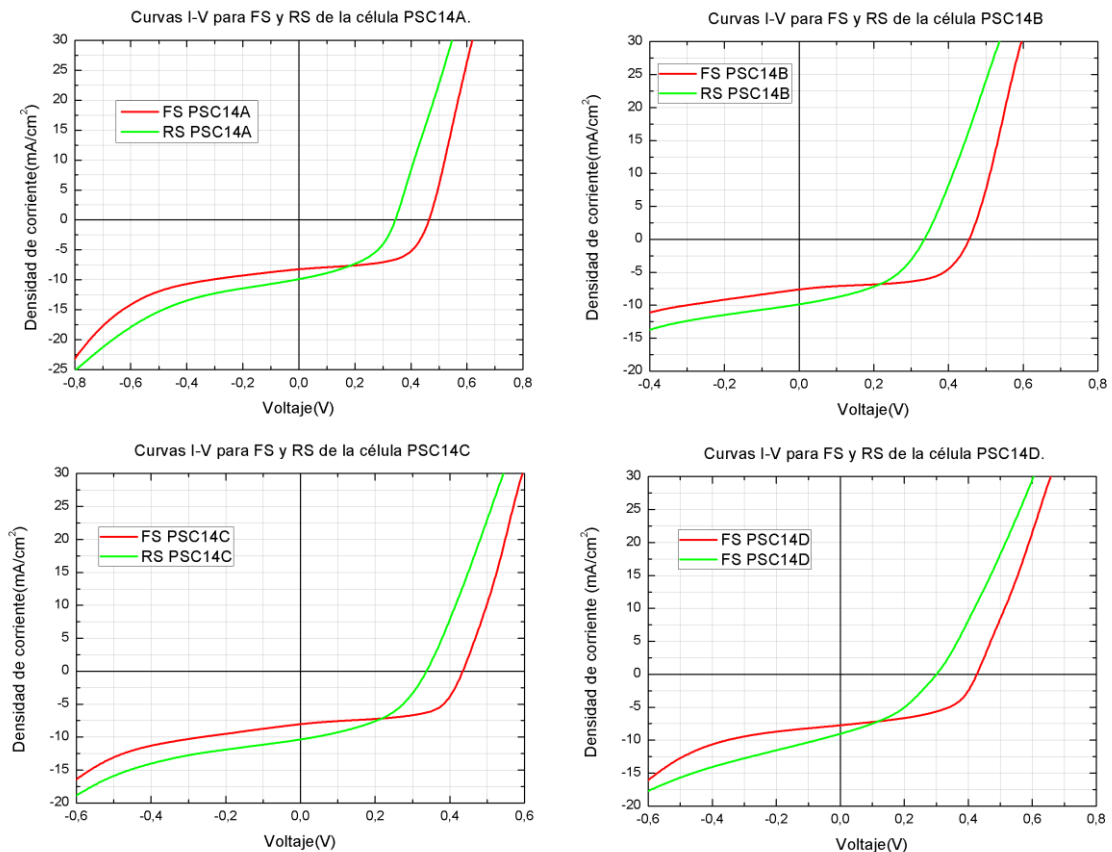


Ilustración 81. Curvas I-V en las mediciones FS y RS del sustrato PSC14.

En la Tabla 13 se puede la misma tendencia que se encontraba en el sustrato *PSC13*, donde se produce un descenso en todos los valores de V_{OC} medidos en *RS* con respecto a los obtenidos en *FS*, además también se produce un aumento en los valores de la fotocorriente, pero en este caso al no ser dicha subida tan significativa como la obtenida en la célula *PSC13D*, la eficiencia resultante en los casos de medida *RS*, es menor que las eficiencias en las medidas *FS*.

5 Conclusiones

Las conclusiones obtenidas en la fabricación y caracterización de células solares orgánicas y de perovskita se han dividido en varios grupos, con el fin de visualizarlas de una manera más clara.

1. Cambios en los parámetros de fabricación.

- Tanto en las células orgánicas como en las de perovskita se produce una notable mejora en la eficiencia, si se mantiene la capa de ZnO en oscuridad un día después de su fabricación.
- No se encuentra una gran diferencia en la manera de realizar el *spin coating* de la capa de ZnO, ya que tanto en estático para las células orgánicas y en dinámico para las células de perovskita se han obtenido buenos resultados.
- Se ha comprobado la importancia de añadir clorobenceno en el *spin coating* de la capa de perovskita, para evitar una posible degradación “instantánea” de la misma.
- Utilizando la misma estructura para la fabricación de las células de perovskita, se ha demostrado que una temperatura de secado igual o mayor a 100°C, produce un deterioro en la perovskita lo que dificulta una correcta fabricación de los dispositivos.

2. Eficiencias obtenidas.

- Se han obtenido por primera vez en el laboratorio para las células orgánicas, unos resultados de 4.76 % de eficiencia.
- En el caso de las células solares de perovskita se ha obtenido una máxima eficiencia de 2.32 % correspondiente a la estructura *ITO/ZnO/Perovskita/P3HT/Oro*.

3. Degradación de las células.

- Las células orgánicas tienen una menor degradación en el tiempo que las células de perovskita, en las cuales solo ha sido posible realizar un estudio debido a la rápida degradación.
- En las células orgánicas con una eficiencia mayor del 4%, al transcurrir 5 meses de su fabricación, el valor de la eficiencia se sitúa aún por encima de ese valor.

4. Tecnologías fotovoltaicas.

- Después de revisar la bibliografía, se llega a la conclusión de que el continuo avance en ambas tecnologías fotovoltaicas, así como los diferentes caminos que se siguen para obtener mejores eficiencias, demuestran que en unos años estas células pueden ser perfectamente comercializadas.
- Estas tecnologías, se enfrentan además a un gran reto que mejore la estabilidad y la degradación, para hacerlas finalmente competitivas frente a tecnologías como la de silicio, consolidada ya en el mercado.

5. Proyectos y estudios futuros.

- Los parámetros que se han ido actualizando en el transcurso de este proyecto no se consideran definitivos, por lo que aún hay un margen de mejora en las eficiencias de estas células.
- Se ha establecido una hoja de ruta para continuar la investigación en el laboratorio de las células de perovskita utilizando la estructura *ITO/ZnO/Perovskita/P3HT/Oro*, aunque es evidente que se puede realizar estudios de otro tipo de estructuras.

Índice de ilustraciones

Ilustración 1. Récorde de eficiencia de distintas células solares [2].	4
Ilustración 2. Distribución espectral de la radiación solar [4].	5
Ilustración 3. Esquema funcionamiento de una célula solar con unión p-n (izquierda) y una célula solar orgánica de heterounión (derecha) [6].	6
Ilustración 4. Bandas en una célula solar orgánica de heterounión [6].	7
Ilustración 5. Estructura por capas de una célula orgánica (geometría invertida) [7].	7
Ilustración 6. Estructura química de PEDOT:PSS [8].	8
Ilustración 7. Estructura química del P3HT y PCBM [6].	8
Ilustración 8. Diagrama de estructura normal y estructura invertida de una célula orgánica [9].	9
Ilustración 9. Estructura atómica de la perovskita [13].	11
Ilustración 10. Estructura normal de una célula solar de perovskita [12].	12
Ilustración 11. Circuito equivalente de una célula solar [5].	13
Ilustración 12. Curvas I-V y P-V de una célula solar [18].	14
Ilustración 13. Esquema funcionamiento técnica spin coating [20].	16
Ilustración 14. Esquema funcionamiento técnica spray coating [21].	16
Ilustración 15. Esquema funcionamiento técnica doctor blading [8].	16
Ilustración 16. Estructura utilizada para la fabricación de las células orgánicas.	20
Ilustración 17. Muestras con cinta adhesiva para evitar el ataque del ácido en esa zona.	20
Ilustración 18. Eliminación de parte del ITO por la evaporación de mezcla ácida.	21
Ilustración 19. Muestra una vez finalizado el ataque del ácido.	21
Ilustración 20. Lavado de las muestras en ultrasonidos.	21
Ilustración 21. Disolución ZnO.	22
Ilustración 22. Spin coater utilizado.	22
Ilustración 23. Vista de perfil del sustrato con capa de ZnO antes (arriba) y después de limpiar los bordes (abajo).	23
Ilustración 24. Capa activa PCBM/P3HT.	23
Ilustración 25. Vista de perfil del sustrato con capa activa PCBM/P3HT antes (arriba) y después de limpiar los bordes (abajo).	24
Ilustración 26. Campana de vacío utilizada en la fabricación de células solares.	24
Ilustración 27. Sustratos colocados en la máscara para la evaporación de la plata.	25
Ilustración 28. Bomba de vacío utilizada.	25
Ilustración 29. Fuente de corriente y voltaje utilizada.	26
Ilustración 30. Evaporación de la plata en la campana de vacío.	26
Ilustración 31. Vista de perfil del sustrato una vez evaporada la plata.	26
Ilustración 32. Vista de perfil (arriba) y superior (abajo) de la zona del sustrato que actúa como célula fotovoltaica.	27
Ilustración 35. Cuatro células orgánicas al final de su fabricación.	27
Ilustración 36. Caja de guantes edificio CAID, Universidad de Murcia.	28
Ilustración 37. Estructura 1, utilizada para la fabricación de células solares de perovskita.	28
Ilustración 36. Vista de perfil del sustrato con capa de perovskita después de limpiar los bordes.	29
Ilustración 37. Sustrato al finalizar la capa de perovskita.	30
Ilustración 38. Sustrato al finalizar el secado de la perovskita.	30
Ilustración 39. Vista de perfil del sustrato después de evaporar la plata.	30

Ilustración 40. PEDOT:PSS	31
Ilustración 41. Disolución de perovskita <i>MAI + PbCl₂</i>.....	32
Ilustración 42. Vista de perfil del sustrato con capa de perovskita después de limpiar los bordes.....	32
Ilustración 43. Vista de perfil del sustrato con capa de PEDOT:PSS después de limpiar los bordes.....	32
Ilustración 44. Vista de perfil del sustrato después de evaporar la plata.....	32
Ilustración 45. Vista de perfil del sustrato con capa de PEDOT:PSS después de limpiar los bordes.....	33
Ilustración 46. Disolución de perovskita <i>MAI + PbI₂</i>	33
Ilustración 47. Vista de perfil del sustrato con capa de perovskita después de limpiar los bordes.....	33
Ilustración 48. Vista de perfil del sustrato con capa de PCBM después de limpiar los bordes.....	34
Ilustración 49. Vista de perfil del sustrato después de evaporar la plata.....	34
Ilustración 50. Acabado final de sustratos de la Estructura 3.	34
Ilustración 51. Estructura 4, utilizada para la fabricación de células solares de perovskita.	35
Ilustración 52. Vista de perfil del sustrato con capa de perovskita después de limpiar los bordes.....	36
Ilustración 53. Sustrato después del secado de la perovskita.....	36
Ilustración 54. Disolución de P3HT.	37
Ilustración 55. Vista de perfil del sustrato con capa de P3HT después de limpiar los bordes.....	37
Ilustración 56. Sustrato al finalizar la capa de P3HT.....	37
Ilustración 57. Vista de perfil del sustrato después de evaporar el oro.....	37
Ilustración 58. Sustrato al finalizar su fabricación.....	38
Ilustración 59. Perovskita con alta exposición al aire (Izquierda), perovskita con baja exposición al aire (Derecha).....	39
Ilustración 60. Etanolamina sin oxidar (Izquierda) y etanolamina oxidada (Derecha).....	39
Ilustración 61. Sustrato eliminado por fallo a la hora de depositar la perovskita.....	40
Ilustración 62. Simulador solar	41
Ilustración 63. Programa informático para la obtención de datos.	41
Ilustración 64. Curvas I-V sustrato orgánico OSC1.....	43
Ilustración 65. Evolución temporal mostrada con líneas de tendencia (sin valor de ajuste, únicamente como guía visual) de los parámetros PCE, FF, Voc y Jsc del sustrato OSC1.	44
Ilustración 66. Curvas I-V del sustrato OSC2.....	47
Ilustración 67. Evolución temporal mostrada con líneas de tendencia (sin valor de ajuste, únicamente como guía visual) de los parámetros PCE, FF, Voc y Jsc del sustrato OSC2..	48
Ilustración 68. Curvas I-V sustratos de perovskita PSC3, PSC4 y PSC5.	49
Ilustración 69. Curva I-V sustrato de perovskita PSC6.	50
Ilustración 70. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC7.....	51
Ilustración 71. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC8.....	52
Ilustración 72. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC9.....	53
Ilustración 73. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC10.....	54
Ilustración 74. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC11.....	56
Ilustración 75. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC12.....	57
Ilustración 76. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC13.....	59
Ilustración 77. Curvas I-V en las mediciones FS y RS del sustrato PSC13.....	60

Ilustración 78. Evolución de curvas I-V de sustrato de perovskita PSC13.	61
Ilustración 79. Evolución temporal mostrada con líneas de tendencia (sin valor de ajuste, únicamente como guía visual)de los parámetros PCE, FF, Voc y Jsc del sustrato PSC13.62	
Ilustración 80. Curvas I-V sustrato de perovskita PSC14.	64
Ilustración 81. Curvas I-V en las mediciones FS y RS del sustrato PSC14.	65

Índice de Tablas

Tabla 1. Parámetros del sustrato OSC1.....	42
Tabla 2. Parámetros del sustrato OSC2.....	46
Tabla 3. Parámetros del sustrato de perovskita PSC7.	50
Tabla 4. Parámetros del sustrato de perovskita PSC8.	51
Tabla 5. Parámetros del sustrato de perovskita PSC9.	52
Tabla 6. Parámetros del sustrato de perovskita PSC10.	53
Tabla 7. Parámetros del sustrato de perovskita PSC11.	55
Tabla 8. Parámetros del sustrato de perovskita PSC12.	57
Tabla 9. Parámetros del sustrato de perovskita PSC13.	58
Tabla 10. Parámetros en las mediciones FS y RS del sustrato PSC13.	59
Tabla 11. Evolución parámetros del sustrato PSC13.	61
Tabla 12. Parámetros del sustrato de perovskita PSC14.....	64
Tabla 13. Parámetros en las mediciones FS y RS del sustrato PSC14.	65

6 Bibliografía

- [1] M. A. Green, «Recent developments in photovoltaics», 2004, doi: 10.1016/S0038-092X(03)00065-3.
- [2] Nrel Transforming Energy, “Best Research-Cell Efficiency Chart”, Marzo 2019, [En línea]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [3] Nelson J. “The Physics of Solar Cells”, 2003, UK, Imperial College Press.
- [4] Adolfo M. “La luz solar es esencial para nuestra salud”. Blog Hoy-Ciencia Fácil, [En línea]. Disponible en: <http://blogs.hoy.es/ciencia-facil/2017/11/19/la-luz-solar-es-esencial-para-nuestra-salud/>
- [5] J. Abad, J. Padilla, Diapositivas asignatura energía solar fotovoltaica, Máster en Energías Renovables, Universidad Politécnica de Cartagena, 2019.
- [6] T.L. Benanti, D. Venkataraman, “Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology”, Photosynthesis Research, vol 87, pag 73-81, abril 2005
- [7] M. Á. Tenor Martínez, “Células fotovoltaicas orgánicas y su integración en cultivos de invernadero”, Universidad Internacional de Andalucía, España, 2015.
- [8] T.Zheng, “Studies of Inverted Organic Solar Cells Fabricated by Doctor Blading Technique”, Tesis Doctoral, Universidad de Linköping, Facultad de Física, Química y Biología, Suecia, 2010.
- [9] Mikkel Jørgensen, Kion Norrman, Suren A. Gevorgyan, Thomas Tromholt, Birgitta Andreasen, Frederik C.Krebs, “Stability of Polymer Solar Cells”, Advanced Materials, vol 24, pag 580-612, diciembre 2011.

- [10] Frederik C. Krebs, Jan Fyenbo, Mikkel Jørgensen, "Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing". *Journal of Materials Chemistry*, vol 20, 2010.
- [11] Yamna El Mouedden, Baofu Ding, Qunliang Song, Guangji Li, Kamal Alameh, "Encapsulation of Tandem Organic Luminescence Solar Concentrator with Optically Transparent Triple Layers of SiO₂/Epoxy/SiO₂", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol 22, junio 2015.
- [12] D. Wang, N. Kumar Elumalai, M. Arafat Mahmud, M. Wright, M. Baishakhi Upama, K. Howe Chan, C. Xu, F. Haque, G. Conibeer, A. Uddin, "V₂O₅-PEDOT:PSS bilayer as hole transport layer for highly efficient and stable perovskite solar cells", *Organic Electronics*, vol 53, pag 66-73, febrero 2018.
- [13] R.T. Susana, "Fabricación y caracterización de celdas fotovoltaicas de perovskita de nueva composición", Trabajo Final de Máster, Universidad de Sevilla, España, Junio 2018.
- [14] Pei- Ying Lin, Yueh-Ying Chen, Tzung- Fang Guo, Yaw-Shyan Fu, Li-Chung Lai, Chung-Kwang Lee, "Electrospray technique in fabricating perovskite-based hybrid solar cells under ambient conditions", *Royal Society of Chemistry*, vol 7, pag 10985-10991, febrero 2017.
- [15] Sonia R. Raga, Min-Cherl Jung, Michael V. Lee, Matthew R. Leyden, Yuichi Kato, Yabing Qi, "Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells", *Chemistry of Materials*, vol 27, pag 1597-1603, febrero 2015.
- [16] Thomas M. Schmidt, Thue T. Larsen-Olsen, Jon E. Carlé, Dechan Angmo, Frederik C.Krebs, "Upscaling of Perovskite Solar Cells: Fully Ambient Roll Processing of Flexible Perovskite Solar Cells with Printed Back Electrodes", *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n° 15, pag 9, agosto 2015.

- [17] Xiaohui Wang, Yafei Wang, Peng Zhang, Shibin Li, Vijay P.Singh, Zhi Chen, “Photovoltaic Performance of Lead-Iodide Perovskite Solar Cells Fabricated Under Ambient Air Conditions with HTM Solution Excluding LiTFSI”, *IEEE Journal of Photovoltaics*, pag 7, mayo 2018.
- [18] Zhang, F. “Recent development of the inverted configuration organic solar cells”, *Energy Mater Sol. Cells*, n°95, pag 1785-1799, 2011.
- [19] World Energy Trade. “Investigadores alemanes aumentan el voltaje de circuito abierto de las células solares de perovskita a 1,26 voltios”. World Energy Trade, Febrero 2019, [En línea]. Disponible en: <https://www.worldenergytrade.com/index.php/m-news-alternative-energy/100-news-energia-alternativa-i-d-i/1875-investigadores-alemanes-aumentan-el-voltaje-de-circuito-abierto-de-las-celulas-solares-de-perovskita-a-1-26-voltios>
- [20] Spin Coating Technique (Google Sites), [En línea]. Disponible en: <https://sites.google.com/site/arshadtu/spincoating>
- [21] Zabihi F. Xie Y. Gao S. Eslamian M. “Morphology, Conductivity and Wetting Characteristics of PEDOT:PSS Thin Films Deposited by Spin and Spray Coating”, *Applied Surface Science*, n°338, Febrero 2015.
- [22] Yang F. Kang D-W. Kim Y-S. “Improved interface of ZnO/CH₃NK₃PBI₃ by a dynamic spin-coating process for efficient perovskite solar cells”, Royal Society of Chemistry, n°7, pag 19030-19038, Marzo 2017.