

LAS CÉLULAS DE PEROVSKITAS Y LA ENERGÍA SOLAR

Jaime González Velasco

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

RESUMEN

Las perovskitas son una familia de materiales con una estructura cristalina única que presenta un gran potencial para la energía solar. Se vienen investigando activamente debido a sus numerosas propiedades ventajosas en comparación con las tecnologías fotovoltaicas tradicionales como el silicio.

En general, las perovskitas tienen el potencial de ofrecer células solares más eficientes, económicas y versátiles, por lo que la investigación y el desarrollo actuales vienen abordando los desafíos de estabilidad y escalabilidad, allanando el camino para una amplia adopción de esta tecnología en el futuro. En resumen, las perovskitas son un material prometedor con el potencial de transformar la industria de la energía solar, hacia una fuente de energía más limpia, eficiente y económica.

En el presente artículo se abordan dispersos aspectos técnicos de las células de perovskitas, tales como el diseño de las propias células, sus propiedades optoelectrónicas, los voltajes a circuito abierto que se alcanzan con las mismas, el transporte de carga, así como sus principios fundamentales de funcionamiento, entre otros aspectos.

1. DISEÑO DE LAS CÉLULAS DE PEROVSKITAS

Resulta fundamental referirnos, en primer lugar, al diseño de las perovskitas. En la Figura 1 se muestra un diseño típico de célula solar de perovskita.

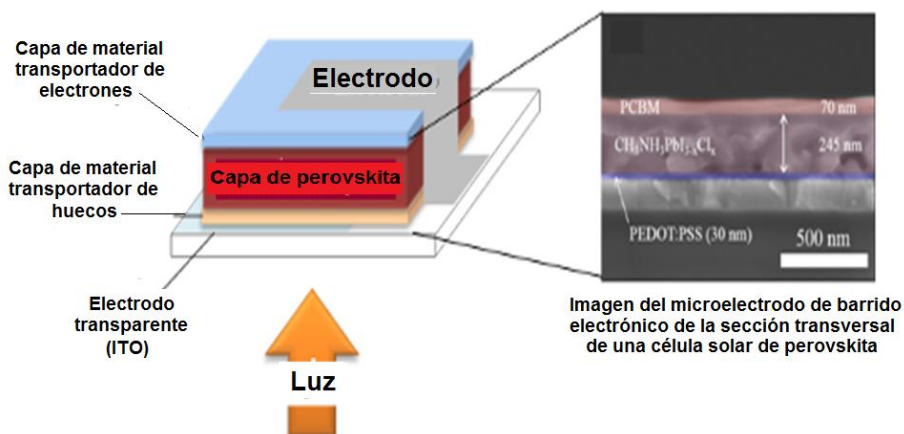


Figura 1. Diseño típico de célula solar de perovskita en la que se utilizó una capa de perovskita de yoduro cloruro de metilamonio y plomo $[CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Cl_x)_3]$ de un espesor de 245 nm como material sensibilizador, una capa de 70 nm de espesor de PCBM como material transportador de electrones y una capa de 30 nm de espesor de PEDOT:PSS como material transportador de huecos. El espesor total de la célula fue de 500 nm.

Basándose en la idea de que la formación de los octaedros MX_6 es básica para llegar a la estructura de las perovskitas, se hace necesario añadir un criterio de formación adicional, el denominado *factor octaédrico*, μ , el cual se define mediante la relación entre los radios del catión M y del anión X, que intervienen en la formación del octaedro base, es decir:

$$\mu = \frac{r_M}{r_X} \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

El factor octaédrico normalmente adquiere valores comprendidos dentro del intervalo $0.44 < \mu < 0.89$. Su valor, junto con el valor del factor de tolerancia, permite hacer una predicción fiable sobre la formación de una estructura de perovskita estable. En el caso de que μ presente un valor menor que 0.44, no se formarían los octaedros MX_6 y, consecuentemente, la perovskita no podría resultar formada. En el caso de la perovskita triioduro de plomo y metilamonio ($MAPbI_3$) se cumple que $\mu = 0.54$, lo que indica que el compuesto sería estable, como realmente ocurre en la práctica.

Haciendo uso de valores del coeficiente octaédrico y del factor de tolerancia junto con los valores de los radios de diferentes iones metálicos y de haluros se puede llevar a cabo un barrido, mediante el cual se determina a partir de que combinación de iones es posible esperar la formación de una perovskita estable que pueda ser utilizada como fotoelectrodo en una célula solar de perovskita. Por ejemplo, se puede hacer variar el intervalo de energías prohibidas de la perovskita triioduro de plomo y metilamonio ($MAPbI_3$) sustituyendo parte de los iones yoduro por iones bromuro para dar lugar a compuestos de fórmula $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$. También es posible llevar a cabo un intercambio de los cationes de mayor tamaño. Por ejemplo, aleando la perovskita de metilamonio, $MAPbI_3$, con la de formamidinio, $FAPbI_3$, se puede llegar a la formación de compuestos cuya estequiometría viene definida por la fórmula general $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbI_3)_x$, los cuales llegan a convertir luz solar en electricidad con eficiencias iguales e incluso mayores que el 20%.

Además, con estos materiales es posible elaborar células solares caracterizadas por su estabilidad a lo largo de tiempos prolongados. Para lograr este comportamiento se partió de la constatación de que la perovskita $FAPbI_3$ se presenta en dos formas, una de color negro y otra de color amarillo cuya presencia acorta la vida del material. Se puede reducir la cantidad de impurezas de la fase amarilla de la perovskita $FAPbI_3$ introduciendo iones cesio, Cs^+ , en el retículo de las perovskitas mixtas de cationes e iones halogenuro. Se han logrado efectos similares introduciendo durante el proceso de síntesis de la perovskita iones de metales alcalinos, como el Rb^+ y el K^+ . Aunque estos iones tienen un radio demasiado pequeño como para dar lugar a una estructura cristalina estable de perovskita, sin embargo, pueden ser incorporados en la red de las perovskitas denominadas de cuádruple catión, de las cuales forman parte también los iones MA^+ , FA^+ y Cs^+ .

Mediante medidas de RMN se ha podido determinar que los únicos de estos cationes que forman parte del retículo son los iones cesio, aunque la presencia de los antes citados dé lugar a un incremento de la estabilidad del retículo. Se ha intentado también incrementar la estabilidad de la red cristalina de la perovskita $FAPbI_3$ haciendo uso de cationes orgánicos de mayor tamaño, como los cationes guanidinio ($CH_6N_3^+$). Estos últimos cationes no pueden ser utilizados más que en perovskitas mixtas, pues su intervención como único catión de tipo A da lugar a un factor de tolerancia mayor que la unidad, lo que conduce a la formación de una red cristalina bidimensional.

En la Figura 2 se muestran los diferentes cationes, junto con sus radios iónicos, a partir de los que se han elaborado células de perovskitas, y las eficiencias de conversión que se han obtenido con dichos dispositivos fotovoltaicos.

Otro de los problemas a que puede dar lugar el uso de perovskitas de plomo como materiales para la elaboración de PSCs es el de un impacto medioambiental negativo, debido a la toxicidad de los iones Pb^{2+} . Como consecuencia de ello se está intentando sustituir el plomo por bismuto o por estaño, pero se ha podido comprobar que las eficiencias de conversión que se obtienen con los cationes de estos

elementos no son todavía los convenientes. Los ensayos en la elaboración de células solares a partir de diversos materiales y composiciones han permitido llegar a la conclusión de que los materiales perovskíticos elaborados a partir de diversos haluros y de varios cationes son los más estables y más eficientes que se han obtenido hasta el momento.

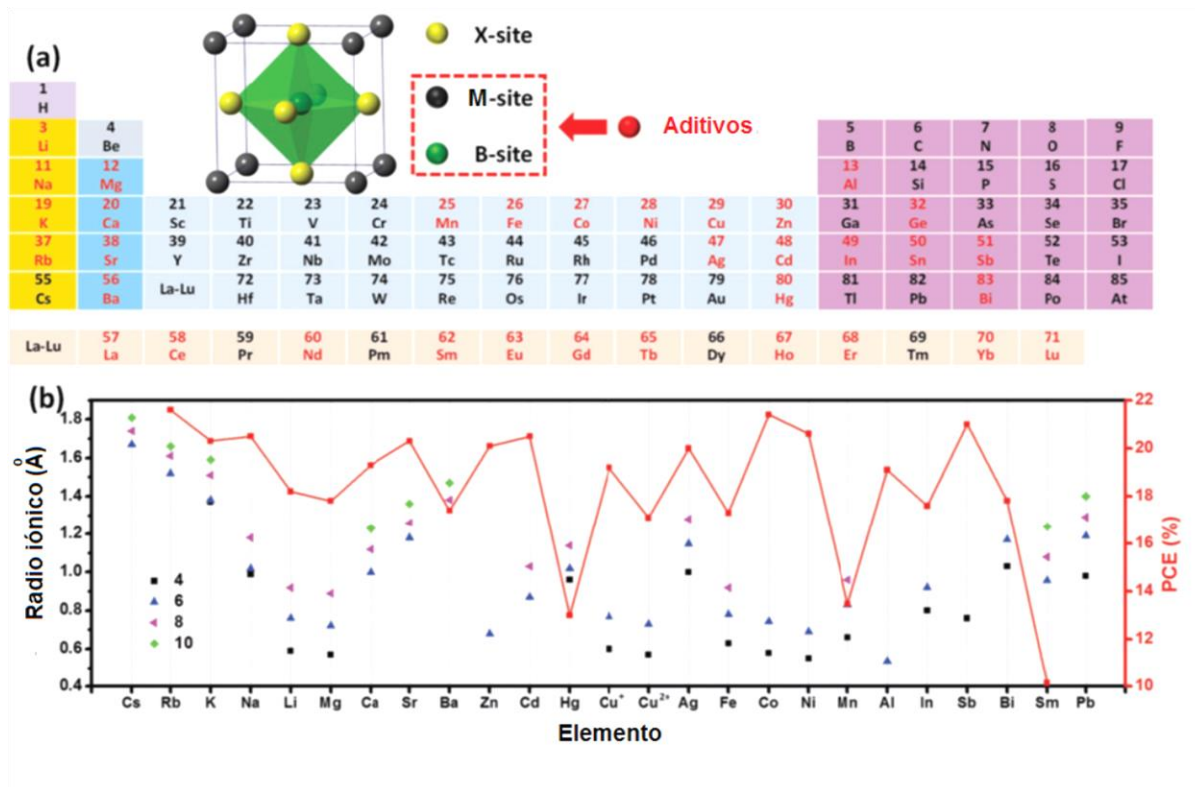


Figura 2. Estructura cristalina de las perovskitas. Una representación de los diferentes cationes, junto con sus radios iónicos a partir de los que se han elaborado células de perovskitas, y las eficiencias de conversión que se han obtenido con dichos dispositivos fotovoltaicos. (PCE = eficiencia de conversión; Photoelectric Conversion Efficiency)

2. PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE LAS PEROVSKITAS

Las perovskitas presentan propiedades que las hacen útiles no solo en células solares, sino también en dispositivos que aprovechan sus características ferroeléctricas, piezoeléctricas, dieléctricas y piroeléctricas. En 1987 Bednorz y Müller recibieron el premio Nobel por haber preparado perovskitas que se comportaban como superconductores a elevada temperatura.

Las perovskitas de haluros metálicos formadas haciendo uso de los iones Pb^{2+} e I^- son materiales semiconductores, en los que las bandas de valencia y de conducción se encuentran separadas entre sí por una brecha energética (band gap) cuyo valor se encuentra próximo al valor de la energía de los fotones más abundantes en el espectro solar, alrededor de 1.5 eV (correspondientes, por lo tanto, al máximo de dicho espectro) que llega a la superficie de la Tierra. Además, cambiando los iones haluro o los cationes metálicos es posible obtener cambios en el valor del band gap y en los valores de las energías a las que aparecen los bordes, superior de la banda de valencia e inferior de la banda de conducción.

Para entender como surgen las bandas de niveles de valencia y de conducción en estos compuestos hay que partir de la idea de que dichos niveles solamente pueden surgir como consecuencia de las intensas interacciones que se producen entre los niveles electrónicos de los iones Pb^{2+} e I^- , que son responsables de la formación de los octaedros de fórmula PbI_6^{4-} , ya que, como se ha dicho, los cationes de mayor tamaño solo contribuyen a dar estabilidad a los cristales, al intercalarse entre los huecos que quedan en las estructuras octaédricas de PbI_6^{4-} .

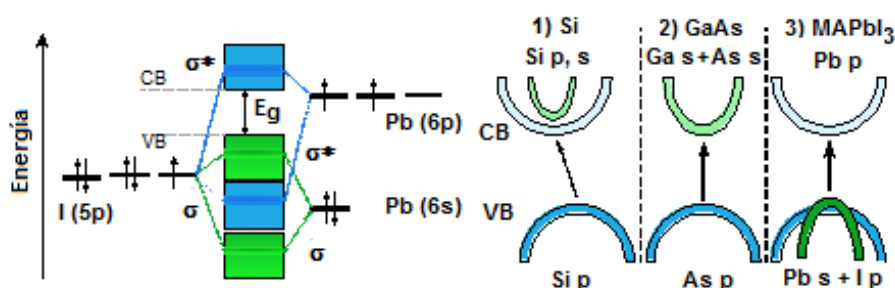


Figura 3. (Izquierda) Diagrama de enlace de la perovskita de triioduro de plomo y metilamonio, (MAPbI_3), en el que se muestra cómo se forman las bandas de valencia y de conducción. Solamente los orbitales s y p de plomo y yodo intervienen en dicha formación, mientras que los iones metilamonio MA^+ no introducen estados que se encuentren próximos a las bandas de valencia y de conducción. (Derecha) Esquemas de absorción fotónica comparativos entre los retículos de: 1) Si; 2) GaAs y 3) MAPbI_3 .

La Figura 3 (izquierda) muestra los orbitales atómicos del Pb^{2+} y del I^- que intervienen en la formación de la banda de valencia y de la de conducción. El máximo de la banda de valencia (VBM) es una orbital sigma antienlazante (σ^*) formado por interacción entre un orbital 6p del Pb y por uno 5p del yodo, donde el orbital dominante es el del yodo. El mínimo de la banda de conducción (CBM) es una orbital sigma antienlazante (σ^*) formado por interacción entre un orbital 6p del Pb y por uno 5p del yodo, donde el orbital dominante es el del yodo, donde la mayor parte de los estados desocupados proceden del plomo.

De los tres materiales semiconductores que se representan en la Figura 3, la perovskita es la que da lugar a una absorción más intensa de radiación, debido a que dicha absorción se produce en orbitales de tipo p del plomo y del yodo en la banda de valencia, y a que los electrones excitados son promocionados a estados de la banda de conducción, los cuales se forman (ver esquema a la izquierda) a partir de orbitales p del Pb. La absorción, al tener lugar entre orbitales de la misma simetría, se produce sin cambio en la cantidad de movimiento, es decir, la perovskita es un semiconductor de band gap directo, lo que explica su gran capacidad para la absorción de radiación. La formación de los niveles en las bandas de valencia y de conducción característicos son consecuencia de las configuraciones electrónicas más externas en los iones Pb^{2+} ($5d^{10} 6s^2 6p^0$) e I^- ($5p^6$). Dos de los orbitales 5d del ión plumboso (d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$) se hibridan con el orbital 6s y los tres orbitales 6p vacíos para interaccionar con los orbitales 5p llenos de los iones yoduro, que son fundamentales para el llenado de los niveles de la banda de valencia, mientras que los niveles 6p vacíos de los iones plumbosos desempeñan un papel fundamental en la formación de los niveles de la banda de conducción. Los iones Pb^{2+} , por lo tanto, y, en consecuencia, la presencia del metal plomo, son fundamentales a la hora de generar las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas utilizadas para elaborar células fotovoltaicas. Este hecho permite comprender por qué resulta complicado elaborar células de perovskitas de elevados valores de la

eficiencia de conversión en las que el plomo pueda ser sustituido por otro metal menos nocivo para el medio ambiente.

Como se ha visto, una de las razones que explican que las células elaboradas utilizando como fotoelectrodo a la perovskita MAPbI_3 exhiban elevados valores en la eficiencia de conversión es que este material se caracteriza por sus elevados valores del *coeficiente de absorción de radiación*, lo que a su vez se debe a que el material se comporta como un semiconductor de band gap directo y esto es debido a que la absorción de la radiación se produce entre orbitales de la misma simetría. Esto se explica (véase la imagen derecha de la Figura 3) porque el máximo de la banda de valencia (VBM) se encuentra en el mismo punto del eje de momentos (el denominado punto Γ) que el mínimo de la banda de conducción (CBM) en la primera zona de Brillouin. Por lo tanto, al producirse la absorción fotónica por parte del material sin cambio en la cantidad de movimiento, bastan con dos partículas, un fotón de igual o mayor energía que el band gap y un electrón situado en la banda de valencia, lo que hace que la probabilidad de que se produzca la absorción sea elevada. Hay que añadir aquí, que se discute si el band gap es directo o indirecto debido a la existencia de un intenso acoplamiento espín-órbita, el cual podría dar lugar a una disociación de tipo Rashba de la banda de conducción. El valor del intervalo de energías prohibidas en el MAPbI_3 es 1.6 eV a 298 K, muy próximo al valor 1.5 V al que aparece el máximo en el espectro solar que se mide sobre la superficie de la Tierra.

Como se dijo anteriormente, en contraposición a lo que ocurre con los cationes metálicos de pequeño tamaño que intervienen en la formación de las perovskitas, los cationes metilamonio, MA^+ , no contribuyen con sus niveles a la densidad de estados (DOS) del cristal del cual forman parte, pero crean estados profundos en las bandas, que contribuyen a estabilizar los retículos cristalinos y a establecer la neutralidad de carga eléctrica. Mediante cálculos se ha podido determinar que induciendo desorden molecular y rotaciones en el catión organoamónico (MA^+) es posible producir cambios significativos en la estructura en bandas que den lugar a fluctuaciones de band gap directo a indirecto. Estas rotaciones influyen también sobre las propiedades dieléctricas y pueden aportar una explicación a los elevados valores que presentan las constantes dieléctricas de estos materiales. Los grados de libertad de rotación de los cationes MA^+ desempeñan un papel importante en las fases cúbica y tetragonal, pero se encuentran restringidos en la estructura ortorrómbica del material.

El tipo de orbitales atómicos a partir de los que se forman los orbitales (niveles) de las bandas de valencia y de conducción tiene una influencia decisiva en el comportamiento de las perovskitas de haluro de plomo con respecto a la absorción óptica. Para comprender mejor como dependen las propiedades ópticas del tipo de orbitales entre los que se produce la transición electrónica tras la absorción se puede considerar la imagen de la derecha de la Figura 3. En ella se muestran los orbitales atómicos a partir de los que se forman los niveles que forman parte de las bandas de valencia y de conducción en el caso de tres semiconductores elegidos como representativos de la primera, segunda y tercera generación de células solares, a saber: 1) Silicio, 2) Arseniuro de galio y 3) triioduro de plomo y metilamonio.

Diagramas de zonas de Brillouin y representaciones gráficas de las energías de banda frente a los momentos vibracionales. (a) Semiconductor de band gap directo (p.ej. el GaAs). (b) Para que en los semiconductores de band gap indirecto (como lo es el Silicio) la absorción del fotón tenga lugar en un punto del eje de momentos próximo a la distancia energética mínima entre la banda de valencia y la banda de conducción tiene que generarse un fonón en el retículo cristalino de energía $\pm h\Omega$ que aporte un momento Δk con lo que se cumpliría la ley de conservación del momento.

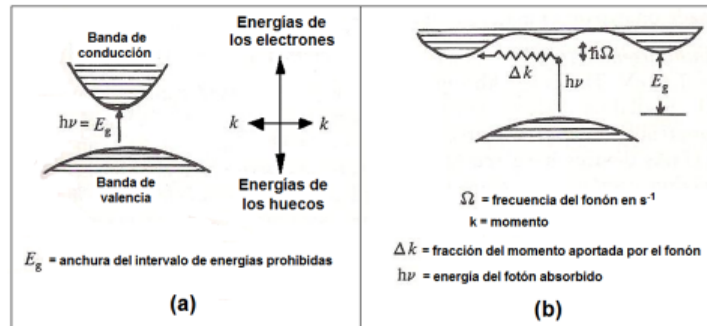


Figura 4. (a) Representación en el espacio de energías y momentos de una transición directa entre bandas, es decir sin cambio en la cantidad de movimiento. (b) Transición electrónica indirecta, en la que, para que la misma tenga lugar, mediante fotones de energía igual a la diferencia entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, tiene que intervenir una tercera partícula, el fonón (cuanto de niveles vibracionales del retículo), lo que hace que el proceso de absorción sea mucho menos probable, por lo que el material se caracterizará por un coeficiente de absorción bajo y, en consecuencia, habrá que recurrir a espesores de célula de suficiente espesor como para asegurar la radiación. Esto es lo que ocurre en el caso del silicio.

La denominada *regla de oro de Fermi* afirma que la velocidad de la transición viene determinada por la matriz de transición desde los estados de la banda de valencia a los de la banda de conducción, así como por la densidad de estados electrónicos (DOS) en ambas bandas. En el caso del silicio, el máximo de la banda de valencia y el mínimo en la banda de conducción se encuentran en dos puntos diferentes del eje de momentos, como puede observarse en la Figura 3, y la flecha inclinada en el diagrama de bandas del silicio en la Figura 3. Esta inclinación indica que la transición en el silicio es indirecta, es decir, para que la absorción de fotones tenga lugar y se produzca la promoción de electrones desde la banda de valencia a la de conducción tiene que intervenir un fonón, que aporte el cambio en la cantidad de movimiento que se requiere para que se cumpla la ley de conservación del momento (véase la Figura 4).

Para la perovskita de triioduro de plomo y metilamonio se ha calculado una matriz de transición electrónica, cuyo valor es dos órdenes de magnitud más elevado que la que se calcula para el silicio y es del mismo orden de magnitud que la calculada para el arseniuro de galio. Las perovskitas y el arseniuro de galio se definen como semiconductores de band gap directo, lo que da lugar a que presenten elevados valores de los coeficientes de absorción de radiación. Como consecuencia de este hecho basta trabajar con bajos espesores de material fotoactivo a la hora de elaborar células solares a partir de ellos.

En la imagen de la derecha de la Figura 3 pueden observarse las razones que permiten comprender los diferentes comportamientos frente a la absorción de radiación de los tres materiales semiconductores mencionados: Si, GaAs y perovskita. Los orbitales a partir de los que se forman los niveles de la banda de valencia y de conducción en estos tres tipos de semiconductores indican que existen amplias diferencias entre las densidades de estados en las bandas de valencia y de conducción de estos materiales. En los tres semiconductores mencionados se cumple que los niveles de la banda de valencia están determinados, principalmente, por orbitales de tipo p, aunque en la perovskita intervienen los orbitales s del Pb y los orbitales p del yodo. Las bandas de conducción, por su parte, presentan diferencias significativas. En el arseniuro de galio, la banda de valencia se forma a partir de orbitales de tipo s pertenecientes al galio y al arsénico y en el silicio a partir de orbitales s, principalmente, y de orbitales p, ambos del silicio. En la perovskita, sin embargo, son los orbitales p del Pb los que dan lugar a los niveles de la banda de conducción. Los orbitales p son más direccionales (menos dispersivos) que los s, que son esféricos (no dirigidos en una dirección específica) y, además, son tres (en vez de un solo

orbitales de valencia), lo que da lugar a la densidad de estados en la banda de conducción de la perovskita sea más elevada que la que resulta al formarse el arseniuro de galio o el silicio. Este elevado valor de la densidad de estados en la banda de conducción de la perovskita ha sido confirmado por los cálculos llevados a cabo por Yin. El hecho de que la perovskita sea un material de band gap directo y de que tanto en la formación de la banda de valencia como de la de conducción intervengan orbitales de tipo p direccionales, explica el elevado valor que presenta su coeficiente de absorción de radiación, en comparación con los que se miden en el silicio y en el arseniuro de galio. Este hecho viene indicado en la Figura 3 mediante el grosor de la flecha indicativa de la transición electrónica en la imagen de la derecha. Como consecuencia de sus buenas propiedades como absorbentes de la radiación, basta con hacer uso de espesores de película de tan solo unos pocos centenares de nanómetros para absorber los suficientes fotones, lo que explica los elevados valores de las eficiencias que se miden en las células solares construidas utilizando perovskitas como material fotosensible.

3. ENERGÍAS DE ENLACE EN EXCITONES EN PEROVSKITAS

Otro factor que influye de forma sensible en los valores de las eficiencias de conversión que presentan las células solares elaboradas haciendo uso de perovskitas como materiales absorbentes de la radiación es el hecho de que las mismas se caracterizan por presentar bajos valores para la energía de enlace de los excitones, ϵ_B . Esta energía de enlace da idea de la intensidad de la interacción coulombiana entre el electrón que resulta promocionado a la banda de conducción y el vacío cargado con una carga electrónica positiva que deja ese electrón en la banda de valencia, el cual recibe el nombre de hueco. Como se explica en el Apéndice a este apartado, los excitones pueden ser clasificados en dos tipos diferentes, los cuales dependen del valor de ϵ_B que aparece como consecuencia de la interacción coulombiana. De acuerdo con dicho valor, los excitones pueden ser clasificados en dos tipos: por una parte los denominados *excitones de Frenkel*, en los cuales electrón y hueco interaccionan intensamente entre sí y los *excitones de Wannier-Mott*, en los cuales dicha interacción es débil debido a que sus radios son más amplios que el espaciado del retículo. Los primeros trabajos publicados sobre la perovskita MAPbI₃ indicaban que las energías de enlace o interacción en los excitones variaban entre los valores 37 y 59 meV (mieletrón Voltios) a 4.2 K, lo que permitiría clasificar a dichos excitones como de tipo Wannier-Mott. A la temperatura ambiente han podido determinarse menores valores de ϵ_B , pues los mismos varían dentro del intervalo 5 a 10 meV. Estos valores de la energía de enlace de los excitones, ϵ_B , son los que se miden también en semiconductores caracterizados por presentar elevados valores en sus constantes dieléctricas y por los bajos valores de las masas efectivas de sus portadores de carga, como ocurre en el caso del GaAs en el que $\epsilon_B \approx 4$ meV. Recordando que el valor de la energía térmica a la temperatura ordinaria es [$k_B T = 25.7$ meV ($k_B T = [(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (298 \text{ K})]/(1.6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) = 0.0257 \text{ eV} = 25.7 \text{ meV}$], se puede afirmar que todos los portadores de carga fotogenerados en el GaAs se comportan como cargas libres, o bien, que en ellos electrones y huecos fotogenerados no se encuentran enlazados formando excitones. En los dispositivos fotovoltaicos suele recurrirse al uso de materiales fotosensibles en los que la absorción de fotones conduzca a la formación de pares de portadores de carga libres, lo cual tiene lugar, sobre todo, en semiconductores de naturaleza inorgánica, en los que su elevado valor de la constante dieléctrica ϵ da lugar a que el campo eléctrico generado por una carga libre sea inversamente proporcional a ϵ (campo eléctrico = $q/4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2$, donde r es la distancia entre cargas y ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío). Por el contrario, en el caso de los polímeros conductores, utilizados en la elaboración de las células solares orgánicas, los cuales se caracterizan por presentar bajos valores de las constantes dieléctricas y en los que las masas efectivas de los portadores de carga son elevadas, se suelen formar excitones de Frenkel. Esta es la razón que explica que en la elaboración de las OSC se recurra a la formación de capas heterogéneas, en la que las interfaces entre diferentes capas actúen como disociadoras eficientes de los excitones a través de estados de transferencia de carga.

4. VOLTAJES A CIRCUITO ABIERTO QUE SE ALCANZAN CON CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE PEROVSKITAS

Finalmente, con las perovskitas como material fotosensible en las células solares se logran valores elevados de los voltajes a circuito abierto, lo que se refleja en los elevados valores de la eficiencia de conversión que con ellas se alcanzan. Esto es debido, entre otras razones, a que en las perovskitas es posible obtener valores de la utilización de la máxima energía fotónica de hasta 72%, lo que convierte a este material en uno de los más eficientes en lo relacionado con esta magnitud, tal como puede verse reflejado en la Figura 5, en la que se muestran valores de utilización de la energía fotónica por parte de diferentes tipos de semiconductores y en diversas formas cristalinas y amorfas. Se define la utilización de máxima energía fotónica como la relación entre el valor del potencial a circuito abierto [aquí denominado V_{ca} , en vez de la forma inglesa, V_{oc} (oc = open circuit)]. Así, en el caso de las células de GaAs, se cumple que $V_{ca}/E_g = 0.8$ (80%), como está representado, es decir, del total de la diferencia de potencial que se lograría si se pudiera aprovechar la diferencia de energía entre los bordes de banda, por consiguiente, si se pudiera aprovechar todo el E_g , solo se consigue llegar al 80% en el caso del GaAs. Igualmente pueden interpretarse los demás valores que pueden leerse en la figura.

Como se recordará, el potencial a circuito abierto viene dado por la diferencia entre los niveles de Fermi entre las parte n y p de la unión n-p. El nivel de Fermi de la parte n de la unión se encuentra situado (de 0.1 a 0.3 eV, según el nivel de dopado) por debajo del borde inferior de la banda de conducción y el nivel de Fermi de la parte p de la unión se encuentra situado, en una cantidad de energía similar (de 0.1 a 0.3 eV), por encima del borde superior de la banda de valencia, si se trabaja con semiconductores no degenerados en situación de capa de empobrecimiento. A su vez, estos niveles de Fermi pueden ser modificados variando el nivel de dopado del semiconductor, teniendo siempre presente que, a elevados niveles de dopado se corre el riesgo de convertir al semiconductor en degenerado, es decir, se puede llegar a desplazar al nivel de Fermi dentro de las bandas de valencia y/o de conducción, con lo que su conductividad sería metálica y no funcionaría generando portadores de carga por iluminación con luz. Por lo tanto, la relación entre el potencial a circuito abierto, que vendría dado por la diferencia entre el nivel de Fermi de la parte n del material y la parte p, y el intervalo de energías prohibidas (V_{ca}/E_g) da idea del tanto por uno del total de dicho intervalo que se convierte en fotopotencial y, en consecuencia, su valor influye de forma directa en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos que se elaboren con los materiales caracterizados por dichas relaciones. De acuerdo con los valores representados en la Figura 5, el GaAs sería el material que presentaría el mayor valor para la relación V_{ca}/E_g , 0.8, lo que quiere decir que sería posible generar potenciales a circuito abierto cuyo valor alcanzase hasta el 80% del intervalo de energías prohibidas. Este hecho, junto con otras propiedades, explica los elevados valores de la eficiencia de conversión que se consiguen en los dispositivos fotovoltaicos elaborados a partir de arseniuro de galio monocristalino. Por el contrario, de acuerdo con los valores expuestos en la Figura 5, las células solares basadas en colorantes como sensibilizadores (DSSC) solo pueden generar voltajes a circuito abierto que alcanzan el 50% de E_g , es decir, en este caso, no sería posible acercarse a valores próximos a la amplitud del intervalo de energías prohibidas, lo que se refleja en valores de las eficiencias de conversión de energía electromagnética en electricidad que apenas son la mitad de los que se consiguen con células de arseniuro de galio.

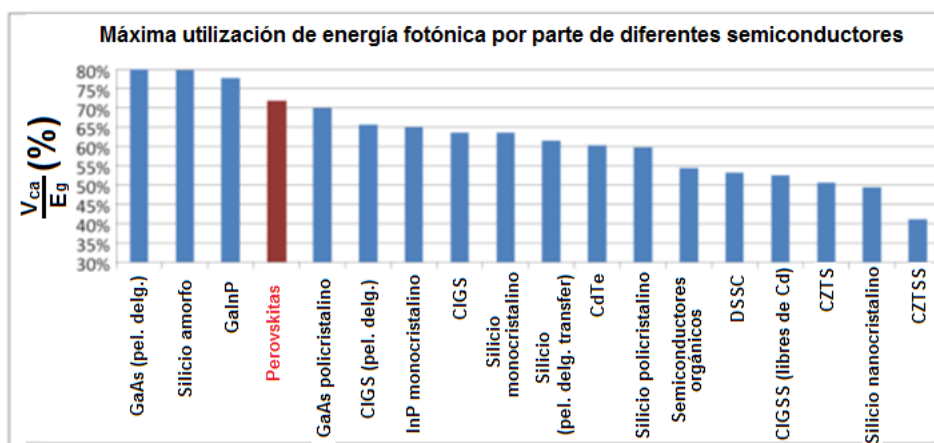


Figura 5. Utilización máxima de energía fotónica en diversos tipos de materiales semiconductores.

5. ABSORCIÓN EXCITÓNICA DE LA RADIACIÓN

Las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la de conducción se producen por absorción de fotones de igual o mayor energía que el band gap. La consecuencia de estas transiciones es la formación de pares de portadores de carga electrón-hueco, el electrón moviéndose a través de la banda de conducción y el hueco a través de la banda de valencia. Existe, sin embargo, un tipo de absorción de fotones que conduce a una excitación del electrón desde la banda de valencia hasta estados situados dentro del intervalo de energías prohibidas. El electrón interactúa electrostáticamente con el hueco, dando lugar a un sistema combinado, de carga eléctrica total nula, una cuasi-partícula neutra, a la que se denomina *excitón*, a la que se representa esquemáticamente en la Figura 6.

El excitón puede trasladarse a través del material, pero sin contribuir a la fotoconductividad del mismo, ya que electrón y hueco se mueven juntos. Los excitones pueden formarse fácilmente en dieléctricos, puesto que en dichos materiales la atracción coulombiana entre electrón y hueco alcanza valores considerables. Sin embargo, este tipo de interacción alcanza valores bajos en los semiconductores inorgánicos, lo que hace que en ellos sea baja la energía de enlace de los excitones. Esa es la razón de que las órbitas excitónicas, cuyos radios orbitales pueden llegar a ser del orden de 15 nm, incluyan un número no pequeño de celdillas elementales del cristal. Si las dimensiones del excitón son grandes, comparadas con el valor de la constante reticular del cristal, la interacción entre electrón y hueco se puede considerar como una interacción coulombiana entre dos cargas puntuales, cuyo valor es igual al de dicha interacción en el vacío, dividida por la constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_{sc} .

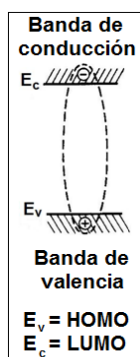


Figura 6. Representación esquemática de un excitón. E_v y E_c representan, respectivamente, las energías del borde superior de la banda de valencia y del borde inferior de la banda de conducción en los semiconductores inorgánicos y el HOMO y el LUMO en el sistema de orbitales de los 'polímeros conductores'.

El excitón representa un estado enlazado, que se mueve a través del cristal o del material polimérico como una entidad única. Como el excitón, para mantenerse unido, necesita una energía

interna de interacción, la energía total del sistema semiconductor (o polímero conductor) más excitón, es menor que la del semiconductor, con el electrón excitado hasta la banda de conducción y con un hueco en la banda de valencia. Los niveles de energía del excitón se encuentran situados dentro del intervalo de energías prohibidas.

Para calcular los niveles energéticos del excitón es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema electrón-hueco. La ecuación se puede resolver, para un sistema hidrogenoide, lo que conduce a valores propios de la energía, dados por la siguiente ecuación:

$$E = -\frac{e_0^4 m_r^*}{8 h^2 (\epsilon_{sc} \epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{R'}{n^2} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

Donde m_r^* es la masa efectiva reducida del sistema electrón-hueco, n el número cuántico principal y:

$$R' = \frac{e_0^4 m_r^*}{8 h^2 (\epsilon_{sc} \epsilon_0)^2} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

R' representa la energía de enlace del excitón.

La energía total del excitón para una transición óptica directa para $\Delta k = 0$, viene dada por la serie hidrogenoide de líneas de absorción, que se obtienen de la siguiente ecuación:

$$h\nu = h\nu_\infty - \frac{R'}{n^2} = E_g - \frac{R'}{n^2} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

Donde $h\nu_\infty = E_g$, coincide con la anchura de la banda prohibida para $k = 0$. Esta ecuación, permite calcular la energía que tienen que poseer los fotones, para que se produzca absorción excitónica.

La Figura 7 muestra una gráfica de los niveles de energía de un excitón.

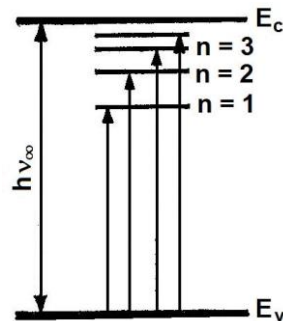


Figura 7. Niveles de energía de un excitón según la Ecuación 5.3.

Los estados excitónicos dan lugar a absorción de radiaciones de longitud de onda larga, próximas al borde límite de absorción.

El tiempo de vida de los excitones es limitado, debido, en primer lugar, a que es posible que se produzca la aniquilación entre el hueco y el electrón. Por otra parte, dos partículas con espín $1/2$ pueden dar lugar a un estado con los dos espines orientados en sentidos contrarios (es decir un espín total nulo, $S = 0$), formando lo que se denomina un estado *singlete*, o bien, si los dos espines están orientados en el mismo sentido (con un espín total igual a la unidad, $S = 1$), dando lugar a un estado *triplete*, como se muestra en la Figura 8 para un material polimérico. Los excitones triplete presentan tiempos de vida más prolongados que los singletes.

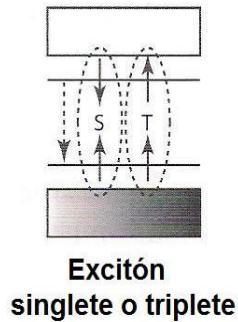


Figura 8. Diagrama de niveles energéticos para un excitón singlete (izquierda, en el que los electrones situados en los niveles superior e inferior tienen espines antiparalelos y, por lo tanto, se caracterizan por un espín total nulo, $S = 0$) y para un excitón triplete (a la derecha de la figura, en el que los electrones situados en los niveles superior e inferior poseen espines paralelos y, por lo tanto, se caracterizan por un espín total igual a la unidad, $S = 1$).

El mecanismo más frecuente, a través del que se produce la desaparición de los excitones es por recombinación del electrón y el hueco, lo que lleva a la emisión de un fotón de energía igual a la diferencia entre los niveles de energía del electrón y el hueco que formaban el excitón. Otro mecanismo de desaparición de un excitón es su descomposición o disociación en electrón y hueco “libres”. Ese mecanismo puede darse, si en el material existen campos eléctricos locales, que generen fuerzas que actúen en sentidos contrarios sobre hueco y electrón.

La fotogeneración de estados excitónicos puede ser un mecanismo fundamental, en procesos fotoelectroquímicos que tengan lugar en la superficie de un semiconductor. Los efectos ejercidos por la presencia de excitones pueden ser importantes cuando al semiconductor se le ilumina con radiaciones de frecuencia menor que la necesaria para superar la banda de energías prohibidas, $h\nu < E_g$. En ocasiones, debido a su electroneutralidad, los excitones pueden desplazarse desde el interior del material, donde son generados, a través de la región de carga espacial, hacia la interfase semiconductor electrolito, a la que aportan electrones y huecos, incluso aunque los potenciales existentes en la superficie harían imposible la aproximación de cualquiera de las dos partículas independientemente. Estos electrones y huecos pueden contribuir a las reacciones interfaciales fotoinducidas.

En los semiconductores inorgánicos, una vez que se produce la transferencia de energía desde un fotón incidente al retículo cristalino, lo que se produce con mayor frecuencia es la generación de pares de portadores de carga separados. Cada una de las cargas, entonces, se mueven independientemente a través de las bandas de conducción (electrón), y de valencia (hueco). Sin embargo, en los materiales de origen orgánico, los pares de portadores permanecen ligados por fuerzas de Coulomb, es decir, forman excitones, cuya vida media puede ser medida. Se puede distinguir entre *excitones localizados*, en los cuales las interacciones entre ambas cargas se extienden a lo largo de distancias pequeñas, en comparación con las distancias intermoleculares, a los que se denomina *excitones de Frenkel*, y los *excitones de Mott-Wannier*, los cuales se caracterizan porque las interacciones entre ambas cargas se extienden a lo largo de distancias grandes, comparadas con las distancias intermoleculares. Como se mencionó anteriormente, los excitones pueden presentarse en las formas singlete y triplete, de las cuales, la de menor energía es el triplete. A la diferencia de energía entre ambas formas se le denomina *energía de intercambio*. La energía de ligadura entre las cargas que forman el excitón depende de la magnitud que alcance la interacción coulombiana entre las mismas, así como de las variaciones locales en la energía reticular, inducidas por la reestructuración que se produce como consecuencia de la aparición de cargas eléctricas. Se ha podido calcular que las energías de ligadura de los excitones varían entre 0.2 y 1.0 eV.

Existen otras formas de interacción entre los pares de portadores generados en un material, como consecuencia de su interacción con fotones. Entre las mismas se puede mencionar a los *excímeros*, que son pares electrón-hueco ligados entre sí, pero en los que cada una de las cargas componentes se

encuentran en distintas zonas de las cadenas que conforman una misma especie polimérica. Los *exciplexos* son pares electrón-hueco que permanecen ligados, pero en los que cada una de las cargas componentes se sitúan en distintas zonas de diferentes cadenas poliméricas. Por último, se pueden mencionar los *excitones con transferencia de carga*, los cuales se extienden a través de una misma cadena o de diferentes cadenas poliméricas, pero en los que las cargas eléctricas interactúan a lo largo de distancias intermedias a las que caracterizan a los excitones de Frenkel o de Mott-Wannier.

El excitón puede desaparecer por recombinación radiativa debido a que el electrón excitado vuelve a ocupar el nivel electrónico que había quedado semivacío, como consecuencia del proceso de excitación promovido por el fotón absorbido por el material, es decir, debido a que el electrón se recombina con el hueco dejado en la banda de valencia. La energía del fotón emitido es igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el nivel vacío en la banda de valencia, es decir, es igual al valor que alcanza el intervalo de energías prohibidas en la zona del material polimérico en la que se produce la recombinación. La relación entre el valor de E_g , en eV, y la longitud de onda del fotón emitido, λ , es: $E_g \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)}$. Una variación local en el band gap del polímero se manifiesta en forma de un cambio en la longitud de onda de los fotones emitidos como consecuencia de la recombinación entre los pares de portadores de carga, es decir, del color de la luz emitida.

En ciertos casos, los procesos de recombinación entre los pares de portadores que forman el excitón pueden tener lugar de forma no radiativa, lo cual significa que como consecuencia de los mismos no se produce la emisión de fotones. En estos casos, la energía resultante de la recombinación se distribuye entre los niveles cuánticos vibracionales del conjunto del retículo, a los que se denomina *fonones*, o bien da lugar a un incremento en la velocidad de otro tipo de portadores. El resultado final de estos procesos consiste en la conversión de la diferencia de energía en energía térmica, lo que tiene como consecuencia el calentamiento del material, lo que repercute en la eficiencia de funcionamiento de los dispositivos que hacen uso de este tipo de efectos y, por lo tanto, las recombinaciones no radiativas son efectos que se trata de evitar que ocurran.

Es necesario recordar que, para que un fotón sea absorbido para dar lugar a la aparición de un excitón o para generar pares de portadores de carga independientes, el mismo debe poseer una energía igual o mayor que el band gap, es decir, que la separación entre el borde superior de la banda de valencia (HOMO en un polímero) y el borde inferior de la banda de conducción (LUMO en un polímero), es decir, se tiene que cumplir que $h\nu \geq E_g$. Aquellos fotones de menor energía pueden atravesar el material sin interactuar con él, o bien, si su energía coincide con la diferencia entre los niveles vibracionales del retículo, pueden ser absorbidos por los grados de libertad vibracionales de la red, contribuyendo a incrementar la energía térmica y dando lugar a un calentamiento del polímero. Por el contrario, los fotones de mayor energía que el band gap, son capaces de generar excitones, pero la diferencia entre la energía del fotón y el intervalo de energías prohibidas se invierte en un incremento de la frecuencia vibracional del retículo, lo cual contribuye, asimismo, al calentamiento del material. La forma de hacer mínimos ambos efectos es tratar de construir los dispositivos a partir de materiales cuyo band gap se acerque lo más posible a la energía de los fotones que se encuentran en mayor proporción en el espectro solar, que son aquellos cuyas energías se encuentran comprendidas dentro del intervalo entre 1.4 y 1.6 eV.

6. TRANSPORTE DE CARGA EN LAS PEROVSKITAS

La estructura en bandas de los materiales no solo es determinante en lo que se refiere a sus propiedades optoelectrónicas, como se ha discutido en el apartado anterior, sino que también influye en el valor que adquiere la masa efectiva, m^* , de electrones y huecos en las diferentes regiones del espacio determinadas por el denominado vector de ondas, k . El valor de la masa efectiva de los portadores de carga viene definido por la siguiente expresión:

$$m^* = h^2 \left[\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right]^{-1} \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

Donde $E(k)$ representa como varía la energía del portador de carga con el vector de onda k y h es la constante de Planck.

Las representaciones de la energía como función de k (véase, por ejemplo: *Fotoelectroquímica de Semiconductores*, Jaime González Velasco; Editorial Reverté, Barcelona 2010, pgs. 61-69) presentan zonas curvilíneas en las que las pendientes (es decir, la velocidad de variación de la energía con el valor de k son variables. Por ejemplo, una banda plana o un máximo presentaría un valor de $[\partial E/\partial k] = 0$ y, por lo tanto, de $[\partial^2 E/\partial^2 k] = 0$, lo que, de acuerdo con la Ecuación 6.1, indicaría que la masa efectiva de la partícula sería infinita en dicha zona, es decir, que en ese punto o puntos del espacio del vector de ondas no podría encontrarse ningún portador de carga. Así pues, los valores de las pendientes de las líneas que definen el máximo de la banda de valencia (VBM) y del mínimo de la banda de conducción (CBM) permiten extraer conclusiones con respecto a los valores de las masas efectivas de electrones y huecos y sobre la probabilidad de ocupación de las bandas por portadores de carga. En el caso de la perovskita MAPI_3 , las bandas de valencia y de conducción se forman, predominantemente a partir de orbitales de tipo p del plomo y del yodo (véase la imagen derecha de la Figura 3). Las curvas definitorias de las formas de la banda de valencia y de la de conducción son muy parecidas entre sí, por lo que se puede afirmar que las pendientes $[\partial E/\partial k]$ serán muy parecidas en valor absoluto y de signos contrarios y, en consecuencia, los valores de la masa efectiva de electrones y huecos serán muy parecidos entre sí. Haciendo uso de diferentes métodos de medida ha podido determinarse que las masas efectivas de electrones y huecos en la perovskita MAPI_3 se encuentran dentro del intervalo $m_{e,h}^* \approx 0.1 - 0.2$ masas del electrón en reposo (m_0), valores que concuerdan con los que se calculan haciendo uso de la teoría de densidad funcional. Esta concordancia sólo se presenta cuando en dichos cálculos se incluye un efecto de acoplamiento espín-órbita. El equilibrio entre los valores de las masas efectivas de electrones y huecos en la perovskita MAPI_3 tiene como efecto que la conductividad en esta sea debida al desplazamiento de ambos tipos de portadores de carga, lo que resulta favorable cuando se pretende utilizar a este material en la elaboración de dispositivos fotovoltaicos. Si se comparan los valores de las masas efectivas de los portadores de carga encontrados en la perovskita con los que se miden, por ejemplo, en el GaAs, en el que $m_e^* = 0.05$ y $m_h^* = 0.53$, valores significativamente diferentes entre sí, lo que indica que los doblados de las bandas de valencia y de conducción son significativamente diferentes entre sí, como puede comprobarse observando la figura representativa de las bandas en el GaAs que se muestra en la imagen de la derecha de la Figura 3.

El transporte de carga en cualquier material se encuentra directamente relacionado con el valor de la movilidad de sus portadores de carga, Hay que recordar que, de acuerdo con la teoría de Drude, la movilidad μ , de un portador de carga se define como la velocidad (en cm s^{-1}) de los portadores de carga, por unidad de intensidad del campo eléctrico (en V cm^{-1}). La movilidad es inversamente proporcional a la masa efectiva del portador de carga de que se trate, m^* , y directamente proporcional al tiempo medio de dispersión del portador de carga, τ_{scat} , y a la carga eléctrica q que porta, es decir:

$$\mu \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\times\text{s}} \right) = \frac{v(\text{cm s}^{-1})}{E(\text{V cm}^{-1})} = \frac{q \times \tau_{\text{scat}}}{m^*} \quad (\text{Ecuación 6.2})$$

Haciendo uso de esta expresión se puede estimar que la conductividad de los portadores de carga en la perovskita puede ser hasta más de diez veces superior a la de los portadores en el arseniuro de galio.

La movilidad de los portadores de carga en la perovskita MAPI_3 ha sido determinada haciendo uso del método de extinción de luminiscencia (*Luminescence Quenching*, mediante el cual se determinó el valor $\mu \approx 1 \text{ cm}^2/(\text{V}\times\text{s})$ tanto para los electrones como para los huecos. Otros métodos, como el denominado de tiempo de vuelo (*Time of Flight, TOF*) han dado valores de μ en este material de hasta $100 \text{ cm}^2/(\text{V}\times\text{s})$. Esta amplia dispersión de valores se relaciona con la calidad de las muestras a que dan lugar los diferentes métodos de preparación de las perovskitas. Otros tipos de razones se han aportado con el fin de dar una explicación a valores tan diferentes. En cualquier caso, los valores de μ que se miden en las perovskitas, pese a ser considerados elevados, teniendo en cuenta que la preparación de películas de perovskitas se lleva a cabo mediante métodos de procesamiento de materiales en disolución,

en los que se trabaja a bajas temperaturas, son, sin embargo, muy pequeños en comparación con los que se miden para la movilidad de los electrones en materiales como el silicio o el arseniuro de galio, los cuales varían entre 1500 y 8000 cm²/(V×s). Si se tiene en cuenta que las masas efectivas de los portadores de carga en el silicio y en el arseniuro de galio son apenas 1 o 2 órdenes de magnitud diferentes a las que presentan las perovskitas, la expresión de μ aportada por Drude no sería capaz de dar una explicación a dichas diferencias en las movilidades, a menos que se tenga en cuenta la influencia que pueda ejercer el valor del tiempo medio de dispersión, el cuál debería ser mucho menor en las perovskitas que en el silicio y el arseniuro de galio. Estudios de la variación de la movilidad con la temperatura en las perovskitas establecieron una variación del tipo $\mu \propto T^{-1/5}$, lo que llevó a la conclusión de que el principal factor limitante de la conductividad, para el caso de la perovskita en su fase tetragonal, era la dispersión elástica de los portadores de carga por los fonones acústicos.

La longitud de difusión de los portadores de carga, L_D , en las perovskitas depende de los valores de la movilidad y del tiempo de vida, τ , de los mismos, de acuerdo con una ecuación como la siguiente:

$$L_D = \sqrt{\frac{k_B T}{q} \mu \tau} \quad (\text{Ecuación 6.3})$$

Donde T representa la temperatura en K y k_B la constante de Boltzmann. L_D puede ser definido como el recorrido libre medio de un portador de carga durante el intervalo de tiempo que transcurre desde su generación hasta desaparecer por recombinación. Su valor es un dato determinante a la hora de definir el espesor óptimo de la película de material fotosensible en una célula solar. Puede afirmarse que el valor de L_D constituye un factor definitorio de la calidad de un material, pues en el mismo se encuentran comprendidas las propiedades de transporte y de recombinación. La Figura 9 da una idea de cómo ha ido creciendo con el tiempo el valor de L_D medido en diferentes muestras de MAPbI₃ obtenidas en la última década.

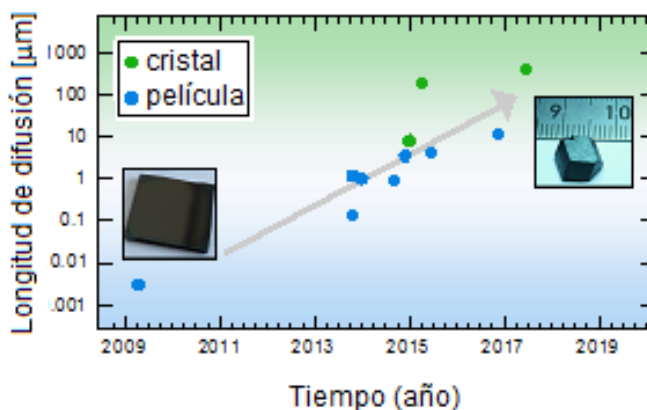


Figura 9. Evolución con el tiempo de los valores de L_D que se han ido obteniendo en muestras de MAPbI₃ elaboradas en los últimos años. Se ha podido optimizar el valor de la longitud de difusión en esta perovskita en varios órdenes de magnitud, tanto en cristales (puntos verdes) como en películas policristalinas depositadas desde disoluciones. Puede observarse que los valores determinados en las películas policristalinas son del mismo orden de magnitud que los medidos en muestras cristalinas.

Los resultados representados en la Figura 9 ponen de manifiesto que el perfeccionamiento en los métodos de preparación y depósito de películas de perovskitas ha llevado a aumentar las longitudes de difusión, incluso en películas policristalinas, hasta alcanzar valores de alrededor de 10 μm, que son casi del mismo orden de magnitud que los que se consiguen en muestras monocristalinas. Teniendo en cuenta que el espesor de las películas de perovskitas que se suele utilizar en la elaboración de células solares viene a ser de unos pocos cientos de nanómetros, los elevados valores de las longitudes de difusión de portadores fotogenerados aseguran una eficiente extracción de los mismos, lo que contribuye a incrementar el valor de la eficiencia de conversión de la energía solar en electricidad en las células

solares de perovskitas. En general, se puede afirmar que la temperatura de procesamiento (en el proceso de templado (annealing), por ejemplo) en la elaboración de las perovskitas influye en el grado de cristalinidad de la muestra obtenida, el cual aumenta con el incremento de la temperatura.

Los cambios en los iones que intervienen en la formación de las películas de perovskitas pueden dar lugar a alteraciones significativas en diversos parámetros que influyen en la determinación del valor de la eficiencia de conversión de las PSCs.

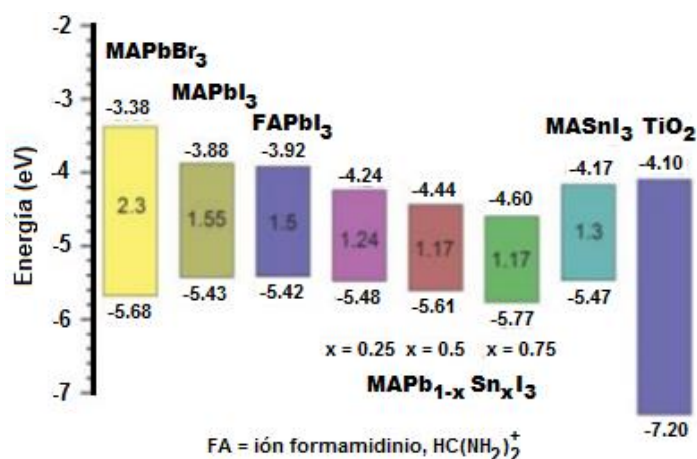


Figura 10. Variaciones en los valores de los intervalos de energías prohibidas, E_g , y de la localización en la escala energética de los bordes de las bandas de valencia y de conducción, inducidos por cambios en la composición de perovskitas del tipo AMX_3 . La escala de energías es la física, en que se toma como cero de referencia la energía del electrón en el vacío a distancia infinita de cualquier fase material, es decir, a una distancia en que su interacción con cualquier fase material es nula. Las cifras situadas en el centro de los rectángulos indican los valores de los intervalos de energías prohibidas, E_g , los cuales pueden ser estimados restando entre sí los valores absolutos de la energía de los bordes de las bandas de conducción de las de valencia.

En la Figura 10 se muestran los cambios que se producen en los valores de las energías a las que se sitúan el borde inferior de la banda de conducción, el superior de la banda de valencia, y la diferencia entre ambos, es decir, la denominada brecha entre bandas (band gap, E_g , o intervalo de energías prohibidas, al cambiar la composición de la perovskita. El cambio más llamativo es el que se produce en el valor del intervalo de energías prohibidas al cambiar el ión bromuro por yoduro, en la perovskita de estos iones y el metilamonio (MA), es decir, al pasar de la perovskita tribromuro de plomo. Mientras que en la perovskita $MAPbBr_3$ el borde inferior de la banda de conducción aparece en el nivel de energía -3.38 eV con respecto a la energía del electrón en el vacío (cero físico de energías), en la perovskita $MAPbI_3$ el borde inferior de la banda de conducción se encuentra situado en -3.88 eV, es decir, 0.5 eV por debajo del anterior. El borde superior de la banda de valencia sufre una variación menos significativa, se encuentra situado en -5.68 eV en la perovskita $MAPbBr_3$ y en -5.43 en la perovskita $MAPbI_3$, es decir 0.15 eV por debajo en la primera perovskita de la segunda. Los valores de los intervalos de energía prohibidos son 2.3 eV en la perovskita de bromuro frente a 1.55 eV en la de yoduro. Los 1.55 eV de la perovskita de yoduro permiten la excitación electrónica por fotones de, como mínimo ese valor de energía, los cuales son los más abundantes en el espectro solar, lo que hace que sea de esperar una mayor eficiencia de conversión en cualquier dispositivo fotovoltaico elaborado a partir de ella que la que se obtendría a partir de la perovskita de bromo. Por otra parte, los bordes inferiores de la banda de conducción en ambas perovskitas se encuentran situados en la escala energética por encima del borde inferior de la banda de conducción del TiO_2 , como puede verse en la Figura 4 (compárese -4.10 eV en el TiO_2 con -3.38 eV en la perovskita de bromuro y con -3.88 eV en la de yoduro, es decir, 0.72 eV por encima en la primera y 0.22 eV en la segunda). Esto les permitiría a ambas perovskitas inyectar espontáneamente los electrones generados por interacción con un haz de luz visible en la banda de conducción de una lámina de TiO_2 puesta en contacto con una capa de la perovskitas, con lo cual el TiO_2 podría ser utilizado como un material transportador de electrones hacia un contacto óhmico o un

electrodo conductor transparente que tuviera situado en la escala de energías su nivel de Fermi por debajo del borde inferior de la banda de conducción del TiO₂.

La diferencia en los valores del intervalo de energías prohibidas entre el MAPbBr₃ y el MAPbI₃ puede encontrar una primera explicación en el hecho de que los iones bromuro son de menor tamaño que los iones yoduro, lo que les permite acercarse más a los iones Pb²⁺, que se encontrarían ocupando los centros de los octaedros, a cuyos vértices se aproximarían, lo más cerca posible, seis iones haluro en las direcciones espaciales en las que se produjeran las mínimas interacciones estéricas. Este mayor acercamiento de los iones bromuro daría lugar a una interacción más intensa entre sus orbitales p más externos llenos de electrones con los orbitales d_{z2} y d_{x2-y2}, lo que haría mayor la separación entre los niveles e_g y t_{2g}, los cuales serían la base para generar las bandas de conducción y de valencia, Esta sería una explicación intuitiva, a partir de la que se podrían comprender otros cambios en los valores de E_C (borde inferior de la banda de conducción, E_V (borde superior de la banda de valencia) y E_g (intervalo de energías prohibidas).

En la Figura 10, por ejemplo, puede verse que un cambio de tamaño en el catión monovalente, desde un tamaño menor, el metilamonio, MA⁺, a otro mayor, el formamidinio, HC(NH₂)₂⁺ apenas da lugar a una variación en los valores de E_C, E_V y E_g en las correspondientes perovskitas.

Cambios en el catión divalente solo dan lugar a ligeras variaciones en los valores antes mencionados, como igualmente puede verse en la Figura 10 para el caso de perovskitas de mezclas de iones plumbosos con estannosos n diversas proporciones y de la perovskita MASnI₃ comparadas con los valores de E_C, E_V y E_g medidos en la perovskita MABl₃. Las pequeñas diferencias a que dan lugar los cambios en la composición de las perovskitas pueden ayudar a diseñar un dispositivo fotovoltaico en el que sean mínimas las pérdidas en voltaje, haciendo mínimas las pérdidas de energía en los pasos de los portadores de carga fotogenerados desde una capa de material a la adyacente, es decir, haciendo mínimas las pérdidas de energía por acoplamiento entre doferentes capas de material.

La Figura 11 muestra las variaciones en los valores de los intervalos de energías prohibidas, E_g, y de la localización de los bordes de las bandas de valencia y de conducción inducidos por cambios en la composición de perovskitas del tipo AMX₃. En general, se observa que las posiciones en la escala de energías de los valores de la energía de ionización (IE = energía que hay que ceder a la perovskita para que un electrón pase desde el borde superior de la banda de valencia hasta una distancia infinita de la perovskita y de cualquier objeto material, es decir, pase al cero físico de energía) se desplazan más hacia arriba en la escala energética que el desplazamiento hacia abajo en la misma escala que experimentan los valores de las afinidades electrónicas (EA = energía que se desprende al pasar un electrón desde el cero físico de energía hasta el borde inferior de la banda de conducción de la perovskita), a medida que se pasa de una a otra perovskita de izquierda a derecha. Este hecho viene determinado por la influencia de la hibridación entre los niveles electrónicos de tipo s aportados por los cationes del metal M y los niveles electrónicos de tipo p aportados por los aniones halogenuro, X⁻.

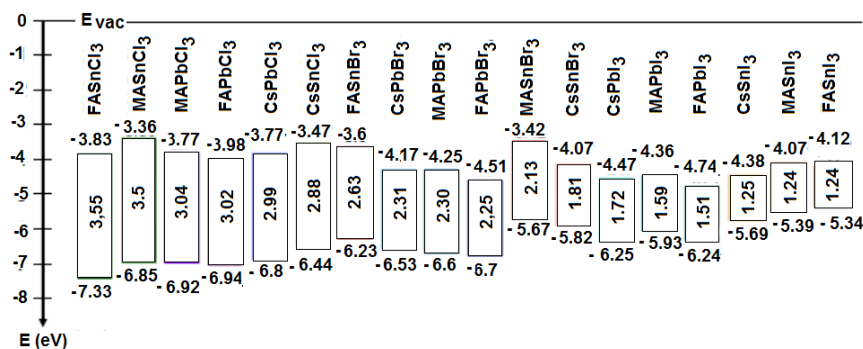


Figura 11. Variaciones en los valores de los intervalos de energías prohibidas, E_g, y de la localización de los bordes de las bandas de valencia y de conducción inducidos por cambios en la composición de perovskitas del tipo AMX₃. Situación en la escala física de energías de los niveles energéticos a los que aparecen, los bordes,

superior de la banda de valencia (VBM, o bien, valor de la energía de ionización, IE, que son los valores que aparecen en la parte inferior de los respectivos rectángulos) e inferior de la banda de conducción (CBM, o bien, valor de la afinidad electrónica, AE, que son los valores que aparecen en la parte superior de los respectivos rectángulos) en perovskitas de fórmula general AMX_3 . Los valores de las diferencias $CBM-VBM = AE - IE = E_g$ = intervalo de energías prohibidas, aparecen representados en el interior de los rectángulos.

Considerando los datos aportados por la Figura 11, en relación con los cambios que experimentan los valores de la energía de ionización, pueden observarse dos tendencias: Al sustituir I^- por Br^- y por Cl^- crece en el orden indicado el valor de la energía de ionización (IE), lo cual puede ser explicado por el hecho de que, al disminuir el número de capas electrónicas en cloro, con respecto al bromo y al yodo, los orbitales de tipo p que intervienen en las interacciones de enlace, cada vez se encuentran más próximos a los núcleos, es decir, más abajo en la escala de energías, lo que hace que sea más difícil liberar electrones de la atracción de los núcleos atómicos. Además, al cambiar Sn por Pb, también se observa un incremento del valor de la energía de ionización, principalmente porque los niveles s del estaño se encuentran situados en la escala energética por encima de los niveles s del plomo.

En cuanto a los valores de las afinidades electrónicas, es decir los puntos de la escala de energías en que se encuentran situados los bordes inferiores de las bandas de conducción (CBM), los mismos son consecuencia de la hibridación entre los orbitales p aportados por los iones del metal M y los orbitales s de los iones halogenuro. En este caso, es la posición en la escala energética de los orbitales de tipo p aportados a la hibridación por los iones metálicos del metal M, la que desempeña un papel dominante, ya que los orbitales de tipo s aportados por los iones halogenuro se encuentran situados demasiado abajo en la escala de energías como para que puedan afectar significativamente a la posición en que aparecen los bordes inferiores de las bandas de conducción de las perovskitas investigadas.

Así pues, los valores de la afinidad electrónica decrecen al desplazarse hacia arriba el nivel p del metal M, lo cual tiene lugar cuando se pasa del I^- al Br^- y al Cl^- , debido a efectos de confinamiento. Lo mismo ocurre cuando se pasa de Pb a Sn.

Si se consideran simultáneamente los efectos ejercidos por los cambios mencionados sobre los valores de IE y EA, se puede establecer, que, de forma general, los intervalos de energías prohibidas aumentan al pasar del I^- al Br^- y al Cl^- , y al sustituir Sn por Pb en las correspondientes perovskitas. Aquellos compuestos en los que el retículo resulta fuertemente distorsionado con respecto a la estructura ideal de las perovskitas pueden dar lugar a que las tendencias en los cambios ejercidos por las sustituciones de iones halogenuro y de metal de tipo M dejen de tener lugar, tal como se acaba de explicar.

Una característica ventajosa de este tipo de perovskitas es que, al cambiar el tipo de iones que forman parte del compuesto AMX_3 , ya sean los iones A, los B o los haluros, X, se produce un cambio en el valor del intervalo de energías prohibidas, E_g , el cuál, de acuerdo con la representación que se muestra en la Figura 11, puede ser variado desde una amplitud de 3.12 eV que es la que presenta la perovskita de fórmula $CH_3NH_3PbCl_3$ hasta los 2,33 eV que se miden en la perovskita $CH_3NH_3PbBr_3$ y los 1.55 eV que presenta el triioduro de metilamonio y plomo, valor que se acerca al más favorable para el aprovechamiento de la energía contenida en el espectro solar. En otros trabajos se ha podido comprobar que la sustitución del catión A de metilamonio por cesio, Cs^+ (perovskita de triioduro de plomo y cesio, $CsPbI_3$, en la que $E_g = 1.73$ eV, o bien, cambiando el metilamonio, MA^+ , por el ión formamidinio, FA^+ , para obtener la perovskita triioduro de plomo y formamidinio, $FAPbI_3$, se pasa de los 1.55 eV de la perovskita $FAPbI_3$ a los 1.48 eV de la $FAPbI_3$. Estas variaciones en el valor del intervalo de energías prohibidas que se producen al cambiar el tipo de ión haluro, pueden ser explicadas como provenientes de la influencia que ejercen los campos eléctricos que se crean en las interacciones entre los iones haluro y los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} pertenecientes a los iones metálicos que ocupan los centros de los octaedros en cuyos vértices se sitúan dichos haluros. Los iones bromuro, de igual carga eléctrica y menor tamaño que los iones yoduro, crearían un campo eléctrico más elevado que el generado por los iones yoduro y, además, debido a su menor tamaño se podrían aproximar hasta distancias más cortas a

los centros de los octaedros, que se encuentran ocupados por los iones metálicos. Como consecuencia de ello, la repulsión ejercida por los iones bromuro sobre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} sería más intensa que la generada por los iones yoduro y, por ello, la separación energética, denominada $10Dq$, entre este par de orbitales de igual energía (denominados e_g) a partir de cuya interacción a través del cristal se forma la banda de niveles electrónicos no ocupada (llamada de conducción) y los orbitales d_{x-y} , d_{x-z} y d_{y-z} (que forman los denominados orbitales t_{2g}) que serían repelidos con menor intensidad, por lo que quedarían degenerados en un nivel energético menor que los e_g . A partir de la interacción entre los niveles t_{2g} de los diferentes iones metálicos de tipo M que forman el cristal se generan los niveles de la banda de valencia de los semiconductores resultantes, la cual, al ser de menor energía es ocupada por los electrones de valencia, con el correspondiente desprendimiento de energía, el cuál contribuye a la estabilización del cristal. Esta banda llena de electrones es la denominada banda de valencia. Esa es la razón de que la perovskita de fórmula $CH_3NH_3PbBr_3$, presente un valor del intervalo de energías prohibidas más elevado que el de la perovskita de fórmula $CH_3NH_3PbI_3$.(*)

Otro tipo de perovskitas se obtiene sustituyendo los iones plumbosos por los estannosos, con lo cual se podría evitar el efecto pernicioso que ejerce el plomo sobre el medioambiente.

En la Figura 11 puede observarse el efecto que ejerce la sustitución de diferentes proporciones de Pb por Sn, para obtener compuestos de fórmula $MAPb_{1-x}Sn_xI_3$, en los que, para $x = 0$, $E_g = 1.5$ eV, para $x = 0.25$, $E_g = 1.24$ eV, para $x = 0.5$, $E_g = 1.17$ eV y para $x = 0.75$, $E_g = 1.17$ eV, es decir, el mismo valor que para $x = 0.5$, aunque con los bordes de las bandas de valencia y de conducción desplazados 0.16 eV hacia abajo en la escala física de energías, con respecto a los valores de los mismos parámetros en el caso de $x = 0.5$. Por otra parte, cambiando los iones metilamonio en el $MAPbI_3$ por los formamidinio, se consigue obtener la perovskita de fórmula $FAPbI_3$ ($FA = HC-(NH_2)_2^+$ = ión formamidinio), lo que da lugar a un ligero cambio en el valor de E_g , desde 1.55 a 1.50 eV, aunque también cambian los valores de las energías de los bordes de las bandas de valencia y de conducción, como puede observarse en la Figura 11.

En definitiva, mediante cambios en el tamaño de los iones componentes de las perovskitas y en las proporciones en que los mismos intervienen en la composición de las perovskita y haciendo uso de cationes de origen inorgánico hibridadas con materiales de origen orgánico, pueden lograrse variaciones en los intervalos de energías prohibidas y en la localización de los bordes de las bandas de valencia y de conducción que permiten la elaboración de materiales capaces de absorber radiaciones de mayor o menor longitud de onda, según sean las necesidades que deriven del diseño de los dispositivos optoelectrónicos que se desee construir. Esta variabilidad en los valores de los intervalos de energías prohibidas y en las localizaciones de los bordes de banda permite que las perovskitas puedan ser utilizadas, no solo para elaborar dispositivos fotovoltaicos de unión simple, sino también en configuraciones de unión múltiple en células solares en tándem, así como en otro tipo de aplicaciones. Por ejemplo, se han fabricado fotodetectores, diodos emisores de luz (LEDs), láseres o centelleadores para la detección de radiación ionizante. Por sus excelentes propiedades optoelectrónicas y por su versatilidad, puede afirmarse que las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas constituyen un nuevo tipo de semiconductores que podrían ser útiles en un amplio campo de aplicaciones. Se ha podido comprobar, además, que los materiales obtenidos presentan, todos ellos, elevados valores de los coeficientes de absorción de radiación. (Véase: *Jung H. S., Park N. G., Small, 11(1), 10-25, 2015*).

(*) Puede observarse que, a medida que crece el tamaño del anión (el tamaño menor es el del ión cloruro, después el del ión bromuro y el mayor es el ión yoduro) decrece la intensidad del campo eléctrico generado por los aniones [la intensidad del campo eléctrico generado por los aniones es directamente proporcional a su carga eléctrica e inversamente proporcional al cuadrado de su radio, $E = q/(4\pi\epsilon\epsilon_0r_{ión}^2)$]. Como consecuencia de la disminución de la intensidad del campo eléctrico generado por los aniones es menor el efecto repulsivo sobre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} pertenecientes a los iones metálicos que ocupan los centros de los octaedros en cuyos seis vértices se sitúan dichos iones haluro. Por otra parte, al aumentar el tamaño del anión, aumenta también el valor de la distancia mínima a la que pueden aproximarse al ión metálico central, lo que contribuye a hacer disminuir el efecto electrostático sobre dichos orbitales. Esto explica las apreciables disminuciones en los valores de los intervalos de energías prohibidas que se miden en las perovskitas de cloro, bromo y yodo, respectivamente.

7. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LAS CÉLULAS DE PEROVSKITAS

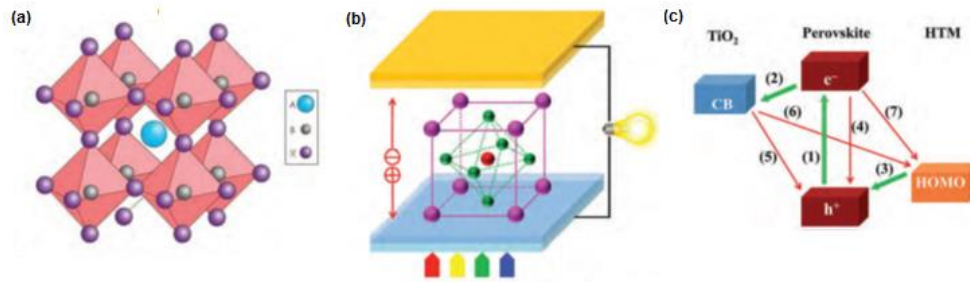


Figura 12. (a) Representación de la estructura cristalina de una perovskita. (b) Representación de una célula de perovskita en su diseño de tipo p-i-n. (c) Representación de las transferencias electrónicas que tienen lugar en la célula tras ser iluminada con luz de energía $h\nu \geq E_g$.

La Figura 12 (b) muestra una representación esquemática de una célula de perovskita en su configuración p-i-n. La lámina dorada representa a un contraelectrodo metálico, el cubo de esferas representa a la lámina de perovskita (de cuya estructura cristalina da idea la parte (a) de la figura) y la lámina de color azul representa a un electrodo conductor transparente (TCE, Transparent Conducting Electrode) fabricado a partir de óxido de estaño dopado con indio (ITO, Indium Tin Oxide), o bien a partir de óxido de estaño dopado con fluor (FTO, Fluor Tin Oxide). La parte (c) de la figura muestra un esquema de los procesos de excitación y transferencias electrónicas que se producen en la estructura de célula representada en la parte (b).

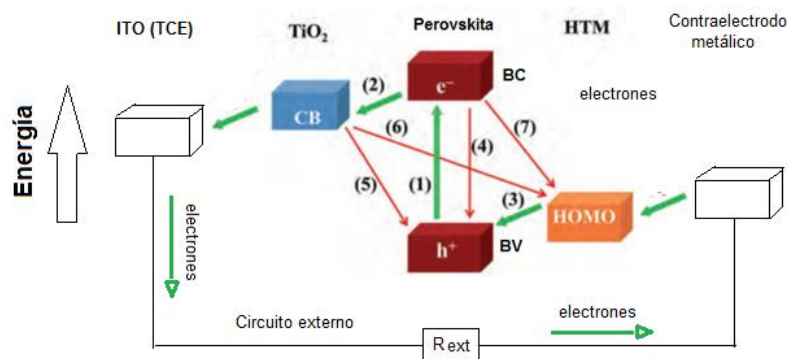


Figura 13. Esquema del funcionamiento de una célula solar de perovskita de configuración p-i-n.

La Figura 13 (también Figura 12 c) muestra un esquema del funcionamiento de una célula de perovskita. Las flechas verdes en trazo grueso indican la trayectoria de los electrones a través del dispositivo fotovoltaico y a través del circuito externo. La flecha señalada con el número (1) indica el proceso de fotoexcitación por los fotones que atraviesan las láminas de ITO (Indium Tin Oxide-Electrodo Conductor Transparente TCE) y la capa de TiO₂ (que actúa como un material conductor de electrones (ETM, Electron Transporting Material). Los electrones de la banda de valencia de la perovskita son excitados por los fotones de energía $h\nu \geq E_g$, hasta la banda de conducción. La lámina de perovskita ha sido depositada sobre la de TiO₂ de tal modo que ambas queden en contacto íntimo, de tal modo que los portadores de carga puedan superar sin dificultad la interfaz entre las láminas. La perovskita ha de ser seleccionada de tal modo que el borde inferior de su banda de conducción se encuentre situado, en la escala de energías, por encima del borde inferior de la banda de conducción del TiO₂, de forma que los electrones que lleguen a la interfaz entre ambas láminas pasen espontáneamente desde la perovskita al TiO₂. Asimismo, el electrodo de vidrio conductor se elige teniendo en cuenta que su nivel de Fermi debe encontrarse por debajo del borde inferior de la banda de conducción del TiO₂, asegurando de ese modo el paso espontáneo de los electrones desde la capa de TiO₂ al ITO y, a través de este, hacia el contacto óhmico con el circuito externo.

La lámina de perovskita se encuentra en contacto, por el otro lado, con una lámina de material transportador de huecos HTM (Hole Transporting Material), el cual debe tener sus orbitales de más alta energía ocupados por electrones (HOMO) (o bien, el borde superior de su banda de valencia, en el caso de que dicho material sea de naturaleza semiconductor, situado por encima del borde superior de la banda de valencia de la perovskita), de tal forma que los electrones pasen espontáneamente desde la BV del HTM a la de valencia de la perovskita, compensando así los huecos generados en esta última por el proceso de fotoexcitación. A este proceso se le denomina captura de huecos, pues la cesión de electrones desde el HTM a la perovskita, elimina (o “captura”) los huecos generados en su banda de valencia por la absorción de fotones de la energía adecuada. El HTM, a su vez, se encuentra en contacto con el contraelectrodo metálico, el cual debe ser elaborado a partir de un metal cuyo nivel de Fermi se encuentre situado por encima del HOMO o del borde superior de la BV del HTM. Los electrones llegan por el circuito externo, desde el fotoelectrodo, el ETM y el TCE hasta el contraelectrodo metálico, lo que eleva el nivel de su último estado energético ocupado, que es el denominado nivel de Fermi, induciendo la inyección espontánea de este exceso de electrones, que llegan hacia el HTM y la perovskita, rellenando la banda de valencia de ésta, y dejándola preparada para que pueda seguir absorbiendo fotones y promoviendo electrones hasta los niveles energéticos desocupados de la banda de conducción. Las flechas señaladas con los números (4), (5) y (7) indican los procesos de desexcitación espontánea de la perovskita por un proceso de fluorescencia (4), el paso de electrones desde el TiO_2 a la banda de valencia de la perovskita (5) y el paso de parte de los electrones fotoexcitados desde la banda de conducción de la perovskita hacia la banda de valencia de (o el HOMO) del HTM (7). Estos tres procesos son espontáneos y, con el fin de que no disminuya el número de portadores de carga que contribuyen a la corriente, hay que intentar que sean despreciables frente a las etapas que dan lugar al psode corriente a través del circuito externo. Ésto puede lograrse haciendo crecer la resistencia al paso de los electrones a través de las interfases que se generan en los contactos entre las diversas láminas que conforman el dispositivo fotovoltaico. De este modo se consigue que la velocidad de paso de electrones de derecha a izquierda (en la Figura 10) sea mucho más rápida que la de su paso de izquierda a derecha. En todos estos procesos hay que conseguir que exista la máxima aproximación entre los niveles entre los que se producen las transferencias electrónicas entre las diversas láminas que forman el dispositivo. Eso explica el diverso espesor de las flechas (transferencia más rápida = flecha más gruesa). El potencial a circuito abierto de esta célula vendría dado por la diferencia entre los valores el nivel de Fermi en el electrodo conductor transparente (ITO) y el nivel de Fermi en el contraelectrodo metálico.

8. DISEÑO DE LAS CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA

Se han propuesto diferentes diseños para las células de perovskita. Los primeros modelos fueron realizados por Kojima y col. y los llevaron a cabo haciendo uso del modelo de las células solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs), sustituyendo al colorante por la perovskita (láminas elaboradas a partir de MAPbI_3 o de MAPbBr_3). En este tipo de células se hacía uso de una lámina mesoporosa de TiO_2 elaborada a partir de partículas de tamaño de micrometros de este material, sobre la que se depositaba una capa de perovskita mesoporosa impregnada en los iones de un colorante formado por el par redox yoduro triioduro, el cual se encontraba disuelto en un electrolito. La Figura 9 muestra un esquema de este tipo de diseño.

La estructura mesoporosa de la lámina de TiO_2 hace que no se consiga un contacto suficientemente bueno entre ella y la lámina de perovskita. Para que los huecos fotogenerados por iluminación de la perovskita sean capaces de oxidar a los iones yoduro a triioduro, de acuerdo con la reacción. $3 \text{I}^- + 2 \text{h}^+ \rightarrow \text{I}_3^-$, tiene que cumplirse que el borde superior de su banda de valencia se encuentre por debajo, en la escala de energías, del potencial redox del par redox I^-/I_3^- . Cuando esto ocurre, significa que el HOMO de los iones yoduro se encuentra por encima del borde superior de la banda de valencia de la perovskita, por lo que, cualquier hueco que aparezca en este nivel, como consecuencia del paso de electrones hasta la banda de conducción, promovido por la absorción de fotones de la energía adecuada, actuará como oxidante de los iones yoduro a triioduro, regenerando la banda de valencia para que continúe absorbiendo fotones. Los iones yoduro, por lo tanto, pueden ser considerados como captadores de huecos, los cuales son transportados por los iones triioduro, por difusión a través del electrolito hacia

el contraelectrodo metálico, donde son reducidos de nuevo a yoduro de acuerdo con la reacción $I_3^- + 2 e^- \rightarrow 3 I^-$. Los electrones que son suministrados a los iones triioduro por el contraelectrodo metálico llegan a éste través del circuito externo, procedentes de la banda de conducción de la perovskita, después de ser inyectados desde ésta al material transportador de electrones (en este caso el TiO_2), desde el cual pasan al contraelectrodo de óxido conductor transparente (cuyo nivel de Fermi debe estar situado, en la escala de energías, por debajo del borde inferior de la banda de conducción del TiO_2) y de éste al circuito externo y al contraelectrodo metálico. La célula fotovoltaica que funcionaba de acuerdo con este proceso mostró una eficiencia de conversión igual a 3.8%.

Tres años más tarde se elaboró una célula de perovskita que mostró una eficiencia de conversión de alrededor del 10%. Este incremento en la eficiencia se logró sustituyendo el par redox disuelto en el electrolito, que actuaba como un transportador de huecos entre la perovskita y el contraelectrodo metálico, por una lámina sólida de material transportador de huecos (HTM), elaborada a partir de 2,2,7,7-tetraquis(N,N-p-dimetoxi-penilamina)-9,9-espirobifluoreno (llamado spiro-MeOTAD). Además de dar lugar a un incremento en la eficiencia, el HTM sólido contribuía de forma significativa a incrementar la estabilidad del dispositivo que antes se deterioraba debido a la utilización de un componente líquido. De este modo podía hablarse también de una célula fotovoltaica sólida sensibilizada por un colorante (DSSC sólida) (136, 137, 138). Se puede prescindir de las láminas mesoporosas de TiO_2 , sustituyéndolas por una lámina maciza del mismo material o por la propia perovskita, la cual pudo comprobarse que se comportaba como un más efectivo material transportador de electrones. El transporte de electrones en TiO_2 poroso viene limitado por el hecho de que los electrones pueden quedar atrapados en niveles electrónicos introducidos dentro del band gap por defectos en la red del material, lo que explica que las movilidades electrónicas sean tan bajas como $10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, es decir más bajas que en las que se alcanzan en las propias perovskitas. Por otra parte, para depositar la lámina de material poroso sobre el óxido conductor transparente es necesario recurrir a un proceso de sinterizado en el que se alcanzan temperaturas de entre 400 y 500°C y además, para que el material no se deteriore debido al intenso calor, ha de recurrirse a un vidrio de óxido de estaño dopado con flúor, es decir, FTO. Esto encarece el proceso de elaboración de las células y lo hace más contaminante. Hay que añadir que también se han utilizado como materiales transportadores de electrones óxido de zinc (ZnO), dióxido de zirconio (ZrO_2), y óxido de aluminio (Al_2O_3).

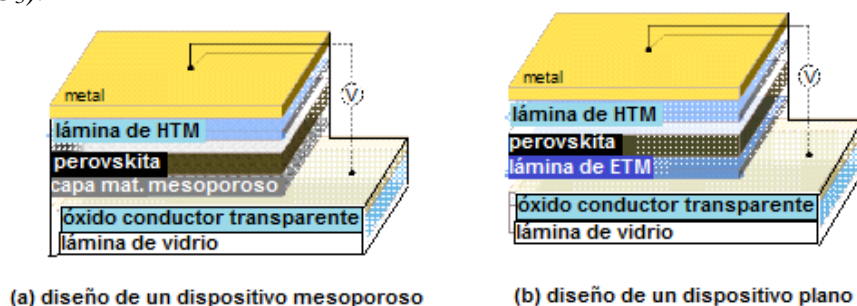


Figura 14. Diseños característicos de las células solares de perovskitas.

En la Figura 14(a) se muestra una capa mesoporosa de TiO_2 o de cualquier otro material conductor de electrones que es utilizada como ETM (material conductor de electrones, Electron Conducting Material). Para ello se deposita la capa mesoporosa sobre una lámina de óxido conductor transparente (ITO, indium tin oxide, óxido de estaño dopado con indio), que actúa como electrodo, desde el que parten hacia el circuito externo los electrones fotogenerados en la perovskita, hasta llegar al contraelectrodo metálico). La lámina de ETM, a su vez, se coloca sobre una lámina de vidrio por la zona que recibe la iluminación. Sobre la capa de ETM se deposita la lámina de perovskita que actúa como capa fotoactiva y sobre ésta se deposita una capa sólida de HTM (Hole Transporting Material, material transportador de huecos). La capa de HTM hace íntimo contacto con el electrodo metálico, el cual suministra a la banda de valencia de la perovskita los electrones que le llegan a través del circuito externo, desde la banda de conducción de la perovskita.

En la Figura 14(b) se muestra el diseño de un dispositivo plano, el cuál se distingue del mesoporoso en que la capa de este material es sustituida por una lámina masiva de material conductor de electrones. El material masivo (no poroso) hace mejor contacto con la lámina de perovskita. El funcionamiento en el diseño en (b) es idéntico al descrito para el diseño en (a).

Se consiguió incrementar la eficiencia de conversión sustituyendo la lámina de TiO_2 de tipo n por una lámina aislante de óxido de aluminio (Al_2O_3). En este trabajo se pudo demostrar que la propia capa de perovskita que actuaba como fotoelectrodo podía actuar, simultáneamente, como material transportador de electrones (ETM), pues en la misma el transporte de electrones resultaba ser más rápido que en la lámina mesoporosa de TiO_2 . La sustitución del electrolito líquido por un HTM sólido dio lugar a la aparición de problemas de contacto entre el HTM y la lámina de perovskita y, también, de contacto con el contraelectrodo metálico, pues el contacto entre láminas de materiales sólidos no puede llegar a ser tan íntimo como el que se produce entre un sólido y un líquido.

Hasta el momento, en la elaboración de las células solares de perovskitas, se han venido utilizando diferentes tipos de materiales transportadores de huecos, de entre los cuales los que han mostrado mejores resultados han sido materiales de naturaleza polimérica como el PEDOT:PSS [poli-(3,4-etiléndioxifenil)sulfonato de poliestireno] y el PTTA [poli-(bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina)], y, sobre todo el 2,2,7,7-tetraquis(N,N-p-dimetoxi-penilamina)-9,9-espirobifluoreno (llamado spiro-MeOTAD y derivados de estructura molecular análoga, como puede verse en la Figura 14) y otros consistentes en moléculas de pequeño tamaño o de materiales inorgánicos. Los compuestos del tipo representado en las Figura 14 presentan estructuras moleculares macrocíclicas, caracterizadas por disponer de macroorbitales π que interaccionan entre sí para dar lugar a un sólido molecular caracterizado por presentar bandas de valencia y de conducción a través de las cuales puede tener lugar el transporte de portadores de carga fotogenerados sobre un material fotoactivo adyacente. Los compuestos de carga fotogenerados muestran en ellas longitudes de difusión elevadas, explica que la propia lámina de perovskita que actúa como material fotosensible pueda ejercer, simultáneamente de transportadora de electrones.

Las Figuras 15, 16 y 17 muestran diferentes modelos para la elaboración de células solares de perovskitas.

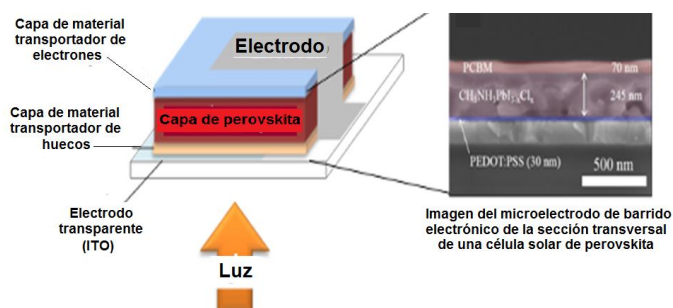


Figura 15. Diseño típico de una célula solar de perovskita en la que utilizó una capa de perovskita de ioduro-cloruro de metilamonio y plomo [$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Cl}_x)_3$] de un espesor de 245 nm como material sensibilizador, una capa de 70 nm de espesor de PCBM como material transportador de electrones y una capa de 30 nm de espesor de PEDOT PSS como material transportador de huecos. El espesor total de la célula fue de 500 nm.

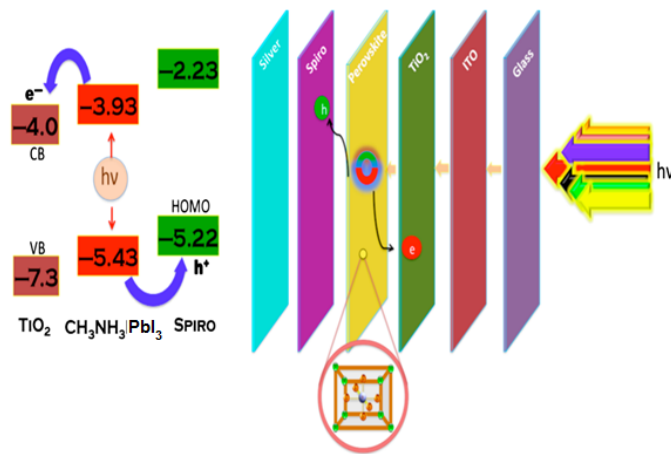


Figura 16. Diseño típico de una célula solar de perovskita en la que utilizó una capa de perovskita de triioduro de metilamonio y plomo [$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$], una lámina de 2,2,7,7-tetraquis(*N,N*-*p*-dimetoxi-penilamina)-9,9-espirobifluoreno (llamado spiro-MeOTAD) como material transportador de huecos.

A la izquierda de la Figura 16 se muestran los bordes de las bandas energéticas del spiro-MeOTAD (con el borde superior de la banda de valencia situado en -5.22 eV y el borde inferior de la banda de conducción en -2.33 eV con respecto al cero físico de energías). Por lo tanto, la lámina de spiro-MeOTAD se comporta como un semiconductor con un valor del intervalo de energías prohibidas, $E_g = 2.99$ eV, capaz de absorber en el ultravioleta cercano. Puede verse en la figura, que el borde superior de la banda de valencia del spiro-MeOTAD se encuentra situado en -5.22 eV, es decir, por encima del borde superior de la banda de valencia de la perovskita, el cual, como indica la figura, se encuentra situado en -5.43 eV. Si el contacto entre la perovskita y el HTM es suficientemente íntimo, la diferencia de potencial ($-5.22 - 5.43 = 0.21$ V) es suficiente para que los electrones de la banda de valencia del HTM pasen a compensar los huecos formados en la banda de valencia de la perovskita por la absorción de fotones, es decir, los capturen y los dirijan hacia el contraelectrodo metálico, el cual, en el caso de la célula cuyo funcionamiento explica la Figura 16, es la plata.

El contraelectrodo metálico, que completa la parte posterior de la célula, tiene que ser elegido de tal modo que su nivel de Fermi (último orbital ocupado por electrones) se encuentre situado por encima del borde superior de la banda de valencia del HTM, con lo que los electrones del metal pasarían espontáneamente hacia la capa de HTM, es decir, con lo que el contacto metálico posterior de la célula actuaría como captador de los huecos transportados a través del HTM, tal como se indica en la Figura 16. Además, la figura muestra que el borde inferior de la banda de conducción del HTM (situado en -2.33 eV) se encuentra situado por encima del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita (situado en -3.93 eV), lo que significa que los electrones promocionados a esta por absorción de fotones tienen prohibido su paso a la BC de la perovskita. A su vez, la lámina de perovskita se encuentra en contacto, por su otra cara, con una lámina de TiO_2 , que es un semiconductor de band gap igual a 3 eV y, en el cuál, el borde inferior de la banda de conducción se encuentra situado en -4.00 eV, es decir, -3.93 eV -4.00 eV = 0.07 eV = 70 meV por debajo del borde inferior de la BC de la perovskita. Estos 70 mV de diferencia de potencial son suficientes, si el contacto entre ambas láminas es suficientemente bueno, para que los electrones pasen espontáneamente a la lámina de TiO_2 antes de recombinarse con los huecos de la banda de valencia por un proceso de desactivación fluorescente. A su vez, la lámina de TiO_2 se pone en contacto con un electrodo transparente y conductor (de ITO, óxido de estaño dopado con indio, en el caso representado en la Figura 16). Este electrodo se caracteriza por tener su nivel de Fermi situado por debajo del borde inferior de la banda de conducción del TiO_2 , lo que da lugar a que exista una diferencia de potencial entre ambas láminas que dirige a los electrones a que se desplacen espontáneamente desde la lámina de TiO_2 a la de ITO, la cual, a su vez está en contacto con el contraelectrodo metálico a través del circuito externo. Los electrones que llegan al electrodo de ITO atraviesan el circuito externo y llegan al contraelectrodo metálico donde se recombinan con los huecos que habían llegado a este desde el material transportador de huecos. máximo valor posible

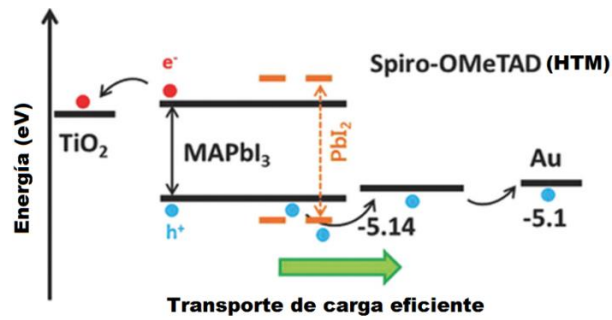


Figura 17. Diagrama de niveles energéticos mediante el que se puede explicar como tiene lugar el transporte de portadores de carga en una célula solar de perovskita.

En la Figura 17 se muestra un diagrama esquemático de como tiene lugar el transporte de portadores de carga en una célula solar de perovskita formada por una capa de perovskita de triioduro de plomo y metilamonio en contacto con una lámina de TiO_2 (a la izquierda en la figura) y de una capa de Spiro-OMeTAD (a la derecha), que actúa como HTM y hace contacto con una lámina de oro, que actúa como contraelectrodo.

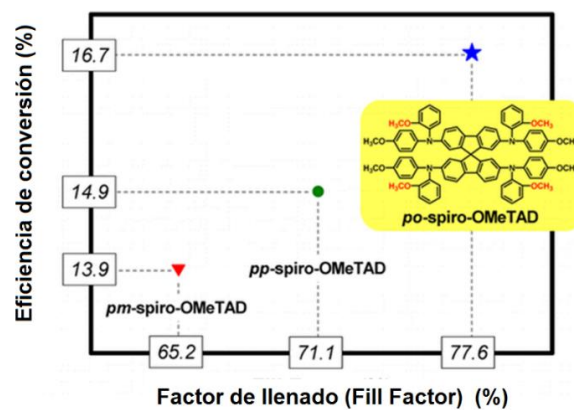


Figura 18. Representación de cómo han ido variando los valores de la eficiencia de conversión y del factor de llenado de células de la perovskita triioduro de plomo y metilamonio al ir variando la estructura molecular de compuestos del tipo del 2,2,7,7-tetraquis(N,N-p-dimetoxi-penilamina)-9,9-espirobifluoreno (llamado spiro-MeOTAD) que han sido utilizados como materiales transportadores de huecos y que se utilizan en forma de láminas sólidas que pueden ser depositadas directamente sobre la lámina de perovskita.

Para alcanzar un valor máximo en la eficiencia de conversión de las células elaboradas, hay que conseguir que sean mínimas las diferencias de energía entre las bandas de los diferentes materiales a través de las que se desplazan los portadores de carga fotogenerados. Para ello puede ser necesario modificar los valores de los band gap de las perovskitas y de los materiales transportadores de electrones y de huecos (ETM y HTM), con el fin de que el voltaje a circuito abierto de la célula alcance el máximo valor posible. Eso se logra recurriendo a modificaciones de la estructura molecular de los materiales que actúan como transportadores de huecos y de electrones. Asimismo, es preciso minimizar la influencia de procesos de recombinación de portadores de carga. Todo ello requiere hacer uso de métodos de ingeniería molecular, mediante los cuales se ha llegado a conseguir, hasta el momento un valor del 23% para la eficiencia de conversión de una célula solar de perovskitas. La Figura 18 muestra una representación gráfica de cómo han ido variando los valores de la eficiencia de conversión y del factor de llenado de células de la perovskita triioduro de plomo y metilamonio al ir variando la estructura molecular de compuestos del tipo del 2,2,7,7-tetraquis(N,N-p-dimetoxi-penilamina)-9,9-espirobifluoreno (llamado spiro-MeOTAD) que han sido utilizados como materiales transportadores de huecos y que se utilizan en forma de láminas sólidas que pueden ser depositadas directamente sobre la lámina de perovskita

En la Figura 19 se muestra la estructura molecular del spiro-MeOTAD, material con el que se llegó a una eficiencia de conversión del 16.7%.

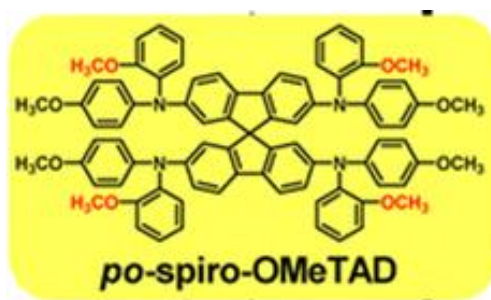


Figura 19. Estructura molecular del po-spiro-OMeTAD. Se pueden modificar las posiciones del HOMO y LUMO de la molécula introduciendo grupos donadores o aceptores de electrones. Por ejemplo, introduciendo un grupo carbonilo, que tiende a restar o a retener los electrones del HOMO, se conseguiría desplazar su posición hacia energías más bajas. Si, por el contrario, se introducen grupos donadores o repulsores de electrones, como el grupo metilo, o los grupos alquilo, en general, se conseguiría desplazar la posición del HOMO hacia mayores energías. De este modo, se pueden utilizar métodos de síntesis orgánica para diseñar materiales transportadores de huecos cuyos bordes de banda se adapten convenientemente a los niveles energéticos del borde inferior de la banda de conducción o del borde superior de la banda de valencia de las diferentes perovskitas.

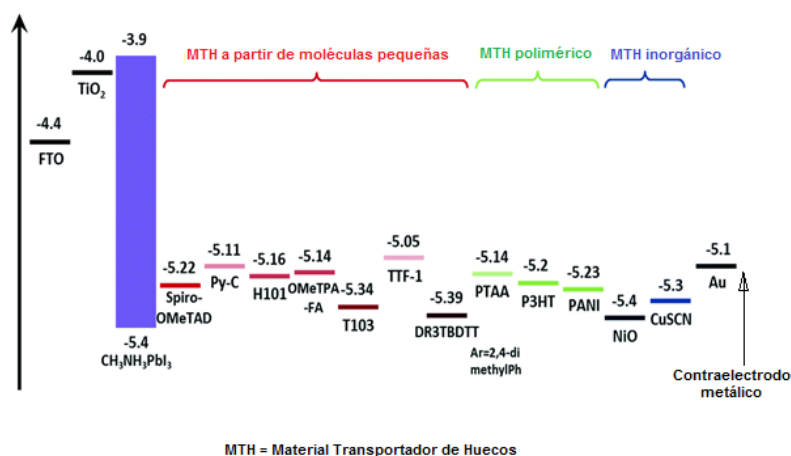


Figura 20. Ejemplos de diferentes tipos de materiales transportadores de huecos que pueden utilizarse en la elaboración de células solares de perovskitas.

En la Figura 20 puede verse la representación de los diagramas de niveles energéticos de diferentes tipos de materiales transportadores de huecos que suelen utilizarse en la elaboración de células solares de perovskitas, puestos en relación con los bordes de banda de la perovskita Triioduro de plomo y metilamonio, así como con el nivel de Fermi del FTO (óxido de estaño dopado con flúor). Obsérvese que todos los materiales tienen el borde superior de la banda de valencia (o bien, el HOMO, en el caso de materiales moleculares), situado por encima del borde superior de la banda de valencia en la perovskita, lo que hace que los huecos generados en la misma por absorción de fotones pasen espontáneamente a los materiales transportadores de huecos. Asimismo, el nivel de Fermi del metal que forma el contraelectrodo (el oro, en este caso), se encuentra por encima de los bordes superiores de la banda de valencia (o los HOMOs, en materiales moleculares), lo que permite una transferencia espontánea de huecos desde los MTH al contraelectrodo, haciendo descender el nivel de Fermi en este, facilitando la llegada de electrones por el circuito externo, provenientes del FTO (Flúor Conducting Oxide, SnO₂ dopado con flúor).

También puede verse en la Figura 20 que el nivel de Fermi en el FTO (-4.4 eV) se encuentra situado por debajo del borde inferior de la banda de conducción en el TiO₂, lo que hace espontánea la

transferencia de electrones desde el mismo, y por encima del nivel de Fermi del oro, lo que hace espontánea la transferencia de electrones desde el FTO hasta el oro a través del circuito externo.

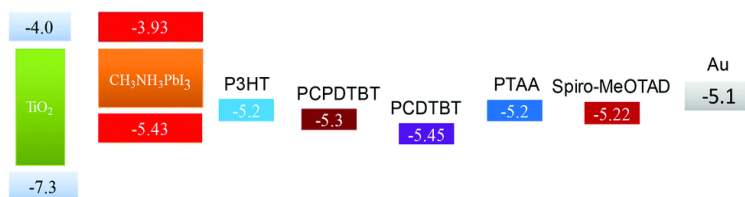


Figura 21. Diagrama de niveles energéticos de diversos materiales transportadores de huecos.

La Figura 21 muestra el diagrama de niveles energéticos de diversos materiales transportadores de huecos. Puede observarse que el borde superior de la banda de valencia (o el HOMO) de todos los materiales representados, excepto el del PCDTBT [el cual, de acuerdo con los datos de la figura, no podría utilizarse como material transportador de huecos (HTM) en una célula en la que triioduro de plomo y metilamonio fuese el material fotosensible], se encuentra situado en la escala de energías siempre por encima del borde superior de la banda de valencia de la perovskita elegida como referencia (triioduro de plomo y metilamonio, CH₃NH₃PbI₃), el cual puede verse que se encuentra en -5.43 eV con respecto al cero físico de energías, mientras que el nivel de Fermi del contraelectrodo de oro se encuentra situado por encima de los materiales mencionados y del de la perovskita. Si se pretendiera hacer máximo el valor del potencial a circuito abierto del dispositivo fotovoltaico del que formara parte la perovskita de triioduro de plomo y metilamonio, a partir de los materiales transportadores de huecos representados en la Figura 21, lo más apropiado sería elegir al PCDTBT, cuyo borde superior de la banda de valencia, situado en -5.3 eV, se encuentra situado sólo 0.13 V por encima de los -5.43 eV al que se encuentra situado el borde superior de la banda de valencia de la perovskita, es decir, entre los materiales HTM representados en la Figura 18, el PCDTBT es el que presenta una mínima la diferencia entre los niveles representados y, por lo tanto el que dará lugar a una menor pérdida de diferencia de potencial en el contacto con la lámina de perovskita, es decir, el que presenta el ajuste energético más apropiado para conseguir un valor óptimo para el potencial a circuito abierto que podría esperarse para la célula de la que formase parte.

Para comprender mejor el concepto de alineamiento entre los niveles energéticos del material fotosensible y los de las capas de materiales transportadores de huecos y de electrones se puede observar la representación hecha en la Figura 19.

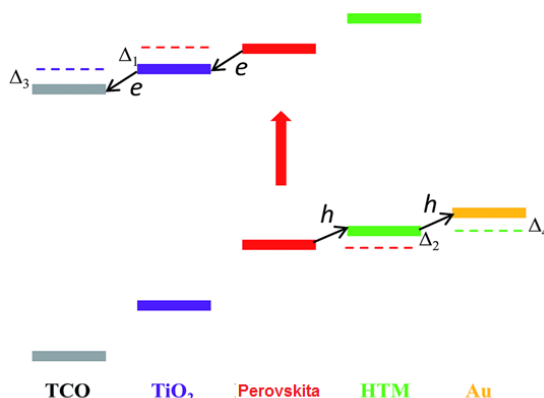


Figura 22. Diagrama de bandas energéticas de diferentes capas que conforman la arquitectura de una célula solar de perovskita. Hay que intentar que sean mínimos los valores de Δ (alineamiento energético) que es necesario conseguir que existan entre las diferentes capas de materiales que forman la célula, para que se produzca el transporte de cargas. El alineamiento energético entre las diferentes capas debe ser lo más ajustado posible con el fin de conseguir el máximo valor del voltaje a circuito abierto de la célula y, con ello, el máximo valor posible de la eficiencia de conversión. of different functional layers in a perovskite solar cell. (TCO = Transparent Conducting Oxide, Óxido Conductor Transparente); HTM = Hole Transporting Material(Material Transportador deHuecos).

Tal como se comenta en el pie de la Figura 22, hay que intentar que sean mínimos los valores de Δ (alineamiento energético), que es necesario conseguir que existan para que se produzca el transporte de los portadores de carga negativos y positivos, lo cual supone que hay que conseguir un buen ajuste energético entre los niveles inferiores de la banda de conducción (para que el transporte de electrones) y entre los niveles superiores de la banda de valencia (para el transporte de huecos) con el fin de hacer mínima la pérdida de potencial electrónico y, con ello, conseguir un valor máximo para el voltaje a circuito abierto y, por consiguiente, para la eficiencia de conversión.

9. MATERIALES TRANSPORTADORES DE ELECTRONES

Como materiales transportadores de electrones se han utilizado el fullereno C_{60} y $(PC_{61}CM)$ [[6,6]-fenil- C_{61} éster metílico del ácido butírico] y otros.

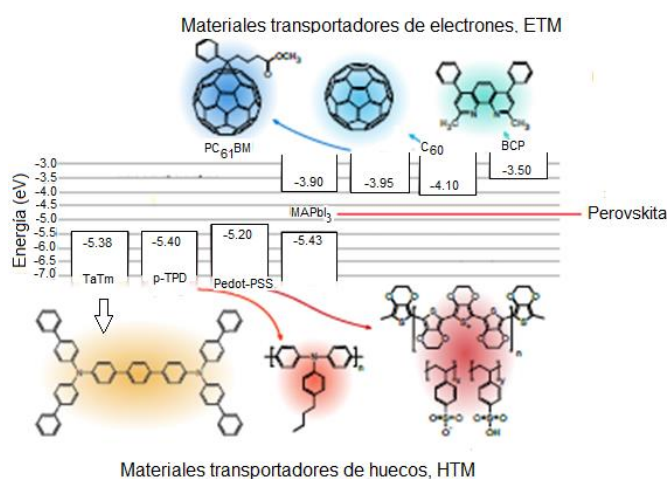


Figura 23. Diagrama de niveles de energía en el que se comparan los HOMOs de los materiales transportadores de huecos con el borde superior de la banda de valencia de la perovskita $MAPbI_3$ y los LUMOs de los de diversos materiales transportadores de electrones con el borde inferior de la banda de conducción de la perovskita $MAPbI_3$. Se muestran las estructuras moleculares de los diversos materiales mencionados. Los materiales transportadores de huecos representados son: (TaTm) = $N4,N4,N4'',N4''$ -tetra([1,10'-bifenil]-4-yl)-[1,1':4',1''-terfenilo]-4,4''-diamina, (p-TPD) = poli[N,N-bis(4-butilfenil)-N,N-bis(fenil)-bencidina] y (PEDOT:PSS) = poli(3,4-etilendioxitiofeno):sulfonato de poliestireno. Los materiales transportadores de electrones representados son: (C_{60}) = fullereno, ($PC_{61}CM$) = [[6,6]-fenil- C_{61} éster metílico del ácido butírico] y (BCP) = 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10fenantrolina.

La Figura 23 muestra los diagramas de niveles energéticos de diversos materiales utilizados como transportadores de electrones (ETM). Si se toma como referencia la perovskita de triioduro de plomo y metilamonio, puede observarse en la Figura 23 que el borde inferior de su banda de conducción se encuentra situado en -3.93 eV, por lo que sólo podrían actuar como materiales transportadores de huecos, aquellos en los que el borde inferior de la banda de conducción se encontrase situados en energías menos negativas que la encontrada para la perovskita. Dicha Figura 23 muestra un diagrama de niveles de energía, en el que se comparan los niveles de energía de diversos materiales transportadores de huecos y de electrones con los bordes, superior de la banda de valencia e inferior de la banda de conducción de la perovskita $MAPbI_3$. Los materiales transportadores de carga representados en la Figura 23 son de naturaleza molecular, y, además incluyen macrociclos orgánicos en los que los electrones encuentran acomodo en macroorbitales π enlazantes, de los cuales el de mayor energía sería el HOMO, mientras que el LUMO sería el macroorbital π^* (antienlazante) de menor energía. Para que el material transportador de electrones (ETM) sea efectivo, debe tener situado su LUMO por debajo del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita. De este modo, en la interfaz de contacto entre la lámina de perovskita y la de ETM actuará un campo eléctrico que dirigirá a los electrones a que se desplacen espontáneamente desde la BC de la perovskita al LUMO del ETM. De modo similar, para que el material transportador de huecos (ETM) sea efectivo, debe tener situado su HOMO por encima del borde superior de la banda

de valencia de la perovskita. De este modo, en la interfaz de contacto entre la lámina de perovskita y la de HTM actuará un campo eléctrico que dirigirá a los huecos a que se desplacen espontáneamente desde la BV de la perovskita al HOMO del material transportador de huecos.

(TaTm)

TaTm es un derivado de la arilamina que se comporta como material transportador de huecos (HTM), aunque su HOMO (-5.38 eV), no se ajusta apropiadamente con el borde superior de la banda de valencia de la perovskita MAPbI_3 (-5.43 eV). La energía a la que se encuentra el LUMO (-2.30 eV) permite a este material actuar como barrera energética con respecto a los electrones situados en la banda de conducción de la perovskita. Suele ser utilizado en la elaboración en células solares de perovskita de tipo n-i-p y p-i-n obtenidas por evaporación, ya que en este material el proceso de sublimación tiene lugar de forma perfectamente reproducible. De este modo se consiguen dispositivos fotovoltaicos de elevada eficiencia.

(p-TPD)

p-TPD es otro material semiconductor de amplio intervalo de energías prohibidas que puede ser utilizado como transportador de huecos (HTM). Está formado por átomo de nitrógeno que se encuentra unido a tres grupos arilo y es un polímero conductor. Aunque el nivel de energía al que se encuentra situado su HOMO (-5.4 eV) no se ajusta exactamente con el borde superior de la banda de valencia de la perovskita MAPbI_3 (-5.43 eV), se ha demostrado que es capaz de extraer huecos de la banda de valencia de la perovskita. Por otra parte, el hecho de que el LUMO se encuentre situado en -2.4 eV, hace que se comporte como un material eficiente a la hora de impedir que pasen a través suyo los electrones desde la banda de conducción de la perovskita, cuyo borde inferior de la banda de conducción, (-3.90 eV) se encuentra situado muy por debajo en la escala de energías. Este material ha sido utilizado también como material transportador de portadores de carga en OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). El grupo butileno presente en su estructura molecular hace las capas de p-TPD presenten carácter hidrofóbico, lo que dificulta la deposición sobre ellas de las perovskitas, ya que los precursores de éstas suelen usarse disueltos en disolventes hidrofílicos. Este inconveniente puede ser superado recurriendo a diferentes estrategias, por ejemplo, depositando un compatibilizador interfacial entre la capa de p-TPD y la de perovskita.

(PEDOT:PSS)

Este transportador de huecos consiste en una mezcla de PEDOT y de PSS. El PEDOT es un polímero conjugado de politiofeno, que se caracteriza por su elevada conductividad eléctrica, la cual puede alcanzar valores de hasta 4600 S cm^{-1} . El PSS es un sulfonato de poliestireno. Las mezclas de estos dos compuestos dan lugar a la formación de capas delgadas, en las que ambos polímeros se encuentran intensamente ligados entre sí, lo que confiere a dichas capas una elevada transparencia con respecto a las radiaciones del visible del espectro electromagnético. Por otra parte, la conductividad de las láminas de PEDOT:PSS puede ser modificada a voluntad a través de varios órdenes de magnitud, cambiando las proporciones en que se mezclan ambos componentes de las mismas. En disoluciones acuosas el PEDOT:PSS forma micelas, en las cuáles el PSS interactúa con las moléculas de agua, mientras que el PEDOT queda recluido en la parte interna de los agregados micelares. De este modo se consigue que las micelas puedan quedar en suspensión en el agua, desde cuya suspensión pueden ser depositadas sobre la capa de perovskita, en vez de tener que recurrir a otro tipo de disolventes orgánicos que pueden ser nocivos para el medioambiente. Esto hace que el PEDOT:PSS sea un material muy frecuentemente utilizado, tanto en la elaboración de células solares de perovskitas, como de células solares orgánicas.

(C₆₀)

El buckminsterfullereno, C_{60} , es el compuesto más frecuentemente utilizado, entre el gran número de fullerenos ya conocidos. Como se sabe, Krotoy sus colaboradores obtuvieron el premio Nóbel de

Química en 1996 por su descubrimiento en 1985. Actualmente, los progresos alcanzados en sus procesos de síntesis, permiten obtener a este tipo de materiales en considerables cantidades, lo que contribuye a facilitar su estudio y su utilización en la elaboración de diferentes dispositivos. El C_{60} está formado por 60 átomos de carbono, unidos entre sí formando 12 pentágonos y 20 exágonos, que, en conjunto conforman una configuración esférica, lo que ha dado lugar a que a menudo se le denomine buckyball. Este material presenta una elevada afinidad electrónica, lo que le hace adecuado para su uso para elaborar láminas de material transportador de electrones en la fabricación de células solares de perovskitas. Este material presenta movilidades electrónicas comprendidas en el intervalo 10^{-3} - 10^{-2} $\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ y longitudes de difusión de hasta 400 nm, lo que le convierten en idóneo para ser utilizado en dispositivos fotovoltaicos. Además, el LUMO del C_{60} , situado en -4.10 eV se ajusta bien con el borde inferior de la banda de conducción de la perovskita MAPbI_3 , situado 200 meV por debajo, -3.90 eV, mientras que, por otra parte, su intervalo de energías prohibidas es 1.9 eV, lo que hace que su HOMO, situado en $-4.10 - 1.90$ eV = -6.00 eV, se encuentre por debajo del borde superior de la banda de valencia de la perovskita (-5.43 eV), lo que impide que pueda extraer huecos de dicha banda. A la hora de utilizarlo en la elaboración de las células hay que tener en cuenta que no es soluble en disolventes orgánicos, por lo que se recurre a depositarlo sobre la capa de perovskita después de un proceso de evaporación.

(PC_{61}CM)

Con el fin de hacer que la molécula de C_{60} fuera soluble se procedió a su funcionalización con una cadena lateral de fenilmetilbutirato. Esta cadena incrementa la solubilidad del fullereno en disolventes orgánicos de naturaleza polar y apenas influye sobre las propiedades optoelectrónicas del C_{60} , pues se puede comprobar que, tanto los niveles de energía HOMO y LUMO, como las movilidades electrónicas del nuevo compuesto son similares a las del C_{60} . El PC_{61}CM ha sido utilizado como aceptor de electrones en la elaboración de células solares orgánicas.

(BCP)

Esta molécula tiene su LUMO situado en -3.5 eV frente al cero físico de energías y, aunque no se suele utilizar como capa para transportar portadores de carga, si que funciona bien como capa tampón entre la capa de fullereno y el contraelectrodo metálico. Antes de ser utilizada en la elaboración de células solares de perovskitas se empleó para reducir pérdidas por recombinación en la interfase entre la capa transportadora de cargas y el electrodo aceptor. Parece ser que capas delgadas de BCP son capaces de reducir acumulaciones de carga en la capa transportadora de electrones, reemplazando la barrera de Schottky por un contacto óhmico, lo que da lugar a un incremento de la eficiencia de conversión y a una mejora en estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos.

En el caso de la perovskita MAPbI_3 , que se ha tomado como material semiconductor de referencia en la Figura 23, puede observarse que solamente serían efectivos como transportadores de electrones el PC_{61}BM y el C_{60} , cuyos LUMOs se encuentran situados en la escala de energía en (-3.95 eV) y (-4.10 eV), respectivamente, es decir por debajo del nivel de energía en el que se encuentra el borde inferior de la banda de conducción de la perovskita, mientras que el BCP, cuyo LUMO se encuentra situado en (-3.90 eV), es decir, por encima del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita, no podría ser utilizado más que en contacto con una perovskita cuyo borde inferior de la banda de conducción estuviera situado en un valor superior a -3.90 eV.

En cuanto a los materiales transportadores de huecos representados en la Figura 23, solamente el PEDOT:PSS podría ser utilizado como HTM en contacto con la perovskita MAPbI_3 , puesto que es el único entre los representados, cuyo LUMO, situado en -5.20 eV, se encuentra por encima del borde superior de la banda de valencia de la misma, el cual, como muestra la Figura 16 se encuentra situado en -5.43 eV. Esto quiere decir, que una lámina de PEDOT:PSS, en contacto con una capa de la perovskita MAPbI_3 iluminada con un haz de fotones de mayor energía que los 1,55 eV correspondientes al intervalo de energías prohibidas de la perovskita inyectaría, espontáneamente, tantos electrones en la banda de valencia del material fotosensible como huecos hubieran sido dejados por la excitación electrónica

provocada por la radiación electromagnética. O bien, expresado de otro modo, capturaría los huecos creados en la banda de valencia de la perovskita por la absorción de luz.

Mediante síntesis orgánica es posible modificar las energías de HOMOs y LUMOs de los materiales transportadores de carga de naturaleza molecular, Así, por ejemplo, sería de esperar que la introducción de grupos de átomos que ejercen efectos $-I$, como el CO, o el $-\text{COOH}$, desplacen hacia abajo en la escala de energías HOMOs y LUMOs, puesto que la atracción electrónica ejercida por dichos grupoa haría más difícil restarle electrones, es decir, haría aumentar el valor de la energía de ionización de la molécula (IE), lo que significa que el HOMO se habría desplazado hacia menores energías. El efecto contrario se lograría mediante la introducción de grupos que incrementen la densidad electrónica en el material, como pueden ser los grupos metilo (o, en general, alquilo) y otros. Mediante este tipo de ingeniería molecular es posible conseguir buenos ajustes entre HOMOs y LUMOs de los materiales transportadores de carga y los bordes de banda de los materiales semiconductores.

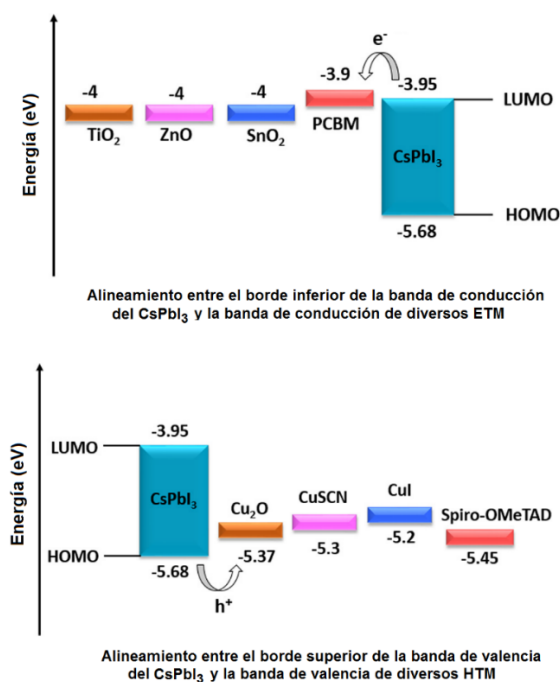


Figura 24. Diagrama de niveles de energía en el que, con el fin de ver si existen los alineamientos adecuados entre niveles, se comparan los LUMOs de los de diversos materiales transportadores de electrones (ETM) con el borde inferior de la banda de conducción de la perovskita CsPbI₃ y los HOMOs de los materiales transportadores de huecos (HTM) con el borde superior de la banda de valencia de la perovskita CsPbI₃, cuyo intervalo de energías prohibidas vale: $E_g = -3.95 - (-5.68) = 1.73$ eV.

En la Figura 24 se muestra un diagrama de niveles de energía en el que, con el fin de ver si existen los alineamientos adecuados entre niveles, se comparan los LUMOs de los de diversos materiales transportadores de electrones con el borde inferior de la banda de conducción de la perovskita CsPbI₃ y los HOMOs de los materiales transportadores de huecos con el borde superior de la banda de valencia de la perovskita CsPbI₃ cuyo intervalo de energías prohibidas vale: $E_g = -3.95 - (-5.68) = 1.73$ eV.

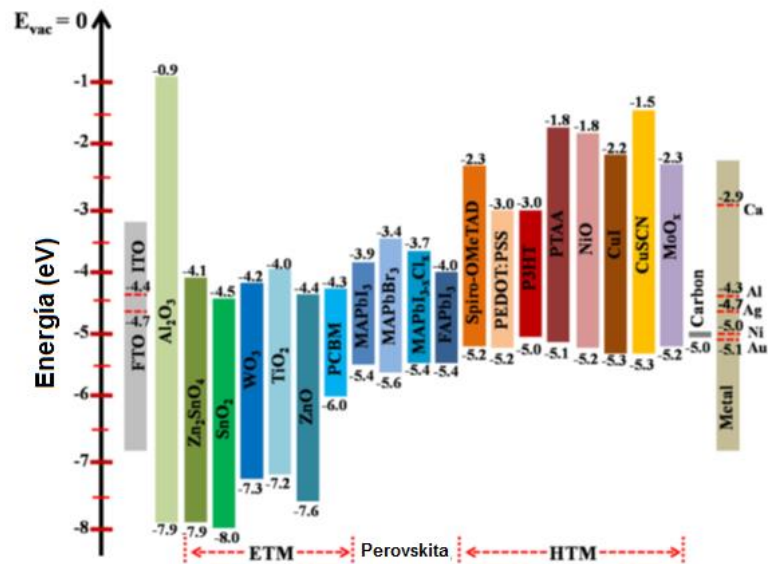


Figura 25. Diagrama de niveles de energía en el que, con el fin de ver si existen los alineamientos adecuados entre niveles, se comparan los LUMOs de los de diversos materiales transportadores de electrones con el nivel energético del borde inferior de la banda de conducción de diversas perovskitas y los HOMOs de los materiales transportadores de huecos con el con el nivel energético del borde superior de la banda de valencia de las mismas. También se muestran los bordes de bandas del aislante Al₂O₃, y los niveles de Fermi del FTO y del ITO y de diversos contraelectrodos metálicos y de carbono.

Finalmente, en la Figura 25 se muestran los diagramas de niveles de energía de diversos materiales transportadores de electrones y de huecos en comparación con los intervalos de energías prohibidas y con la situación de los bordes, inferior de la banda de conducción y superior de la banda de valencia de diversas perovskitas.