

TAXONOMÍA Y ASPECTOS TÉCNICOS DE LAS PEROVSKITAS EN EL ÁMBITO ENERGÉTICO

Jaime González Velasco

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

RESUMEN

Como recordábamos en un artículo anterior sobre esta materia, las perovskitas son una familia de materiales con una estructura cristalina única que presenta un gran potencial para la energía solar, dado que poseen numerosas propiedades ventajosas en comparación con las tecnologías fotovoltaicas tradicionales como el silicio, contando con el potencial de ofrecer células solares más eficientes, económicas y versátiles, por lo que la investigación y el desarrollo actuales vienen contribuyendo y allanando el camino para una amplia adopción de esta tecnología en el futuro, lo cual contribuirá a transformar la industria de la energía solar hacia una fuente de energía más limpia, eficiente y económica.

En el presente artículo se abordan desde una perspectiva taxonómica diversos aspectos de las células de perovskitas tales como su configuración, la caracterización corriente-voltaje de estas células, la elaboración de dispositivos fotovoltaicos, los diferentes tipos de células sólidas de perovskitas, así como los dispositivos en tándem relativos a estas células tan prometedoras para el futuro de la energía solar.

1. CONFIGURACIÓN DE LAS CÉLULAS DE PEROVSKITAS

Una cuestión fundamental a la hora de hacer una referencia taxonómica a las perovskitas es el diseño o configuración de las mismas. La Figura 1 muestra el diseño de una célula solar de perovskita en la que se hace uso de una perovskita de triioduro de Pb y metilamonio como material fotoactivo, de CuSCN como material transportador de huecos (HTM), de una lámina de oro como contraelectrodo metálico, de una capa mesoporosa de TiO₂ como material transportador de electrones (ETM), de una lámina de óxido de estaño dopado con flúor como material conductor desde el que se hace contacto con el circuito externo y de una capa plana de vidrio que recibe el haz de luz. La parte (b) de la figura muestra el diagrama de niveles energéticos de la célula, mediante el cual puede comprenderse el funcionamiento de este dispositivo fotovoltaico. La célula recibe el haz de luz a través de un electrodo conductor transparente de óxido de estaño dopado con flúor. La luz atraviesa la lámina de TiO₂ hasta llegar a la lámina de perovskita, la cual tiene situado el borde superior de la banda de valencia en -5.43 eV frente al cero físico de energías y el borde inferior de la banda de conducción en -3.93 , lo que quiere decir que la perovskita se caracteriza por un band gap igual a $[-3.93 - (-5.43)]$ eV = 1.5 eV, lo que le permite absorber fotones desde la frecuencia en que llegan en mayor abundancia dentro del espectro visible, es decir, desde su máximo.

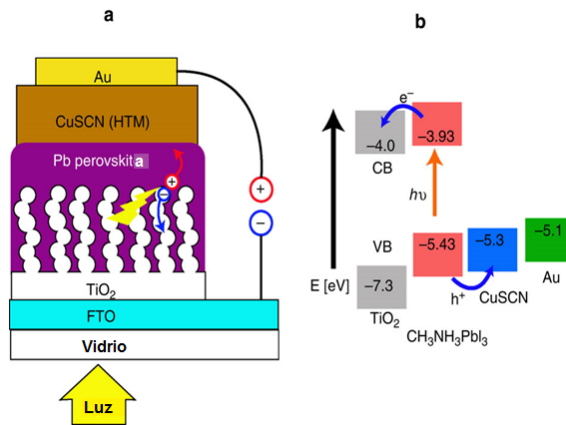


Figura 1. (a) Célula solar de perovskita en la que se hace uso de una perovskita de triioduro de Pb y metilamonio como material fotoactivo, de CuSCN como material transportador de huecos (HTM), de una lámina de oro como contraelectrodo metálico, de una capa mesoporosa de TiO_2 como material transportador de electrones (ETM), de una lámina de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) como material conductor desde el que se hace contacto con el circuito externo y de una capa plana de vidrio a través de la que incide el haz de luz. **(b)** Diagrama de niveles energéticos mediante el que se puede explicar como tiene lugar el transporte de portadores de carga en esta célula solar de perovskita. La lámina de FTO sustituye a la de ITO, más comúnmente utilizada, porque, para hacer que el contacto entre las láminas de FTO y de TiO_2 suficientemente íntimo es preciso alcanzar temperaturas más elevadas de las que soportaría una capa de ITO.

El borde inferior de la banda de conducción del TiO_2 se encuentra situado en -4.0 eV, es decir 70 milielectrón-voltios (meV) por debajo del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita, por lo que el contacto íntimo entre la capa de TiO_2 y la de perovskita permite el paso espontáneo de los electrones desde aquella a ésta y de esta al FTO, pues el nivel de Fermi en este vidrio conductor transparente se encuentra situado en -4.4 eV, es decir 0.4 eV (400 meV en unidades energéticas) por debajo del borde inferior de la banda de conducción del TiO_2 .

Desde la capa de FTO los electrones son conducidos, a través del circuito externo, hacia el contraelectrodo metálico, que está formado por una lámina de oro (el oro tiene su nivel de Fermi situado en -5.1 eV, es decir 700 meV por debajo del nivel de Fermi del FTO). Los huecos dejados en la banda de valencia de la perovskita por la fotoexcitación, suben espontáneamente hasta el borde superior de la banda de valencia de la perovskita, el cual se encuentra situado en -5.43 eV, es decir, estos huecos se encuentran situados por debajo del nivel de Fermi en el CuSCN, por lo que los electrones situados en este material pueden pasar espontáneamente a neutralizar los huecos dejados por la radiación en la perovskita, lo que hace que los huecos “se trasladen” a la capa de CuSCN, cuyo nivel de Fermi (-5.3 eV) se encuentra situado 10 meV por debajo del borde superior de la banda de valencia de la perovskita. La lámina de CuSCN se encuentra en contacto con el contraelectrodo de oro, al que llegan, a través del circuito externo, los electrones fotogenerados en la perovskita.

El nivel de Fermi en el Au se encuentra situado en -5.1 eV, es decir 0.33 eV por encima del nivel de Fermi en el CuSCN. Esto quiere decir, que los electrones pasarían espontáneamente desde el Au al CuSCN, neutralizando los huecos generados en esta última capa por los huecos capturados de la perovskita. Finalmente, los huecos llevados desde la perovskita al CuSCN y desde éste al electrodo de oro son neutralizados por los electrones que llegan desde el circuito externo, regenerando al sistema. Así pues, se ha generado una diferencia de potencial entre el FTO y el Au, que actúa separando a los electrones y los huecos generados por iluminación de la lámina de perovskita, dando lugar a un flujo de electrones. La diferencia de potencial teórica sería igual a la diferencia entre los niveles de Fermi del FTO y del Au, es decir, de 70 mV, aunque el potencial a circuito abierto de la célula sería algo menor.

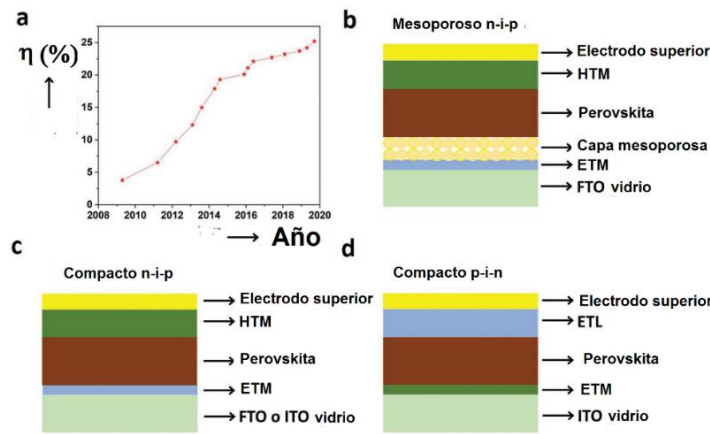


Figura 2. (a) Evolución a lo largo del tiempo de la eficiencia de conversión conseguida haciendo uso de células solares de perovskita. (b) Diseño de una célula mesoporosa n-i-p, (c) Diseño de una célula compacta n-i-p. (d) Diseño de una célula compacta p-i-n.

En general, los diseños de las células de perovskitas se han ajustado a los modelos que se representan en la Figura 2.

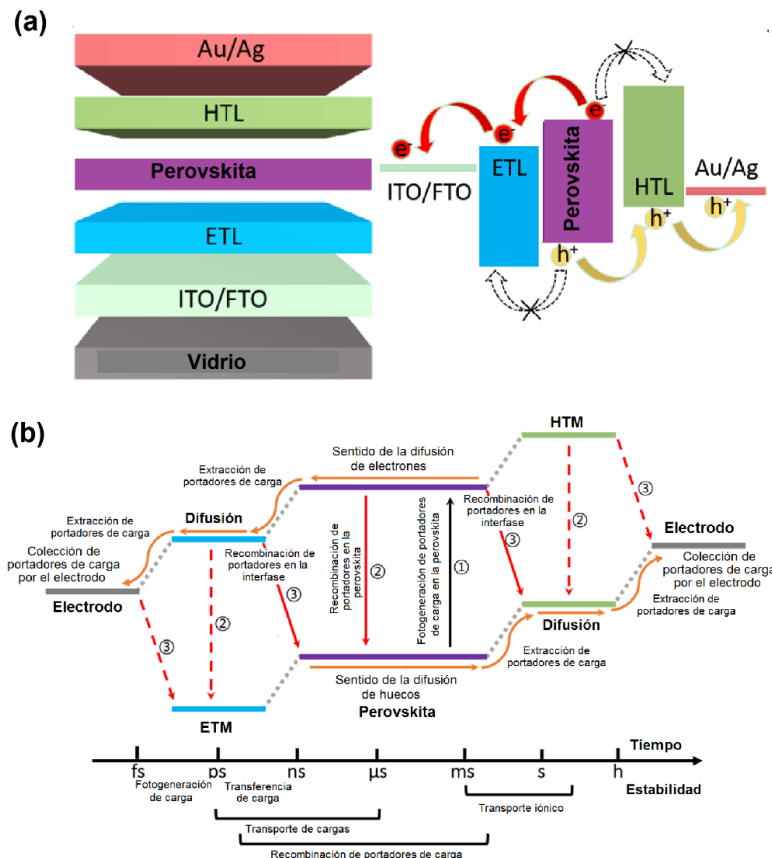


Figura 3. (a) Representación esquemática de los niveles energéticos y de los procesos de transferencia de carga que se producen en células solares de perovskitas de haluros (HPSCs) diseñadas con una arquitectura de tipo n-i-p. (b) Representación esquemática de los posibles procesos en los que intervienen los portadores de carga fotogenerados en HPSCs con diseño n-i-p. Las flechas sobre las que aparecen los números 1, 2 y 3, representan (1) los procesos de fotogeneración de portadores de carga en la lámina de perovskita, (2) de recombinación de portadores de carga en la propia perovskita y en las capas del material transportador de electrones (ETM) y del material transportador de huecos (HTM), y (3) los procesos de recombinación de portadores de carga que tienen lugar en las zonas interfaciales de contacto entre las diferentes láminas que conforman la HTSC. En la parte inferior se muestra una estimación de la escala de tiempos en la que tienen lugar los diferentes procesos en los que intervienen los portadores de carga fotogenerados en la lámina del semiconductor de perovskita.

Las células solares de perovskitas de haluros (HPSCs) se elaboran haciendo uso de una capa fotoactiva de perovskita intercalada entre una capa de un material transportador de electrones (ETM) y otra de un material transportador de huecos

(HTM). Los electrodos superior e inferior suelen elaborarse, el superior a partir de metales, como oro o plata, mientras que el electrodo inferior suele elaborarse a partir de un vidrio con dióxido de estaño dopado con Flúor (FTO) o con indio (ITO).

Existen dos tipos de diseños básicos para elaborar células solares de perovskitas, los cuales se diferencian entre sí de acuerdo con el orden en que se disponen las diferentes capas de material que las forman: una, la forma regular (n-i-p) y la segunda, la forma invertida (p-i-n).

En la configuración tipo (n-i-p) representada en la Figura 3 (a), los electrones generados en la lámina fotoactiva de perovskita pasan de forma espontánea hacia el material transportador de electrones (MTE), para lo cual es preciso que el nivel de Fermi del MTE se encuentre situado en la escala de energías por debajo del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita. Esta diferencia de energía entre niveles en ambas láminas en contacto es la responsable de que los electrones se desplacen “cuesta abajo” (es decir, espontáneamente) en la escala de energías.

Asimismo, los huecos fotogenerados en la perovskita pasan espontáneamente (es decir, hacia arriba en la escala de energías) hacia la lámina de material transportador de huecos (MTH), la cual se encuentra situada en el lado contrario de la perovskita, impulsados por el campo eléctrico. Para que este campo eléctrico se genere es preciso que el MTH elegido tenga situado en la escala energética su nivel de Fermi suficientemente por encima del borde superior de la banda de valencia como para que los huecos sean capaces de superar la resistencia que a su paso opone la interfaz existente en el contacto entre las láminas de perovskita y de MTH y, finalmente, llegan al electrodo metálico (generalmente formado por una muy fina lámina de oro), cuyo nivel de Fermi debe estar situado por encima del nivel de Fermi del MTH.

Finalmente, los electrones son recogidos por el electrodo de material conductor transparente, cuyo nivel de Fermi debe encontrarse situado en la escala de energías por debajo del nivel de Fermi del MTE. Los huecos que llegan al electrodo metálico hacen descender el nivel de Fermi de éste, mientras que los electrones que llegan al electrodo transparente hacen ascender el nivel de Fermi en el ITO (o en el FTO). El electrodo metálico y el de ITO están unidos entre sí a través del circuito externo. La llegada de electrones y huecos fotogenerados a ambos electrodos, el metálico y el de ITO, da lugar a una diferencia de potencial que impulsa a los portadores de carga a través del circuito eléctrico externo, es decir, generan una corriente eléctrica.

Puede verse que la dinámica de portadores de carga desempeña un papel fundamental en el funcionamiento de las células solares de perovskitas y dicha dinámica viene determinada por los procesos de generación de portadores, así como por el resto de los procesos en los que participan, como son los procesos de transferencia entre láminas y los de transporte y recombinación.

La etapa de inicio de la dinámica de portadores es la de su fotogeneración en la capa fotoactiva de perovskita semiconductor. Cualquier fotón perteneciente a un haz de radiación electromagnética que posea una energía igual o mayor que el intervalo de energías prohibidas para los electrones en la perovskita usada en la construcción de la célula solar ($E_{\text{fotó}} \geq E_g$) e incida sobre la lámina de material semiconductor da lugar a la promoción de un electrón hasta la banda de conducción de la perovskita, dejando un hueco en la banda de valencia, dando lugar a la formación de un par de portadores de carga, o bien a un excitón. Este proceso de fotoexcitación tiene lugar en una escala de tiempos comprendida entre femtosegundos ($\text{fs} = 10^{-18}\text{s}$) y los pico-segundos ($\text{ps}, 10^{-9}\text{s}$) y está indicado mediante la flecha vertical trazada en el centro de la imagen de la Figura 3. Fotones de energía superior al intervalo de energías prohibidas pueden promocionar electrones a niveles situados por encima del borde inferior de la banda de conducción y a huecos situados por debajo del borde superior de la banda de valencia, o bien pueden alcanzar sub-bandas de mayor energía, desde las cuales pueden relajarse hasta situarse en el nivel inferior de la banda de conducción, los electrones, y en el borde superior de la banda de valencia, los huecos, a través de interacciones portador de carga-fonón, que son los procesos señalados con los números 1 y 2 en la Figura 4.

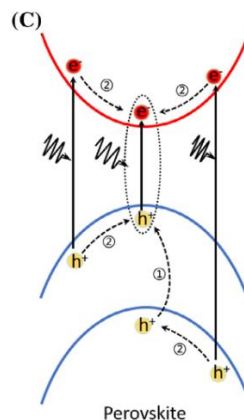


Figura 4. Representación esquemática de los procesos de generación de portadores de carga (1), de relajación (2) y de transiciones subbanda (flechas gruesas), en un semiconductor de perovskita de haluros. Las flechas en zig-zag representan

a fonones de la red. Los procesos de relajación pueden dar lugar a pérdidas de energía y ser causa de que se alcance un valor límite superior para el voltaje en las células solares de perovskitas y se producen en una escala de tiempos comprendida entre 1 y 100 picosegundos.

Como puede verse en la Figura 3 (b), además de los procesos de transporte de portadores de carga, los cuales tienen lugar en una escala de tiempos que varía entre los pico- y los micro-segundos, tienen lugar procesos de recombinación entre portadores de carga, tanto en el interior del material fotoactivo (perovskita) como en el interior de las capas de materiales MTH y MTE y en las zonas interfaciales de contacto entre las diferentes láminas que componen la célula solar. Estos procesos de recombinación de portadores dan lugar a un descenso del número de portadores de carga y, por lo tanto, a un decrecimiento en el valor de la corriente producida por la célula solar, por lo que es preciso conseguir que su influencia sea mínima. Las recombinaciones entre portadores tienen lugar en una escala de tiempos situada entre los nano- y los mili-segundos.

Tras participar en los diversos procesos dinámicos, los portadores fotogenerados son transportados por difusión y por el campo eléctrico a través del material fotosensible (perovskita), durante un proceso que dura varios nanosegundos. En las proximidades de las interfases entre la capa de perovskita y las capas de MTH y de MTE actúan los campos eléctricos generados por las diferencias entre niveles electrónicos antes mencionadas, lo que da lugar a la transferencia de electrones desde la perovskita a la MTE y de huecos a la MTH. Huecos y electrones difunden a través de las capas de MTH y de MTE, respectivamente y son transferidas a través de las interfases entre MTH y MTE y los correspondientes electrodos en procesos que duran varios milisegundos. Además, tienen lugar procesos de recombinación de portadores de carga que eliminan electrones y huecos, es decir, cargas libres y, por lo tanto, reducen la cuantía de la corriente producida por las células solares.

Además, en las células de perovskitas ha podido demostrarse que tienen lugar procesos de transporte iónico, lo que debilita la dinámica de portadores de carga, además de influir negativamente en la estabilidad de las perovskitas. Estas influencias negativas están relacionadas con la presencia de defectos en la estructura de las perovskitas. Se sabe, por ejemplo, que defectos a niveles profundos pueden ser responsables de la tendencia a la recombinación de portadores. También puede existir recombinación en los bordes de grano, en los que, además, tiene lugar un incremento del transporte iónico en el interior de la lámina de perovskita y, con ello, un decrecimiento de la estabilidad de la lámina de material fotosensible.

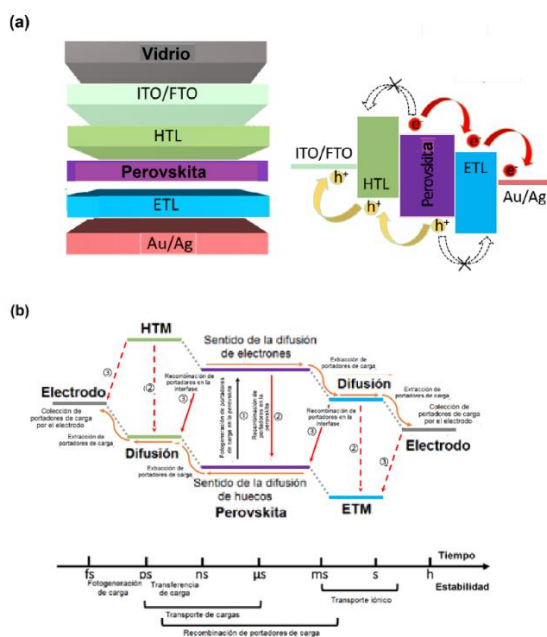


Figura 5. (a) Representación esquemática de los niveles energéticos y de los procesos de transferencia de carga que se producen en células solares de perovskitas de haluros (HPSCs) diseñadas con una arquitectura de tipo p-i-n. (b) Representación esquemática de los posibles procesos en los que intervienen los portadores de carga fotogenerados en HPSCs

con diseño p-i-n. Las flechas sobre las que aparecen los números 1, 2 y 3, representan: (1) los procesos de fotogeneración de portadores de carga en la lámina de perovskita, (2) de recombinación de portadores de carga en la propia perovskita y en las capas del material transportador de electrones (ETM) y del material transportador de huecos (HTM), y (3) los procesos de recombinación de portadores de carga que tienen lugar en las zonas interfaciales de contacto entre las diferentes láminas que conforman la HTSC. En la parte inferior se muestra una estimación de la escala de tiempos en la que tienen lugar los diferentes procesos en los que intervienen los portadores de carga fotogenerados en la lámina del semiconductor de perovskita.

En la configuración tipo (p-i-n) representada en la Figura 5 (a), los electrones generados en la lámina fotoactiva de perovskita pasan de forma espontánea hacia el material transportador de electrones (MTE), para lo cual es preciso que el nivel de Fermi del MTE se encuentre situado en la escala de energías por debajo del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita. Esta diferencia de energía entre niveles en ambas láminas en contacto es la responsable de que los electrones se desplacen “cuesta abajo” (es decir, espontáneamente) en la escala de energías. Finalmente, los electrones son recogidos por el electrodo metálico (generalmente formado por una muy fina lámina de oro), cuyo nivel de Fermi debe encontrarse situado en la escala de energías por debajo del nivel de Fermi del MTE. Con el fin de que las pérdidas en fotopotencial de las células solares resultantes sean mínimas, es preciso que exista un alineamiento adecuado entre los niveles de Fermi de los electrones en las diferentes capas que forman el dispositivo fotovoltaico.

Asimismo, los huecos fotogenerados en la perovskita pasan espontáneamente (es decir, hacia arriba en la escala de energías) hacia la lámina de material transportador de huecos (MTH), la cual se encuentra situada en el lado contrario de la perovskita, impulsados por el campo eléctrico. Para que este campo eléctrico se genere es preciso que el MTH elegido tenga situado en la escala energética su nivel de Fermi suficientemente por encima del borde superior de la banda de valencia como para que los huecos sean capaces de superar la resistencia que a su paso opone la interfaz existente en el contacto entre las láminas de perovskita y de MTH y, finalmente, llegan al electrodo conductor transparente de ITO o de FTO, cuyo nivel de Fermi debe estar situado por encima del nivel de Fermi del MTH.

Los huecos que llegan al electrodo metálico hacen descender el nivel de Fermi de éste, mientras que los electrones que llegan al electrodo transparente hacen ascender el nivel de Fermi en el ITO (o en el FTO). El electrodo metálico y el de ITO están unidos entre sí a través del circuito externo. La llegada de electrones y huecos fotogenerados a ambos electrodos, el metálico y el de ITO, da lugar a una diferencia de potencial que impulsa a los portadores de carga a través del circuito eléctrico, es decir, generan una corriente eléctrica.

La dinámica de portadores de carga en la configuración p-i-n, que se representa en la Figura 5 (b), es análoga a la que se explicó para la configuración n-i-p.

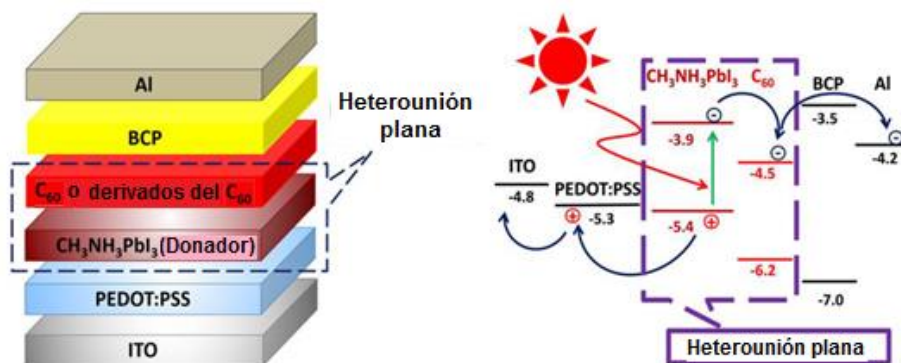


Figura 6. (a) Célula solar de perovskita en la que se hace uso de una perovskita de triioduro de Pb y metilamonio como material fotoactivo, de PEDOT:PSS como material transportador de huecos, de C₆₀ o de un derivado de este fullereno como material transportador de electrones, de BCP como capa tampón, de ITO como electrodo que recoge los huecos y de aluminio como electrodo desde el que parten los electrones hacia el circuito externo y, finalmente, hasta el electrodo de ITO. (b) Diagrama de niveles energéticos del dispositivo fotovoltaico representado en (a).

En la Figura 6 se muestran el diseño y el diagrama de niveles energéticos de una célula solar de perovskita en la que se hace uso de una perovskita de triioduro de Pb y metilamonio como material fotoactivo, de PEDOT:PSS como material transportador de huecos, de C₆₀ o de un derivado de este fullereno como material transportador de electrones, de BCP como capa tampón, de ITO como electrodo que recoge los huecos y de aluminio como electrodo que recoge los electrones fotogenerados en la capa de perovskita y desde el que parten dichos electrones hacia el circuito externo y, a través de éste se desplazan hasta el electrodo de ITO. (b) Diagrama de niveles energéticos del dispositivo fotovoltaico representado en (a).

La interacción entre los fotones de igual o mayor energía que los 1.5 eV y la perovskita de triioduro de plomo, da lugar a la fotoexcitación de electrones desde la banda de valencia a la de conducción. Los electrones resultantes de la fotoexcitación con fotones de mayor energía que el band gap (el cual, en la perovskita de triioduro de plomo y metilamonio es de 1.5 eV). A los electrones generados por absorción de fotones de mayor energía que el band gap se les denomina “hot-carriers” (portadores de carga calientes, ya que su temperatura efectiva es superior a la temperatura a la que se encuentra el retículo cristalino). Estos electrones se “enfían” por emisión de fonones ópticos longitudinales, de vidas medias variables dentro del intervalo de 1 a 100 picosegundos, que son más prolongadas que las que se miden en fonones generados en los semiconductores convencionales. Estos lentos procesos, denominados de termalización, se atribuyen a la existencia de un cuello de botella de fonones calientes provocado por un incremento de la reabsorción de fonones, el cual es debido a un incremento en la población de fonones causado por una densidad elevada de portadores de carga.

Los portadores de carga fotogenerados se encuentran, inicialmente, en forma de excitones de Wannier-Mott, en los cuales, los portadores de carga que los forman se encuentran débilmente enlazados y terminan por separarse en intervalos de tiempo del orden de los picosegundos. Estos excitones pueden verse representados en la imagen izquierda de la Figura 7. El hecho de que los portadores “calientes” representados en la Figura 7 (b) se encuentren presentes en forma de portadores de carga libres es lo que hace que las perovskitas de haluros puedan ser consideradas como posibles materiales fotosensibles en células solares para portadores calientes. En las perovskitas de haluros los portadores de carga fotoexcitados con energía en exceso representados en (b) terminan por separarse y pueden ser extraídos de la lámina de perovskita antes de que se relajen hasta llegar al borde inferior de la banda de conducción los electrones y al borde superior de la banda de valencia los huecos.

Tras la separación de los portadores de carga y de que se produzca la disociación entre los quasiniveles de Fermi de electrones ($E_{F,n}$) y de huecos ($E_{F,p}$), los portadores fotogenerados tienen que desplazarse cada uno hacia un electrodo diferente. Debido a esto, todas las células solares deben presentar una asimetría mediante la que se garantice que los portadores de carga de diferente polaridad puedan ser recolectados y extraídos independientemente sobre contactos separados. Esto pone de manifiesto hasta que punto son importantes para el funcionamiento de las células solares de perovskitas las capas de transporte y los contactos entre estas y la lámina de perovskita, mediante los cuales se puede alcanzar la estructura de diodo necesaria para que la célula solar funcione adecuadamente.

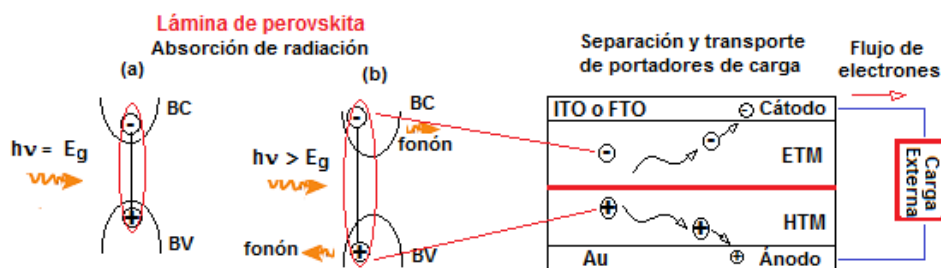


Figura 7. Imagen izquierda: Representación del proceso de excitación electrónica por iluminación de la lámina de perovskita: (a) Por absorción de fotones de igual energía que el intervalo de energías prohibidas en la perovskita se forman excitones, en los que electrón y hueco fotogenerados interactúan electrostáticamente a una distancia igual a E_g . Por absorción de fotones con $h\nu > E_g$ los electrones fotogenerados pasan a ocupar niveles en la banda de conducción situados por

encima del borde inferior de esta banda en una cantidad de energía igual a: $\Delta E = h\nu - E_g$. Este exceso de energía se transfiera al retículo cristalino de la perovskita en forma de fonones, lo que, finalmente, da lugar a la generación de calor, que eleva la temperatura del retículo cristalino. *Imagen derecha:* Los electrones y huecos que forman parte de los excitones representados en (a) y (b) pasan, a través de las interfases de contacto entre las láminas de perovskita, desde la banda de conducción de ésta a la de conducción del material transportador de electrones (ETM) y desde la banda de valencia de la perovskita al material transportador de huecos. A través de estos materiales transportadores de portadores de carga se produce el paso de electrones desde el ETM al electrodo que actúa como cátodo en la célula fotovoltaica, que es un electrodo transparente y conductor de óxido de estaño dopado con Indio (ITO) o con Flúor (FTO) y desde el material transportador de huecos se produce el paso de huecos desde el HTM al contraelectrodo metálico, que actúa como ánodo en la célula fotovoltaica. Desde el cátodo al ánodo tiene lugar el flujo de electrones, por lo que la corriente eléctrica pasaría en sentido contrario. La carga externa representa al aparato que se intercala en el circuito externo con el fin de aprovechar la energía eléctrica generada.

Una lámina de material transportador de portadores de carga debe caracterizarse por ser selectiva con respecto a un determinado tipo de portador. Para conseguir esta selectividad se debe recurrir a un material, en el cual, el borde inferior de la banda de conducción (en materiales transportadores de electrones) o con el borde superior de la banda de valencia (en materiales transportadores de huecos), se encuentren convenientemente alineados, es decir, algo por debajo del borde inferior de la banda de conducción de la perovskita, o algo por encima del borde superior de la banda de valencia de la perovskita.

De este modo se consigue que electrones y huecos fotogenerados fluyan espontáneamente hacia las láminas de ETM y de HTM, respectivamente, y que las propias capas de portadores consigan bloquear el paso de portadores de carga opuesta, debido a que éstos no encuentran niveles energéticos vacíos disponibles. Se ha podido demostrar que basta con que el dispositivo fotovoltaico muestre dos regiones separadas caracterizadas por una conductividad diferente para electrones y huecos, para obtener una separación entre los portadores de carga fotogenerados. Al producirse el contacto entre las capas de material transportador de huecos y del material transportador de electrones con la lámina de perovskita, se consigue una nivelación entre los niveles de Fermi, E_F , a través del conjunto del dispositivo fotovoltaico, de tal modo que la diferencia entre las funciones de trabajo de las láminas transportadoras de portadores de carga da lugar a la formación de un voltaje interno (build-in voltage, V_{bi}).

Diferentes tecnologías de elaboración de células solares de perovskitas pueden dar lugar, bien a que V_{bi} actúe a través de toda la anchura de la lámina de material fotosensible, o bien, que solo actúe a través de una delgada región de carga espacial. En diversos artículos se ha discutido sobre el papel que desempeña V_{bi} , ya que su magnitud, así como la anchura a través de la que actúa este voltaje, ejerce una influencia directa sobre el mecanismo de separación entre portadores de carga, tanto en la oscuridad como bajo iluminación. Se ha investigado cual es la interacción existente entre el voltaje interno, el flujo por conducción de portadores de carga y el flujo por difusión de los mismos. En el estudio se varió el valor de V_{bi} eligiendo diversos materiales transportadores de electrones caracterizados por funciones de trabajo de extracción de electrones que variaban en alrededor de 1 eV.

Se observó que los potenciales a circuito abierto que se medían apenas mostraban variación, lo que parecía indicar que el potencial interno desempeña un papel poco importante en la determinación del mecanismo de operación de los dispositivos. El resultado parece indicar que el valor del voltaje a circuito abierto es una función del proceso de recombinación de portadores de carga y de los cuasi-niveles de Fermi en la perovskita con los que se igualarían los niveles de Fermi en las capas transportadoras de portadores de carga.

Como consecuencia de esto, en la perovskita existiría una estructura de potencial de banda plana, en la cual, al no existir diferencia de potencial, no sería posible un transporte por migración y, por lo tanto, el transporte de portadores de carga vendría regido por difusión. De acuerdo con cálculos teóricos, se ha podido determinar que en aquellos dispositivos fotovoltaicos en los que la longitud de difusión de los portadores es mayor que el espesor de la región de carga espacial, como ocurre en la mayor parte de las perovskitas de haluros, el transporte de portadores de carga se produciría, predominantemente por difusión.

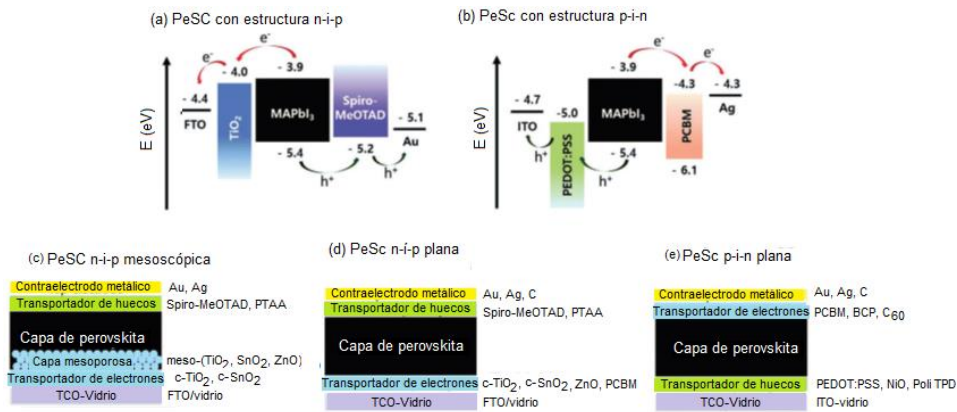


Figura 8. Diagrama de niveles energéticos de dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas como material fotosensible (PSCs): (a) una estructura de célula solar de tipo n-i-p y (b) de una estructura p-i-n. (c) estructura n-i-p mesoscópica, (d) estructura n-i-p plana y (e) estructura p-i-n.

La Figura 8 (a) y (b) muestra diagramas representativos de las configuraciones n-i-p y p-i-n; (c) Estructura n-i-p mesoscópica y (d) Estructura n-i-p plana y (e) estructura p-i-n. Las flechas trazadas en las partes superiores e inferiores de las figuras indican, respectivamente el desplazamiento espontáneo de electrones y huecos bajo iluminación de la célula solar.

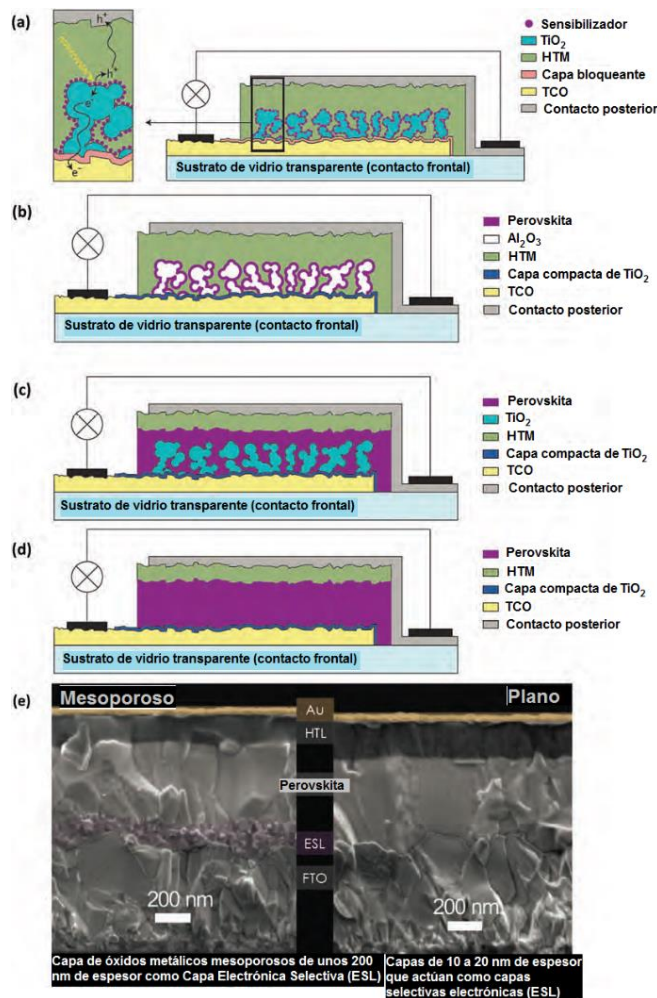


Figura 9. (a), (b), (c) y (d) Diseño de diversas células de perovskitas. (e) Imagen de microscopio electrónico del corte de una célula de perovskita. TCO (Transparent Conducting Oxide, Óxido Conductor Transparente; HTL (Hole Transporting Layer); FTO (Fluor Tin Oxide).

En la Figura 9 se muestran diversos diseños de células solares de perovskitas, así como una imagen tomada con el microscopio electrónico de un corte de una célula solar de perovskita.

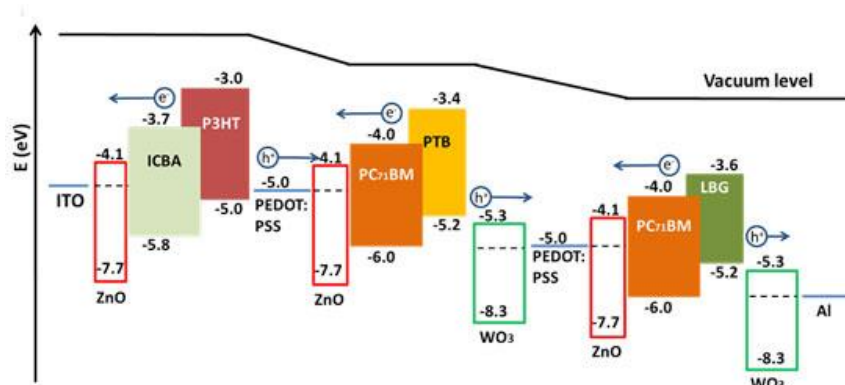


Figura 10. Diagrama de niveles energéticos de diversos materiales transportadores de electrones (ETM) y de materiales transportadores de huecos (HTM). Los valores a los que aparecen el nivel inferior de la banda de conducción y el superior de la banda de valencia para ITO, ZnO, y WO₃ se determinaron mediante espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta [(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)]; el resto de los valores fueron tomados de datos bibliográficos.

La Figura 10 muestra los diagramas de niveles energéticos de diversos materiales transportadores de electrones (ETM) y de materiales transportadores de huecos (HTM) en comparación con el nivel de Fermi de un electrodo transparente de óxido de estaño dopado con indio (ITO) (a la izquierda) y con el valor del nivel de Fermi del Aluminio como contraelectrodo metálico. Los valores a los que aparecen el nivel inferior de la banda de conducción y el superior de la banda de valencia para ITO, ZnO, y WO₃ se determinaron mediante espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta [(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)]; el resto de los valores fueron tomados de datos bibliográficos.

Frecuentemente se ha recurrido a utilizar una secuencia de capas transportadoras de portadores de carga o bien, se añaden dopantes con el fin de aumentar la conductividad y de mejorar los procesos de extracción de portadores.

2. CARACTERIZACIÓN CORRIENTE-VOLTAJE DE LAS CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS Y CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN

En la Figura 11(a) se muestran las representaciones gráficas de la densidad de corriente como función del voltaje que se obtienen en la oscuridad y bajo iluminación que simulaba unas condiciones correspondientes a AM 1.5 G estándar. El espectro correspondiente a condiciones AM1.5 G con una irradiancia igual a 100 mW cm^{-2} (condiciones a la que suele aludirse como iluminación de 1 Sol y que se refieren a la potencia radiante incidente sobre el dispositivo, P_L). La distribución espectral de la radiación corresponde al espectro global estándar de referencia, el cual se obtiene como media de las irradiancias solares directa y difusa, que atraviesan un espesor de atmósfera (Air Mass, AM) correspondiente a un rayo que forma un ángulo con el zénit igual a $\cos(1/1.5) = 48.19^\circ$. En la Figura 11

(b) se muestra la representación semilogarítmica de las curvas de la densidad de corriente como función del voltaje.

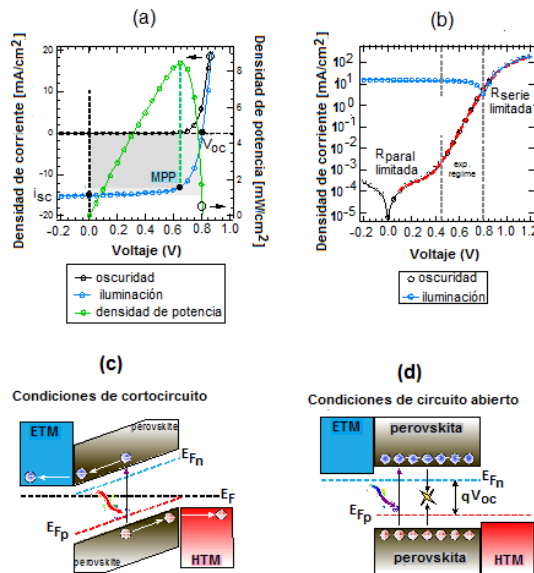


Figura 11. (a) Característica corriente-voltaje, en la oscuridad y bajo iluminación que simulaba una AM 1.5 G. El eje de ordenadas derecho muestra la densidad de potencia como función del voltaje de una célula solar de perovskita. El punto de máxima potencia (MPP) indica la situación en que el producto del potencial y la densidad de corriente alcanza su valor máximo. Por lo tanto, hay que buscar que el dispositivo trabaje siempre bajo condiciones de máxima potencia, lo que le lleva a obtener una eficiencia de conversión máxima. Para ello, el sistema tiene que trabajar con una resistencia total correspondiente a dicho punto (R_{PM}), el cual viene dado por $R_{PM} = V_{PM}/i_{PM}$. La recta vertical trazada desde el MPP delimita la zona donde se obtiene máxima potencia para diferentes intensidades de iluminación. El factor de llenado (fill factor = ff) se define como la relación entre la densidad de potencia máxima = $V_{PM} \times i_{PM}$ y el producto $V_{OC} \times i_{SC}$. (b) Representación semilogarítmica de las curvas corriente voltaje registradas en la oscuridad y bajo iluminación, incluyendo un ajuste de acuerdo con la ecuación de Shockley generalizada. (c) Diagrama de bandas energéticas de una célula solar de perovskita funcionando en condiciones de cortocircuito. (d) Diagrama de bandas energéticas de una célula solar de perovskita funcionando en condiciones de circuito abierto. En cortocircuito, los portadores de carga fotogenerados son extraídos, mientras que en condiciones de circuito abierto los portadores de carga no pueden ser extraídos de la banda de valencia (huecos) y de la de conducción (electrones), y se igualan entre sí las velocidades de generación y recombinación. En circuito abierto se produce una disociación entre los cuasi-niveles de Fermi de electrones y huecos, lo que da lugar a la generación del potencial a circuito abierto, V_{OC} .

En condiciones de cortocircuito, bajo las cuales ánodo y cátodo de la célula se encuentran conectados a través de un circuito externo en el que no hay resistencia eléctrica alguna, lo que permite trabajar a voltaje cero, se mide una densidad de corriente, denominada densidad de corriente en cortocircuito, i_{SC} . La Figura 11(c) muestra el diagrama de niveles energéticos correspondiente a las condiciones de cortocircuito. Puede observarse en la figura que los niveles de Fermi de todas las capas que forman la célula de perovskita se igualan entre sí, y los portadores de carga fotogenerados son extraídos del dispositivo fotovoltaico antes de que comience la recombinación. El transporte de carga puede ocurrir tanto por conducción como por difusión, según sea el valor que adquiera el voltaje interno, V_{bi} .

En condiciones de circuito abierto (imagen (d) en la Figura 11) no puede producirse flujo de cargas y, por lo tanto, los portadores de carga fotogenerados no pueden ser extraídos de la banda de conducción (los electrones y de la banda de valencia (los huecos) de la perovskita. En estas condiciones la disociación que se produce entre los cuasi-niveles de Fermi para electrones ($E_{F,n}$) y huecos ($E_{F,p}$) resulta compensada por la diferencia de potencial externa aplicada, el denominado voltaje a circuito abierto (V_{OC}). Bajo condiciones de circuito abierto, las bandas de valencia y de conducción adoptan ambas una disposición alineada y plana y, aunque sigue produciéndose absorción de radiación y, por lo tanto, se produce el paso de electrones desde la banda de valencia a la de conducción, también se produce, a la misma velocidad, el paso de electrones desde la banda de conducción a la de valencia, dando lugar a la recombinación de portadores (es decir, a la reconstrucción de los enlaces del retículo que habían quedado incompletos como consecuencia del proceso de fotoexcitación) y a la conversión en energía térmica de la energía de los enlaces rehechos.

Por lo tanto, la situación de circuito abierto ofrece la mejor oportunidad para estudiar los mecanismos a través de los cuales se producen las pérdidas por recombinación que tienen lugar en los dispositivos fotovoltaicos. Si se hace crecer el valor del voltaje aplicado a la célula por encima de V_{OC} tiene lugar una inyección de portadores de carga que se recombinan en el interior del dispositivo.

El punto de potencia máxima, que aparece marcado en la Figura 11(a) como MPP (Maximum Power Point, MPP), indica la situación en que el producto del potencial y la densidad de corriente alcanza su valor máximo. Por lo tanto, hay que buscar que el dispositivo trabaje siempre bajo condiciones de máxima potencia, lo que le lleva a obtener una eficiencia de conversión máxima. Para ello, el sistema tiene que trabajar con una resistencia total correspondiente a los puntos situados sobre la perpendicular trazada desde MPP hacia arriba, recta que permite obtener los valores de la resistencia a potencia máxima (R_{PM}), los cuales vienen dados por la relación $R_{PM} = V_{PM}/i_{PM}$. La recta vertical trazada desde el MPP delimita la zona donde se obtiene máxima potencia para diferentes intensidades de iluminación.

El factor de llenado (fill factor = ff) se define como la relación entre la densidad de potencia máxima = $V_{PM} \times i_{PM}$ y el producto $V_{OC} \times i_{SC}$, es decir:

$$ff = \frac{i_{MPP} \times V_{MPP}}{i_{SC} \times V_{OC}} = \frac{P_{m\acute{a}x}}{i_{SC} \times V_{OC}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

El factor de llenado puede ser considerado como la relación existente entre la potencia máxima realmente extraíble del dispositivo, y la potencia eléctrica que sería teóricamente posible extraer del mismo, la cual viene dada por el producto ($i_{SC} \times V_{OC}$). Esta relación aparece representada en la Figura 11(a) por los dos rectángulos enmarcados entre líneas verdes. Se puede afirmar que el ff describe la “rectangularidad” de la curva i-V. El valor de $P_{m\acute{a}x}$ puede ser despejado de la expresión anterior, con lo que se obtiene la siguiente ecuación:

$$P_{m\acute{a}x} = ff \times i_{SC} \times V_{OC} \quad (\text{Ecuación 2})$$

La eficiencia de conversión de un dispositivo fotovoltaico, η , se define como la relación entre la potencia eléctrica producida bajo condiciones correspondientes al punto de potencia máxima (MPP) y la potencia aportada por la iluminación, P_L , es decir:

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_L} = ff \frac{i_{SC} \times V_{OC}}{P_L} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Así pues, al llevar a cabo la construcción de un dispositivo fotovoltaico hay que tratar de conseguir un valor máximo para los valores del ff, de i_{SC} y de V_{OC} . La máxima potencia del dispositivo podrá ser alcanzada siempre que la resistencia eléctrica de la carga en el circuito externo se adapte al valor $R_{PM} = V_{PM}/i_{PM}$ (donde R_{PM} representa a la resistencia que da lugar a la potencia máxima y V_{PM} y i_{PM} , los valores del voltaje y de la densidad de corriente a potencia máxima).

La relación entre corriente y voltaje en una célula solar es la denominada ecuación generalizada de Shockley, la cual puede ser escrita del siguiente modo:

$$i(V) = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{e_0(V - iR_{serie})}{n_{id}k_B T} \right] - 1 \right\} + \frac{(V - iR_{serie})}{R_{paral}} - i_{foto} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde i_0 representa la densidad de corriente de saturación en la oscuridad, e_0 la carga del electrón, n_{id} el factor de idealidad del diodo, R_{serie} la resistencia en serie en el circuito representativo del dispositivo, R_{paral} la resistencia en paralelo, k_B la constante de Boltzmann y i_{foto} la densidad de fotocorriente. En la Figura 11(b) puede observarse la influencia que ejercen estos parámetros. En dicha

figura se ha ajustado la respuesta i - V en la oscuridad ($i_{\text{foto}} = 0$) con la ecuación generalizada de Schokley, que viene representada por la línea a puntos rojos. El comportamiento exponencial del dispositivo viene controlado por la combinación de las propiedades del material, que vienen expresadas por los factores i_0 y n_{id} . Recientemente se ha aportado una nueva denominación para i_0 , a la que se ha denominado “*corriente de recombinación en equilibrio térmico*”, ya que corresponde a la recombinación de portadores de carga generada por la radiación térmica de fondo. En el caso de diodes ideales se cumple que $n_{\text{id}} = 1$, e i_0 contiene toda la información sobre la recombinación de portadores de carga. En muchos casos, sin embargo, el valor de n_{id} es diferente de la unidad, lo que se interpreta como debido a que en el dispositivo solar en que esto se cumple existe un predominio del proceso de recombinación. Las resistencias en serie y en paralelo dan lugar a pérdidas que explican que el dispositivo se desvíe de un comportamiento exponencial.

En el término R_{serie} se incluyen resistencias que actúan en el interior del dispositivo, las cuales pueden afectar negativamente al valor del factor de llenado. En la Figura 11(b) queda reflejado como influye la resistencia en serie en la zona de voltajes elevados. La resistencia en paralelo, R_{paral} , da idea de de las corrientes de pérdida en el interior del dispositivo, las cuales pueden ser debidas a la existencia de huecos en el material, y que afectan al valor de la densidad de corriente a bajos voltajes. En caso de que R_{paral} presente valores bajos, puede incluso ocurrir que decrezca el valor del voltaje a circuito abierto. De acuerdo con lo anterior, se debe tratar de conseguir que los dispositivos fotovoltaicos presenten elevados valores para la resistencia en paralelo y bajos valores para la resistencia en serie.

La Figura 12 muestra una características típica Corriente –Potencial (I - V), así como el IPCE de una célula solar de perovskita. En la parte (a) aparecen las representaciones gráficas de la fotocorriente como función del voltaje de célula a diferentes intensidades de iluminación: 100 (curva roja), 50 (curva azul) y 10 (curva azul celeste) mW cm^{-2} y en la oscuridad, (curva en negro). En la parte (b) de la figura se muestra el espectro IPCE (en azul) y absorbancia como función de la longitud de onda (en rojo) de una capa de perovskita de un espesor de 285 nm. El corte de la curva en azul con el eje de abscisas marca la longitud de onda límite ($\lambda_{\text{lím}} \approx 800$ nm), a partir de la cual los fotones de mayor longitud de onda no poseen energía suficiente como para que los electrones de la banda de valencia de la perovskita puedan superar la brecha entre bandas, cuyo valor, E_g , se obtiene resolviendo el cociente $[1240/\lambda_{\text{lím}}(\text{nm})] = 1240/800 = 1.55$ eV, que es igual al valor del intervalo de energías prohibidas en la perovskita de triioduro de plomo y metilamonio: MAPbI_3 .

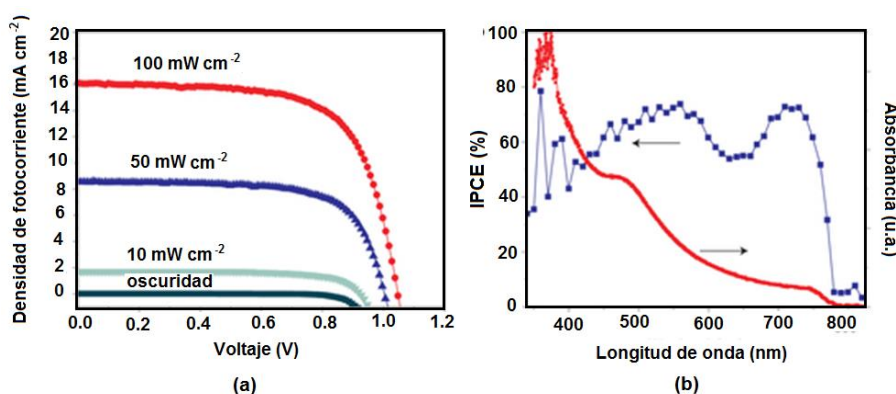


Figura 12. Características Corriente –Potencial (I - V) típicas y IPCE de una célula solar de perovskita. (a) Representaciones de la fotocorriente frente al voltaje de célula a diferentes intensidades de iluminación: 100 (curva roja), 50 (curva azul) y 10 (curva azul celeste) mW cm^{-2} y en la oscuridad, (curva en negro). (b) Espectro IPCE (en azul) y absorbancia como función de la longitud de onda (en rojo) de una capa de perovskita de un espesor de 285 nm. El corte de la curva en azul con el eje de abscisas marca la longitud de onda límite ($\lambda_{\text{lím}} \approx 800$ nm), a partir de la cual los fotones de mayor longitud de onda no poseen energía suficiente como para que los electrones de la banda de valencia de la perovskita puedan superar la brecha entre bandas, cuyo valor E_g se obtiene dividiendo $[1240/\lambda_{\text{lím}}(\text{nm})] = 1240/800 = 1.55$ eV, que es igual al valor del intervalo de energías prohibidas en la perovskita de triioduro de plomo y metilamonio: MAPbI_3 .

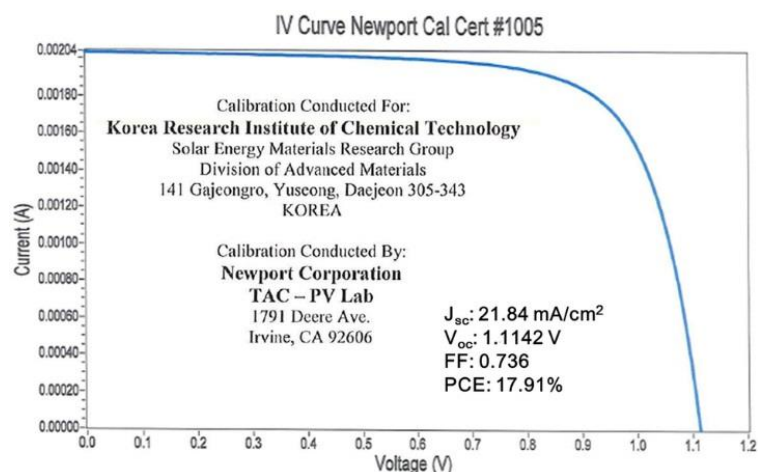


Figura 13. Característica Corriente-Potencial (I-V) y IPCE de una célula solar de perovskita calibrada institucionalmente, con la que se alcanzó una eficiencia de conversión del 17.91%.

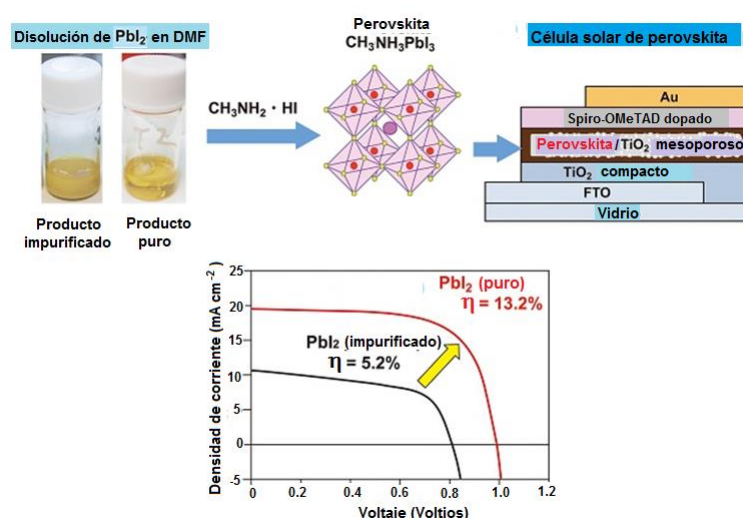


Figura 14. Características Corriente-Potencial (I-V) y IPCE de la misma célula solar de perovskita, elaborada, en un caso, a partir de una disolución de PbI_2 no purificado y en otro de PbI_2 purificado. Se observó una elevación del valor de la eficiencia de conversión desde el 5.2 al 13.2%.

A la hora de elaborar las celdas solares de perovskitas hay que tener en cuenta también que los reactivos de los que se parte se encuentren en niveles de pureza adecuados. La Figura 14 muestra el incremento en la eficiencia de conversión que se consiguió con una célula de perovskita elaborada partiendo de disoluciones de PbI_2 de grado de pureza elevado ($\eta = 13.2\%$) frente a la eficiencia medida cuando se partía de un PbI_2 menos puro ($\eta = 5.2$).

3. ELABORACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DE PEROVSKITAS. ELABORACIÓN DE LA CAPA TRANSPORTADORA DE HUECOS (HTL)

La capa transportadora de huecos puede elaborarse depositando TaTm, p-TPD o PEDOT:PSS sobre un sustrato de vidrio limpio. Uno de los fabricantes utilizó la siguiente receta: En el caso de TaTm el sustrato se transfiere a una cámara de vacío situada dentro de una caja de guantes llena de nitrógeno y en la que se hizo el vacío hasta alcanzar una presión de alrededor de 10^{-6} mbar. El material se sublima por aplicación de una temperatura de alrededor de 250°C lo que conduce a una velocidad de evaporación de unos 0.5 \AA s^{-1} .

La velocidad de evaporación y el espesor de la muestra (10-50 nm) se controlan mediante sensores unidos a una microbalanza de cuarzo. En el caso del p-TPD y del PEDOT:PSS, se recurre en

ambos casos a depositarlos por recubrimiento rotatorio (spin coating) desde una disolución que los contiene, la cual se hace gotear sobre un sustrato rotatorio. El p-TPD se disuelve en 1,2-Diclorobenceno hasta una concentración de 7 mg/ml y el dispositivo rotatorio se introduce en caja de guantes rellena con nitrógeno. De este modo se consiguen capas de un espesor de unos 10 nm. Tras el depósito, se procede al “templado” (annealing) del mismo a una temperatura de 110°C con el fin de eliminar el disolvente que pueda quedar. El PEDOT:PSS se deposita desde una disolución acuosa bajo condiciones ambiente hasta alcanzar espesores de alrededor de 40 nm y después se procede a un proceso de templado a 130°C dentro de la caja de guantes.

4. PREPARACIÓN DE LA CAPA DE PEROVSKITA

Las Figuras 15, 16 y 17 dan una idea gráfica de alguno de los diferentes métodos que se han ido desarrollando con el fin de obtener las perovskitas de organohaluros y plomo. Estos métodos se basan en la facilidad con que tiene lugar la reacción entre el ioduro plumboso y los halogenuros de alquilamonio, la cual puede describirse de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



Las películas de perovskitas pueden ser elaboradas siguiendo los mismos métodos que se emplean en la fabricación de las películas de materiales transportadores de huecos, es decir depositando los reactivos de la reacción anterior, bien desde disoluciones de los mismos, o bien desde el estado vapor, en el interior de cajas de guantes y en atmósfera de nitrógeno. El depósito desde disoluciones puede llevarse a cabo en una sola etapa o en dos consecutivas, tal como se describe en las figuras mencionadas. Terminada la reacción de formación de la perovskita se lava la película formada con clorobenceno, el cual elimina los restos de los disolventes sin afectar a la perovskita. En el proceso en dos etapas se utiliza como soporte una lámina de TiO_2 a la que se hace girar. En la primera etapa: se hace gotear sobre el soporte giratorio de TiO_2 una disolución de PbI_2 en N,N'-dimetilformamida (DMF). En la segunda etapa, se hace gotear sobre la capa sólida de PbI_2 formada anteriormente, una disolución de CH_3NH_3I en alcohol isopropílico (IPA), lo que lleva a la formación de una película sólida de la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ que es sometida a un proceso de templado (annealing) a 100°C.

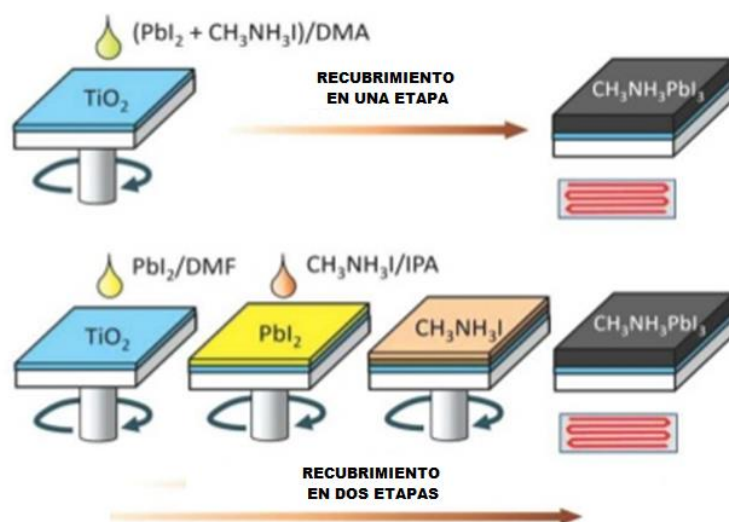


Figura 15. Imagen de arriba: Proceso de recubrimiento en una etapa de una lámina de TiO_2 a la que se hace girar: se hace gotear sobre la lámina de TiO_2 una disolución de una mezcla de ioduro de metilamonio (CH_3NH_3I) y de ioduro plumboso (PbI_2) en dimetilacetamida (DMA), lo que lleva a la formación de una película sólida de la perovskita ioduro de plomo y de metilamonio $CH_3NH_3PbI_3$. Imagen de abajo: Proceso de recubrimiento en dos etapas de una lámina de TiO_2 a la que se hace girar: Primera etapa: se hace gotear sobre el soporte giratorio de TiO_2 una disolución de PbI_2 en N,N'-dimetilformamida (DMF). Segunda etapa: formada la capa sólida de PbI_2 se hace gotear sobre ella una disolución de CH_3NH_3I en alcohol isopropílico (IPA), lo que lleva a la formación de una película sólida de la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$.

En el proceso en una sola etapa (véase imagen de arriba en la Figura 15) se utiliza como soporte para el depósito una lámina de TiO_2 que a la que se hace girar y sobre ella se hace gotear una disolución de una mezcla de ioduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) y de ioduro plumboso (PbI_2) en dimetilacetamida (DMA), lo que lleva a la formación de una película sólida de la perovskita ioduro de plomo y de metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, la cual es entonces sometida a un proceso de annealing a 100°C .

En el método de depósito desde fase vapor (véase la Figura 16) se colocan en dos crisoles separados PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Los crisoles se calientan en una cámara de evaporación evacuada hasta una presión de 10^{-6} mbar. El crisol en que se encuentra el PbI_2 se calienta hasta una temperatura de 250°C y hasta 70°C aquel en que se ha puesto el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Los vapores resultantes se hacen incidir sobre un sustrato de TiO_2 sobre el que tiene lugar la reacción de formación de la perovskita.

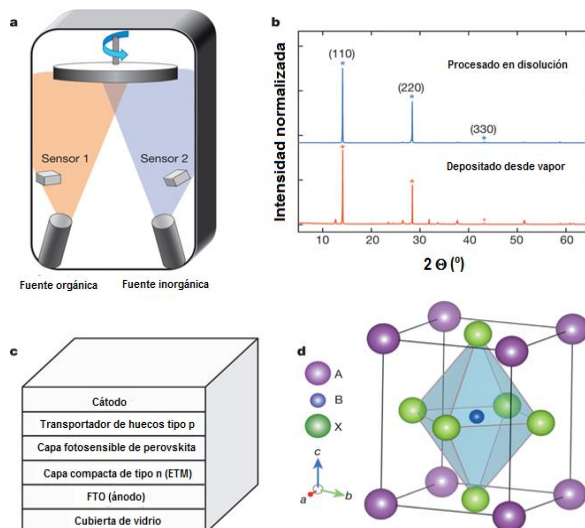


Figura 16. (a), Sistema de evaporación térmica por doble fuente para el depósito de perovskita; la fuente orgánica emite ioduro de metilamonio y la fuente inorgánica PbI_2 . (b) Espectros de difracción de rayos X de una película de perovskita procesada por disolución (en azul) y de una película de perovskita depositada desde el vapor (en rojo). (c) Estructura genérica de una célula solar de perovskita plana por heterounión p-i-n. (d), Estructura cristalina del sensibilizador de perovskita de fórmula ABX_3 , donde A es metilamonio, B es Pb and X puede ser cualquiera de los iones I^- , Br^- o Cl^- o combinaciones de entre los mismos.

Diferentes métodos de depósito de películas de perovskita



Figura 17. (a) Proceso de recubrimiento en una etapa de una lámina de TiO_2 a la que se hace girar: se hace gotear una disolución de una mezcla de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y de PbI_2 en dimetilacetamida (DMA), lo que lleva a la formación de una película sólida de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. (b) Formación de una película sólida de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por inmersión en dos etapas, primero en una disolución de PbI_2 en N,N-dimetilformamida (DMF) y segundo en una disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

en alcohol isopropílico (IPA). (c), Sistema de evaporación térmica por doble fuente para la deposición de sensibilizadores (absorbentes) de perovskita; la fuente orgánica emite yoduro de metilamonio y la fuente inorgánica PbI_2 . (d) Proceso de depósito desde disolución asistido por vapor: Sobre un sustrato de TiO_2 depositado sobre un electrodo transparente de óxido de estaño se deposita la capa inorgánica de PbI_2 y sobre ella se deposita desde vapor orgánico el yoduro de metilamonio. El resultado de la reacción entre la capa inorgánica y la orgánica es la formación de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

5. ELABORACIÓN DE LA CAPA TRANSPORTADORA DE ELECTRONES (ETL)

Cuando no se utiliza el TiO_2 como transportador de electrones, entonces es la propia perovskita la que puede actuar como sustrato para el depósito de las capas de HTM y de ETM o solamente la de HTM, pues la propia perovskita puede actuar como material transportador de electrones. Cuando el ETM es el fullereno, C_{60} , el proceso de depósito sobre el sustrato de perovskita se lleva a cabo en el interior de una caja de evaporación y en atmósfera de nitrógeno a una presión de 10^{-6} mbar

A la hora de comparar los métodos de elaboración de células solares de perovskitas con los empleados en la fabricación de las células solares de primera y segunda generación hay que tomar en consideración que todos los métodos de depósito de perovskitas tienen lugar a bajas temperaturas (por debajo de 150°C), lo que permite depositarlas sobre sustratos flexibles de terftalato de polietileno (PET).

Hay que tener en cuenta que al incrementar la concentración de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en la disolución se puede lograr un aumento del tamaño de las cristalitas de perovskita desde unos 90 nm hasta alrededor de 700 nm, lo que, finalmente, se traduce en un incremento sustancial de la eficiencia de conversión de las células solares resultantes.

En el proceso de depósito pueden influir negativamente el hecho de que la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ es inestable en presencia de humedad, degradándose a temperaturas elevadas para formar PbI_2 debido a la pérdida de yoduro de metilamonio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Otro inconveniente muy a tener en cuenta es que el plomo y sus iones son altamente perjudiciales para el medioambiente, lo que ha dado impulso a investigaciones que tratan de sustituir a este elemento metálico por otro metal que ejerza el papel del plomo, como es el estaño, el cual pertenece al mismo grupo del Sistema Periódico que el plomo, pero que no da lugar a los efectos nocivos sobre la Naturaleza que da el plomo.

Se van a describir a continuación los diferentes tipos de células solares de perovskitas que han ido elaborándose a lo largo del tiempo, sus procesos de fabricación y los resultados obtenidos para sus eficiencias de conversión.

6. PEROVSKITAS COMO MATERIALES FOTOSENSIBLES EN CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES

Tal como se describieron en páginas anteriores, estas células solares se elaboraron haciendo uso de un óxido conductor transparente (TCO, Transparent Conducting Oxide) como sustrato sobre el que se depositó una capa nanoporosa de TiO_2 y, encima de ella, como sensibilizadora del dióxido de titanio, una capa de perovskita, de las cuales la primera que fue utilizada fue la perovskita de bromuro de plomo y metilamonio ($\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbBr}_3$). Esta parte de la fotocélula fue puesta en contacto con un electrolito que contenía el par redox I^-/I_3^- , en el cual los iones yoduro desempeñaban el papel de transportadores de los huecos que extraían de la banda de valencia de la perovskita, tras ser iluminada por luz solar, y llevarlos tras ser oxidados por dichos huecos a iones triioduro (de acuerdo con la reacción: $3 \text{I}^- + 2 \text{h}^+ \rightarrow \text{I}_3^-$) hasta el contraelectrodo metálico donde se produce la reacción de reducción: $\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{I}^-$.

Con este diseño se consiguió una eficiencia de conversión del 2.2% (*Y. Shirai et al. Trabajo presentado en 210th ECS Meeting, Cancún, México, Octubre de 2006*). Posteriormente, con el mismo diseño, se sustituyó la perovskita de bromuro por la de yoduro, cuyo intervalo de energías prohibidas, de 1.5 eV, se adaptaba mejor al espectro solar. Con la perovskita $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ como fotosensibilizador se consiguió una eficiencia de conversión del 3.8% (*T. Miyasaka et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 2009, 6050*).

El incremento en la eficiencia se atribuyó a que la perovskita de iodo tenía un intervalo de energías prohibidas más bajo que la de bromo, lo que hacía más amplia la parte del espectro solar de la cual era capaz de absorber fotones. De este modo se conseguían mayores valores de la densidad de corriente en cortocircuito, i_{cc} , lo que explicaba el incremento en la eficiencia de conversión.

Optimizando el proceso de elaboración de la capa de perovskita de $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ y de las nanopartículas a partir de las que se preparaba la lámina mesoporosa de TiO_2 se consiguió llegar hasta una eficiencia del 6.5% (N.G. Park et al., *Nanoscale*, 2011, 3, 4088). Estas células, que utilizaban un electrolito líquido, se caracterizaban por una elevada inestabilidad, lo que hacía que su eficiencia de conversión decreciese en alrededor del 80% en apenas diez minutos de funcionamiento, por lo que se abandonó este campo de investigación, tratando de sustituir el electrolito líquido, cuyo papel era transportar huecos hacia el contraelectrodo, por un material transportador de huecos de naturaleza sólida. De este modo se reducía la inestabilidad inherente a la dificultad de evitar la pérdida de líquido, aunque también hay que tener en cuenta que el contacto entre una capa sólida de perovskita y otra, también sólida de transportador de huecos no podía llegar a ser tan íntima como el que es posible conseguir entre un líquido y un sólido.

7. CÉLULAS SÓLIDAS DE PEROVSKITAS, CON TiO_2 DE ESTRUCTURA MESOPOROSA

La primera célula solar de perovskita, en la que se sustituyó el electrolito con par redox disuelto por un material transportador de huecos (HTM) sólido depositado sobre el contraelectrodo metálico y en contacto con la perovskita, fue elaborada por Park et al. (*Sci. Rep.*, 2012, 2, 591). El material transportador de huecos sólido del que hicieron uso fue el spiro-o-MeTAD y la célula solar, que utilizó como material fotosensible la perovskita $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ y como material transportador de electrones una capa mesoporosa de TiO_2 depositada sobre un electrodo conductor transparente, mostró una eficiencia de conversión del 9.7%. El grupo de Snaith (*Science*, 2012, 338, 643) logró, con el mismo diseño de célula, pero haciendo uso de una perovskita combinada de dos haluros, $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, depositada sobre un sustrato de Al_2O_3 , una eficiencia de conversión del 10.9%. En ambos casos se detectó un incremento significativo de la estabilidad a lo largo del tiempo de la célula, en comparación con el tiempo de vida mostrado por los modelos que utilizaban electrolitos líquidos. Se comprobó que factores tales como el recubrimiento superficial, el tamaño de grano y la uniformidad en los tamaños (que crecía al aumentar las concentraciones de las disoluciones de las que se partía a la hora de sintetizar la perovskita, lo que conducía a una mayor eficiencia de conversión), la rugosidad y, en conjunto, la morfología de la capa de material fotosensible, eran determinantes en la consecución de mayores valores de la eficiencia (Y. Yang et al., *J. Mater. Chem., A* 2015, 3, 9032).

Introduciendo una película compuesta de $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ formada haciendo gotear el ioduro de plomo disuelto sobre una película de TiO_2 en una disolución de $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{I}$ en una disolución de isopropanol, Grätzel et al. (*Nature*, 2013, 499, 316) consiguieron sintetizar películas de $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ de una mejor morfología, con las cuales lograron llegar a una eficiencia de conversión del 15.0%, que era reproducible.

Recurriendo a cambios en los disolventes utilizados, S. I. Seok et al. (*Nat. Mater.*, 2014, 13, 897) consiguieron capas de perovskita de $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x = 0.1 \rightarrow 0.15$), de mayor uniformidad y densidad, con las que llegaron a una eficiencia de conversión del 16.2%. N. G. Park et al. (*Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9, 927) haciendo uso de un proceso de spin-coating, sintetizaron películas de $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$, formadas por granos de forma cuboidal y de tamaño uniforme con las que llegaron a medir una eficiencia de conversión del 17.0%. S. I. Seok et al. (*Nature*, 2015, 517, 476) consiguieron estabilizar la estructura cristalina de la perovskita de triioduro de plomo y formamidinio (FAPbI₃), la cual presenta un intervalo de energías prohibidas algo más estrecho que la $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$, incorporando la perovskita tribromuro de plomo y de metilamonio, con cuya célula solar midieron una eficiencia de conversión certificada del 17.9%. El mismo grupo (*Science*, 2015, 348, 1234) consiguió una célula de perovskita

FAPbI₃ preparada haciendo uso de un método de intercambio intramolecular, con la que se midió una eficiencia de conversión certificada del 20.1%.

Pese a la elevada eficiencia de conversión conseguida hasta el momento con las células solares de perovskita, si se pretende llegar a una comercialización de las mismas que pueda competir con otras opciones, no se debe dejar de tener en cuenta cuestiones tales como el coste de las mismas y su estabilidad. Un factor que contribuye a incrementar el precio de las PeCSs es el precio del HTM elaborado a partir de spiro.Ome-TAD. Por esa razón se han probado como HTM compuestos como la politriarilamina (PTTA), que se comporta como un HTM de naturaleza orgánica altamente eficiente, aunque sea preciso doparle con sustancias como el Li-TFSI (Li-bis(trifluorometanosulfonilimida) o TBP (4-terbutilpiridina, las cuales influyen negativamente sobre la estabilidad de las células solares. También se han usado como HTMs compuestos inorgánicos tales como el ioduro cuproso, CuI, y el sulfocianuro cuproso, CuSCN, con los que se construyeron dispositivos que mostraron eficiencias del 6.0% y del 12.4%, respectivamente.

8. CÉLULAS SÓLIDAS DE PEROVSKITAS CON ESTRUCTURA N-I-P PLANA

Se habla de una estructura de heterounión plana en células de perovskitas en aquellos casos en los que se prescinde de la capa porosa de TiO₂, la cual se sustituye por una película compacta de dicho material. Como se indicó anteriormente, se define a una estructura como de tipo p-i-n o n-i-p), de acuerdo con la forma en que esté ordenada la secuencia de las capas de materiales diferentes que conforman el dispositivo fotovoltaico, empezando por aquella capa que primeramente recibe el haz de luz. En la estructura n-i-p plana la luz incide sobre un vidrio conductor transparente, el cual se encuentra encima de una capa de material transportador de huecos (HTM), que está colocada encima de la película de perovskita, y debajo de ésta se encuentra la capa de material transportador de electrones (ETM), que hace contacto con el contraelectrodo metálico. Como capas bloqueadoras de huecos se suelen utilizar películas compactas de TiO₂ o de ZnO, aunque estos materiales pueden también servir para elaborar capas transportadoras de electrones.

La primera célula de perovskita con estructura plana fue elaborada por H. J. Snaith et al. (*Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1739) y constaba de la siguiente secuencia de capas: FTO/TiO₂ compacto/perovskita/spiro-OMeTAD/Au. El mismo grupo publicó un artículo (*Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 151) sobre una célula solar de perovskita de heterounión plana que presentaba una eficiencia de conversión del 11.4%, lo que consiguieron mejorando las condiciones del proceso, cambiando la atmósfera bajo la que hicieron las manipulaciones, variando la temperatura del templado (annealing), modificando el espesor de las capas, etc. Igualmente, H. J. Snaith et al. (*Nature*, 2013, 501, 395), haciendo uso del método de deposición desde el vapor emitido por dos fuentes descrito en páginas anteriores para obtener una capa de la perovskita NH₃CH₃PbI_{3-x}Cl_x, lograron, con la misma secuencia de capas, una eficiencia de conversión de 15.4%.

Este incremento en el rendimiento del dispositivo parece deberse a que las películas de perovskita preparadas mediante el método de depósito desde dos fuentes de vapor presentan una morfología más uniforme y tersa que las obtenidas a partir de disoluciones. T. L. Kelly et al. (*Nat. Photonics*, 2013, 8, 133), haciendo uso del método de depósito secuencial, en el que el uso de disoluciones permite trabajar a bajas temperaturas y, por lo tanto, resulta más barato y menos contaminante, sintetizó una película de la perovskita NH₃CH₃PbI₃, y añadiendo una capa de ZnO como material transportador de electrones, ETM, consiguió una eficiencia de conversión de 15.7%. Mediante la utilización de una película de TiO₂ dopado con Ytrio (Y-TiO₂) como ETM y procediendo a un templado de la perovskita de NH₃CH₃PbI₃ se consiguió una disminución del proceso de recombinación de portadores de carga fotogenerados y se facilitó la extracción de dichos portadores, lo que llevó a una eficiencia de conversión del 19.3% (Y. Yang et al., *Science*, 2014, 345, 542).

9. CÉLULAS SÓLIDAS DE PEROVSKITAS CON ESTRUCTURA P-I-N PLANA

Las estructuras n-i-p y p-i-n planas se diferencian entre sí por la localización relativa de las capas de materiales transportadores de carga (véase la Figura 15). En el caso de la estructura p-i-n la capa de material transportador de huecos (HTM) se encuentra colocada directamente encima del sustrato de vidrio conductor transparente. A menudo se hace uso de una combinación de PEDOT:PSS como capa transportadora de huecos y del PC₆₁BM o del PC₇₁BM como material transportador de electrones. Las células solares de perovskitas de estructura p-i-n presentan algunas ventajas sobre las de estructura n-i-p, como que pueden ser elaboradas a bajas temperaturas, que no necesitan que se añadan dopantes a las capas de material transportador de huecos y que son compatibles con procesos de manufactura en que se hace uso de electrónica orgánica.

La primera célula solar de estructura p-i-n fue la elaborada por T. C. Wen et al. (*Adv. Mater.*, 2013, 25, 3727). El proceso de elaboración de las células se llevó a cabo por depósito térmico secuencial de C₆₀, batocuproína (BCP) y aluminio sobre un sustrato de ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃ y el dispositivo fotovoltaico presentó una eficiencia de conversión del 3.9%. Un 5.2% se midió para una célula solar de perovskita de estructura p-i-n elaborada por Y. M. Lam et al. (*Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 399) a partir de materiales en disolución. La célula solar construída estaba formada por la siguiente secuencia de capas: ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM/Al que se formaban un método de depósito de sde disolución en una sola etapa. En un depósito secuencial desde disoluciones se obtuvo una célula con la misma estructura en la que se midió una eficiencia de conversión del 7.4%.

En una célula solar con la misma estructura pero en la que la perovskita CH₃NH₃PbI₃ era depositada a partir de coevaporación de CH₃NH₃I y de PbI₂, H. J. Bolink et al. (*Natur Photonics*, 2013, 8, 128) se midió una eficiencia de conversión del 12%. J. Huang et al. (*Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2359) lograron incrementar hasta el 12.8% la eficiencia de conversión en una célula con la misma composición, aplicando dos capas de fullereno transportadoras de electrones con las cuales conseguían una pasivación de las trampas de cargas que se forman en los bordes de grano. En estos dispositivos se midieron, por primera vez en células de perovskitas, factores de llenado (ff) del 80%. También por primera vez se comprobó que si la perovskita se elaboraba a partir de una mezcla entre CH₃NH₃I y PbI₂ en la que el primer compuesto se encontraba en exceso, mejoraba la morfología de la capa de perovskita y con ello la eficiencia de conversión del dispositivo, cuando la perovskita se depositaba por un proceso de spin-coating en una sola etapa.

A la hora de elaborar células de perovskitas de estructura p-i-n hay que tener en cuenta que el proceso de depósito de perovskitas por spin-coating en una sola etapa sobre un electrodo conductor de óxido de estaño transparente (TCO) presenta el inconveniente de que hay que tratar de evitar que la película de perovskita sea tersa y que no presente pequeños orificios a través de los que se produzcan pérdidas de corriente.

Diversos trabajos de investigación indican que la morfología y la cristalinidad de la película de perovskita desempeñan un papel crucial en la eficiencia de conversión del dispositivo fotovoltaico. En algunos dispositivos se ha podido comprobar la influencia ejercida por el tamaño de grano que se alcanza en los procesos de cristalización. Un incremento en el tamaño de los microcristales hace disminuir la extensión de las fronteras entre cristales, que son los puntos donde tiene lugar la recombinación entre los portadores de carga fotogenerados. El tamaño de grano puede incrementarse mediante el uso de procesos de templado (annealing).

Para mejorar el transporte de electrones en la zona de contacto entre la capa transportadora de electrones y el contraelectrodo metálico se recurrió a utilizar capas intermedias entre ambas elaboradas a partir de diversos materiales, comprobándose que el uso de una capa de LiF elevaba la eficiencia de conversión del dispositivo.

Para mejorar la estabilidad de las células solares de tipo p-i-n se recurrió al uso de materiales transportadores de huecos de naturaleza inorgánica. Con una capa de NiO dopada con Cu se logró una eficiencia de conversión del 17.1% y se mejoró la estabilidad del dispositivo (S. I. Seok *et al.*, *Adv. Mater.*, 2015, 27, 4011). Haciendo uso de una capa electrodepositada de CuSCN como material transportador de huecos en una célula de perovskita de estructura p-i-n se consiguió una eficiencia de conversión del 16.6% (C. Huang *et al.*, *Nano Lett.*, 2015, 15, 3723).

Otras estrategias en la fabricación de células solares de perovskitas son aquellas en las que se prescinde, bien de la capa de material transportador de huecos o bien de la capa de material transportador de electrones. En el primero de los casos, se elaboraron estructuras tales como la de fórmula ITO/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM/Bis-C₆₆/Ag o la de fórmula ITO/CH₃NH₃PbI₃/C₆₀/BCP/Ag (donde BCP = 2,9 dimetil-4,7-difenil-1,10 fenantrolina), con las que se midieron eficiencias de conversión del 11.0% y del 16.0%, respectivamente. El Bis-C₆₆ y el BCP se utilizaron con el fin de bloquear los huecos y de facilitar el transporte de electrones. En el caso de las células sin ETM se comprobó que la propia perovskita, puesta en contacto directo con el electrodo de ITO o de FTO actuaba como conductor de electrones.

La gran diversidad de estructuras con las que se han elaborado hasta el momento las células de perovskitas se explica por las excelentes propiedades optoelectrónicas de este tipo de materiales. No obstante, hay que seguir investigando cuestiones tales como la estabilidad de los dispositivos y los posibles efectos nocivos que sobre el medioambiente pueda ejercer la presencia de iones Pb²⁺ en la composición de la capa de material fotosensible, lo que se ha tratado de superar sustituyendo al Pb por Sn.

Los campos en los que se considera que merece la pena seguir investigando son: los componentes de los dispositivos, con lo que pudiera conseguirse una mejora en la comprensión de los mecanismos que condicionan el funcionamiento de las células solares así como encontrar diseños que lleven a conseguir mejores eficiencias de conversión y buscar estequiometrías de las perovskitas que conduzcan a mayores estabilidades de los dispositivos frente al aire y frente al agua.

También es preciso conseguir incrementar la estabilidad de los dispositivos y la reproducibilidad de su funcionamiento. Otras áreas de estudio son el transporte de cargas, la ingeniería de las interfaces, con el fin de perfeccionar los contactos entre las diversas capas de materiales que conforman las células y de conseguir buenos alineamientos entre los niveles de energía de los diversos materiales en contacto, lo que contribuiría a optimizar el voltaje a circuito abierto que producirían las células. También la búsqueda de nuevos materiales y la utilización de tecnologías de fabricación avanzadas pueden contribuir al desarrollo de este campo de estudio y a conseguir que las eficiencias de conversión lleguen a superar las conseguidas con las células solares de segunda generación, como las de películas delgadas de telururo de cadmio.

Tabla 1
Evolución de las células solares de perovskitas. Desde películas policristalinas de granos grandes hasta películas de monocristal

<i>Perovskita</i>	<i>Método de depósito</i>	<i>Aditivo</i>	<i>Técnica</i>	<i>Estructura del dispositivo</i>	<i>Eficiencia de conversión</i>	<i>Año (Referencia)</i>
MAPbI ₃	Spin coating A	Pb(SCN) ₂		Plana	18.42	2016 (1)
MAPbI ₃	Interdifusión A	Acetonitrilo		Plana	19.70	2016 (2)
MAPbI ₃	Spin coating T		Merged annealing	Plana	18.27	2017 (3)
MAPbI ₃	Hot casting A	PbCl ₂ , MAcl		Plana	18.20	2017 (4)
MAPbI ₃	Spin coating A	MAAc, ^{a)} TSC _{b)}		Plana	19.19	2017 (5)
MAPbI ₃	Spin coating A asistido por antisolvente	Thiourea		Mesoporosa	19.80	2018 (6)
MAPbI ₃	Blade coating A	L-α-Phosphatidylcholine		Plana	20.30	2018 (7)
MAPbI ₃	Spin coating A asistido por antisolvente	DMSO, ^{c)} methoxyammonium salt		Mesoporosa	19.71	2019 (8)
MAPbI ₃	Spin coating A asistido por antisolvente		micro-contact print	Plana	20.08	2019 (9)

FAPbI ₃	Spin coating T		Intramolecular exchange	Mesoporosa	20.20	2015 (10)
FAPbI ₃	Spin coating A asistido por antisolvente	MAcI		Mesoporosa	24.02	2019 (11)
(FAI) _{0.81} (PbI ₂) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15}	Spin coating T		Polymer template assisted crystallization	Mesoporosa	21.6	2016 (12)
MA _{0.6} FA _{0.38} CS _{0.02} PbI _{2.975} Br _{0.025}	Blade coating A	MAcI		Plana	19.3	3017 (13)
FA _{0.85} MA _{0.15} PbI _{2.55} Br _{0.45}	Blade coating T		Meniscus-assisted solution printing	Plana	20.05	2017 (14)
FA _{0.9} CS _{0.1} PbI ₃	Spin coating A:	SN _d T	vacuum-flash	Mesoporosa	20.9	2018 (15)
FA _{0.85} MA _{0.15} PbI _{2.55} Br _{0.45}	Spin coating A asistido por antisolvente	Bencenosulfonato de amonio		Mesoporosa	20.62	2019 (16)
FA _{0.85} MA _{0.15} PbI ₃	Spin coating A	DIFA _e		Plana	21.22	2019 (17)

a) MAac: acetato de metilamonio; b) TSC: tiosemicarbazida; c) DMSO: dimetilsulfóxido; d) SN: 3-(5-mercaptop-1H-tetrazol-1-yl) ioduro de benzenamónio; e) DIFA: N,1 diiodoformamidina

- [1] Y. Yan et al. Adv. Mater. 2019, 28, 5214
- [2] H.Zou et al. Adv. Mater. 2016, 28, 9862
- [3] K.H. Kkim et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 12382
- [4] T. J. Marks et al. Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1601660
- [5] L. Han et al. Adv. Mater. 2017, 29, 1701073
- [6] C. Wang et al. Sol. RRL 2018, 2, 1800034
- [7] J. Huang et al. Nat. Energy, 2018, 2, 171202
- [8] M. J. Ko et al. ACS Appl. Mat. Interfaces 2019, 11, 17452
- [9] Y. Song et al. Adv. Energy Mater. 2019, 9, 1905838
- [10] S. I. Seok et al. Science 2015, 348, 1232
- [11] D. S. Kim et al. Joule 2019, 3, , 2179
- [12] M. Grätzel et al, Nat. Energy 2016, 1, 16142
- [13] J. Huang et al. Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1700302
- [14] Z. Lin Nat. Commun. 2018, 9, 4482
- [15] M. Grätzel et al. Nat. Commun. 2018, 9, 4482
- [16] S. Dai et al. J. Mat. Chem. A2019, 7, 6450
- [17] S. F. Liu Adv. Sci. 2019, 6, 1901241

En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos representativos de células solares de perovskitas junto con detalles sobre los métodos de fabricación y sus eficiencias de conversión.

10. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS DE ESTRUCTURAS AVANZADAS

Perovskitas monocristalinas: Técnicas de crecimiento de monocristales de perovskitas y uso de monocristales en la elaboración de células solares de perovskitas

Las técnicas de depósito de perovskitas descritas en las páginas precedentes conducen a la formación de perovskitas con estructuras microcristalinas en las que los pequeños granos se presentan en aglomerados en los que existe una elevada extensión de bordes de grano, que actúan como centros de recombinación de los portadores de carga fotogenerados, lo que da lugar a una disminución significativa de las densidades de corriente y, consecuentemente, de la eficiencia de conversión de los dispositivos fotovoltaicos contruidos a partir de ellas. Los primeros monocristales que se obtuvieron a partir de perovskitas fueron de muy pequeño tamaño, por lo que no resultaban adecuados. Dichos monocristales fueron utilizados, principalmente en estudios de difracción de rayos X con el fin de obtener informaciones cristalográficas.

Desde entonces, para la elaboración de monocristales de perovskitas se han venido usando técnicas convencionales y otras técnicas de crecimiento de monocristales que se han puesto a punto con el fin de conseguir monocristales de perovskitas híbridas de tamaño suficiente para ser utilizados en dispositivos fotovoltaicos.

La Figura 18 muestra un resumen de diferentes técnicas de elaboración de monocristales de perovskitas. De modo resumido estas técnicas de crecimiento pueden ser clasificadas en dos tipos

diferentes: técnicas para obtener monocristales masivos y técnicas para crecer monocristales delgados. Los monocristales masivos resultan relativamente sencillos de crecer y de lograr tamaños mayores. Por el contrario, los monocristales delgados, aunque resultan ser más adecuados para su utilización en la fabricación de dispositivos, son algo más complicados de obtener. Por otra parte, los monocristales delgados pueden hacerse crecer sobre diferentes sustratos, con lo que se logra que sean manejables mecánicamente, con lo que se facilita su manipulación.

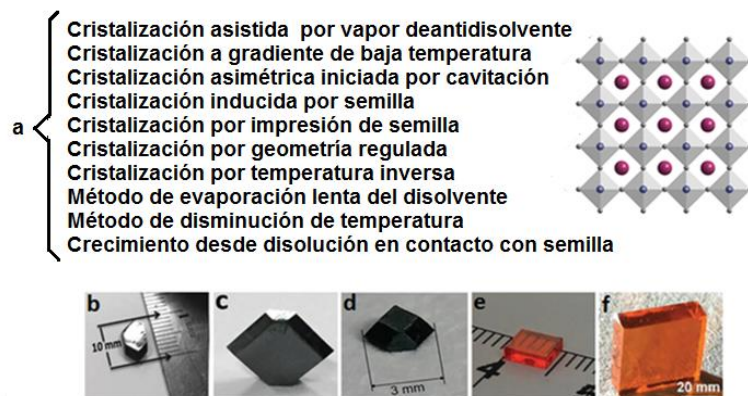


Figura 18. a) Diferentes modos de conseguir el crecimiento de monocristales de perovskitas híbridas. b) Monocristal de la perovskita trihidruro de plomo y metilamonio, MAPbI_3 , obtenido por crecimiento desde disolución depositada desde arriba (top-seeded solution growth). c) Monocristal de MAPbI_3 obtenido por cristalización con geometría regulada (geometry regulated crystallization). d) Monocristal de FAPbI_3 crecido por cristalización por temperatura inversa (inverse temperature crystallization, ITC). e) Monocristal de FAPbBr_3 crecido por ITC. f) Monocristal de MAPbBr_3 crecido por cristalización al gradiente de baja temperatura (low-temperature gradient crystallization).

Se han obtenido monocristales masivos de perovskitas de tamaños comprendidos entre 2 y 10 milímetros haciendo uso de métodos como la cristalización asistida por vapor de antisolvente, por evaporación lenta del disolvente, por cristalización al gradiente de baja temperatura y por cristalización a temperatura inversa (ITC). Por medio de la cristalización inducida por semilla cristalina se han logrado obtener monocristales mayores de 50 mm. En el caso de la cristalización asistida por vapor de antisolvente la disolución que contiene el precursor de la perovskita se encuentra rodeada de un disolvente en el que son insolubles los precursores de la perovskita híbrida. Como consecuencia de la difusión de este antisolvente hacia la disolución del precursor se produce la precipitación y el crecimiento del monocristal de perovskita.

La cristalización por temperatura inversa (ITC) es la técnica más rápida para el crecimiento de perovskitas. Se han publicado trabajos en los que, utilizando ITC en pocos minutos se consiguió el crecimiento de monocristales masivos de MAPbI_3 y de MAPbBr_3 que presentaban propiedades ópticas y de transporte de carga comparables a las de monocristales crecidos haciendo uso de procesos más lentos, como, por ejemplo, el que hace uso de un enfriamiento del disolvente.

Para el crecimiento de mono-cristales delgados se ha recurrido a la utilización de técnicas de cristalización más específicas, como, por ejemplo, la cristalización asimétrica puesta en marcha por cavitación, la cristalización regulada por geometría regulada espacialmente o la cristalización por temperatura inversa (ITC) controlada por tensión superficial.

La técnica más utilizada para el crecimiento de mono-cristales delgados de perovskita es la denominada cristalización por espacio limitado. En esta técnica se unen entre sí dos sustratos dejando entre ambos una cavidad. El espesor del mono-cristal que se pretende obtener puede ser controlado por ajuste de la separación dejada entre los dos sustratos. Los dos sustratos unidos se sumergen en una disolución de precursor de perovskita y se les calienta. El gradiente de temperatura y la capilaridad dan lugar a que se formen mono-cristales en la cavidad dejada entre los dos sustratos.

11. CÉLULAS FOTOVOLTAICAS EN TÁNDEM EN LAS QUE INTERVIENEN LAS CÉLULAS DE PEROVSKITAS.

Las células solares en tándem se elaboran disponiendo una o más uniones p-n, formadas a partir de absorbentes de amplios intervalos de energías prohibidas, sobre una unión p-n formada a partir de un absorbente de intervalo de energías prohibidas menos amplio, de tal modo que, la superposición de las diversas capas de absorbente dé lugar a que se produzca absorción de fotones a través de la mayor proporción posible del espectro solar y a que se reduzca lo más posible la pérdida de fotones por procesos de termalización (es decir, por conversión del exceso de energía de los electrones en la banda de conducción a la energía del borde inferior de dicha banda).

Las células solares en tándem más eficientes que se ha podido elaborar están basadas en semiconductores III-V. Basadas en este tipo de materiales se han construido células en quintuple unión con las cuales se ha llegado a medir una eficiencia de conversión del 38.8% bajo una iluminación de un sol. (Véase P: T. Chiu, D. C. Law, R. L. Woo, S. B. Singer, D. Bhusari, W. D. Hong, A. Zakaria, J. Boisvert, S. Mesropian, R. R. King and N. H. Karam, 40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) 0011,(2014)).

En este caso, sin embargo, se hizo uso de materiales muy caros. Por otra parte, las diversas uniones se hicieron por crecimiento de capas epitaxiales de los materiales III-V, lo que, asimismo, es un procedimiento caro. Por esta razón solo puede pensarse en utilizar estos dispositivos en aplicaciones especiales, como pueden ser en concentradores fotovoltaicos o en misiones extraterrestres.

Debido a la facilidad con la que se pueden depositar en forma de lámina a partir de disoluciones, sobre otra capa, por ejemplo de silicio mono- o policristalino, las células de perovskitas se adecúan de forma excelente, como componentes de células en tándem, ya que, como se ha dicho anteriormente, cambiando los diferentes elementos componentes de las perovskitas, así como su proporción pueden conseguirse amplios cambios en el valor del intervalo de energías prohibidas en la perovskita resultante. Por otra parte, las perovskitas presentan baja tendencia a absorber fotones de energía inferior al band gap y, además, pueden ser obtenidas por procesos que transcurren a bajas temperaturas, a partir de compuestos en disolución, procesos que no son caros.

Además, el hecho de que en las células solares de perovskitas en estado sólido no se hace uso de electrolitos líquidos, lo que facilita su elaboración e incrementa la estabilidad de los dispositivos en tándem, ya que no debe centrarse tanto la atención en lograr un sellado hermético del dispositivo, mediante el que se consiga evitar la pérdida del líquido.

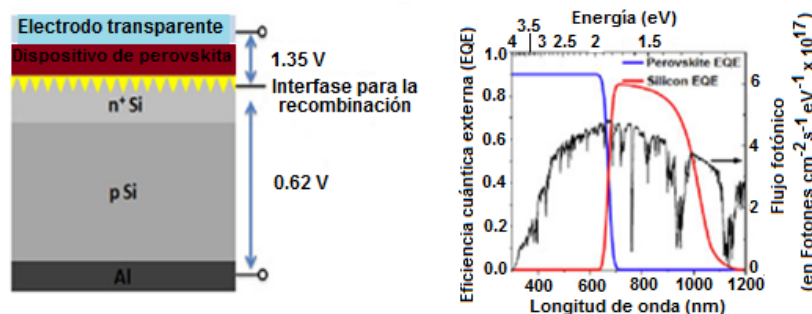


Figura 19. Izquierda: Esquema de una célula solar en tándem formada por superposición de un dispositivo fotovoltaico de perovskita sobre una capa de silicio, con la que se consiguió una eficiencia de conversión del 25%. Derecha: Espectros de eficiencia cuántica externa (External Quantum Efficiency, EQE) de las dos láminas unidas en tándem, en el que puede observarse las diferentes zonas del espectro solar, en las que se produce la absorción de fotones de energía igual o mayor que 2 eV, por parte de la capa de perovskita (curva en azul), y de fotones de energía variable entre 1.1 y 2 eV por la capa de silicio (curva en rojo) que forman dicho tándem. La curva en negro reproduce la imagen del espectro solar que se registra sobre la superficie de la Tierra, en la que, en la región de ondas más largas, pertenecientes al rojo y al infrarrojo cercano, aparecen marcadas las bandas de absorción de fotones por parte de las moléculas de agua en forma de vapor y por parte de las moléculas de CO₂ presentes en la atmósfera.

Se ha podido medir una eficiencia de conversión de hasta el 25% en una célula solar en tándem formada por superposición de un dispositivo fotovoltaico de perovskita sobre una capa de silicio. La imagen de la izquierda en la Figura 19 muestra un esquema de dicha célula solar en tándem, formada por superposición de un dispositivo fotovoltaico de perovskita (de band gap más amplio que el del silicio) sobre una capa de silicio, cuyo band gap de 1.1 eV a 25°C le permite absorber fotones menos energéticos que los que absorbe la perovskita. La imagen de la derecha en dicha Figura 19 muestra que la superposición de ambas capas da lugar a que se produzca absorción de fotones a través de todo el espectro de energía solar que llega a la superficie de la Tierra, lo que repercute en un incremento de la eficiencia de conversión. Como pone de manifiesto la imagen de la derecha de la Figura 19, la capa de perovskita absorbe fotones de energía igual o mayor que 2 eV, mientras la capa de silicio absorbe fotones de energía variable entre 1.1 a 2 eV, como indica la misma imagen.

Partiendo de la consideración de esquemas análogos al que se acaba de describir se podría pensar en llegar a un incremento sustancial de la eficiencia de conversión de sistemas fotovoltaicos basados en células en tándem. Dado que el método de fabricación de estas células en tándem no requiere hacer uso de temperaturas elevadas, lo que, por lo tanto, rebajaría sustancialmente el gasto energético, se puede pensar en una rebaja del costo que alcanzaría el watio pico (\$ por W_p) producido utilizando ese tipo de dispositivos.

Puede observarse que se la unión entre una célula de silicio, semiconductor que se caracteriza por un band gap indirecto de 1.12 eV de amplitud, se complementa muy bien con una célula de perovskita colocada formando una capa por encima de la capa de silicio, ya que este tipo de semiconductores presentan band gaps de entre 1.7 y 1.8 eV de amplitud, que se conjugan muy bien con el intervalo de energías prohibidas del silicio, para absorber la mayor parte de los fotones componentes del espectro solar que llega a la superficie de la Tierra. Además, es posible modificar el band gap de las perovskitas cambiando los aniones halogenuro (X^-), por ejemplo, cambiando iones I^- por Br^- o por Cl^- en compuestos de fórmula $MAPbX_3$. No obstante, estas sustituciones pueden dar lugar a tensiones en la estructura cristalina de los compuestos resultantes, lo que puede conducir a una inestabilidad fotoinducida de la célula, problema que aún está por resolver. Estudios por simulación han llegado a predecir que, esta combinación de células de silicio con células de perovskitas podrían funcionar con una eficiencia de conversión de entre 30 y 35%, siempre que, al elaborar los correspondientes dispositivos, se tenga en cuenta la necesidad de optimizar la sintonización entre los band gaps de las capas de silicio y de perovskita y se consiga recolectar el máximo de fotones, evitando las pérdidas por reflexión y por recombinación.

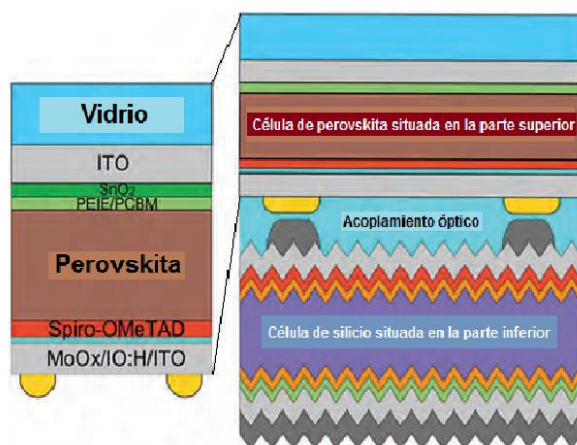


Figura 20. Célula en tándem de Si-Perovskita de tecnología de heterounión (HJT = HeteroJunction Technology) con una arquitectura de cuatro terminales, con la que se ha llegado a obtener una eficiencia de conversión del 25.2%. Se hizo uso de un líquido de acoplamiento óptico interpuesto entre las subcélulas con el fin de conectar ópticamente entre sí a las subcélulas y de reducir las pérdidas de fotones por reflexión. (Véase *J. Werner, L. Barraud, A. Walter, M. Bräuninger, F. Sahli, D. Sacchetto, N. Téretault, B. Paviet-Salomon, S. J. Moon, C. Allebé, M. Despeisse, S. Nicholay, S. D. Wolf, B. Niesen, and C. Ballif, ACS Energy Letters, 1 (2016) 474-480.*)

La Figura 20 muestra el modelo de célula en tándem de perovskita sobre célula de silicio desarrollado por Ballif, en la que depositaron sobre una célula de silicio una capa de perovskita de fórmula MAPbI_3 , sobre la que se depositó una capa de PCBM como transportador de electrones. Esta capa de material transportador de electrones iba recubierta por una lámina de SnO_2 y esta, a su vez, recubierta con una lámina de ITO (Indium Tin Oxide, ITO o también electrodo conductor transparente) y, finalmente, sobre esta, una lámina protectora de vidrio transparente, a través de la cual se producía la iluminación del dispositivo. Debajo de la capa de perovskita se depositó SpiroOMeTAD sobre una capa esputerizada de IO:H/ITO sobre óxidos de molibdeno (MoO_x). Estas últimas capas ejercían como material transportador de huecos (HTM).

Los huecos generados por la radiación en la banda de valencia del silicio son transportados, a través del HTM, hacia los contactos óhmicos metálicos y después pasan al circuito externo, donde se ponen en contacto con los electrones provenientes de la banda de conducción de la perovskita y recogidos por el electrodo de ITO, donde están los contactos óhmicos, después de atravesar los materiales transportadores de electrones, como puede verse en la Figura 20. Esta subcélula de perovskita iba unida a la célula de silicio mediante un líquido que actuaba como acoplador óptico entre ambas células y que contribuía a reducir las pérdidas por reflexión. Los materiales que se han mencionado anteriormente se caracterizan por presentar valores del coeficiente de transmisión de hasta el 70% para radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 800 y 1200 nm. En esos dispositivos se midieron valores de la eficiencia de conversión de luz en electricidad de hasta el 16.4%, valores que se mantuvieron estables a lo largo del tiempo. En este dispositivo se introdujo un líquido entre las subcélulas con el fin de lograr un acoplamiento óptico entre las mismas y para reducir las pérdidas por reflexión de radiaciones.

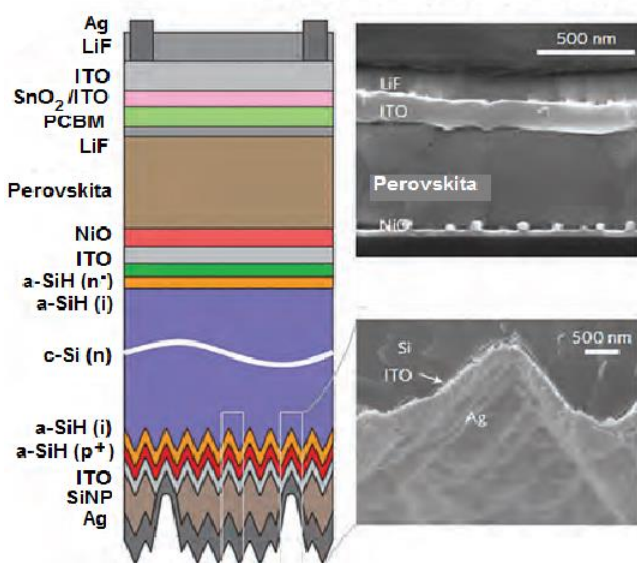


Figura 21. Representación de la arquitectura de dispositivos monolíticos compuestos por perovskitas depositadas sobre sustratos de silicio en heterounión (HJT, HeteroJunction Technology), para la que se midió una eficiencia de conversión del 23.6%. (Véase: *M. D. McGehee et al., Nat. Energy 2 (2017) 17009*).

En la Figura 21 se muestra la arquitectura utilizada por McGehee y otros en la elaboración de dispositivos monolíticos compuestos por perovskitas depositadas sobre sustratos de silicio formando una heterounión. A este tipo de estrategia para la fabricación se le denomina con el nombre de tecnología de heterounión (HJT, HeteroJunction Technology) y con ella se han conseguido células en tándem con las que, hasta el momento, se ha llegado a obtener una eficiencia de conversión del 23.6%. (Véase: *M. D. McGehee et al., Nat. Energy 2 (2017) 17009*).

Dispositivos en tándem formados por células de perovskitas (PeSC) en contacto con células solares en capa fina [Thin-Film Solar Cells, CIGS, C = copper, I = Indium, G = Gallium, S = Sulphur, Selenium, GaAs, CdTe, and Cu(In, Ga)(S, Se)₂]

Las células solares en capa fina de calcopirita [*Thin-Film Solar Cells, CIGS, C = copper, I = Indium, G = Gallium, S = Sulphur, Selenium, GaAs, CdTe, and Cu(In, Ga)(S, Se)₂*] son muy aprovechables cuando se trata de elaborar dispositivos integrados, también denominados células en tándem. Esto se debe a que se fabrican a partir de películas muy delgadas y a que con ellas llegan a alcanzarse eficiencias de conversión de hasta cerca del 23%, en el caso de láminas finas utilizadas para dar lugar a dispositivos de unión sencilla (single junction), que son más elevadas que las que se consiguen con las células de silicio policristalino, que son las más demandadas en el mercado actual y también mayores que las obtenidas haciendo uso de dispositivos fotovoltaicos en capa fina.

Por otra parte, cambiando las proporciones relativas en que se encuentran presentes los diferentes elementos que conforman el compuesto semiconductor final, es posible obtener variaciones en el intervalo de energías prohibidas del mismo, lo que permite un adecuado ajuste entre los band gap de las diferentes capas semiconductoras que formen el tándem con el band gap de las perovskitas, el cual, por otra parte, como ha sido discutido anteriormente, también puede ser cambiado variando los cationes y aniones que dan lugar al material absorbente y las proporciones en que los mismos intervienen en la formación de dichas perovskitas. De esa forma se consigue minimizar las pérdidas en los fotovoltaicos producidos por los dispositivos y, con ello, aumentar sus eficiencias de conversión.

Incrementando la proporción de galio y de azufre en el compuesto semiconductor que actúa como absorbente de la radiación se ha conseguido hacer variar el intervalo de energías prohibidas de las CIGS desde 1.0 eV hasta 2.4 eV. Mediante simulaciones se ha podido calcular que serían posibles eficiencias de conversión teóricas en los dispositivos en tándem de hasta el 42%. Para obtener dicho valor, en la simulación se partía de poner en contacto un absorbente con un band gap de 1.6 a 1.9 eV situado en la parte superior (es decir, en la parte más próxima al foco de radiación) del dispositivo, con una lámina de material semiconductor de band gap variable entre 0.9 y 1.2 eV que conformaba la célula situada en su parte inferior. Ambos intervalos de energías prohibidas son perfectamente accesibles con las perovskitas, para los intervalos de energías más amplios, y con las calcopiritas para los intervalos de energías más estrechos de los materiales con los que se elaboran las células situadas en la parte inferior del tándem.

Para obtener láminas de material delgadas se puede recurrir a una amplia variedad de métodos de depósito, así como a la elección de sustratos para la deposición, lo que hace posible el uso de técnicas de impresión (printing techniques) de bajo coste, de procesos de deposición sobre cinta deslizante y de deposición sobre películas flexibles, lo que permite elaborar dispositivos en tándem flexibles.

En su mayor parte, las publicaciones que han ido apareciendo dan cuenta de la elaboración de dispositivos en tándem, en los que se hace uso de diseños caracterizados por una superposición mecánica de las diversas láminas de semiconductor que dan lugar a la célula mixta en tándem. Se deposita, por ejemplo, una lámina de una perovskita semitransparente sobre un dispositivo CIGS, con lo que se extiende el intervalo de radiaciones del espectro solar que son absorbidas por el material y que dan lugar a la formación de pares de portadores de carga en ambas células apiladas. En la mayor parte de los diseños se recurre a una configuración con cuatro terminales, mediante la cual se consigue obviar el complicado proceso de ajuste entre los intervalos de energías prohibidas, en el que deben tenerse en cuenta los intervalos de energías prohibidas de los materiales que forman el tándem, así como los espesores de las láminas absorbentes o las áreas de las células conectadas en serie, que es necesario tener en cuenta cuando al dispositivo se le dota de solo dos terminales para la toma de corriente.

Por otra parte, el hacer uso de dos sustratos separados, hace que no sea necesario tener tanto en cuenta las diversas restricciones que introducen variables relacionadas con el procesado, con los reactivos a utilizar y con el diseño del dispositivo. En el caso de los dispositivos con cuatro terminales, la mayor dificultad que hubo que afrontar fue la elaboración de dispositivos con perovskitas semitransparentes. En estos casos hubo que sustituir los característicos contactos óhmicos a base de metales opacos, tales como oro, plata o aluminio, por contactos óhmicos transparentes. Un contacto

transparente pudo llevarse a cabo formando, mediante recubrimiento con espray, una lámina delgada de Ag NW sobre la capa de material transportador de huecos de spiro-OMeTAD puesta en contacto con la lámina de perovskita. En dispositivos de este tipo se midieron bajas resistencias al paso de la corriente de las diversas capas que los formaban, junto con elevados valores de transmisión de radiación (de hasta el 90%).

La Figura 22 muestra una célula en tándem de CIGS-Perovskita con cuatro terminales con la que se obtuvo una eficiencia de conversión del 19.5% (Véase *M.Grätzel et Alt., J. Phys. Chem. Letters, 6 (2015) 2676-2681*). En este dispositivo se formó un contacto óhmico transparente mediante MoO₃ en forma de vapor y una capa depositada por esputerización de ZnO:Al sobre una célula de perovskita de fórmula MAPbI₃. Con ese dispositivo se consiguió la una eficiencia de conversión del 12.1%. Esta célula fue dispuesta sobre una célula CIGS que mostraba una eficiencia de conversión del 18.4% dando así lugar a una célula en tándem, que funcionaba con cuatro tomas de corriente (dos en cada una de las células componentes), con la que se midió una eficiencia de conversión del 19.5%, como se mencionó anteriormente.

Sustituyendo el contacto óhmico transparente de ZnO:Al por una lámina esputerizada de In₂O₃:H incrementó la eficiencia de conversión de la célula de perovskita hasta un valor del 14.2%, lo que, tras ser colocada sobre la célula CIGS antes mencionada, hizo que la eficiencia de la célula en tándem así lograda creciera hasta el valor de 20.5%. Este hecho fue atribuido a que el nuevo contacto óhmico transparente presentaba un mayor valor para la transmisión de radiaciones correspondientes a la zona del infrarrojo cercano del espectro.

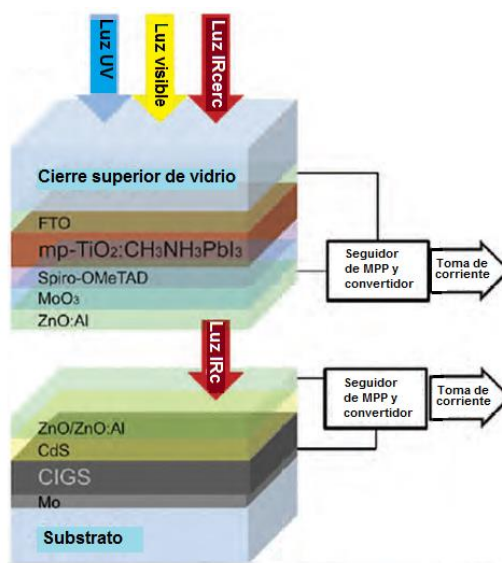


Figura 22. Diseño de una célula en tándem de CIGS-Perovskita con cuatro terminales con la que se obtuvo una eficiencia de conversión del 19.5% (Véase *M.Grätzel et Alt., J. Phys. Chem. Letters, 6 (2015) 2676-2681*). En otro proyecto desarrollado por el mismo grupo se fabricó un dispositivo con el que se consiguió una eficiencia de conversión del 22.1%. (MPP = Maximum Power Point).

En otro proyecto desarrollado por el mismo grupo se fabricó un dispositivo en tándem con el que se consiguió una eficiencia de conversión del 22.1%. (MPP = Maximum Power Point). En este caso se recurrió a combinar una célula CIGS, caracterizada por un intervalo de energías prohibidas de 1.15 eV, con una célula CIS de fórmula CuIn(S,Se)₂ con un intervalo de energías prohibidas de 1.0 eV con una célula de la perovskita MAPbI₃.

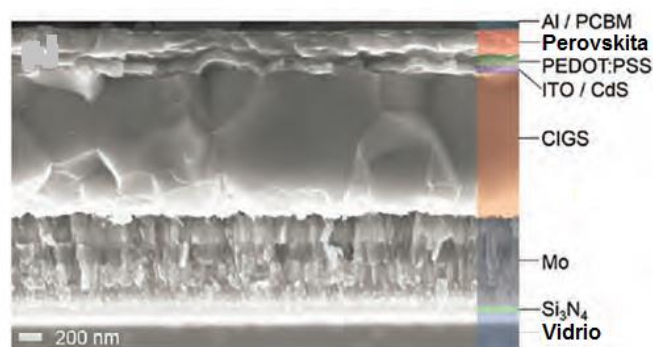


Figura 23. Dispositivo monolítico obtenido a partir de procesos en disolución con el que se obtuvo una eficiencia de conversión del 10.9%. Véase: *S. Guha et al. Adv. Energy Mater., 5 (2015)1500799.*

En la Figura 23 se muestra un dispositivo fotovoltaico monolítico en el que se utilizó una célula semitransparente de perovskita recubierta con una capa de material transportador de electrones (ETM), en unos casos formada por PCBM y aluminio, lámina que presentaba un coeficiente de transmisión de radiación del 50%, y en otros por electrodos basados en calcio, los cuales presentaban un coeficiente de transmisión del 80%. Debajo de la capa de perovskita se dispuso una lámina formada por PEDOT:PSS [poli(3,4-etiléndioxitiofeno)] para facilitar la recombinación de portadores de carga entre la capa de ITO (Indium Tin Oxide, óxido conductor de electrones transparente) y la perovskita.

Para la elaboración de las células en tándem monolíticas es necesario alcanzar temperaturas relativamente elevadas. Este hecho, unido a que hay que tener en cuenta también la compatibilidad, en cuanto a los contactos óhmicos, por ejemplo, entre los materiales que forman las diversas láminas componentes, las rugosidades de las diferentes películas y el tipo de diseño del dispositivo en conjunto, da lugar a un incremento significativo en la dificultad de fabricación, comparado con otros tipos de diseño, en los que los métodos de elaboración no son tan exigentes. En la elaboración de la célula CIGS se llegan a alcanzar temperaturas entre 400 y 600°C, las cuales son incompatibles con los dispositivos fotovoltaicos elaborados a partir de perovskitas.

De forma análoga, hay que tomar en consideración que las etapas de calcinación que son necesarias para depositar sobre una y otra cara de la lámina de perovskita las capas de materiales transportadores de carga (electrones y huecos) es necesario alcanzar temperaturas que no son compatibles con la estabilidad de las células solares CIS que hay que añadir con el fin de obtener el dispositivo en tándem.

12. DISPOSITIVOS EN TÁNDEM FORMADOS POR UNIÓN ENTRE DOS CÉLULAS DE PEROVSKITAS

Se trabaja en el momento actual en la elaboración de células solares en tándem, formadas por dos subcélulas, que hacen uso de perovskitas como material fotosensible. La razón de este interés reside en que se prevé que, con ese tipo de dispositivos, sea posible alcanzar elevados valores para la eficiencia de conversión de radiación solar en electricidad. Por otra parte, el hecho de que los materiales de los que se parte para fabricar las células basadas en perovskitas son relativamente baratos y accesibles, así como que los procesos de elaboración de las células sea posible llevarlos a cabo a bajas temperaturas, dado que los materiales de partida son solubles y, por lo tanto, se pueda recurrir a la deposición de las perovskitas desde sus disoluciones, hacen que el impacto medioambiental atribuible a su fabricación sea sensiblemente menor que aquél a que da lugar la elaboración de otros dispositivos fotovoltaicos.

Además, el bajo coste energético necesario para obtener estos dispositivos hace que el tiempo que tiene que permanecer el dispositivo fotovoltaico en funcionamiento para que devuelva la energía que se ha invertido en su elaboración y un excedente de la misma sea mucho menor que el que se observa en otros dispositivos convertidores de la energía solar.

Mediante simulaciones ha sido posible calcular que, con los dispositivos en tándem basados en la superposición de dos células solares basadas en perovskitas podrían llegarse a alcanzar eficiencias de conversión de hasta el 35%. Sin embargo, habría que superar la dificultad que presenta la elaboración de células estables de perovskitas de bajo valor de su intervalo de energías prohibidas. Se sabe que variando la proporción en que intervienen los iones yoduro y bromuro en la composición de materiales fotosensibles basados en perovskitas de fórmula $\text{MASn}(\text{I,Br})_3$ se pueden obtener cambios en el band gap que van desde los 1,30 eV hasta 2.15 eV que se miden en los compuestos en que intervienen solamente los iones bromuro o los yoduro, respectivamente.

También se han observado cambios en el band gap variando la proporción en que intervienen en la composición de perovskitas de fórmula $(\text{FA, MA})\text{PbSnI}_3$ los cationes de distinto tamaño MA^+ (metilamonio) y FA^+ (formal dimida?) y se han llegado a medir band gaps de tan solo 1.2 eV con los que se han obtenido perovskitas capaces de rendir eficiencias de conversión del 15.0%. Se observó que las perovskitas basadas en Sn presentaban una baja estabilidad a la exposición a agentes atmosféricos, comparadas con aquellas basadas en Pb. Añadiendo a la composición de las perovskitas los cationes FA^+ , Cs^+ , Pb^{2+} y aniones cloruro pudieron obtenerse combinaciones en las que se midieron bajos valores del band gap y con las que se llegó a mejores valores de la eficiencia de conversión, a la vez que mejoraba su estabilidad.

Utilizando células con band gap de 1.2 eV para elaborar el elemento situado en la parte posterior del tándem y colocando en la parte anterior del mismo (es decir, la parte más próxima a la fuente de iluminación) otra célula con band gap comprendido entre 1.75 y 1.85 eV, en dispositivos con dos terminales, o con band gap comprendido entre 1,6 y 1.9 eV, en dispositivos con cuatro terminales, se logra una buena ajuste entre las bandas de ambos tipos de materiales.

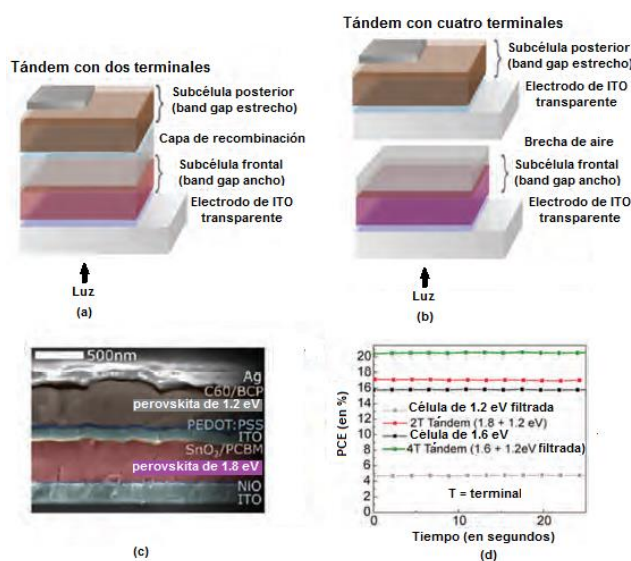


Figura 24. (a) Célula en tándem de dos perovskitas con dos terminales, con la que se consiguió una eficiencia de conversión del 17.0%. (b) Célula en tándem de dos perovskitas con cuatro terminales, con la que se consiguió una eficiencia de conversión del 20.3%. (c) Micrografía de Microscopio de Barrido Electrónico (SEM) de un dispositivo en tándem de dos subcélulas de perovskitas de 1.2 y 1.6 eV de intervalos de energía prohibida. (d) Eficiencias de conversión (PCE = Power Conversion Efficiency) estabilizadas de los dispositivos de los dos tándems (de dos y de cuatro terminales) y de las dos subcélulas de band gaps de 1.2 y de 1.6 eV (Véase: H. J. Snaith et al., *Science*, 354 (2016), 861-865).

En la Figura 24 se muestra un ejemplo de dispositivo en tándem de cuatro terminales con el que se midió una eficiencia de conversión del 20.3%. En este caso, el ajuste entre los niveles energéticos de los materiales componentes de las células de perovskita se logró haciendo uso de absorbentes de radiación de composiciones variables de fórmula general $(\text{FA, MA})(\text{PbSn})(\text{I, Br})_3$. Con el uso de los materiales mencionados en la elaboración de las células en tándem se logró mejorar la estabilidad de los

dispositivos. Células de 1.2 eV de band gap y de una eficiencia del 14.8% se combinaron con células semitransparentes colocadas en la parte anterior del dispositivo en tándem de 1.6 eV de banda gap y con una eficiencia del 15.8% para llegar a producir el tándem con una eficiencia de 20.3% antes mencionado.

13. ELABORACIÓN DE CÉLULAS EN TÁNDEM POR SUPERPOSICIÓN DE CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS (OSC) SOBRE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS (PSC)

Una de las razones que explican por qué las eficiencias de conversión prácticas que se consiguen con las células fotovoltaicas convencionales es que, debido a la amplitud de los intervalos de energías prohibidas que muestran los materiales semiconductores a partir de los que se elaboran, la mayor parte de las radiaciones del espectro solar pertenecientes al infrarrojo cercano (NIR, Near InfraRed) atraviesan las células sin ser absorbidas, lo que es equivalente a decir que el semiconductor utilizado es transparente a las mismas, o bien, que los fotones que forman parte de dicho intervalo de longitudes de onda no poseen energía suficiente como para promocionar electrones desde la banda de valencia a la de conducción.

La mayor parte de las perovskitas que suelen utilizarse en la fabricación de células fotovoltaicas absorben fotones de la zona visible del espectro, por lo que, como se explicó en el apartado anterior, una forma de ampliar la absorción de fotones pertenecientes a otras zonas del espectro consiste en recurrir a disponer, debajo de la célula de perovskita, otra célula formada a partir de un material semiconductor cuyo band gap sea igual o menor que la energía de los fotones que aporta la zona del infrarrojo cercano (es decir radiaciones de longitud de onda mayor que 800 nm) del espectro solar que llega a la superficie de la Tierra. Este efecto ha podido conseguirse también en las propias células de híbridas de haluros de perovskitas de estaño cambiando parte de los cationes Sn^{2+} por Pb^{2+} .

Por ejemplo, con la perovskita de fórmula MASnI_3 la longitud de onda a partir de la que se obtenía corriente era 950 nm, aunque la eficiencia de conversión medida apenas llegó al 5.73% y el voltaje a circuito abierto, V_{oc} , es 0,82 V mientras que la sustitución de la mitad de iones estannosos por iones plumbosos para obtener la perovskita de fórmula $\text{MASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ desplaza el borde de absorción de radiación hasta los 1060 nm y da lugar a un valor de la eficiencia del 4.18% y aun valor $V_{oc} = 0.42$ V. Estos valores de la eficiencia de conversión y del voltaje a circuito abierto son significativamente menores que los que se consiguen con la perovskita híbrida de plomo de fórmula MAPbI_3 .

Por otra parte, la sustitución del plomo por el estaño da lugar a una importante disminución en la estabilidad de los dispositivos, por lo que resulta preferible tratar de incrementar la eficiencia de conversión recurriendo a dispositivos en tándem, en los que la tarea de absorber los fotones de longitudes de onda más largas sea asumida por materiales semiconductores de band gaps más estrechos. Algunas alternativas para hacerlo ya se han mencionado en apartados anteriores, como formar células en tándem entre perovskitas y CIGS (cobre, indio, germanio, azufre o selenio), o entre perovskitas y SSC (células solares de silicio). En los casos citados se han podido conseguir mejoras muy significativas en las eficiencias de conversión en tándem que se elaboraron.

Otra forma de lograr una ampliación en el intervalo de longitudes de onda absorbibles por las células de perovskitas y, de ese modo, de mejorar las eficiencias de conversión de los dispositivos, consiste en combinar las células de perovskitas con células solares orgánicas (OSC). El tándem entre una célula solar de perovskita y una célula solar orgánica puede ser elaborado superponiendo una capa de perovskita una célula por heterounión (BHJ, Bulk-HeteroJunction) sin hacer uso de una capa intermedia de material. En realidad, en muchos casos, estos tipos de dispositivos no pueden ser considerados como células en tándem, sino, más bien, como meras modificaciones realizadas sobre una célula de perovskita. La heterounión (BHJ) está formada por una capa de un material fotoactivo consistente en un polímero conjugado junto con una molécula de pequeño tamaño PCBM y PDPP3T [PDPP3T = Poli(dicetopirrolpirrol-tertiofeno). PCBM = PC_{61}BM = [6, 6]-fenil- C_{61} metiléter del ácido butírico).]

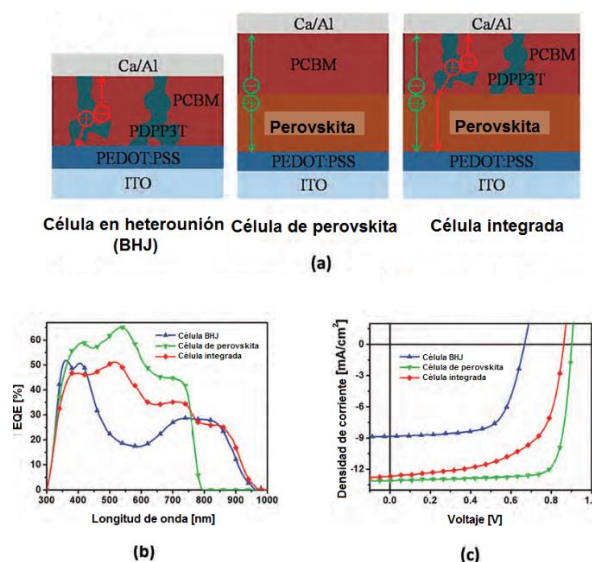


Figura 25. (a) Estructuras de una célula solar orgánica de heterounión (Célula solar BHJ, Bulk-HeteroJunction Cell), de una célula de perovskita (PSC) y de una célula en tándem o integrada de PSC/BHJ. (b) Espectro de eficiencia cuántica externa (External Quantum Efficiency Spectrum) de los tres modelos de célula mostrados en (a). (c) Curvas densidad de corriente-voltaje de los tres modelos de célula mostrados en (a). [véase: C. Zuo and L. Ding; *J. Mater. Chem. A*,3, (2015) 9063-9066]. [PDPP3T = Poli(dicetopirrolpirrol-tertiofeno). PCBM = PC₆₁BM = [6, 6]-fenil-C₆₁metiléter del ácido butírico]. PSS = polisulfonato de estireno. PEDOT = poli 3-4 etilendioxitiofeno].

En el ejemplo que se muestra en la imagen izquierda de la parte (a) de la Figura 25), o bien un derivado de un fulereno. El PDPP3T es un polímero de bajo band gap, con un intervalo de energías prohibidas de 1.33 eV, que es más estrecho que el que presenta la perovskita de fórmula MAPbI₃ (cuyo band gap es 1.53 eV). Este tipo de material, normalmente, ejerce el papel de absorbente de fotones en células solares orgánicas que se caracterizan por buenas eficiencias de conversión. Los electrones y huecos producidos por la absorción de fotones por parte de la capa de perovskita y de la película de BHJ y de [PEDOT:PSS] PEDOT = PEDOT = poli 3-4 etilendioxitiofeno. PSS = polisulfonato de estireno] depositado sobre un cristal de óxido de estaño dopado con Indio, ITO, Indium Tin Oxide, en el ejemplo que se muestra en la imagen izquierda de la Figura 25(a)], o los electrones a una capa de material transportador de electrones (en el caso del ejemplo que se muestra en la imagen izquierda de la Figura 25(a) formada por Ca/Al).

La captura de la mayor parte del espectro solar, desde la zona correspondiente al ultravioleta-visible hasta la zona correspondiente al infrarrojo próximo, puede ser llevada a cabo superponiendo una capa de perovskita, que actuaría como absorbente de las radiaciones ultravioletas y visibles, sobre una heterounión, que ejercería de zona absorbente de la radiación infrarroja próxima (NIR, Near InfraRed), tal como se representa en la célula en tándem que muestra la imagen de la derecha de la Figura 25. Como puede deducirse fácilmente del esquema de esta última imagen, los electrones y huecos fotogenerados en las capas BHJ por los fotones NIR) y de perovskitas (por los fotones UV-visible) son impulsados por el campo eléctrico creado en las interfaces entre las uniones de las diferentes capas de material, los huecos hacia la capa de PEDOT:PSS y los electrones hacia la capa de Ca/Al. Con este tipo de dispositivos se piensa, en definitiva, que sería posible alcanzar valores de la eficiencia de conversión próximos al límite de Shockley-Queisser.