

ENERGÍA SOLAR: DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DE FUTURO

Jaime González Velasco

Catedrático de Física Química (jubilado). Universidad Autónoma de Madrid

RESUMEN

En el presente artículo se lleva a cabo un extenso análisis de la energía solar y de algunos de los dispositivos fotovoltaicos fundamentales para el desarrollo de esta fuente energética en las próximas décadas. A tal efecto se desarrolla, en primer lugar, un análisis de las distintas fuentes de energía, con una focalización prioritaria de la energía solar, y dentro de este ámbito, con una proyección específica sobre las células fotovoltaicas, explicitándose su evolución pasada, presente, y sobre todo la previsiblemente futura, como vector fundamental para el suministro de energía a nivel global. Posteriormente se hace un análisis detallado de las células fotovoltaicas de tercera generación, así como un análisis descriptivo de las *perovskitas*, base fundamental para un tipo especial de células fotovoltaicas, posibilitando unos altos índices de eficiencia energética, y que constituyen una base sólida para el futuro de la energía solar fotovoltaica.

1. INTRODUCCIÓN

El volumen de reservas energéticas existentes en el mundo es realmente ingente. La Figura 1 muestra una estimación, hecha en 2015 por la International Solar Energy Society, de las reservas energéticas no renovables que se considera que aún existen (en unidades energéticas de terawatios \times año; (Tera = 10^{12} ; 1 TWaño = 10^{12} J s $^{-1}$ año \times 3.1536 \times 10^7 s año $^{-1}$ = 31,536 \times 10^{18} J año = 31,536 EJ año $^{-1}$ = Exajulios (E = Exa = 10^{18})), así como de las cantidades de energías renovables que se consideran recuperables por año (en unidades de potencia: (terawatios \times año)/año).

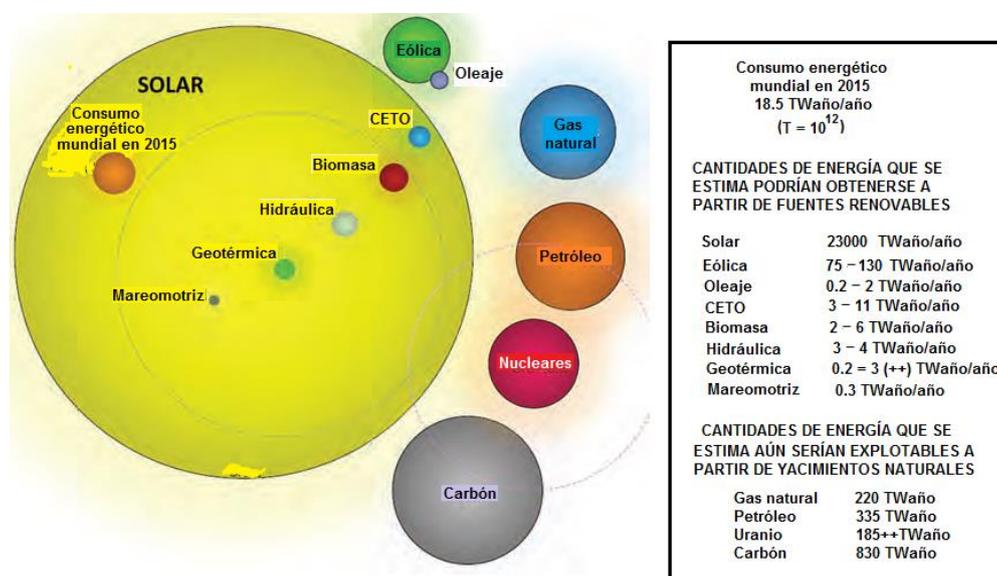


Figura 1. Comparación entre el total de energía solar que intercepta la Tierra en cien horas (círculo grande en amarillo, que equivale a unos 2035 TWaño) y el consumo de energía de todo el mundo

en 2015 (círculo marrón inscrito a la izquierda del círculo grande amarillo, que viene a ser unas 110 veces menos extenso que el círculo grande y que equivale a 18.5 TWaño). Los otros círculos inscritos dentro del círculo amarillo indican las cantidades de energías renovables que se consideran recuperables por año [en unidades de potencia (Energía/año: (TW×año)/año)]. Esta estimación fue hecha en 2015 por la International Solar Energy Society. Los círculos situados en el exterior del círculo amarillo indican las reservas energéticas no renovables que se consideraba que aún existían en 2015 (en unidades energéticas de terawatios × año; Tera = 10¹²). CETO = Conversión de Energía Térmica Oceánica. (Acrónimo en inglés: OTEC = Oceanic Termal Energy Conversion). (1 TWaño = 10¹² J s⁻¹ año × 3.1536 × 10⁷ s año⁻¹ = 31,536 × 10¹⁸ J año = 31,536 EJ año⁻¹ = Exajulios (E = Exa = 10¹⁸). Las superficies de los círculos se supone que son proporcionales a las cantidades que se expresan dentro del recuadro situado a la derecha de la figura. (T = Tera = 10¹²). El área del círculo grande equivale a unos 2035 TWaño, es decir, a la energía solar que intercepta la Tierra en alrededor de 100 horas.

Dado que la Tierra intercepta energía solar a un ritmo de alrededor de 175.000 TW, se puede calcular que la cantidad de energía solar que llega a la Tierra en una hora [175000 TW = 175.000×10¹² Js⁻¹; 175.000×10¹² Js⁻¹×3.600 sh⁻¹ = 6.3×10²⁰ Jh⁻¹; (63×10¹⁹ Jh⁻¹)/(3,1536×10¹⁹ J/TWaño) ≅ (20 TWaño/hora)], supera a toda la energía que consumieron todos los seres humanos sobre la Tierra a lo largo de todo el año 2015 (que se estima fue de 18.5 TWaño/año). Por esta razón tiene sentido tratar de “cosechar” esta energía solar, transformándola en otras formas en que se presenta la energía, haciendo uso para ello de tecnologías basadas en efectos termoeléctricos, fotocatalíticos, fotovoltaicos (PV) y fotoelectroquímicos (PEC).

La tecnología desarrollada en la fabricación de paneles fotovoltaicos a partir de silicio ha dado lugar a lo que hoy se conoce como células de primera generación (SSCs = Silicon-based Solar Cells), con las cuáles se ha llegado a alcanzar una eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica de hasta el 26.6% (ver *Nat. Energy*, 2 (2017)17032) con silicio monocristalino como material fotosensible. Las células de silicio o células de primera generación acaparan, en el momento actual, el 90% del mercado, como puede verse en la Figura 2.

La segunda generación de células solares son las denominadas células solares en capa fina (Thin Film Solar Cells, TFSCs), entre las que se pueden mencionar las de arseniuro de galio (GaAs) con las que se ha llegado a obtener una eficiencia de conversión del 28.8%, telururo de cadmio (CdTe), con las que se ha llegado a un valor de la eficiencia del 22.1% y que constituyen, en el momento actual, el 4% del mercado fotovoltaico, y de sulfuro seleniuro de cobre, indio y galio [CIS = Copper, Indium, Galium Sulphur (or Seleniur)] con las que se ha llegado a obtener una eficiencia de conversión del 22.6% y con una cuota en el mercado fotovoltaico actual del 0.5%, como aparece indicado en la Figura 2.

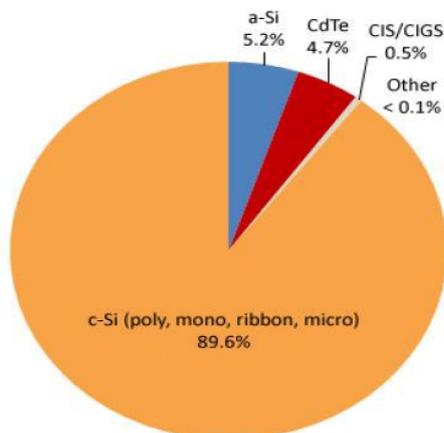


Figura 2. Cuotas del mercado fotovoltaico de los diferentes tipos de células fotovoltaicas comercializadas en el momento actual.

La tercera generación de células solares incluye las células solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs Dye Sensitive Solar Cells), con las que se ha llegado a una eficiencia de conversión del 13%,

las células solares por puntos cuánticos (QDSCs = Quantum Dots Solar Cells), las células solares orgánicas (OSCs = Organic Solar Cells) con las que se ha llegado a eficiencias de conversión de alrededor del 12%, aunque no se ha llegado aún a comercializarlas y las células solares de perovskitas (PeSCs) con las que se han llegado a medir eficiencias de conversión de hasta el 22.1%, aunque presentan problemas de estabilidad y medioambientales que es preciso resolver.

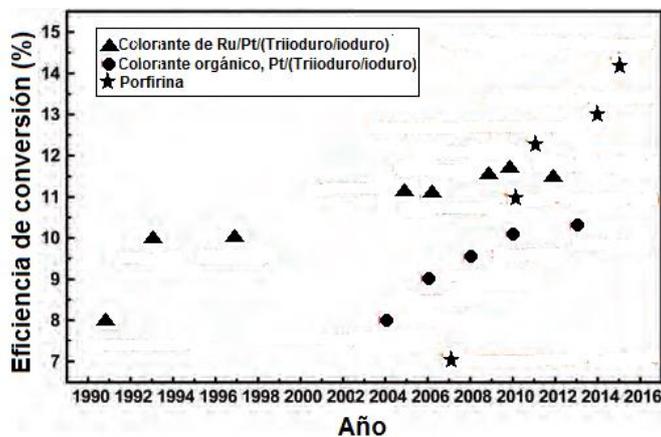


Figura 3. Aumentos logrados en los años transcurridos entre 1991 y 2016 en la eficiencia de conversión de células solares basadas en colorantes como sensibilizadores de un fotoelectrodo basado en nano partículas de TiO₂ sinterizadas.

Aunque el primer modelo de célula solar sensibilizada con colorantes (DSSCs Dye Sensitized Solar Cells) fue elaborado por el Profesor Grätzel a comienzos de la década de los años 90 del siglo pasado, durante estos años se ha podido incrementar su eficiencia de conversión (véase la Figura 3) desde el 7.1% en 1991 hasta el 14.3% (frente al valor que se considera estándar para proceder a la comercialización, que es el 15%) en 2015, que se basaba en el uso como sensibilizador de un colorante sintetizado a partir de iones de cobalto y de una nano plaquita de grafeno (Graphene Nano Platelet, GNN) como contraelectrodo. No obstante, el avance en la eficiencia de conversión conseguido con las DSSCs no es comparable con el que se está logrando con las PeSCs, aunque en el caso de estos dispositivos, la mayor parte de las investigaciones que se realizan en el momento actual no están tanto dirigidas a incrementar dicha eficiencia de conversión, como a lograr una mayor estabilidad temporal frente a los ataques de los agentes atmosféricos.

Hay que tener en cuenta, además, que las DSSCs pueden aportar soluciones a la producción de electricidad en condiciones de baja iluminación, bajo las cuales los paneles elaborados a partir de estas células son capaces de generar más electricidad que aquellos basados en células de silicio. Debido a su bajo costo y a su sostenibilidad en color y transparencia, se piensa que los paneles fotovoltaicos elaborados a partir de las DSSCs pueden resultar válidos para su integración en edificios y en vehículos (en los que pueden ser útiles paneles de pequeño tamaño, fácilmente manufacturables a partir de DSSCs) y para la producción de energía eléctrica a partir de la luz existente en los interiores de edificios. Un ejemplo de esto lo constituye la fachada productora de electricidad integrada en el Centro de Congresos Técnicos de Suiza, la cual fue fabricada con vidrio en el que se encuentran integradas células fotovoltaicas sensibilizadas con colorantes.

Hay que insistir en que las células de tercera generación pueden ser elaboradas mediante procedimientos que resultan mucho menos caros y menos contaminantes que las de las dos primeras generaciones. Además, durante el procesamiento de los materiales a partir de los que se obtienen, se consumen cantidades de energía significativamente menores que en las células de primera y segunda generación. Estos procedimientos vienen facilitados por el hecho de que las perovskitas pueden ser depositadas en forma sólida, a partir de disoluciones de los compuestos de cuya combinación resultan. Además, los materiales a partir de los que se elaboran las células de perovskitas se encuentran en abundancia en la Naturaleza

Por otra parte, el fácil procesamiento de las células de tercera generación permite su uso en la elaboración de dispositivos fotovoltaicos híbridos, entendiendo por tales aquellos en que se combinan las células de silicio con las de perovskitas. Con estos dispositivos híbridos también denominados células en tándem), ha sido posible llegar a eficiencias de conversión de más del 30%. Este valor debe ser comparado con el valor teórico máximo, que puede ser calculado para estos dispositivos híbridos, que es del 44%. Las células fotovoltaicas sensibilizadas con colorantes están basadas en el modelo propuesto por el Pr. Grätzel (véase B. O'Regan, M Grätzel, *Nature*, 414 (1991) 737-740).

Las células fotovoltaicas permiten transformar directamente la energía de parte de los fotones que componen el espectro visible de la luz solar en electricidad. Esto es posible debido a las propiedades del material de que están construidas dichas células: los semiconductores, cuya conductividad se incrementa drásticamente cuando son alcanzados por los fotones pertenecientes a la radiación visible, componente del espectro solar que alcanza la superficie de la Tierra. Si los fotones incidentes sobre la superficie del semiconductor son suficientemente energéticos, son absorbidos por el material y transfieren su energía a electrones que forman parte de los orbitales enlazantes ocupados por pares electrónicos del semiconductor, que son los responsables de mantener su estructura sólida.

Como consecuencia de la absorción de fotones se produce la liberación de electrones de dichos enlaces. En ausencia de un campo eléctrico que actúe sobre el semiconductor, los electrones liberados se mueven libre y caóticamente a través del material. Lo mismo sucede con los "huecos" o falta de electrones (cuya carga eléctrica es positiva, al generarse en un punto del retículo del que se haya separado un electrón y donde, originariamente, no existía carga eléctrica neta), que quedan tras quedarse incompleto el enlace. Estos huecos actúan como trampas atractivas, capaces de atraer a electrones que forman parte de enlaces contiguos al punto en que el hueco ha sido generado. Cuando un electrón de estos enlaces contiguos se traslada hacia el hueco, completando de este modo el enlace que había quedado incompleto, el enlace del que formaba parte queda incompleto, con el resultado de que la carga positiva (la falta de electrón o hueco) se desplaza. La presencia de estas cargas libres, de signos contrarios, explica el incremento de conductividad que experimenta el material semiconductor bajo iluminación.

A este fenómeno, descubierto por Becquerel en el primer tercio del siglo XIX, se le denominó *efecto fotovoltaico*. El desplazamiento al azar de los pares electrón-hueco se produce por *difusión* a través del retículo que conforma al semiconductor, y la velocidad de este proceso de transporte difusivo depende del tipo de material y de la temperatura. El proceso finaliza al cabo de fracciones mínimas de tiempo, no mayores de fracciones de microsegundo, con el "encuentro" en algún punto del material, de los pares electrón-hueco, es decir, con la recomposición de los enlaces antes dejados incompletos por la absorción de la luz. A este proceso se le denomina *recombinación de portadores de carga* y, como consecuencia del mismo, se libera en forma de calor la energía de enlace, lo que eleva la temperatura del material.

Este proceso elimina cargas libres y hace disminuir de nuevo hasta su valor primitivo y, en solo fracciones de microsegundos, la conductividad del material. Por lo tanto, si se pretende una transformación directa de la energía electromagnética en electricidad, hay que conseguir que el movimiento caótico de electrones y huecos a través del material se convierta en un *movimiento direccional*, es decir, en una *corriente eléctrica*, lo cual se logra generando en el interior del material una diferencia de potencial (un gradiente de potencial eléctrico) permanente, que impulsa en sentidos contrarios, a electrones y huecos generados por la luz. Dicho campo eléctrico interno permanente puede ser generado creando lo que se denomina una unión entre dos tipos de semiconductores, que se distinguen entre sí, únicamente, por la presencia de concentraciones mínimas de sustancias denominadas dopantes (concentraciones de impurezas de determinados elementos, que no rebasan la cantidad de un átomo por cada millón de átomos del material original).

En esta unión, y en otras análogas, que se producen en la frontera de contacto entre un semiconductor y un metal, se crea un gradiente permanente de potencial eléctrico, que dirige en direcciones contrarias a los pares electrón-hueco formados por los fotones incidentes (impidiendo que la mayor parte de ellos se recombinen), lo que da lugar a una corriente eléctrica. Este es el principio de funcionamiento de las células fotovoltaicas, que se explicará detenidamente a lo largo de esta obra.

En las uniones entre un semiconductor de tipo p y otro de tipo n, o entre un metal y un semiconductor, se producen diferencias de potencial de alrededor de 0.5 V a través de unos 0.5 μm de espesor, lo que representa campos eléctricos del orden de 10^6 Vm^{-1} y densidades de corriente de unos 200 Am^{-2} bajo una irradiación de 1 kWm^{-2} . Las células fotovoltaicas comerciales pueden alcanzar eficiencias del 10 al 17% bajo luz solar ordinaria y pueden generar energía eléctrica a un ritmo de 1 a $1.5 \text{ kWh m}^{-2} \text{ día}^{-1}$. Obsérvese que el nombre fotovoltaico es inapropiado, ya que la diferencia de potencial en la unión no es creada por la luz, cómo la palabra fotovoltaico parece sugerir, sino que lo que la luz genera son cargas libres, las cuales son impulsadas por el gradiente de potencial, ya existente en la unión, para dar lugar a una corriente eléctrica. La utilización eficiente de la corriente eléctrica generada por la luz solar en sistemas fotovoltaicos no solo depende de la eficiencia de la célula en la generación de la misma, sino también del acoplamiento dinámico entre la electricidad generada y la utilizada en el circuito externo al que va unida.

El material semiconductor más utilizado en la elaboración de células fotovoltaicas es el silicio. Células de silicio fueron usadas inicialmente en 1954 y se desarrollaron con rapidez, pues se aprovecharon para suministrar energía a satélites artificiales y a cápsulas espaciales. Desde entonces se ha producido un incremento sustancial de las eficiencias de conversión de luz en electricidad, junto con una sistemática bajada del precio, que pasó de 100 \$ a 4 \$ por Wpico ($\text{Wpico} = \text{W}_p = \text{Watio producido bajo condiciones de funcionamiento, en las que la célula suministra una potencia máxima, cuando se la ilumina con radiación AM 1)$ de capacidad generada, desde 1974 a 1984. Se pretende alcanzar un precio de $0.8 \$ \text{W}_p$. Aún a un precio de 4 \$ por W_p , más otros 2 \$ por W_p , necesarios para adquirir accesorios tales como baterías, sistemas de control, etc, con sistemas situados en un lugar con una insolación de unos $20 \text{ MJ m}^{-2} \text{ día}^{-1}$, y con un tiempo de vida de 20 años, se puede producir electricidad a un precio de unos 14 céntimos de € por kWh, o bien 3.9 céntimos de € por MJ. Este precio puede competir con el de la electricidad producida por generadores de gasóleo, que se utilizan en lugares remotos, donde el mantenimiento de un motor y el suministro de combustible pueden constituir un problema.

Aunque, inicialmente, las células fotovoltaicas se utilizaron en satélites artificiales, o en repetidores de radiocomunicación, en los últimos años se están extendiendo las aplicaciones en suministro de electricidad a pueblos aislados, o en sistemas de bombeo de agua, además de otras muchas que se mencionarán más adelante.

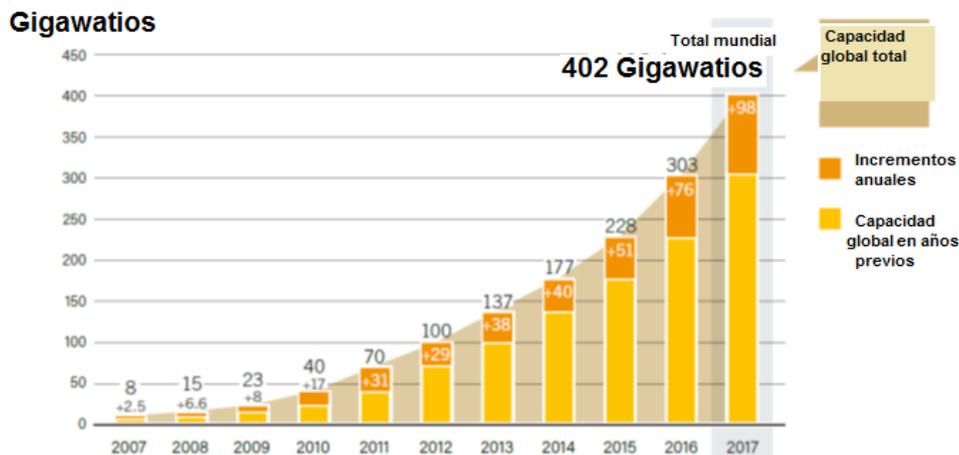


Figura 4. Potencia global instalada en forma de células fotovoltaicas en función de años sucesivos.

La Figura 4 muestra cómo ha ido creciendo a lo largo del intervalo de tiempo transcurrido entre 2007 y 2017 la potencia global instalada en forma de dispositivos fotovoltaicos.

Las células fotovoltaicas han venido desarrollándose desde los años 50 del siglo XX. Desde entonces se han elaborado dispositivos fotovoltaicos a lo largo de lo que se han denominado generaciones. Las células fotovoltaicas de primera generación están basadas en silicio con diferentes grados de cristalinidad y son las que predominan en el mercado fotovoltaico actual. Su utilización masiva (véase la Figura 4) en la realización de proyectos, así como el incremento continuo en la eficiencia de conversión de luz solar en electricidad ha dado lugar a una bajada de los precios (véase la Figura 5). Pese a todo, se ha seguido investigando con el fin de encontrar algún material semiconductor que sea capaz de transformar la energía electromagnética en electricidad de forma más eficiente y que, además pueda ser obtenido y manipulado bajo condiciones que requieran menores cantidades de energía y que den lugar a inferiores grados de impacto sobre el medioambiente.

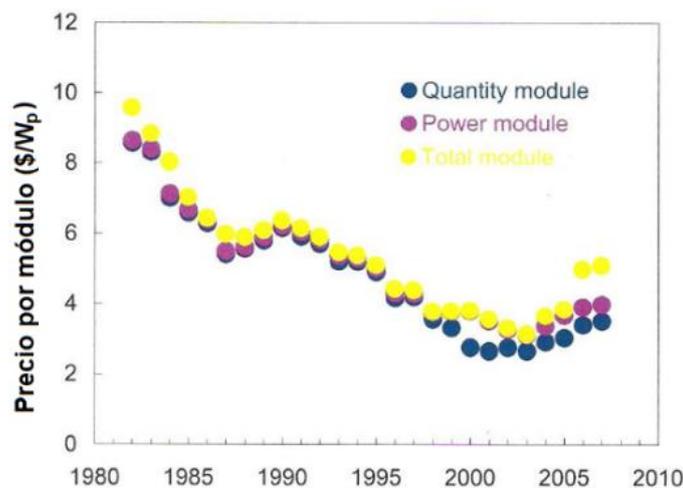


Figura 5. Evolución de los precios de módulos solares desde 1980.

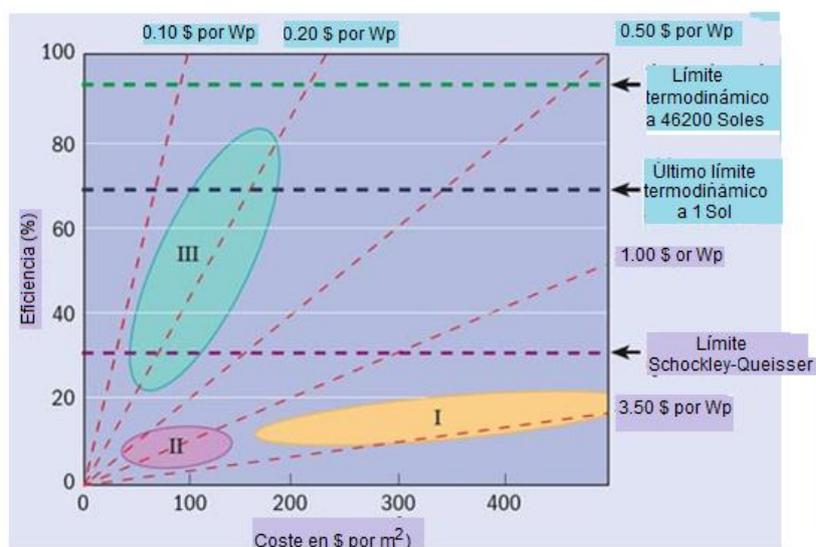


Figura 6. Relación entre la eficiencia de conversión, los costes reales de los módulos fotovoltaicos y los costes (en dólares por Watio pico y en dólares por metro cuadrado de panel) para los tres tipos de células fotovoltaicas que se han elaborado hasta el momento.

La Figura 6 muestra como han ido evolucionando los costes de los módulos fotovoltaicos elaborados con células de las tres generaciones que se han venido fabricando hasta el momento. Puede observarse que las células de primera generación eran capaces de producir energía eléctrica a un coste de 3.50 \$ por Wp y que los costes por m² de panel evolucionaron dentro del área pintada en amarillo

entre los 170 y los más de 500 \$ por m². Las células de segunda generación aparecen pintadas en fondo violeta y los costes por m² de panel varían entre 50 y 130 \$, mientras que su eficiencia varía entre 4 y 10%. Finalmente, las células de tercera generación, que aparecen en tonalidad verde, muestran precios de paneles que varían entre 50 y 200 \$ por m² y 0.10 y 0.30 \$ por Wp.

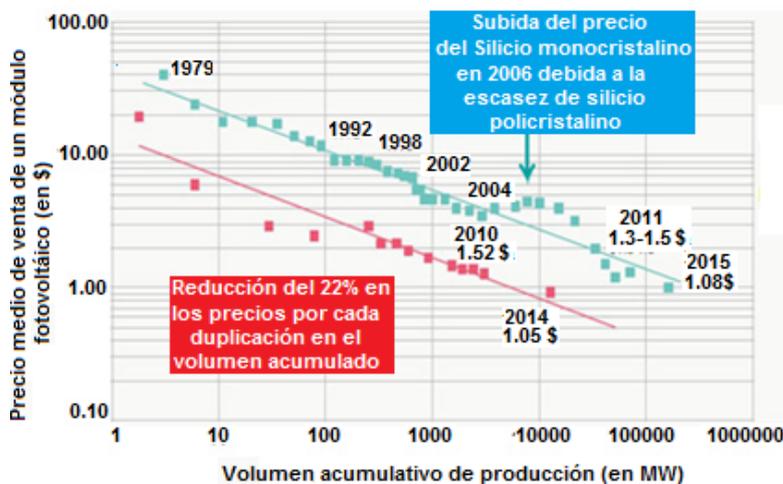


Figura 7. Evolución a lo largo de los años del precio medio (en \$) de venta de los módulos fotovoltaicos como función del volumen acumulado de producción (en MW).

La Figura 7 muestra la evolución a lo largo de los años del precio medio (en \$) de venta de los módulos fotovoltaicos como función del volumen acumulado de producción (en MW).

En células de silicio monocristalino, que son las más eficientes entre las elaboradas a partir de este elemento, se han medido, bajo condiciones de funcionamiento de Laboratorio, eficiencias de conversión (PCE, Power Conversion Efficiencies) de hasta el 26.3%, mientras que en las células basadas en silicio policristalino se han llegado a medir eficiencias algo menores, de hasta el 21.9%. La diferencia entre las eficiencias que presentan ambos tipos de células se explica por las pérdidas de portadores de carga fotogenerados que se producen en los bordes de los granos aglomerados que forman el silicio policristalino, los cuales se ha demostrado que actúan como eficaces centros de recombinación.

La Figura 8 muestra una representación de cómo han evolucionado a lo largo del tiempo los costes por watio de electricidad producido a partir de módulos fotovoltaicos y estimación del modo en que podrían reducirse los costes de producción y aumentar la eficiencia de las células solares. Puede observarse la relativa correspondencia entre el decrecimiento casi exponencial experimentado por los precios de los módulos fotovoltaicos a lo largo de los años y el crecimiento casi exponencial de la eficiencia de conversión a lo largo del mismo periodo de tiempo. Asimismo, puede observarse el incremento de la producción de energía eléctrica de origen fotovoltaico que se produjo entre 1976 y 1982.

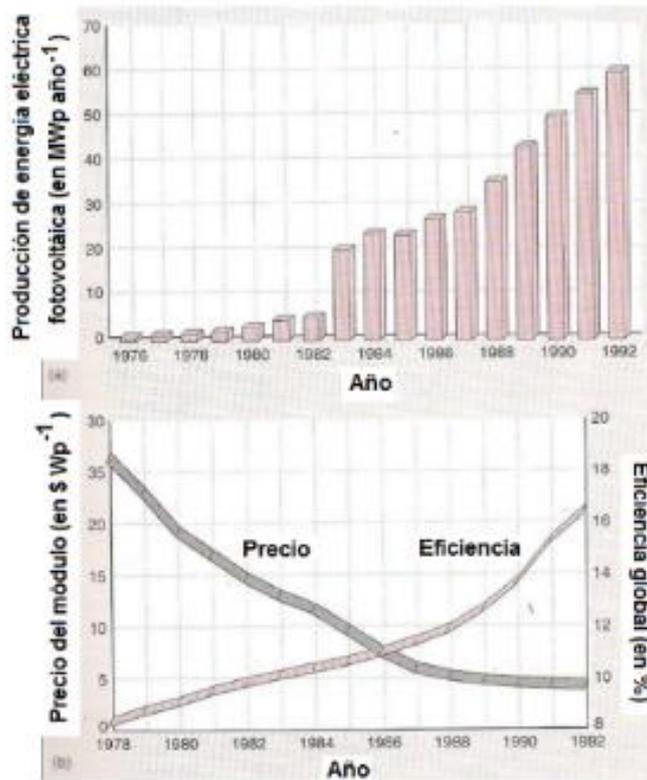


Figura 8. (a) Producción (en MWp año⁻¹) de módulos fotovoltaicos en diferentes años (a) y evolución de los precios (en \$ Wp⁻¹). (b) Evolución con los años de las eficiencias de conversión de los módulos fotovoltaicos por Wp producido (1978-1992).



Figura 9. Tanto por ciento de diversos tipos de células solares existentes en el mercado en 2007 (CIGS = $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ a-Si = silicio amorfo).

La Figura 9 muestra un diagrama de los tantos por cientos de diferentes tipos de células fotovoltaicas comercializadas durante el año 2007.

A pesar de que las células de silicio policristalino son menos eficientes que las de silicio monocristalino, son las más utilizadas en el comercio, con un porcentaje de participación en el mercado del 53% frente al 33% del silicio monocristalino o el 3% de la cinta de silicio, como se muestra en la Figura 9.

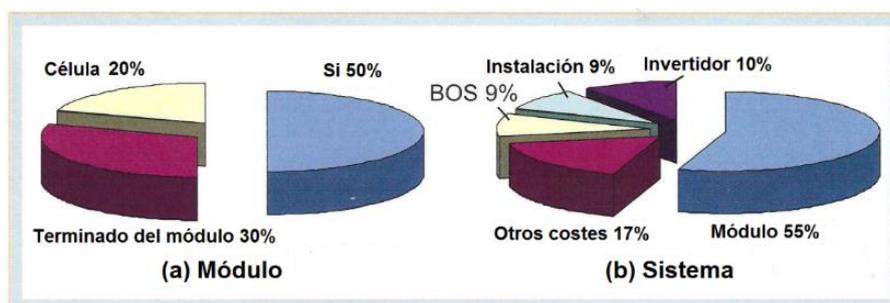


Figura 10. Diagramas de costes porcentuales de módulos y de sistemas.

La Figura 10 muestra diagramas aproximados de costes atribuibles a las diversas etapas en la fabricación e instalación de los módulos fotovoltaicos basados en silicio.

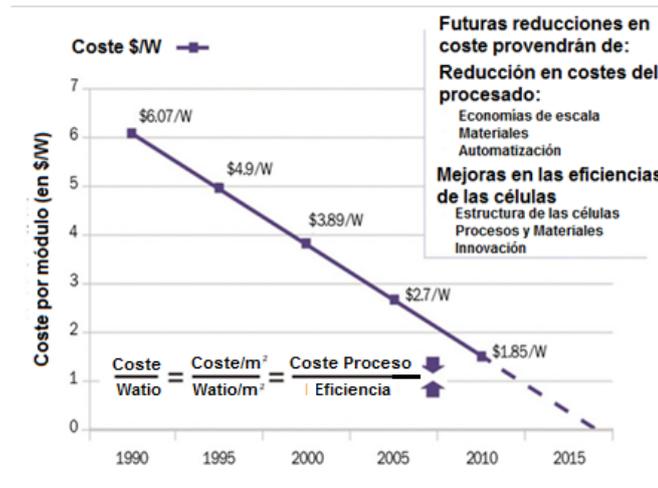


Figura 11. Evolución con el tiempo de los costes por watio de electricidad producido a partir de módulos fotovoltaicos y estimación de cómo podrían reducirse los costes de producción y aumentar la eficiencia de las células solares.

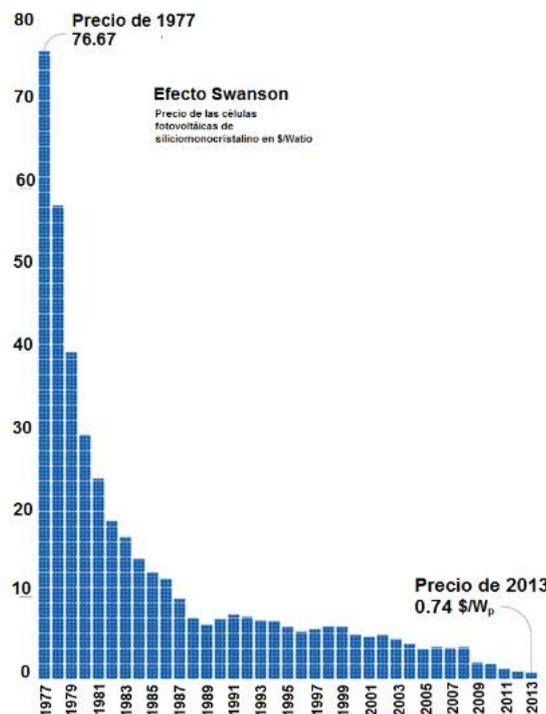


Figura 12. Evolución con los años del coste de paneles solares.

La Figura 12 muestra una imagen del denominado efecto Swanson, que pone de manifiesto el decrecimiento exponencial del precio del denominado watio-pico (Wp), es decir, de la potencia máxima generada por los módulos fotovoltaicos, a lo largo del periodo comprendido entre 1977 y 2013.

En células de silicio monocristalino, que son las más eficientes entre las elaboradas a partir de este elemento, se han medido, bajo condiciones de funcionamiento de Laboratorio, eficiencias de conversión (PCE, Power Conversion Efficiencies) de hasta el 26.3%, mientras que en las células basadas en silicio policristalino se han llegado a medir eficiencias algo menores, de hasta el 21.9%. La diferencia entre las eficiencias que presentan de ambos tipos de células se explica por las pérdidas de portadores de carga fotogenerados que se producen en los bordes de los granos aglomerados que forman el silicio policristalino, los cuales se ha demostrado que actúan como eficaces centros de recombinación.

Utilización de módulos fotovoltaicos en automóviles, planeadores y estaciones espaciales



Figura 13. Diferentes aplicaciones de los módulos solares.

En la Figura 13 se muestran tres ejemplos de la utilización de células fotovoltaicas en la generación de energía eléctrica para mover automóviles, impulsar planeadores y suministrar energía a estaciones espaciales.

Como se ha mencionado anteriormente, pese al descenso de precios resultante del incremento de la utilización de las células de silicio, ha seguido investigándose en la búsqueda de otros materiales fotosensibles, que resulten más sencillos y más baratos de elaborar, y cuya fabricación y posterior uso dé lugar a menores impactos sobre el medioambiente. Un primer intento de reducir los gastos en la fabricación se llevó a cabo recurriendo a la elaboración de células solares en las que la capa fotoactiva fuera muy delgada, del orden de entre cientos y unos pocos micrómetros, lo que dio paso a lo que se ha denominado *células de segunda generación*.

Los materiales a los que se acudió para elaborar células fueron telururo de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs) y (di) seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS). Las células de arseniuro de galio mostraron una elevada eficiencia de conversión, hasta el extremo de que con ellas se ha logrado la máxima eficiencia nunca medida en células solares (29.1%). Sin embargo, el elevado precio de los materiales de los que hay que partir para su elaboración, ha dado lugar a que sean utilizadas en proyectos en los que la masa de material utilizado y su eficiencia de conversión sean mínima y máxima respectivamente, como ocurrió en su uso para la elaboración del sistema fotovoltaico con el que se recubrió la mayor parte de la superficie de un planeador dotado de un motor eléctrico movido por la electricidad generada por las células de arseniuro de galio, con el que se consiguió dar la vuelta al mundo volando (Véase la Figura 14).

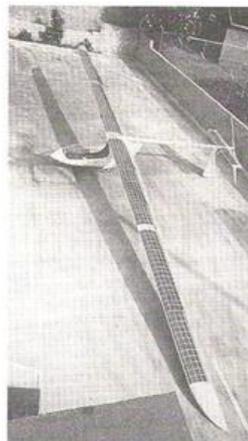


Figura 14. Imagen del Sun Seeker (Buscador del Sol), planeador que en 1990 voló 4060 km a través de los Estados Unidos. Las alas estaban recubiertas de módulos fotovoltaicos que, en conjunto, sumaban alrededor de 700 células de GaAs, que generaban una potencia de 300 W con la que se podía cargar una batería de Ni-Cd.

2. CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCERA GENERACIÓN

La *tercera generación de células fotovoltaicas* se basa en el uso de capas muy delgadas de material fotosensible, las cuales llegan a ser incluso más finas que las de la segunda generación, pues su espesor apenas alcanza unos pocos cientos de nanómetros. En esta generación se hace uso de materiales híbridos de origen orgánico e inorgánico. Los primeros dispositivos de este tipo que se elaboraron fueron las denominadas células solares sensibilizadas por pigmentos (Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs) y las células fotovoltaicas orgánicas (Organic PhotoVoltaics, OPVs).

En la Figura 15 se muestra un resumen de los diferentes tipos de células fotovoltaicas que se han elaborado hasta el momento presente, junto con los porcentajes con que participan actualmente en la comercialización de los dispositivos fotovoltaicos.

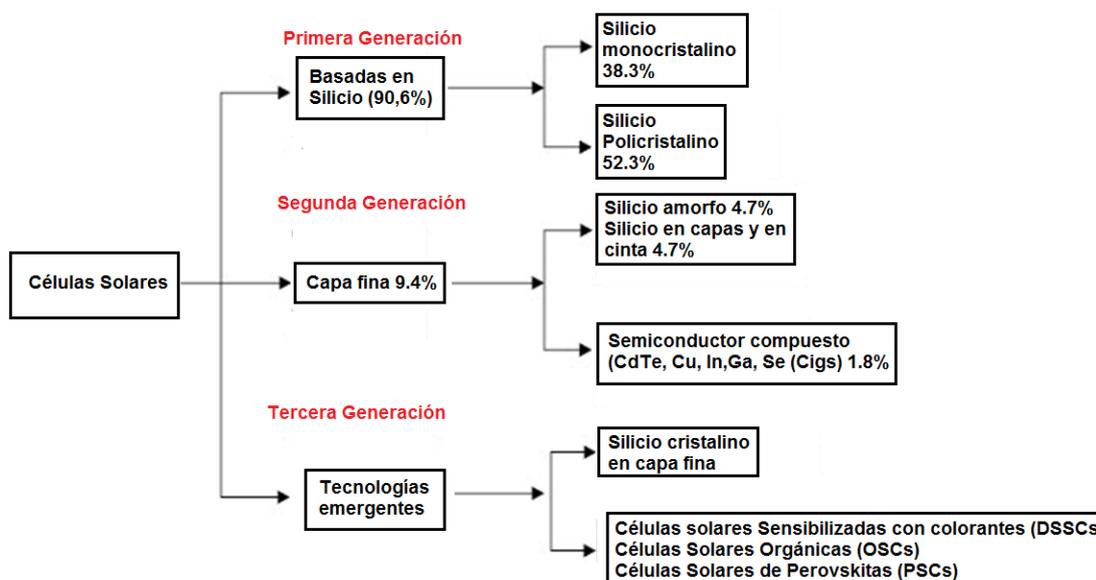
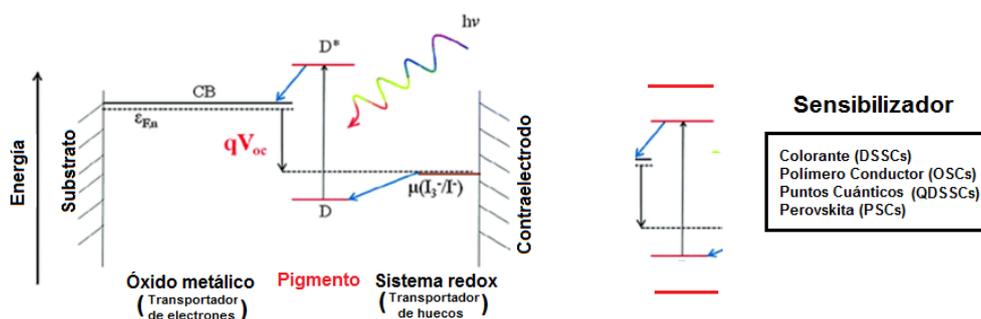


Figura 15. Diferentes tecnologías para la elaboración de células solares. Los porcentajes se refieren a su contribución porcentual en los mercados de comercialización.

Las células fotovoltaicas de primera generación, basadas en silicio en diferentes grados de cristalinidad, son las que predominan en el mercado fotovoltaico actual y su utilización masiva en la realización de proyectos, así como el incremento continuo en la eficiencia de conversión de luz solar en electricidad ha dado lugar a una bajada de los precios. Pese a todo, se ha seguido investigando con el fin de encontrar algún material semiconductor que sea capaz de transformar la energía electromagnética en electricidad de forma más eficiente y que, además pueda ser obtenido y manipulado bajo condiciones que requieran menores cantidades de energía y que den lugar a inferiores grados de impacto sobre el medioambiente.

Los materiales a los que se acudió para elaborar células de segunda generación fueron telururo de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs) y (di) seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS). Las células de arseniuro de galio mostraron una elevada eficiencia de conversión, hasta el extremo de que con ellas se ha logrado la máxima eficiencia nunca medida en células solares (29.1%). Sin embargo, el elevado precio de los materiales de los que hay que partir para su elaboración, ha dado lugar a que sean utilizadas en proyectos en los que la masa de material utilizado y su eficiencia de conversión sean mínima y máxima respectivamente, como ocurrió en su uso para la elaboración del sistema fotovoltaico con el que se recubrió la mayor parte de la superficie de un planeador dotado de un motor eléctrico movido por la electricidad generada por las células de arseniuro de galio, con el que se consiguió dar la vuelta al mundo volando (Véase la Figura 14).

La tercera generación de células fotovoltaicas se basa en el uso de capas de material, que llegan a ser incluso más delgadas que las de la segunda generación, con un espesor de unos pocos cientos de nanómetros. En este caso se hace uso de materiales híbridos de origen orgánico e inorgánico. Los primeros dispositivos de este tipo que se elaboraron fueron las denominadas células solares sensibilizadas por pigmentos (Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs) y las células fotovoltaicas orgánicas (Organic PhotoVoltaics, OPVs). Las primeras fueron introducidas en 1991 por Grätzel y hacían uso, como electrodo fotosensible, de una lámina mesoporosa de dióxido de titanio (TiO_2), que había sido sensibilizada con respecto a la absorción de radiación visible enlazando químicamente sobre sus puntos superficiales moléculas de un colorante de transferencia de carga, basado en iones de rutenio (Ru^{2+}). En ese colorante, el orbital al que eran promocionados los electrones desde su HOMO, tras la absorción de fotones del visible, se encontraba en la escala de energías por encima del borde inferior de la banda de conducción del dióxido de titanio, con lo que se conseguía que los electrones fotoexcitados desde el HOMO al LUMO del colorante pasasen espontáneamente a la banda de conducción del TiO_2 .



Con la misma estructura, cambiando el sensibilizador (el pigmento) por un polímero conductor se obtendría una célula solar orgánica (OSV), Si el sensibilizador utilizado fueran puntos cuánticos se llegaría a una célula solar por puntos cuánticos (QDSSC). Si se usa como sensibilizador una perovskita, con la misma estructura se obtendría una célula solar de perovskita (PSC). Se puede cambiar el material del que se elabora el Transportador de electrones y el Transportador de huecos

Figura 16. En la parte izquierda puede verse un esquema del funcionamiento de la célula fotovoltaica molecular de Grätzel. A la derecha se indica cómo, sustituyendo el tipo de sensibilizador, se pueden obtener los diversos tipos de células solares que han sido denominadas de tercera generación.

La Figura 16 muestra un esquema del funcionamiento de las células solares de tercera generación, basada en el diseño realizado por Grätzel en su célula solar sensibilizada por un colorante, que puede servir como guía para entender el funcionamiento de todos estos tipos de dispositivos fotovoltaicos.

Las células fotovoltaicas orgánicas (OPVs) se elaboraron superponiendo dos películas de los materiales orgánicos denominados polímeros conductores, los cuales presentan un comportamiento semiconductor. Una de las películas poliméricas funcionaba como material donador de electrones fotogenerados y la otra como aceptora de los mismos. El intercambio de portadores de carga tiene lugar a través de la zona interfacial formada por íntimo contacto entre ambas láminas. Más adelante, se hizo uso de fullerenos y de sus derivados como materiales aceptores de electrones en dichas OPVs, ya que se ha comprobado que, mediante dicho uso es posible incrementar la eficiencia de conversión de estos dispositivos fotovoltaicos orgánicos, pues los fullerenos se caracterizan por presentar coeficientes de absorción más elevados. Con este tipo de dispositivos se ha llegado a alcanzar una eficiencia conversión de hasta el 15% [J. Yuan, Y. Zou, *Joule*, 3, 4, 1140(2019)].

Desde hace pocos años se ha invertido una cantidad de tiempo considerable en la investigación de un tipo de células fotovoltaicas basadas en las perovskitas. Haciendo uso de las perovskitas como materiales fotosensibles se ha conseguido incrementar la eficiencia de conversión desde 2% de los primeros dispositivos elaborados hasta más del 20%. Las perovskitas constituyen un tipo de material que posee características de semiconductores, que presentan intervalos de energías prohibidas cuya anchura depende de los átomos metálicos y no metálicos que forman parte de su retículo cristalino. Hay perovskitas en cuya estructura participan cationes metálicos divalentes y aniones divalentes, en las que

las interacciones entre los mismos son tan intensas que, aunque dan lugar a la formación de retículos cristalinos que manifiestan propiedades semiconductoras, pues presentan una banda de valencia y otra de conducción separadas entre sí por un intervalo de energías prohibidas, no obstante, en ellas la brecha entre bandas (band gap), debido a la elevada intensidad de las interacciones entre iones, resulta ser poco favorable para que las perovskitas resultantes puedan ser empleadas como materiales fotosensibles en dispositivos fotovoltaicos eficientes.

Guloy y colaboradores (A. M. Guloy *et al.*, *Nature*, 1994, 369, 467; *Scienc*, 1995, 267, 1473) fueron capaces de sintetizar perovskitas a partir de iones haluro, cationes derivados del amonio e iones Sn^{2+} , es decir iones cuyas interacciones electrostáticas mutuas eran menos intensas, lo que daba lugar a la consecución de materiales semiconductores con valores del band gap próximos a 1.5 V. Dicha anchura del intervalo de energías entre bandas les permite absorber radiaciones de longitudes de onda situadas dentro del espectro visible de la radiación solar en una zona de longitudes de onda en la que el aprovechamiento de la energía de la luz visible puede ser próximo al máximo posible. Las perovskitas de haluros a las que se va a prestar atención en las páginas siguientes, se forman por interacción entre dichos aniones, derivados de los elementos halógenos, iones plumbosos (Pb^{2+}) y cationes monovalentes organoderivados del amonio, normalmente metilamonio (CH_3NH_3^+).

Este tipo de perovskitas se comportan como eficientes materiales absorbentes de radiación. Pueden ser sintetizadas en forma de semiconductores ambipolares, es decir, tanto de semiconductores de tipo n como de tipo p. Los portadores de carga fotogenerados en estos materiales se caracterizan por presentar amplias *longitudes de difusión*, así como por *prolongados tiempos de vida*, lo que conduce a que los dispositivos fotovoltaicos elaborados a partir de ellos presenten elevados valores de la eficiencia de conversión de luz solar en electricidad. Otra ventaja de estos materiales es que pueden ser obtenidos a partir de disoluciones y a temperaturas bajas, lo que reduce los costes de producción y, en consecuencia, minimiza el impacto medioambiental de los procesos de fabricación. Por otra parte, estas perovskitas no sólo pueden ser utilizadas como absorbentes de radiación en dispositivos fotovoltaicos, sino que también pueden servir para la elaboración de láseres, de fotodetectores o de diodos emisores de luz (LEDS, Light Emitting Diodes).

Las células solares de perovskitas (PSCs, Perovskites Solar Cells) constituyen la última de las tecnologías que forman parte de la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos. La primera publicación en la que se daba conocimiento de este tipo de dispositivos apareció en 2009 (17). Esta primera célula que utilizaba una perovskita como material fotosensible mostró una eficiencia de conversión del 3.8% y fué elaborada imitando la configuración de las células solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells). En ellas, la perovskita desempeña el mismo papel que el colorante en las DSSCs. Trabajos posteriores dieron lugar a la elaboración de PSCs cuyas eficiencias de conversión fueron incrementándose de forma rápida hasta llegar a valores del orden del 10%. En estas nuevas aportaciones se recurrió a la sustitución de los pares redox disueltos en un electrolito, [los cuales actuaban como vehículo transportador de los huecos generados en los HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) de las moléculas de colorante por la absorción de fotones], por materiales transportadores de huecos (HTM, Hole Transporter Materials) en estado sólido (18.19).

Mediante modificaciones en la composición del fotoelectrodo de perovskita y en la configuración de los dispositivos, recurriendo a cambios y mejoras en el comportamiento de las interfaces entre los materiales transportadores de los portadores de carga fotogenerados y como consecuencia de una optimización en los procesos de fabricación de películas de los diferentes materiales se llegaron a construir células que mostraron una eficiencia de conversión con un valor récord de 25.2% (20). Esto significa que se consiguió que, en sólo diez años, la eficiencia de conversión de las células elaboradas a partir de perovskitas creciera mucho más rápidamente que lo que aumentaron en células fotovoltaicas fabricadas a partir de otros tipos de materiales fotosensibles. La Figura 17 muestra la evolución a lo largo de años sucesivos de las eficiencias medidas en dispositivos fotovoltaicos elaborados a partir de diferentes tipos de materiales.

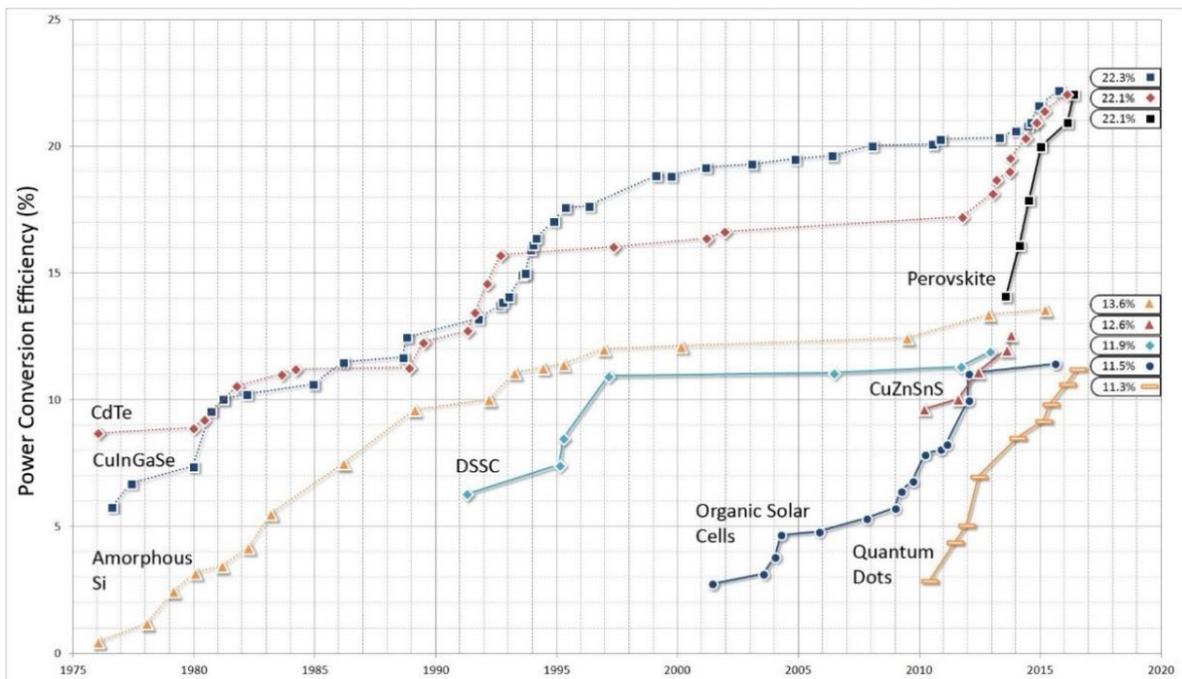


Figura 17. Evolución con el tiempo de las eficiencias obtenidas con las células fotovoltaicas de las diversas generaciones.

En la Figura 18 se muestra una imagen más pormenorizada de la evolución del valor de la eficiencia medida en diversos dispositivos fotovoltaicos elaborados con perovskitas a lo largo de los últimos años con láminas planas y mesoporosas de los diversos materiales. Asimismo, la figura muestra las características densidad de corriente frente a voltaje de alguna de las células en las que se ha medido un mayor valor de la eficiencia de conversión.

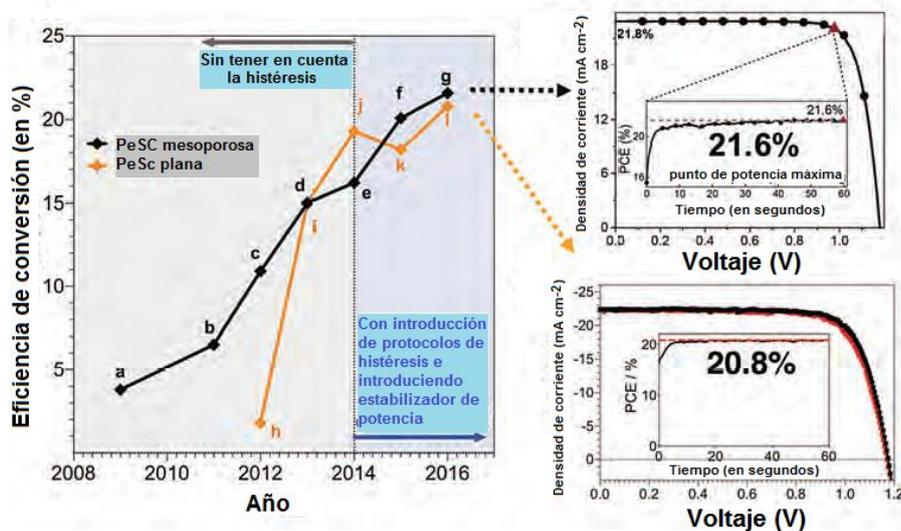


Figura 18. Evolución con el tiempo de las eficiencias obtenidas con las células fotovoltaicas de perovskitas. A la derecha se muestran imágenes de las características densidad de corriente-voltaje de una de las células de perovskita que han mostrado mayores valores de eficiencia de conversión.

Los prometedores resultados obtenidos en los últimos veinte años con las células de perovskitas, han constituido un aliciente para intensificar su elaboración. Esto se refleja, especialmente, en la búsqueda de materiales mediante los cuales sea posible alcanzar eficiencias de conversión cada vez más elevadas y que faciliten a la resolución de alguno de los problemas que impiden la comercialización de las células con ellos fabricadas. Las principales dificultades que se encuentran a la hora de pensar en la comercialización de las células de perovskitas tienen que ver con su estabilidad a largo plazo y con el hecho de que los dispositivos que mejor funcionan hacen uso, en su elaboración, de iones plomosos, cuya toxicidad para el medioambiente es bien conocida.

Por otra parte, si se sigue aspirando a incrementar aún más las eficiencias de conversión, será preciso conocer más a fondo las propiedades físicas y los principios sobre los que descansa el funcionamiento de los dispositivos en los que se utilizan. Por ejemplo, últimamente se ha comprobado que uno de los problemas que es preciso resolver, si se pretende una mejora en la eficiencia de conversión, es minimizar las pérdidas que se producen como consecuencia de la recombinación entre portadores de carga fotogenerados. La dinámica de portadores de carga ha sido bien estudiada en películas formadas a partir de materiales de gran pureza, pero el fenómeno de la recombinación entre portadores de carga está mucho peor descrito en los materiales que suelen utilizarse en la elaboración de dispositivos operacionales. Hay que tener en cuenta que las células solares son dispositivos complicados, formados por la superposición de diferentes capas de distintos materiales, las cuales tienen que acoplarse convenientemente entre sí con el fin de que su funcionamiento sea adecuado. Esto da lugar a que la aplicación de los métodos experimentales y la interpretación de sus resultados sea a veces difícil de llevar a cabo.

3. IDEAS GENERALES SOBRE LAS PEROVSKITAS

El mineral formado por titanato de calcio (o también, óxido de calcio y titanio), de fórmula CaTiO_3 fue descubierto en 1839 por el mineralogista prusiano Gustav Rose en los Montes Urales y se le dio el nombre de perovskita en honor del mineralogista ruso Lev A. Perovski.

La Figura 19 muestra una clasificación de los tipos de perovskitas conocidos hasta el momento presente.

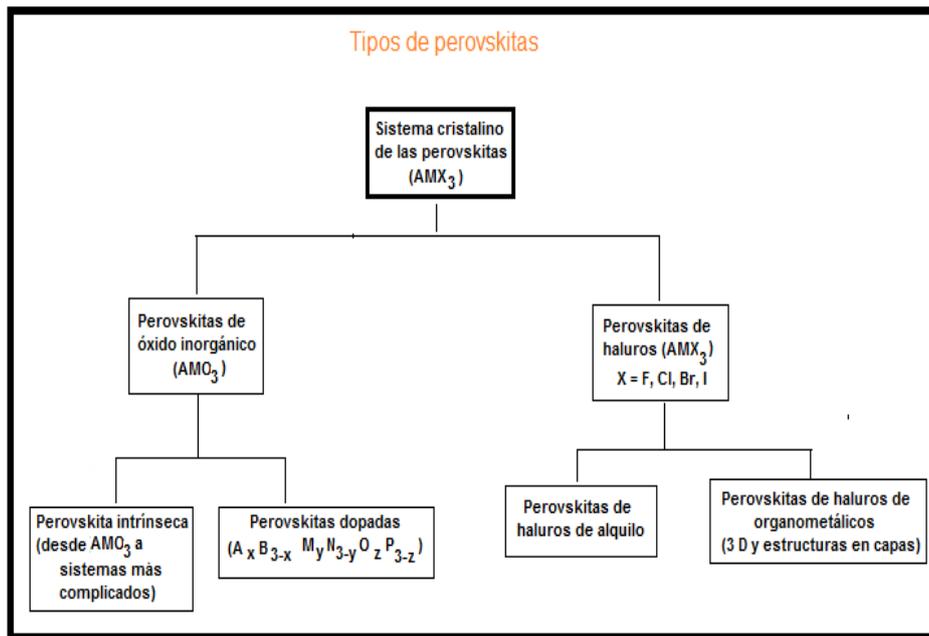


Figura 19. Tipos de perovskitas de fórmula AMX_3 o AMO_3 conocidas hasta este momento.

Todas las perovskitas se caracterizan por presentar una estequiometría cristalina definida por la fórmula AMX_3 . En el caso de los materiales que se utilizan como fotoelectrodos en las células solares de perovskitas, A suele ser un catión de gran tamaño, M un catión metálico de menor tamaño y X un anión halogenuro. Esas perovskitas de haluro metálico fueron ya descritas en 1893, es decir, mucho antes de que fuera posible predecir sus propiedades semiconductoras y de que fuera inventada la primera célula solar.

La Figura 20 muestra la estructura básica de una perovskita de fórmula general de la evolución con el tiempo de las eficiencias obtenidas con las células fotovoltaicas de las diversas generaciones.

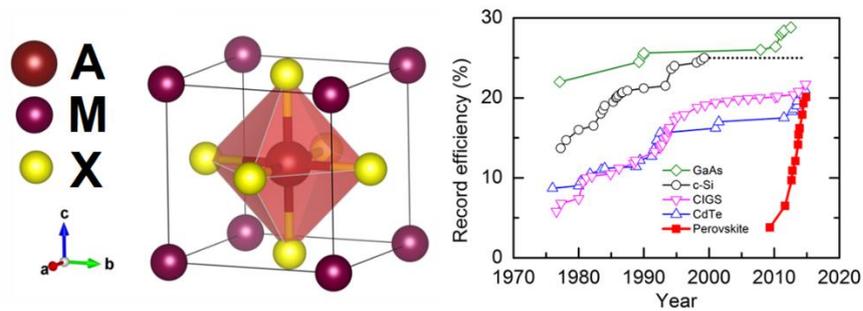


Figura 20. Estructura básica de una perovskita de fórmula general AMX_3 . A la derecha puede verse una imagen comparativa de la evolución con el tiempo de las eficiencias obtenidas con las células fotovoltaicas de las diversas generaciones.

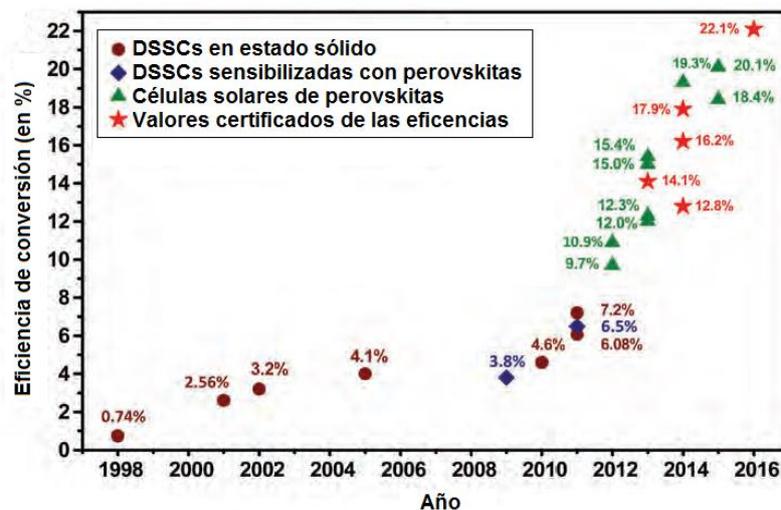


Figura 21. Evolución con el tiempo de las eficiencias de conversión de células solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs), de DSSCs sensibilizadas con perovskitas y de células solares de perovskitas (PSCs).

La Figura 21 muestra una imagen comparativa del incremento de la eficiencia de conversión de células solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs), de DSSCs sensibilizadas con perovskitas y de células solares de perovskitas (PSCs) conseguido en los últimos años.

4. DESCRIPCIÓN DE LAS PEROVSKITAS

Los materiales a los que se les atribuye una estructura de perovskita son aquellos que muestran el mismo tipo de estructura cristalina que el mineral denominado perovskita, que consiste en óxido de titanio y calcio (o bien, titanato de calcio, $CaTiO_3$). Gustav Rose descubrió la perovskita en 1839 en los Urales y le dio el nombre del mineralogista ruso L. A. Perovski (1792-1856), que fue el primero en caracterizar el mineral.

Las perovskitas pueden ser definidas mediante la fórmula general AMX_3 , donde A y M representan a dos cationes de tamaños diferentes ($A > M$), mientras que X representa a un anión que establece interacciones de enlace con cada uno de los cationes. Muchos óxidos caracterizados por una composición tal como la expresada mediante la fórmula AMO_3 adoptan la estructura de las perovskitas.

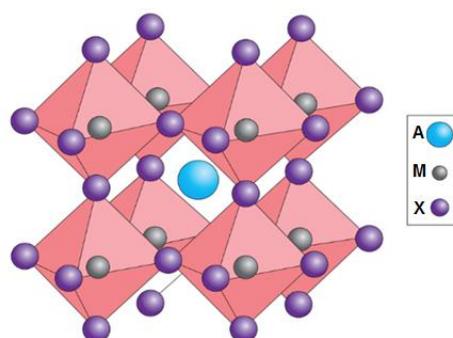


Figura 22. Estructura de una perovskita de fórmula AMX_3 , de las cuales es un ejemplo el titanato de calcio, $CaTiO_3$, en la que $X = O$, es decir X representa a los iones óxido, O^- . Puede observarse que el catión de tipo A (en este caso el Ca^{2+}) ocupa un hueco dentro del entramado que se genera por las interacciones de enlace entre los cationes de tipo M (en este caso el Ti^{4+}) y los aniones designados por X (en este caso los iones óxido, O^-), que los rodean, ocupando las posiciones correspondientes a un octaedro regular en cuyo centro se sitúan los cationes de tipo M. Así pues, los cationes de tipo A sólo dan lugar a repulsiones debidas a su tamaño, las cuales inducen a que los retículos se deformen, de modo tanto más pronunciado cuanto mayor sea el tamaño de dichos cationes.

En el caso de que la perovskita adopte una estructura cúbica ideal, los cationes de tipo M adoptan una coordinación 6, lo que significa que cada uno de ellos ocupa el centro de un octaedro, cada uno de cuyos seis vértices se encuentran ocupados por un anión, mientras que los cationes de tipo A establecen interacciones de enlace con 12 aniones, de acuerdo con una coordinación cubooctaédrica, tal como muestra la Figura 22. Los cationes de tipo A se encontrarían situados en los vértices de un cubo regular, lo que se corresponde con los índices cristalográficos $(0, 0, 0)$, mientras que los cationes de tipo M ocuparían las posiciones centradas en los cubos, correspondientes a los índices $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, con los aniones óxido, O^{2-} , localizados en los centros de las caras, lo que se corresponde con los índices $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

La Figura 22 muestra los vértices de una célula unidad equivalente, en la que los cationes A (que no participan en las interacciones de enlace que contribuyen formar y a dar estabilidad al retículo cristalino) ocupan los centros de la célula unidad, los cationes M se sitúan en los vértices de los octaedros en cuyos centros se encuentran los aniones X (o bien los iones óxido, en el caso del titanato de calcio), los cuales, a su vez ocupan los vértices de los cubos en cuyo centro se colocan los cationes de tipo A. Para que la estructura cúbica se mantenga estable es preciso que los radios iónicos cumplan con tamaños relativos muy precisos, lo que implica que, incluso en el caso de que se produjeran mínimos cambios en los grados de torsión o distorsión, ello conduciría a diferentes versiones alternativas de cristales menos simétricos, en las que los números de coordinación, bien de los cationes A, o bien de los M, o de ambos, fueran menores a los anteriormente mencionadas.

Una inclinación de los octaedros MX_6 (o MO_6 , si se trata del titanato de estroncio) conduce a una reducción del índice de coordinación de los cationes de tipo A, cuyo tamaño resultaría ser demasiado grande, de 12 a 8. Por el contrario, cuando un pequeño catión de tipo M es desplazado de los centros, sin perder su coordinación octaédrica, puede llegar a establecerse una distribución estable de enlaces. Como consecuencia de tales distorsiones pueden generarse dipolos eléctricos, que pueden dar lugar a que los materiales exhiban propiedades ferroeléctricas, como ocurre, por ejemplo, en el caso de la perovskita de bario, $BaTiO_3$, en la que puede darse dicha distorsión.

Hay formas cristalinas diferentes a la cúbica en las que pueden presentarse las perovskitas, como las variantes ortorrómbica y tetragonal. Existen otras estructuras cristalinas de perovskitas más complejas, en las que aparecen dos cationes de tipo M diferentes, lo que da lugar a variantes cristalinas ordenadas y desordenadas.

Parece ser que las perovskitas naturales se originan en el manto inferior de la Tierra, en el cuál, bajo condiciones de elevada presión, la enstatita de piroxeno, $MgSiO_3$, se convierte en un tipo de

perovskita polimorfa más densa. Asimismo, se especula con que este tipo de material pudiera ser el mineral más abundante en la Tierra. Dicho material presenta una estructura de perovskita, con una distorsión ortorrómbica, y es estable a presiones que varían desde, aproximadamente, 24 a 110 GPa (Gigapascales). Dichas presiones solo se dan a profundidades correspondientes al manto inferior, es decir, a varios cientos de kilómetros de la superficie de la Tierra. A presiones aún más elevadas, la perovskita MgSiO_3 , se transforma en post-perovskita. A menores profundidades las presiones decrecen, lo que hace que el material deje de ser estable, lo que da lugar a que, al desplazarse hacia la superficie terrestre, se transforme en minerales menos densos. [Hay que recordar, por ejemplo, que en el centro de la Tierra la presión puede alcanzar valores de hasta, aproximadamente, 300 GPa).

Aparte de las perovskitas más comunes, que contienen iones óxido, también existen perovskitas que contienen aniones fluoruro, de fórmula NaMgF_3 . También existen compuestos de tipo perovskita que contienen diferentes tipos de cationes, las cuales pueden ser descritas mediante la fórmula general RT_3M , en la que R representa un catión de las tierras raras, o bien, otro catión de tamaño relativamente elevado, T es un catión de un metal de transición y M representa un anión de un elemento “metaloide”, que ocupa los vértices de los octaedros antes coordinados a los cationes de tipo B. De este tipo pueden mencionarse compuestos como RPd_3B , RRh_3B y CeRu_3C . Un compuesto metálico perovskítico de interés particular es el descrito por la fórmula MgCNi_3 , que muestra superconductividad.

Otro tipo de compuestos que presentan estructuras de perovskita son los auratos mixtos de Cs y Rb, como el Cs_3AuO , del cual forman parte cationes de metales alcalinos de gran tamaño que ocupan los mismos puntos cristalinos que ocupaban los iones óxido en el titanato de calcio, unidos a aniones aurato, AuO^{3-} .

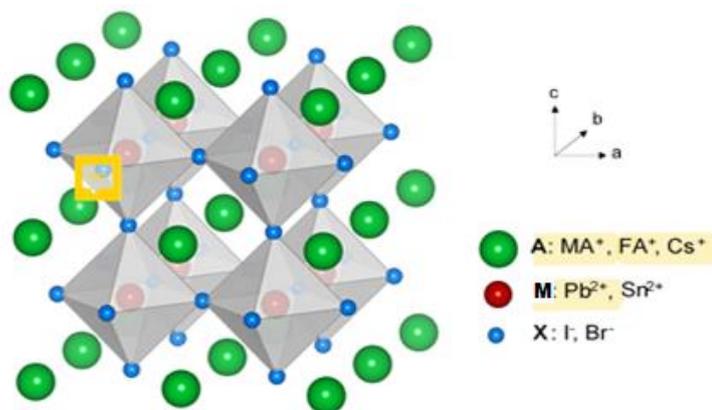


Figura 23. Estructura cristalina de las perovskitas de haluros metálicos de fórmula AMX_3 . Los cationes M (representados por esferas rojas y con valencia +2), de menor tamaño, ocupan los centros de los octaedros, cuyos seis vértices se encuentran ocupados por los iones haluro (representados por esferas azules). Los octaedros comparten vértices, lo que conforma la estructura cristalina. Los cationes A, de mayor tamaño (representados por esferas verdes) rellenan los espacios vacíos en el retículo, contribuyendo a la estabilidad del mismo y sin aportar orbitales que ayuden a mantener la estructura cristalina. En las figuras de la derecha se representan los componentes más utilizados en la elaboración de los dispositivos fotovoltaicos de perovskitas. MA^+ representa al ión metil-amonio y FA^+ al ión formamidinio. La estructura más frecuentemente elaborada y estudiada es la de perovskita triioduro de plomo y metilamonio (MAPbI_3).

En la Figura 23 se muestra una imagen de la estructura cristalina de una perovskita de haluro metálico. En ella, la subred inorgánica formada por la interacción directa entre el catión metálico M y los iones halogenuro y de fórmula MX_6 tiene forma octaédrica y resulta estabilizada por la presencia de los cationes metálicos de mayor tamaño, A, los cuales, pese a ser de mayor tamaño que los cationes M, deben ser suficientemente pequeños como para poder encontrar acomodo entre los intersticios de la estructura principal. Estos últimos cationes no participan en los enlaces que conforman el retículo y que dan lugar a la estructura en bandas que explica sus propiedades semiconductoras y, con ellas, su capacidad para absorber fotones del espectro solar. Los cationes de tipo A, como se ha dicho, tienen

como función estabilizar el cristal, lo que hacen ocupando los huecos que quedan en el cristal después de formarse los enlaces entre los cationes M y los iones halogenuro, X⁻.

En la mayor parte de las perovskitas que presentan propiedades que las hacen aptas aplicaciones optoelectrónicas los cationes M, que ocupan los centros de los octaedros, suelen ser iones plumbosos o estannosos (Pb²⁺ y Sn²⁺), mientras que los iones haluro (I⁻, Br⁻, Cl⁻), que ocupan las posiciones octaédricas en torno a los cationes M, se sitúan en los centros de las caras. Los vértices están ocupados por cationes organoamónicos, como el metilamonio (MA⁺ = CH₃NH₃⁺) o el formamidinio (FA⁺ = CH₅N₂⁺), o bien, cationes metálicos como el Cs⁺. La estructura más frecuentemente elaborada y estudiada es la de perovskita triioduro de plomo y metilamonio (MAPbI₃), que cristaliza adoptando una simetría tetragonal a temperatura ordinaria.

En esta estructura, las constantes a y b (véanse los ejes a la derecha en la Figura 20) adquieren valores iguales y son menores que la tercera constante del retículo, c, [(a = b = 8.86 Å) < c = 12.66 Å]. Al calentar el compuesto MAPbI₃ hasta una temperatura de alrededor de 327 K su estructura cristalina cambia hasta adquirir una estructura cúbica, en la que las tres constantes son iguales entre sí [(a = b = c = 6.33 Å)]. Si la temperatura se hace descender hasta debajo de alrededor de 161 K se llega a una estructura ortorrómbica, en la que las tres constantes espaciales son diferentes entre sí [(a = 8.86 Å, b = 0.58 Å, c = 12.62 Å)]. La estructura cúbica es la más simétrica y tanto la estructura tetragonal como la ortorrómbica se forman por ligero giro del octaedro PbI₆⁴⁻ alrededor del eje c, lo que da lugar a una disminución de la simetría.

La estructura cristalina no solo cambia con la temperatura, sino que también resulta ampliamente influida por los radios de cada uno de los iones que la forman. Goldschmidt propuso en los años 1920 una forma de predecir la estructura, la distorsión y la estabilidad de los cristales de perovskita mediante la definición del denominado **factor de tolerancia**, t, el cual viene dado por la siguiente expresión:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_M + r_X)}$$

En esta igualdad, t representa al factor de tolerancia, y r_A, r_M y r_X, los radios de los iones A, M y X. La mayor parte de las perovskitas presentan valores del factor de tolerancia que varían entre 0.7 y 1.1. La estructura cúbica se forma cuando el valor de t varía entre 0.9 y 1.0, mientras que las estructuras cristalinas menos simétricas se caracterizan por menores valores de t. En el caso de la perovskita triioduro de plomo y metilamonio (MAPbI₃) se cumple que r_A = 0.180 nm para el catión MA⁺, r_M = 0.132 nm para el catión Pb²⁺ y r_X = 0.206 para el anión ioduro, I⁻, con lo que t resulta ser igual a 0.81, lo que está de acuerdo con una fase cristalográfica tetragonal a temperatura ordinaria. Sin embargo, se sabe que el mero valor del factor de tolerancia no es suficiente para predecir si resulta posible formar una perovskita estable.