

Resumen

Las perovskitas orgánicas-inorgánicas de haluros (HOIP) son una familia de materiales sólidos que están en el punto de mira de la comunidad científica debido a su potencial para producir células solares de alta eficiencia y bajo costo. En los últimos años han experimentado un crecimiento exponencial en la eficiencia obtenida en condiciones de laboratorio, pasando del 3% de PCE en 2009 a más del 25% en 2021. Pero aún quedan numerosos retos por superar en este tipo de materiales para aplicaciones en células solares, como son la estabilidad y durabilidad de los dispositivos.

El propósito de esta Tesis Doctoral es estudiar en profundidad diferentes tipos de HOIPs para aplicaciones de células solares, incluyendo la optimización del proceso de fabricación y la caracterización completa de las películas delgadas, tales como análisis de difracción de rayos X, análisis de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, análisis de microscopía de fuerza atómica, estudio de fotoluminiscencia, análisis de absorción de UV-visible, cálculo de banda prohibida, microscopía electrónica de transmitancia, simulación teórica con SCAPS-1D y estudio de la degradación de las películas. El objetivo de todo este análisis de caracterización se sustenta en obtener la adecuada cristalinidad, morfología, topografía, propiedades ópticas, eficiencia y estabilidad de las capas delgadas sin incrementar el coste de fabricación de los dispositivos.

Se utilizaron diferentes estrategias y técnicas para cumplir con los objetivos del presente trabajo. Dichas estrategias incluyen el dopaje con diferentes compuestos, la ingeniería de antisolventes y el cambio del catión "B" en la fórmula general de las perovskitas; ABX_3 , donde A y B son los cationes y X es el anión, generalmente un haluro (I, Br o Cl).

El enfoque de la presente disertación es el metilamonio de yoduro de plomo III (MAPI ó $CH_3NH_3PbI_3$), que es conocido por exhibir un elevado coeficiente de absorción directa y una elevada longitud de difusión de los portadores de carga. La banda prohibida puede modificarse fácilmente variando los componentes A, B y X y modularse mediante la selección adecuada de haluros y cationes mixtos. Entre las posibles combinaciones, el catión MA y el metal Pb^{2+} han demostrado poseer excelentes propiedades optoelectrónicas, películas procesables en disoluciones a baja temperatura y potencial para una estabilidad adecuada debido a la muy alta movilidad del portador de carga, la gran longitud de difusión de electrones y huecos, a los altos coeficientes de absorción, la baja radiación no radiactiva y las altas tasas de recombinación.

Específicamente, en esta tesis se basa en cuatro artículos completos ya publicados, cuyos títulos son:

- Stability Improvement of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Films by Bismuth Doping
- Tetrabutylammonium (TBA)-Doped Methylammonium Lead Iodide: High Quality and Stable Perovskite Thin Films
- Manufacture of High-Efficiency and Stable Lead-Free Solar Cells through Antisolvent Quenching Engineering
- Investigation on the Stability and Efficiency of $MAPbI_3$ and $MASnI_3$ Thin Films for Solar Cells

Las conclusiones generales de la investigación desarrollada en los trabajos mencionados han sido:

El dopado con bismuto ha permitido mejorar la estructura cristalina de la capa absorbente de $MAPbI_3$ lo cual lleva a una mejora importante de las propiedades optoelectrónicas, la morfología de la superficie de las capas e incluso se mejora la estabilidad de los dispositivos. Se estudió el dopado con bismuto, introduciendo cantidades variables de bismuto entre el 1 y 8% en la disolución inicial y los

mejores resultados se obtuvieron en las muestras donde se introdujo un 2% de bismuto en la disolución inicial.

También se analizó el dopado con tetrabutilamonio (TBA) introduciendo distintas proporciones de TBA en la mezcla inicial para la síntesis de capas de MAPbI_3 . Observamos que añadiendo un 5% de TBA a la disolución inicial se consigue disminuir la densidad de 'pinholes' en las capas y se mejora la cristalinidad, lo que lleva a una mejora considerable de la estabilidad de las capas de MAPbI_3 . Con la proporción óptima de TBA, se logra incrementar el tamaño de grano y la intensidad de la fotoluminiscencia, básicamente debido a la disminución de centros de recombinación. Este conjunto de mejoras de las propiedades conseguidas con el dopado con TBA lleva a incrementar el rendimiento de los dispositivos.

Dado que el plomo es un elemento contaminante hemos realizado capas sustituyendo el Pb por Sn para obtener capas de MASnI_3 . La sustitución del plomo por estaño aumenta el tamaño de los granos y tiene un efecto positivo sobre el coeficiente de absorción de la luz. Sin embargo, las capas de MASnI_3 son más inestables que las de MAPbI_3 y para solucionar este problema se usaron diferentes antisolventes en la síntesis de las capas de MASnI_3 .

Esta aproximación se conoce como ingeniería de antisolventes y la hemos usado para mejorar las capas de MASnI_3 . Entre los varios antisolventes estudiados, el tolueno es el que ha conseguido mejorar la estabilidad de las capas de MASnI_3 .

Usando una aproximación numérica mediante el SCAPS-1D hemos calculado que la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos (PCE) basados en MASnI_3 aumenta un 9,5% respecto a los dispositivos basados en MAPbI_3 .