

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Doctorado en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Celdas solares de perovskita híbrida preparadas en  
condiciones ambientales sobre sustratos de TiO<sub>2</sub>  
nanoestructurado**

Tesis  
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias

Presenta:

**Marcos Luna Cervantes**

Ensenada, Baja California, México  
2024

Tesis defendida por  
**Marcos Luna Cervantes**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui**  
Directora de tesis

**Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones**

**Dr. Víctor Julián García Gradilla**

**Dr. Luis Javier Villegas Vicencio**



---

**Dra. Catalina López Bastidas**  
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

---

**Dra. Ana Denise Re Araujo**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Marcos Luna Cervantes** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

### **Celdas solares de perovskita híbrida preparadas en condiciones ambientales sobre sustratos de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado**

Resumen aprobado por:

---

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui  
**Directora de tesis**

Se sintetizó una doble capa compacta de TiO<sub>2</sub> (Dc-TiO<sub>2</sub>) utilizando películas de titanio (25 nm) depositadas por erosión iónica sobre sustratos de FTO/vidrio. Para obtener la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, se sometieron los sustratos de Ti/FTO/vidrio a un tratamiento térmico de 450 °C durante 4 horas. Posteriormente, se sintetizaron nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> y se estudió su influencia en el desempeño de las celdas solares basadas en la perovskita híbrida de yoduro de plomo de metilamonio (MAPI). Estas nanoestructuras se sintetizaron por la técnica de anodizado, utilizando películas de titanio (300 y 600 nm) depositadas por erosión iónica sobre sustratos de Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio. Se usó un electrolito con 0.6 wt% de NH<sub>4</sub>F y un cátodo de grafito. Entre este y la película de Ti se aplicó un voltaje fijo de 30 V. Dependiendo del tiempo de anodizado, se produjeron estructuras: porosas para tiempos de 3 y 4 min; esponjas, en 5 y 6 min; se formaron tubos desde los 7 y hasta los 9 min, y para tiempos más prolongados se observó la degradación por disolución de las estructuras. Para obtener la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, se sometieron los sustratos de TiO<sub>2</sub> amorfo obtenidos por anodizado a un tratamiento térmico a 450 °C durante 4 horas. Las estructuras tuvieron un diámetro de poro en el rango de 27 a 47 nm, longitudes de 330 a 800 nm, una brecha de energía de  $3.37 \pm 0.02$  eV y su ángulo de contacto estuvo entre 20 y 27°. Un conjunto de los sustratos nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio fueron tratados térmicamente a 100 °C durante 10 minutos, mientras que el otro conjunto no se sometió a tal tratamiento. Sobre ambos conjuntos se depositó una capa de MAPI mediante la técnica de recubrimiento por giro. Para ello se usaron 75 µL de solución de MAPI al 86% m/V y se mantuvo la humedad relativa en 40%. A los 6 s de iniciado el giro se depositaron 500 µL de clorobenceno como antisolvente. El tiempo total de giro se fijó en 45 s y se usaron velocidades de 2000, 3000 y 4000 rpm. Los depósitos se sometieron a un tratamiento térmico de 100 °C por 10 min. Las capas de MAPI más homogéneas se obtuvieron con calentamiento previo del sustrato y a una velocidad de 3000 rpm. Su tamaño de grano fue de  $296 \pm 77$  nm, con una brecha de energía de 1.56 eV y el borde absorción aproximado fue de 750 nm. Se observó la fase pura del MAPI (sin presencia de PbI<sub>2</sub>). Las celdas solares, obtenidas una vez depositado el contraelectrodo de oro por erosión iónica, indicaron que la eficiencia de conversión de potencia se incrementa con respecto al TiO<sub>2</sub> compacto, en comparación a cuando se usan los sustratos de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, siendo tal eficiencia mayor en un 12.8%, si las nanoestructuras son tubulares.

**Palabras clave:** nanoestructuras, TiO<sub>2</sub>, anodizado, celda solar, MAPI

Abstract of the thesis presented by **Marcos Luna Cervantes** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanoscience.

### **Hybrid perovskite solar cells prepared under ambient conditions on nanostructured TiO<sub>2</sub> substrates**

Abstract approved by:

---

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui  
**Thesis Director**

A double compact TiO<sub>2</sub> layer (Dc-TiO<sub>2</sub>) was synthesized using titanium films (25 nm) deposited by ion sputtering on FTO/glass substrates. To obtain the anatase phase, the Ti/FTO/glass substrates were subjected to a heat treatment at 450 °C for 4 hours. Subsequently, TiO<sub>2</sub> nanostructures were synthesized and their influence on the performance of solar cells based on hybrid lead iodide methylammonium perovskite (MAPI) was studied. These nanostructures were obtained using the anodization technique, employing titanium films (300 and 600 nm) deposited by ion sputtering on Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/glass substrates. An electrolyte with a concentration of 0.6 wt% of NH<sub>4</sub>F and a graphite cathode were used. Between this cathode and the Ti film, a fixed voltage of 30 V was applied. Depending on the anodization time different structures were synthesized: porous in 3 and 4 min, sponges at 5 and 6 minutes, and tubular between 7 and 9 minutes; for longer times degradation by dissolution of the structures, was observed. To obtain the anatase phase, the anodized substrates were subjected to a heat treatment at 450 °C for 4 hours. The structures had a pore diameter ranging from 27 to 47 nm, lengths from 330 to 800 nm, an energy gap of  $3.37 \pm 0.02$  eV and a contact angle between 20 to 27°. A set of nanostructured TiO<sub>2</sub>/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/glass substrates were thermally treated at 100 °C for 10 minutes, the other set was not thermally treated. Onto these substrates a MAPI layer was deposited using the spin-coating technique. For this, 75 µL of an 86% w/v MAPI solution was used, maintaining the relative humidity at 40%. At 6 seconds after the start of spinning, 500 µL of chlorobenzene was deposited as an antisolvent. The total spinning time was fixed at 45 s but the speed was 2000, 3000, and 4000 rpm. The deposits were subjected to a thermal treatment at 100 °C for 10 minutes. The most homogeneous MAPI layers were obtained with preheating of the substrate and a speed of 3000 rpm, resulting in a grain size of  $296 \pm 77$  nm, an energy gap of 1.56 eV, and an approximate absorption edge of 750 nm. The pure MAPI phase was observed (with no presence of PbI<sub>2</sub>). Solar cells, obtained once the gold counter electrode was deposited by ion sputtering, indicated that the energy conversion efficiency increases with respect to the compact TiO<sub>2</sub>, when the nanostructured TiO<sub>2</sub> substrates are used, with the efficiency being higher by 12.8%, when the nanostructures are tubular.

**Keywords:** nanostructures, TiO<sub>2</sub>, anodization, solar cell, MAPI

## **Dedicatoria**

**A mi esposa, familia y amigos**

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnologías (CNyN) de la Universidad Autónoma de México (UNAM) por permitirme desarrollar mi investigación.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por brindarme una beca para mis estudios de doctorado durante el periodo 2019 a 2023.

Al proyecto CONAHCYT A1-S14758 y al proyecto PAPIIT-UNAM IG101123 y IN103323, de los cuales se obtuvieron los recursos para la realización de la presente tesis.

A mi asesora de tesis, la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, por su invaluable apoyo, paciencia y empatía para el diseño y desarrollo de la investigación durante estos 4 años, así como por su sincero compromiso conmigo y con todos sus estudiantes.

Al Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones, por escucharme y apoyarme en descifrar los misterios de mi material a investigar, así como de aquellos principios físicos que lo rigen.

A Jessica Tortoledo Lafarga, por su colaboración en el desarrollo de los experimentos, así como compartir y discutir ideas sobre nuestra investigación.

A mi padre, Marcos Luna Córdoba, por su gran apoyo durante mi estancia en Ensenada; así como a mi madre, Sara Marisela Cervantes Bracho, por ser siempre un pilar en mi vida y admiradora de mi trabajo, además de un indiscutible soporte emocional y económico.

A mis hermanos que desde chicos siempre hemos estado los unos para los otros en las buenas y en las malas.

A mi esposa, Gala Itzel Ponce Nieto, por ser mi más grande pilar, confidente y estar en las buenas y en las malas, al pendiente, motivando y escuchando en todo momento, sin perderse nunca cada uno de mis pasos, gracias por estar y permitirme estar a tu lado.

A Joel López Ceballos, por su incondicional ayuda y gran escucha en mi travesía por estas tierras ensenadenses.

A Mario Monteiro Garcés, por creer siempre en la ciencia y colaborar con mi formación a inicios de mi doctorado.

Al M.C. Pedro Casillas, la Dra. Noemi Abundiz Cisneros, la M. C. Martha Eloisa Aparicio Ceja, la Dra. Yasmín Esqueda Barrón y al Dr. Eduardo A. Murillo Bracamontes, por su soporte técnico en el desarrollo de esta investigación.

A la M.P.C.C Laura A. Rosales Vásquez, por su orientación y paciencia durante mi estancia en el posgrado.



## Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	x
Lista de tablas .....	xiii
<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes .....	4
1.1.1 Efecto fotovoltaico y de unión p-n.....	4
1.1.2 Funcionamiento de una HPSC .....	5
1.1.3 Arquitectura de una HPSC.....	6
1.1.4 Eficiencia y curvas I-V de una celda solar .....	8
1.1.5 Estructura tipo perovskita.....	9
1.1.6 Capa conductora de electrones: TiO <sub>2</sub> .....	14
1.1.7 Nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> .....	16
1.1.8 Anodización .....	16
1.2 Hipótesis.....	19
1.3 Objetivos .....	19
1.3.1 Objetivo general.....	19
1.3.2 Objetivos específicos.....	19
<b>Capítulo 2. Metodología .....</b>	<b>20</b>
2.1 Capa conductora de electrones de TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio .....	20
2.1.1 Substratos de FTO/vidrio: limpieza y enmascaramiento .....	20
2.1.2 Preparación de la doble capa compacta de TiO <sub>2</sub> (Dc-TiO <sub>2</sub> ) .....	21

2.1.2.1	Películas delgadas de Ti en sustratos de FTO/vidrio .....	22
2.1.2.2	Películas delgadas de TiO <sub>2</sub> compacto en sustratos de FTO/vidrio .....	22
2.1.3	Preparación de TiO <sub>2</sub> nanoestructurado sobre Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio.....	23
2.1.3.1	Películas de Ti en Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/Vidrio.....	23
2.1.3.2	TiO <sub>2</sub> nanoestructurado/Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio.....	24
2.2	Capa de perovskita de MAPI .....	26
2.2.1	Síntesis de la perovskita híbrida.....	26
2.2.2	Preparación de la capa de perovskita de MAPI.....	26
2.2.2.1	Fase A .....	27
2.2.2.2	Fase B .....	28
2.2.2.3	Fase C .....	28
2.3	Depósito del electrodo superior de Au .....	29
2.4	Caracterización.....	29
<b>Capítulo 3.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>31</b>
3.1	Capas nanoestructuradas de TiO <sub>2</sub> .....	31
3.1.1	Películas de Ti.....	31
3.1.2	Capa conductora de electrones de TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio .....	32
3.1.3	Capas nanoestructuradas de TiO <sub>2</sub> : caracterización.....	33
3.1.3.1	SEM.....	33
3.1.3.2	Espectros Raman .....	35
3.1.3.3	XRD .....	35
3.1.3.4	Transmitancia y E <sub>g</sub> .....	36
3.1.3.5	Ángulo de contacto .....	37
3.1.3.6	Dimensiones.....	38
3.2	Capas de perovskita híbrida de MAPI .....	39
3.2.1	Capas de MAPI: optimización.....	40
3.2.1.1	Fase A: variación de la altura y pipeta.....	40

3.2.1.2	Fase B: variación del calentamiento de los sustratos .....	42
3.2.1.3	Fase C: variación de la velocidad de giro.....	43
3.2.2	Capas de MAPI optimizadas: caracterización.....	45
3.2.2.1	SEM en perspectiva .....	45
3.2.2.2	UV-Vis y Eg.....	46
3.2.2.3	XRD: seguimiento temporal .....	46
3.2.2.4	SEM: seguimiento temporal.....	46
3.3	Celda solar .....	50
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>52</b>
<b>Literatura citada</b>	<b>.....</b>	<b>53</b>

## Lista de figuras

Figura	Página
1. Arquitectura general de una celda solar de perovskita híbrida como capa activa. ....	1
2. Representación esquemática de una celda solar de unión p-n.....	5
3. Bandas de energía asociadas a las capas que forman las HPSC. ....	6
4. Esquema de una celda solar con ETL compacta (izquierda) y una mesoporosa (centro). ....	8
5. Curva I-V característica de una celda solar.....	8
6. Curva de potencia de una celda solar.....	9
7. Estructura tipo perovskita representada a) con el catión A en las esquina del cubo, el B en el centro y los aniones X en las caras, y b) con el catión A rodeado de octaedros del anión X y el catión B en el centro de estos. ....	10
8. Estructura tetragonal del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . ....	12
9. Patrón XRD y espectro de absorbancia de la perovskita de MAPI y del $\text{PbI}_2$ (Basumatary et al., 2021). ....	14
10. Estructura tetragonal de la fase anatasa del $\text{TiO}_2$ . ....	15
11. Curva de la densidad de corriente vs tiempo de anodizado de una lámina de titanio empleando 30 V. (a), incremento de la corriente debido a la disolución del óxido lo que da lugar a la formación de picaduras.....	18
12. Esquema de una estación de anodizado de Ti.....	18
13. Substrato de FTO con máscara de Kapton.....	21
14. Fotografía de 3 películas de Ti (25 nm)/FTO/vidrio depositadas por erosión iónica (colocadas sobre un portaobjetos de vidrio y éste sobre una hoja impresa). ....	22
15. Películas de $\text{TiO}_2$ compacto (Dc- $\text{TiO}_2$ )/FTO/vidrio. ....	23
16. Ti (300 nm)/Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio elaborado por erosión iónica.....	24
17. Estación de anodizado diseñada e impresa en 3D en el laboratorio. ....	25
18. Izquierda, substrato con $\text{TiO}_2$ anodizado y en estado amorfo; Derecha, mismo substrato, pero en fase Anatasa, posterior al tratamiento térmico de 450 °C durante 4 horas. ....	25
19. Anillo protector fabricado: antes (izquierda) y después (centro) de colocado en el equipo de depósito por giro (centro). Acercamiento del substrato colocado en el portasubstratos fabricado (derecha).....	27

20. Substrato de TNS/Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio antes (izquierda) y después de verter la solución de MAPI (centro). Muestra después de terminado el proceso (habiendo agregado antisolvente a los 6 s y girando por 45s en total). .....	27
21. Muestra de MAPI antes (izquierda) y después (derecha) de colocarla en una parrilla a 100 °C/10min. ....	28
22. Muestras de MAPI con acabado a espejo, después de hornearlas a 100 °C/10 min. En el reflejo se aprecia una hoja con texto. ....	29
23. Goniómetro óptico fabricado con impresión 3D (diseño propio). ....	30
24. Soporte para celda solar con área activa de 0.1 cm <sup>2</sup> : esquema del diseño (izquierda); impresión 3D (derecha). ....	30
25. A) AFM y b) SEM de la sección transversal de la película de Ti/FTO/vidrio depositada por erosión iónica durante 20 minutos (Luna-Cervantes et al., 2024). ....	31
26. Curva de densidad de corriente vs tiempo de anodizado, tomada durante la anodización de la película de Ti (300 nm) /FTO/vidrio (Luna-Cervantes et al., 2024). ....	32
27. Imágenes SEM de las nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de películas de Ti (300 nm)/FTO/vidrio anodizadas durante a) 3 min y b) 4 min; y películas de Ti (600 nm)/FTO/vidrio anodizadas durante c) 5 min y d) 6 min; las muestras fueron horneadas a 450 °C/4 h (Luna-Cervantes et al., 2024). ....	33
28. Imágenes SEM de las nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de películas de Ti (600 nm)/FTO/vidrio anodizadas durante a) 7 min, b) 8 min, c) 9 min, con tratamiento térmico a 450 °C/4 h. d) sección transversal de la muestra de 8 minutos (Luna-Cervantes et al., 2024). ....	34
29. Imágenes SEM de las nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de películas de Ti (600 nm)/FTO/vidrio anodizadas durante a) 10 min y b) 14 min con tratamiento térmico a 450 °C/4 h (Luna-Cervantes et al., 2024). ....	34
30. Espectro Raman de la muestra de TiO <sub>2</sub> obtenida por anodizado durante 7 min y con tratamiento térmico de 450 °C/4 h. ....	35
31. XRD de las capas nanoestructuradas de TiO <sub>2</sub> con poros y tubos obtenidas por anodización durante 4 y 8 min, respectivamente; y con tratamiento térmico de 450 °C/4 h. Además, XRD del substrato Ti/FTO/vidrio. ....	36
32. Espectros de transmitancia UV-vis (izquierda) y gráficos Tauc (derecha) de las nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> obtenidas por anodización de Ti/FTO/vidrio durante 3 a 9 minutos y tratamiento térmico de 450 °C/4 h. ....	37
33. Caracterización del ángulo de contacto de las superficies nanoestructuradas de TiO <sub>2</sub> elaboradas a diferentes tiempos de anodizado (indicado en la fotografía). ....	38

34. Arriba: Fotografía de las capas de MAPI utilizando para el antisolvente, una micropipeta a diferentes alturas: 5 mm (izquierda), 10 mm (centro) y 20 mm (derecha). Abajo: SEM de la zona 1 y 2 de la muestra arriba-izquierda. ....	40
35. Fotografía de las capas de MAPI utilizando una pipeta Pasteur a diferentes alturas: 5 mm (izquierda), 10 mm (centro) y 20 mm (derecha). ....	41
36. Caracterización del ángulo de contacto de las superficies de FTO y TiO <sub>2</sub> compacto. ....	41
37. MAPI sobre sustratos de TNT/Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio sin calentamiento previo al depósito: SEM (izquierda) y XRD (derecha). ....	42
38. Fotografías de capas de MAPI sobre sustratos de TNT/Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio sin (izquierda) y con (derecha) calentamiento previo a 100 °C/10 min. ....	43
39. SEM (izquierda) y XRD (derecha) de capas de MAPI sobre sustratos de TNT/Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio con calentamiento previo a 100 °C/10 min. Inserto del SEM: sección aumentada. ....	43
40. Capas de MAPI elaboradas a 2000 rpm (izquierda) y 3000 rpm (derecha). ....	44
41. SEM de capas de MAPI depositadas a 2000 rpm (izquierda), 3000 rpm (centro) y 4000 rpm (derecha) rpm. ....	44
42. SEM de capa de MAPI/TNT/Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio (izquierda) y amplificación (derecha). ....	45
43. Espectro de absorción de la capa de MAPI (izquierda) y gráfica Tauc (derecha). ....	46
44. XRD de una capa de MAPI/TNT/Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio a lo largo de 4 semanas. ....	47
45. Imágenes SEM de una misma película de MAPI recién depositada (arriba), después de 3 semanas (abajo izquierda) y 4 semanas (abajo derecha). Insertos: sección aumentada. ....	48
46. Arriba: esquema de la formación de PbI <sub>2</sub> en las fronteras de grano. Abajo: estructura de bandas modificada debido a la presencia del PbI <sub>2</sub> (adaptado de Yerramilli et al., 2018). ....	49
47. SEM con electrones secundarios (izquierda) y retrodispersados (derecha) de una capa de MAPI/TNT/Dc-TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio después de 3 semanas de preparada. ....	49
48. Curvas J-V de las celdas solares de MAPI preparadas en sustratos de TiO <sub>2</sub> compacto (negro) y nanoestructurado constituido por poros (rojo), esponja (azul) y tubos (morado). ....	50

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Diferentes iones posibles para las posiciones A, B y X de una perovskita híbrida, seleccionados utilizando el factor de Goldschmidt en el rango de 0.8 a 1.0 (Kieslich et al., 2015). ....	11
2. Propiedades de la fase tetragonal del MAPI. ....	13
3. Propiedades de la fase Anatasa del TiO <sub>2</sub> . ....	15
4. Diámetro de poro y/o tubo, longitud, brecha de energía (E <sub>g</sub> ) y ángulo de contacto de las nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> preparadas mediante anodización de películas de Ti, a diferentes tiempos, con un tratamiento térmico d 450 °C/4 horas. ....	39
5. Características de las celdas solares con diferente capa de TiO <sub>2</sub> : Voc, Jsc, Pmax, FF y PCE. ....	51

## Capítulo 1. Introducción

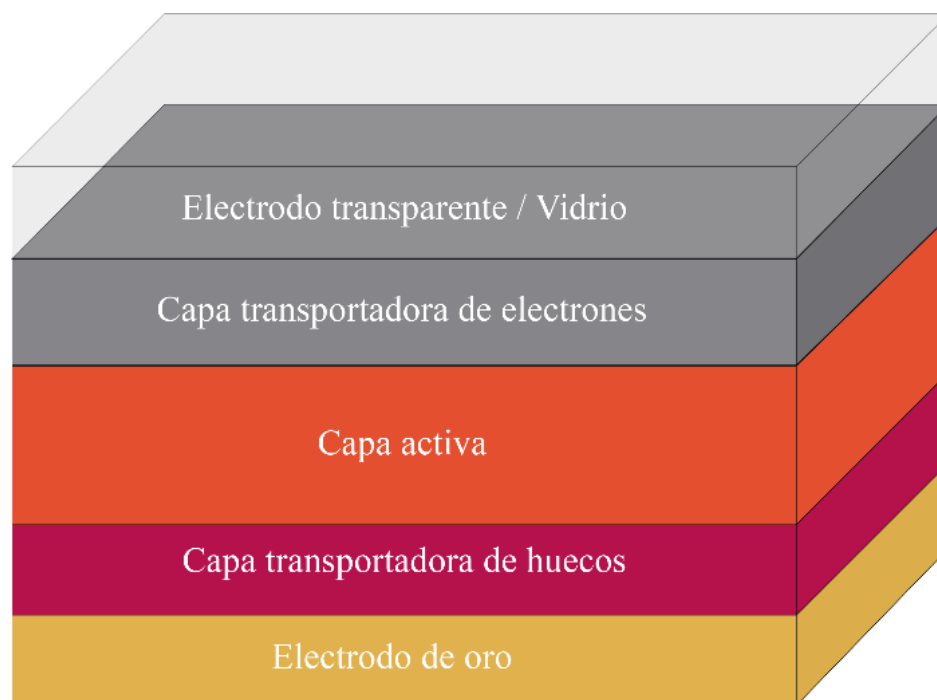
---

Una celda solar es un dispositivo que funciona a través del efecto fotovoltaico, el cual consiste en la generación de energía eléctrica a partir de la absorción de fotones provenientes de la energía radiante del Sol que, de acuerdo con el estándar AM1.5, es de  $1000 \text{ W/m}^2$ .

Las celdas solares desempeñan un papel fundamental en la transición hacia la generación de energía eléctrica sostenible y limpia, que permita mitigar la dependencia de los combustibles fósiles reduciendo así las emisiones de gases de efecto invernadero causante de un grave daño a los ecosistemas.

Aunque existen celdas solares de diversos materiales (National Renewable Energy Laboratory, 2023) las de perovskita híbrida se han colocado como una de las opciones más prometedoras de la última década debido a que en relativamente poco tiempo desde su descubrimiento en 2009, su eficiencia de conversión de potencia (PCE, por sus siglas en inglés), inicialmente del 3.8 %, ha alcanzado ya la de las celdas comerciales de silicio, de ~21%, pero con costos de producción mucho menores.

Una celda solar basada en perovskita híbrida (HPSC, por sus siglas en inglés) está formada por diversas capas, las cuales se ilustran en la figura 1.



**Figura 1.** Arquitectura general de una celda solar de perovskita híbrida como capa activa.



Particularmente la capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés) esta comúnmente hecha de  $\text{TiO}_2$  debido a su brecha de energía compatible de 3.2 eV, sus buenas propiedades optoelectrónicas y su estabilidad fotoelectroquímica (Ye et al., 2018); dicha ETL está compuesta por una película compacta de  $\text{TiO}_2$ , y sobre ella una mesoporosa del mismo material para aumentar la eficiencia debido al incremento del área superficial y con ello en el atrapamiento de portadores de carga (Ke et al., 2014).

Usando las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  en fase de anatasa (TNS), en vez de una capa mesoporosa, la eficiencia de las celdas solares de perovskita híbrida puede aumentarse aún más, lo que sucede con las varillas (Islam et al., 2015) y conos (Peng et al., 2016) sintetizados mediante la técnica hidrotermal, y columnas obtenidas mediante oxidación térmica (Hu et al., 2020). Sin embargo, la anodización, que es una técnica simple y reproducible de bajo costo (Luna et al., 2019) se ha utilizado escasamente y solo se han reportado estructuras tubulares para la ETL (Wang et al., 2015; Huang et al., 2017; Yang et al., 2019).

En la técnica de anodización, la concentración del electrolito orgánico de etilenglicol con sales de  $\text{NH}_4\text{F}$  controla la velocidad de oxidación (Qin et al., 2015), el voltaje aplicado influye en el diámetro de los poros (Atyaoui et al., 2013) y el tiempo de síntesis determina la longitud de las TNS (Mor et al., 2005; Roy et al., 2011). Sin embargo, las TNS para las celdas solares de perovskita híbrida son difíciles de obtener debido a los requisitos particulares para dicha aplicación. Entre tales requisitos se encuentran el uso de un sustrato de vidrio, temperaturas de recocido inferiores a  $500^\circ\text{C}$ , longitudes de estructura en el rango de 300 a 1000 nm (Wang et al., 2015; Huang et al., 2017) y una orientación cristalina preferencial (004) para una mayor PCE (Pang et al., 2018).

Por otro lado, uno de los problemas principales en los que se enfoca la investigación sobre la capa activa de perovskita híbrida de MAPI ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), es su degradación (Yin et al., 2015), la que puede suceder por exposición al aire, humedad, la temperatura o a la luz (Ono et al., 2015). Para evitar la degradación por humedad (Cojocar et al., 2015), la síntesis y depósito de la perovskita de MAPI se lleva a cabo generalmente, en condiciones de humedad relativa por debajo del 10% o incluso del 0%. Para lo cual es necesario contar una cámara de guantes, así como generar una atmósfera de nitrógeno (Mesquita et al., 2020). Sin embargo, la inversión para hacerlo así es muy alta, por lo que se busca dentro el desarrollo de esta tesis, encontrar los parámetros que permitan obtener una morfología y estructura cristalina comparables a los resultados reportados en la literatura (granular y sin presencia de  $\text{PbI}_2$  residual) en condiciones ambientales (con humedad relativa media del 40%), sin cámara de guantes y sin la necesidad de dopar o poner aditivos a la perovskita (Liu et al., 2018). Al respecto, existen algunas investigaciones que

indican que sintetizar y depositar la perovskita con ciertos niveles de humedad, beneficia la estabilidad, mejora la cristalinidad y con ello la eficiencia de la celda, a la vez que reduce la sensibilidad a la misma humedad ambiental (Conings et al., 2015; Clegg et al., 2016; Zhou et al., 2016; Liu et al., 2018; Contreras-Bernal et al., 2018).

Para el depósito de la capa de perovskita híbrida de MAPI, se puede emplear el método de un paso o bien el de dos pasos. En el primero, la solución precursora de perovskita contiene componentes orgánicos e inorgánicos los cuales deben mezclarse en un solvente, posteriormente depositarse por la técnica de giro y recibir un tratamiento térmico para formar la película delgada de MAPI. En el método de dos pasos, una solución precursora inorgánica se deposita mediante la técnica de giro, posteriormente se deposita (con la misma técnica) una solución precursora orgánica, al terminar el proceso de depósito se debe dar un tratamiento térmico.

La ventaja del método de un paso es su rentabilidad y fácil implementación, así como un buen control del espesor de la película. Sin embargo, al emplearse en un ambiente de humedad media-alta, la película formada tiene un recubrimiento superficial no homogéneo. Estos defectos superficiales se deben a la dificultad para controlar la velocidad de evaporación de los solventes y la cristalización de la perovskita, por ello, se utiliza un antisolvente para contrarrestar el efecto negativo de la humedad, provocar que las sales de la solución se precipiten e iniciar la cristalización, con ello se puede obtener una capa de MAPI homogénea, lisa y compacta, con una alta orientación cristalina y baja densidad de hoyos (Krishna et al., 2021; Al-Mousoi et al., 2020). El antisolvente puede ser clorobenceno, tolueno, etilenglicol, diclorobenceno, éter dietílico o bien cloroformo, pero con el primero se han obtenido los mejores resultados al poder controlar efectivamente el proceso de nucleación y lograr películas de perovskita de baja rugosidad y uniformes, además de reducir la transmitancia de la luz incidente la cual es absorbida por la película de MAPI y contribuir al aumento de la producción de fotoelectrones (Mustafa et al., 2022; Yang et al., 2018).

Cabe mencionar que la capa transportadora de huecos es típicamente de Spiro-MeOTAD, al cual se le agregan aditivos para incrementar su conductividad (Pisoni et al., 2018), que si bien en general es benéfico, también pueden deteriorar con el paso del tiempo la capa de perovskita y con ello afectar el desempeño de las celdas (Lalpour et al., 2023). Aunado a lo anterior, los reactivos son de costo elevado, por lo que en recientes años ha habido un interés en investigar el desarrollo de las celdas sin la capa transportadora de huecos, teniendo eficiencias de conversión de potencia comparables a las que si cuentan con ella (Asad et al., 2019; Al-Mousoi et al., 2020).

En los escasos estudios sobre celdas solares similares, con perovskita de MAPI, con TiO<sub>2</sub> mesoporoso, sin capa conductora de huecos, elaboradas con humedad relativa por encima del 20% en condiciones ambientales, se han reportado eficiencias en el rango de 10.4 a 17% (Zhong et al., 2018; Wang et al., 2020; Castriotta et al., 2022).

En este trabajo establecemos un método para fabricar celdas solares de perovskita híbrida de MAPI, el cual es económico, rápido y de fácil síntesis, en el que se depositan soluciones sin aditivos, en condiciones ambientales y de humedad relativa media, prescindiendo de una cámara de guantes y de la capa conductora de huecos. Además, mediante el control del tiempo de anodización se generaron diversas morfologías de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado para la capa conductora de electrones. Logrando con esto, producir películas uniformes y granulares de MAPI y celdas solares con una mayor eficiencia de conversión de potencia.

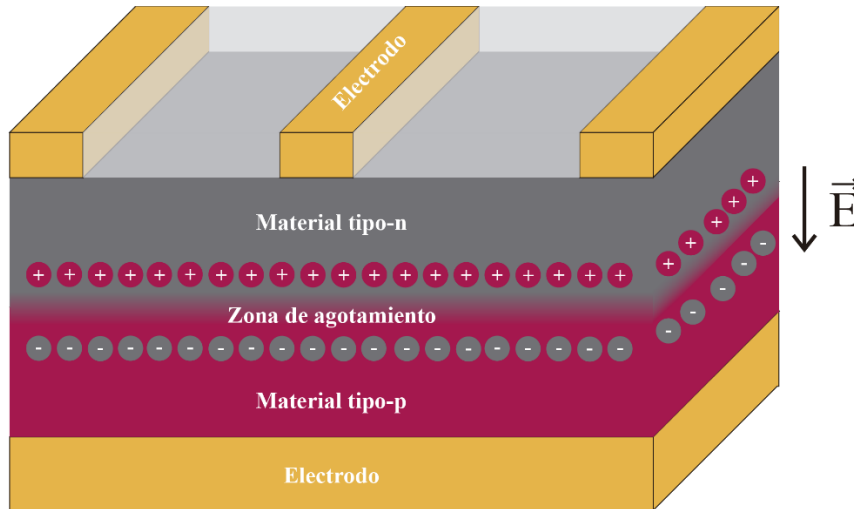
## 1.1 Antecedentes

### 1.1.1 Efecto fotovoltaico y de unión p-n

En un material semiconductor, la absorción de fotones con energía igual o mayor que su ancho de banda prohibida (band gap  $E_g$ ), ocasiona la promoción de electrones ( $e^-$ ) de la banda de valencia a la banda de conducción y la generación de huecos ( $h^+$ ) en la banda de valencia, formando así un par electrón-hueco llamado excitón. Los electrones excitados regresarán a su estado base, desprendiendo el exceso de energía emitiendo fotones (decaimiento radiativo) o emitiendo calor (decaimiento no radiativo). El efecto fotovoltaico (EFV) ocurre entonces cuando una asimetría en el potencial eléctrico a través del material o un mecanismo de transporte selectivo da como resultado un flujo neto de electrones y huecos fotogenerados, lo que se conoce como fotocorriente.

En una celda solar, el potencial eléctrico debido a una unión p-n, es el que permite el transporte de los portadores de carga fotogenerados. Tal unión consiste en un semiconductor dopado, por un lado con un elemento con mayor número de electrones, lo que genera un semiconductor tipo-n con carga negativa ( $e^-$ ) libre; por el otro lado, dopado con un elemento con menor número de electrones, en cuyo caso se tiene un semiconductor tipo-p con carga positiva (huecos) libres. En la unión de ambos semiconductores (unión p-n), los portadores libres ( $e^-$  y  $h^+$ ) se recombinen creando una región vacía de ellos (llamada zona

de agotamiento), pero con iones positivos en la parte del semiconductor tipo-n y negativos en la del tipo-p. En tal zona se creará un campo eléctrico  $\vec{E}$ , y una diferencia de potencial, debido al cual se podrán separar los portadores de carga, evitando su recombinación (figura 2).



**Figura 2.** Representación esquemática de una celda solar de unión p-n.

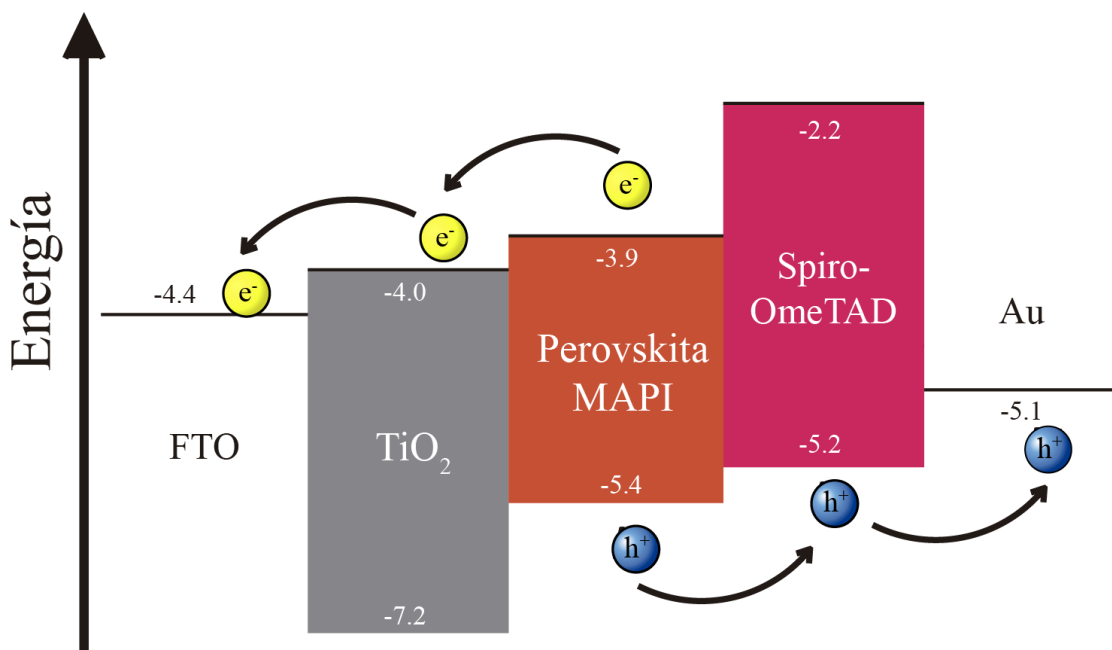
### 1.1.2 Funcionamiento de una HPSC

En las HPSC, la luz alcanza la capa activa de MAPI a través del vidrio y el electrodo transparente, (normalmente de óxido de estaño dopado con flúor, FTO), y la absorción de fotones con energía igual o mayor que la brecha de energía del MAPI ocasiona que el excitón se separe en portadores de carga libres. La separación de las cargas ocurre en ambas interfaces: ETL/MAPI y MAPI/HTL. El material MAPI es ambipolar con un comportamiento predominante tipo-p lo que permita que funja como tipo-n o tipo-p dependiendo del tipo de unión formada con el semiconductor vecino (Heo et al., 2013; Leijtens et al, 2014, Zhang et al, 2024). Si se emplea un óxido metálico como ETL, en este caso el  $\text{TiO}_2$ , se propicia que el material MAPI, en la región de la interfaz, tenga un comportamiento más del tipo-n que en el resto del material, lo que resulta en una alineación adecuada de los niveles de energía y que la disociación del excitón ocurra principalmente en la interfaz ETL/MAPI mediante la inyección de electrones en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ ; por su parte los huecos viajan a través de la capa de MAPI antes de llegar a la HTL (Heo et al., 2013; Leijtens et al, 2014, Zhang et al, 2024).

A su vez, los electrones se mueven hacia el electrodo transparente y los huecos hacia el contraelectrodo metálico. Para que la HPSC funcione correctamente los materiales, y por consecuencia los niveles de energía en cada capa deben ser cuidadosamente seleccionados para evitar la recombinación de

portadores de carga excitados (Dandali et al., 2021). Dado que estos seguirán el camino de menor resistencia, es necesario que las bandas de energía se dispongan de la siguiente manera (ver figura 3): la banda de conducción de la ETL se encuentre a un nivel de energía igual o más bajo que la banda de conducción de la perovskita para con ello favorecer la migración de los electrones; así mismo, la banda de valencia debe estar por debajo de la banda de valencia de la perovskita. Por el lado contrario, la banda de valencia del HTL debe estar a un nivel de energía igual o mayor que la banda de valencia de la perovskita, mientras que su borde de banda de conducción debe estar muy por encima del borde de la banda de conducción del MAPI para rechazar los electrones de vuelta hacia a la capa fotoactiva y aceptar los huecos provenientes de esta.

Mediante el modelo de balance detallado de Shockley-Queisser se puede calcular la eficiencia límite para las HPSC la cual es de alrededor del 31%.



**Figura 3.** Bandas de energía asociadas a las capas que forman las HPSC.

### 1.1.3 Arquitectura de una HPSC

Dependiendo del orden de las diferentes capas transportadoras de carga, las HPSC pueden catalogarse en dos tipos: como un arreglo regular n-i-p (ilustrado en la figura 4) o como un arreglo invertido p-i-n (donde el semiconductor tipo-n y el tipo-p están intercambiados). Estos arreglos funcionan de manera similar a

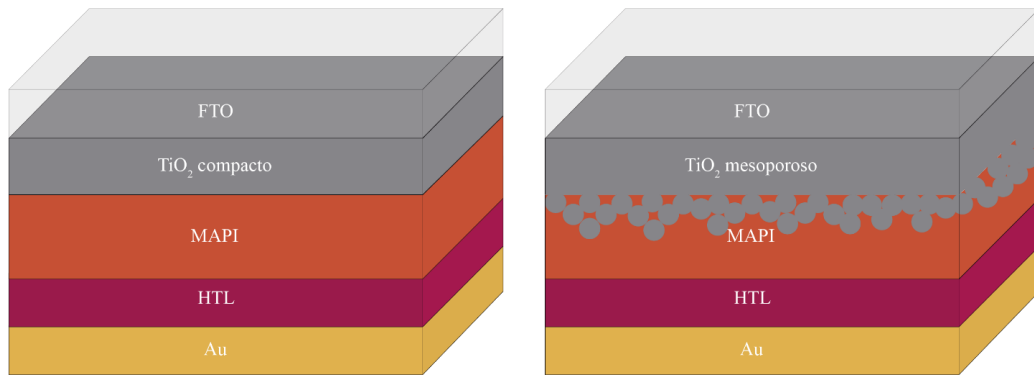
las uniones p-n solo que se considera un material semiconductor sin dopar, llamado intrínseco (i), entre el tipo-n y el tipo-p, que en el caso de las HPSC es la capa de perovskita híbrida.

En las celdas solares tipo p-i-n, la capa de perovskita híbrida (tipo-p) está directamente en contacto con la ETL (tipo-n) lo que genera un aumento de la barrera energética para la extracción de electrones en la interfaz tipo-n lo que a su vez propicia una mayor recombinación no radiativa de los portadores de cargas. Además, es posible que se formen defectos en la región de la superficie superior de la capa activa debido a la volatilización de los componentes de la perovskita en si, como especies orgánicas, haluros, durante el tratamiento térmico. Además, la recombinación no radiativa es alta en las dislocaciones y en las fronteras de grano lo cual causa una disminución en la eficiencia en la celda solar dado que se reduce el voltaje de circuito abierto (Voc) alcanzable. Estas recombinaciones no radiativas pueden disminuirse con una cristalización controlada del MAPI, mientras que la recombinación en las interfaces se debe minimizar mediante una correcta elección de los materiales de las capas transportadoras de carga (Babaei et al, 2020). Por lo anterior, actualmente las investigaciones se centran en el desarrollo de los arreglos n-i-p debido a que presentan una mejor generación y transporte de carga dentro del dispositivo, así como una reducción en los problemas de interfaz entre el material fotoactivo y la ETL-HTL (Hui et al., 2024).

Las HPSC están constituidas generalmente por un total de cinco capas (Jena et al., 2019):

- 1) Un electrodo transparente el cual permite que la luz pueda alcanzar la capa activa. Se utiliza por lo general óxido de estaño e indio (ITO) o bien óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Sin embargo, el FTO, que tiene una transmitancia del 83.5 % y una resistencia laminar de  $12 \Omega/\text{cuadro}$ , es más estable a altas temperaturas respecto al ITO.
- 2) Una película delgada de material tipo-n que funge como ETL, en la cual se emplea usualmente un óxido metálico. Esta capa puede ser compacta (espesor  $\sim 50\text{-}100$  nm) (figura 4 izquierda), compacta-mesoporosa (espesor  $\sim 200\text{-}300$  nm,  $\varnothing_{\text{poro}} < 50$  nm) (figura 4 derecha) o bien compacta-nanoestructurada (espesor  $\sim 300\text{-}1000$  nm).
- 3) Una película delgada de material fotoactivo, el de perovskita híbrida, con un espesor de 200-1000 nm.
- 4) La capa de material tipo-p, que funciona como HTL, siendo el Spiro-OMeTAD (100-300 nm) de los más usados.

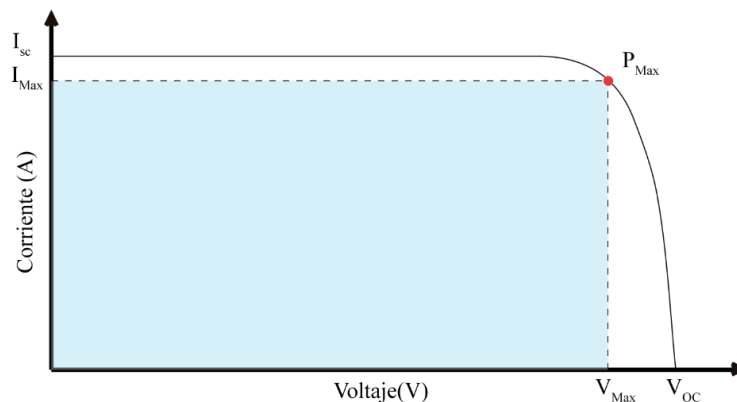
- 5) Un electrodo típicamente de oro con un espesor de 50-150 nm.



**Figura 4.** Esquema de una celda solar con ETL compacta (izquierda) y una mesoporosa (centro).

#### 1.1.4 Eficiencia y curvas I-V de una celda solar

Para calcular la potencia generada, así como la eficiencia de una celda solar, se obtiene una gráfica de corriente ( $I$ ) en función del voltaje aplicado ( $V$ ), también conocida como curva I-V, ilustrada en la figura 5. En ella se ubican la corriente en corto circuito ( $I_{sc}$ ) que es la máxima corriente que puede producir la celda en condiciones de corto circuito; así mismo, el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), que es el máximo voltaje disponible cuando se mide en circuito abierto la celda solar (Dittrich, 2018). El punto en rojo en la gráfica de la figura 5 indica la potencia máxima ( $P_{Max}$ ) producida por la celda, el que se determina de la gráfica de potencia en función del voltaje aplicado (figura 6); el voltaje y corriente correspondientes a dicha potencia se denotan por  $V_{Max}$  e  $I_{Max}$ , respectivamente. Cabe mencionar la gráfica de la figura 5 acostumbra a presentarse en términos de la densidad de corriente ( $J$ ) para eliminar la dependencia con el área activa ( $A_a$ ). El área activa, también conocida como área de apertura, es la región de la celda solar expuesta a la luz, en la cual la luz es absorbida y convertida en electricidad.



**Figura 5.** Curva I-V característica de una celda solar.

El factor de llenado (FF, por sus siglas en inglés), dado por el cociente entre la potencia máxima generada y el producto del  $I_{SC}$  y  $V_{OC}$ , es un indicativo de la calidad de una celda solar, mientras más cercano a 1, la calidad es mayor (para celdas de silicio es de 0.8).

$$FF = \frac{V_{Max} I_{Max}}{V_{OC} I_{SC}} = \frac{P_{MPP}}{V_{OC} I_{SC}} \leq 1 \quad (1)$$

La eficiencia de conversión de potencia  $\eta$  (también denominada PCE por sus siglas en inglés), está dada por la razón entre la energía eléctrica generada y la energía de la luz incidente, equivalente a la razón entre la potencia máxima generada por la celda y la potencia de la luz incidente ( $P_{IN}$ ) (Dittrich, 2018). Por lo que:

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{IN}} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{IN}} = \frac{V_{Max} I_{Max}}{P_{IN}} \quad (2)$$

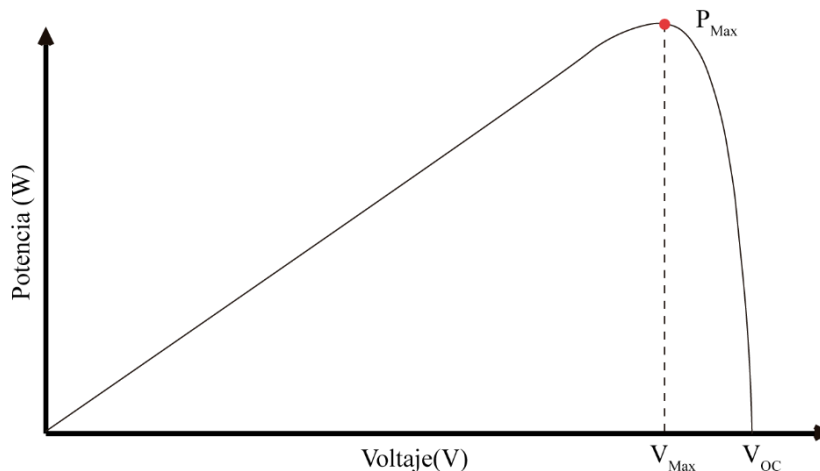


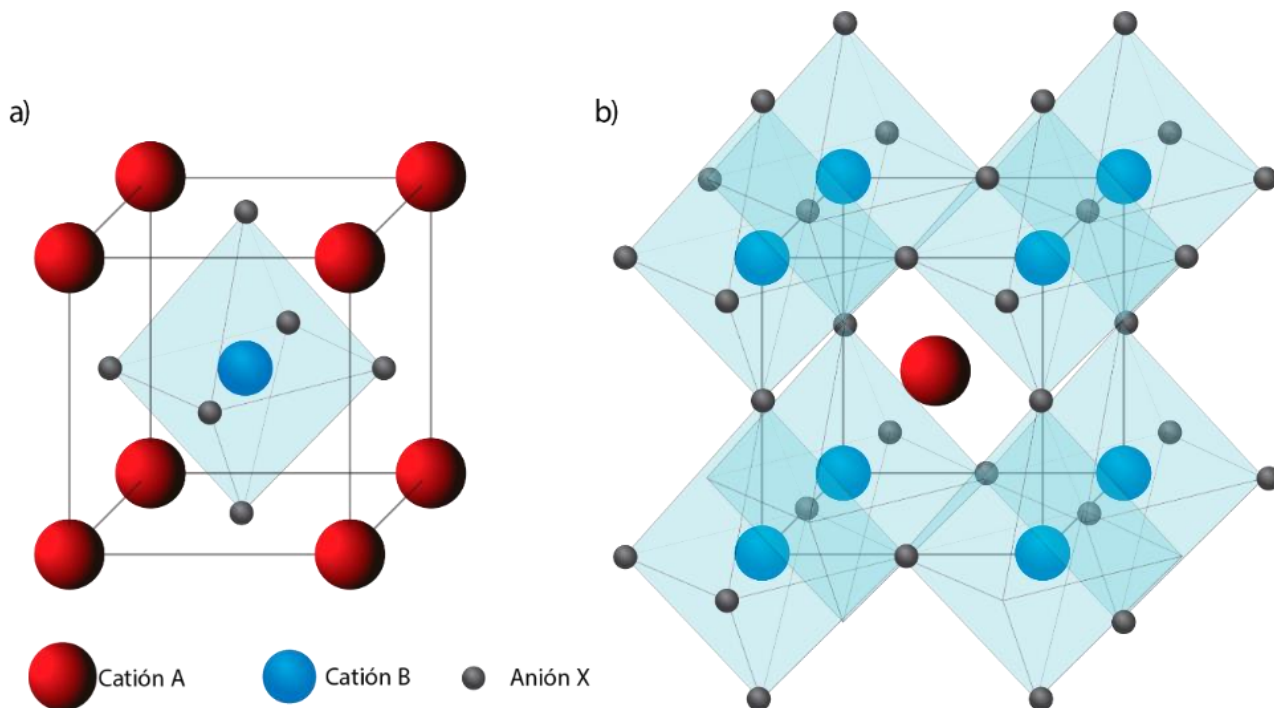
Figura 6. Curva de potencia de una celda solar.

### 1.1.5 Estructura tipo perovskita

Una estructura tipo perovskita tiene una celda cúbica y fórmula genérica  $ABX_3$ , siendo **A** un catión, **B** otro catión (más pequeño) de un metal de transición y **X** un anión halógeno o calcógeno. En el centro de la celda se ubica el catión B, rodeado de seis aniones X, formando el octaedro  $BX_6$  (Figura 7 a).



Otra manera de visualizar la misma estructura es como un conjunto de octaedros  $BX_6$  rodeando al catión A, quien con sus primeros vecinos se encuentran en la forma  $AX_{12}$  (Figura 7 b).



**Figura 7.** Estructura tipo perovskita representada a) con el catión A en la esquina del cubo, el B en el centro y los aniones X en las caras, y b) con el catión A rodeado de octaedros del anión X y el catión B en el centro de estos.

En 2009, en la Universidad de Toin (Yokohama), se fabrica la primera celda solar basada en perovskita híbrida (orgánico-inorgánica), que fue la de ioduro de plomo de metilamonio (MAPI). Donde la molécula de metilamonio (MA,  $CH_3NH_3$ ), la parte orgánica, se encuentra en el sitio A; tiene plomo en el sitio B y en el X hay yodo.

En 2015, se reporta un estudio teórico sobre diferentes perovskitas híbridas posibles, donde se proponen 13 aminas, 21 metales divalentes y 8 especies aniónicas, para ser utilizadas en aplicaciones de HPSC, indicadas en la Tabla 1. Lo que deriva en 600 diferentes combinaciones. Estos resultados se obtuvieron utilizando el factor de tolerancia de Goldschmidt ( $TF$ ) y el factor de tolerancia de Goldschmidt modificado ( $TF_M$ ), en el cual si el anión es orgánico se considera como un cilindro con altura  $h_X$  y radio  $r_X$  (Cheng et al., 2015):

$$TF = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad (3)$$

Donde

$r_A$  es el radio iónico del catión A

$r_B$  es el radio iónico del catión B

$r_X$  es el radio iónico del anión X

$h_X$  es la altura efectiva del anión X

**Tabla 1.** Diferentes iones posibles para las posiciones A, B y X de una perovskita híbrida, seleccionados utilizando el factor de Goldschmidt en el rango de 0.8 a 1.0 (Kieslich et al., 2015).

13 aminas protonadas		21 metales divalentes			8 especies aniónicas
$[\text{NH}_4]^+$	$[[(\text{CH}_3 \text{ CH}_2) \text{ NH}_3]^+$	$\text{Be}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{F}^-$
$[\text{NH}_3\text{OH}]^+$	$[(\text{NH}_2)_3\text{C}]^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cl}^-$
$[\text{NH}_3\text{NH}_2]^+$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ge}^{2+}$	$\text{Pd}^{2+}$	$\text{Br}^-$
$[(\text{CH}_2)_3 \text{ NH}_2]^+$	$[(\text{HN})(\text{CH}_2)_3\text{S}]^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Pt}^{2+}$	$\text{I}^-$
$[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$	$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Yb}^{2+}$	$(\text{HCCO})^-$
$[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5]^+$	$[\text{NC}_4\text{H}_8]^+$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Eu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$(\text{CN})^-$
$[(\text{CH}_3)_2 \text{ NH}_2]^+$		$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Tm}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$(\text{N}_3)^-$
					$(\text{BH}_4)^-$

Las perovskitas de halogenuros híbridos tiene un  $TF$  en el rango  $0.8 \leq TF \leq 1.0$ , por lo que el intervalo de radios para el catión A está entre 1.6 y 2.5 Å. Donde particularmente la brecha de energía es dependiente del enlace B-X (Jena et al., 2019).

La perovskita híbrida más utilizada sigue siendo la de MAPI. Esta puede tener diferentes estructuras cristalinas dependiendo de la temperatura:  $\alpha$ -cúbica ( $T > 53$  °C),  $\beta$ -tetragonal ( $-112$  °C  $< T < 53$  °C) y  $\gamma$ -ortorrómbica ( $T < -113$  °C). Se ha encontrado que en ella el MA, cuyo radio es de 1.8 Å, tiene una influencia en la longitud de los enlaces Pb-I y el ángulo del enlace Pb-I-Pb, por lo que juega un papel importante en la geometría y por ende en la estructura electrónica y la brecha de energía. Tal brecha tiene valores entre 1.48 y 1.56 eV, rango alrededor del cual se encuentra la energía promedio del espectro solar, por lo que el MAPI es apto como capa absorbente de luz en celdas solares (Qin et al., 2014; Park, 2015).

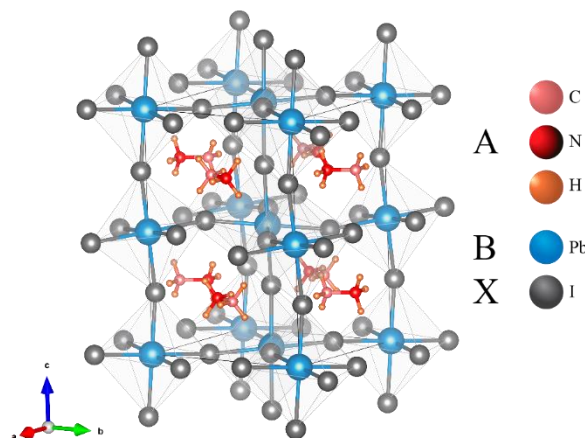
En la perovskita de MAPI la banda de valencia está formada principalmente por los orbitales 5p del I y 6s<sup>2</sup> de Pb. Además, el valor del máximo de la banda de valencia es cercano a la energía del orbital p del I. Por su parte, los orbitales 6p del Pb constituyen mayormente la banda de conducción y estos determinan el mínimo de dicha banda (Jena et al., 2019).

La existencia de vacancias de Pb<sup>2+</sup>, generan estados trampas entre el orbital p del I y la banda de valencia. Así mismo, las vacancias de I<sup>-</sup> permite la existencia de estados trampa entre el orbital p del Pb y la banda de conducción. Ambos defectos (vacancias) son el motivo por el que el ancho de banda prohibida de las perovskitas de halogenuros es mucho menor que el de sus análogos óxidos (e.g. el CaTiO<sub>3</sub> que posee un E<sub>g</sub> de 3.2-3.5 eV) permitiendo al MAPI una eficiente absorción de la luz solar (Frost et al., 2014; Kieslich et al., 2015; Jena et al., 2019).

Sus características más importantes (Jena et al., 2019):

- Un alto coeficiente de absorción (1.5x10<sup>4</sup>)
- Amplio espectro de absorción (250-800 nm)
- Elevada movilidad intrínseca de cargas (8–38 cm<sup>2</sup>/V s)
- Baja energía de enlace del excitón (<10 meV)

El coeficiente de absorción del MAPI es similar a otros materiales fotovoltaicos convencionales como el GaAs, CdTe y CIGS, cuyo coeficiente está en el rango de 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>. Además, el transporte de electrones y huecos se da de forma balanceada, es decir, ambos portadores tienen movilidad de valores cercanos. Las principales propiedades del MAPI en su fase a temperatura ambiente han sido recopiladas en la Tabla 2 y su estructura cristalina se ilustra en la figura 8.



**Figura 8.** Estructura tetragonal del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>.

**Tabla 2.** Propiedades de la fase tetragonal del MAPI.

Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	I <sub>4</sub> cm (No. 108)
Unidades fórmula en celda unitaria (Z)	4
M (g/mol)	619.96
Parámetro a = b (Å)	8.896
Parámetro c (Å)	12.637
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	4.118
Coefficiente de absorción óptico (cm <sup>-1</sup> )	1.5x10 <sup>4</sup>
Coefficiente de extinción, rango (500-800 nm)	0.37
Borde de absorción (nm)	836
Máximo Banda de Valencia (eV)	-5.43
Mínimo Banda de Conducción (eV)	-3.95
Band Gap (eV)	1.48
Transición	Directa
Rango de absorción (nm)	250 a 800
Coefficiente de difusión (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	
e <sup>-</sup>	0.036
h <sup>+</sup>	0.022
Distancia de difusión (nm)	
e <sup>-</sup>	130
h <sup>+</sup>	110

La fase  $\beta$ -tetragonal del MAPI, muestra un patrón de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y un espectro de absorbancia como los ilustrados en la figura 9. En el difractograma experimental, indexado con la carta N° 4124388 de la JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) se aprecian los picos de la estructura donde, los más intensos se encuentran en  $2\theta$  de 14.08° (110), 28.5° (220) y 32° (310). También se incluye el difractograma del PbI<sub>2</sub>, compuesto en el que se degrada el MAPI y que se desea evitar. En el espectro de absorbancia del MAPI (figura 9 derecha) se observa que ésta es mayor para longitudes de onda menores (entre 400-500 nm) y después disminuye, siendo la menor a longitudes mayores de 775 nm. En comparación, la absorbancia del PbI<sub>2</sub> siempre está por debajo de la de MAPI (Basumatary et al., 2021).

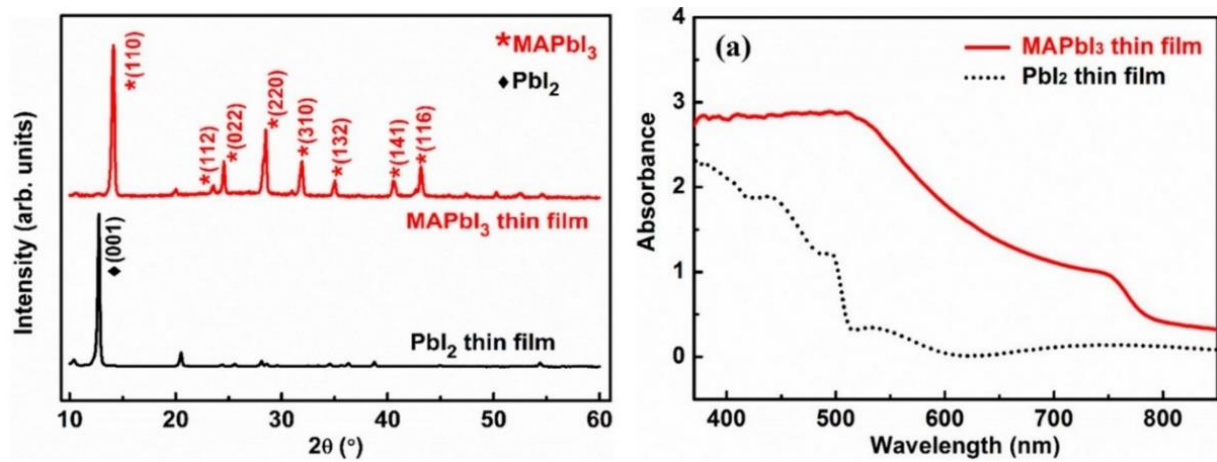


Figura 9. Patrón XRD y espectro de absorción de la perovskita de MAPI y del  $\text{PbI}_2$  (Basumatary et al., 2021).

### 1.1.6 Capa conductora de electrones: $\text{TiO}_2$

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor tipo-n que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV ( $\sim 350$  nm). Es muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico. Su superficie es hidrofílica. En contacto con el agua, ésta puede quimisorberse y disociarse provocando la hidrólisis superficial del  $\text{TiO}_2$  generando grupos OH de diferentes grados de reactividad en función de su localización.

El  $\text{TiO}_2$  es utilizado en numerosas aplicaciones comerciales en pinturas, plásticos, textiles y tintas de papel; además de revestimientos resistentes a la corrosión, agentes antibacterianos, limpieza del agua, fotocatalisis, en baterías recargables y otras varias.

De las tres fases cristalográficas que puede presentar el  $\text{TiO}_2$  (anatasa, rutilo y brookita) la de anatasa, que tiene una celda tetragonal, es la más común ya que se obtiene pura a temperaturas más bajas ( $400$ - $500$  °C) (York et al., 2013; Banerjee et al., 2014). En ella, el catión  $\text{Ti}^{4+}$  se encuentra en coordinación octaédrica rodeado de aniones de  $\text{O}^{2-}$ , formando el grupo  $\text{TiO}_6$  (figura 10). Cada octaedro en contacto con ocho vecinos, cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice.

Aunque la resistividad aumenta con el espesor de las películas de  $\text{TiO}_2$ , en general se encuentra en el rango de  $4.35 \times 10^{11}$  a  $2.0 \times 10^{12}$   $\Omega$  cm. Mientras que su movilidad intrínseca de cargas es de  $0.1$ - $0.4$   $\text{cm}^2 / \text{Vs}$ . La tabla 3 presenta a detalle las propiedades del  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa.

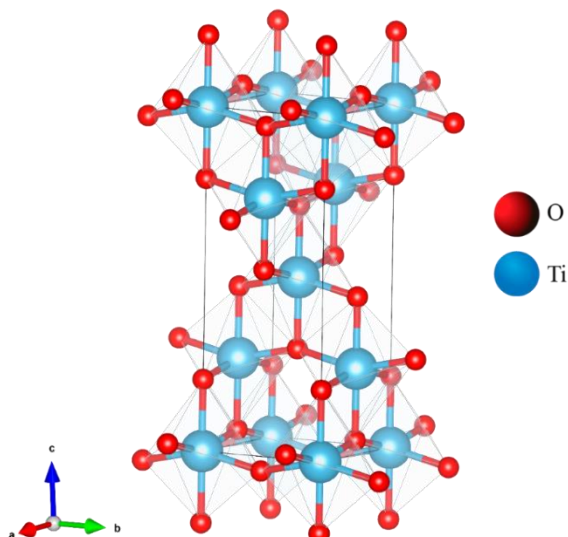


Figura 10. Estructura tetragonal de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

Tabla 3. Propiedades de la fase Anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$I_{41}/amd$
Unidades fórmula en celda unitaria (Z)	2
M (g/mol)	79.87
Parámetro a = b (Å)	3.7842
Parámetro c (Å)	9.5146
$\alpha = \beta = \gamma$	$90^\circ$
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.89
Coefficiente de absorción óptico ( $\text{cm}^{-1}$ )	$> 1 \times 10^4$
Coefficiente de extinción, rango (300-800 nm)	0.3
Máximo Banda de Valencia (eV)	-7.2
Mínimo Banda de Conducción (eV)	-4.0
Band Gap (eV)	3.2
Transición	Indirecta
Transmitancia (%)	80-92
Rango de absorción (nm)	$< 380$
Coefficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) $e^- / h^+$	0.0147
Distancia de difusión (nm) $e^- / h^+$	$10 \mu\text{m} / 5-10\text{nm}$

### 1.1.7 Nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>

Las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (TNS, por sus siglas en inglés) tienen múltiples aplicaciones, dentro de las cuales se incluyen: prótesis médicas, celdas solares sensibilizadas por colorante y supercapacitores. También pueden ser utilizadas como capa transportadora de electrones en las celdas solares de perovskita híbrida. Dicha capa consiste en una película compacta de TiO<sub>2</sub> con nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> encima.

Mientras que el TiO<sub>2</sub> es utilizado debido a su  $E_g$ , buenas propiedades optoelectrónicas y estabilidad fotoelectroquímica; las nanoestructuras favorecen un crecimiento más uniforme de la perovskita híbrida y la conducción de portadores de carga y, por lo tanto, mejoran la eficiencia de conversión de potencia de las celdas solares (Mali et al, 2017; Wu et al, 2022).

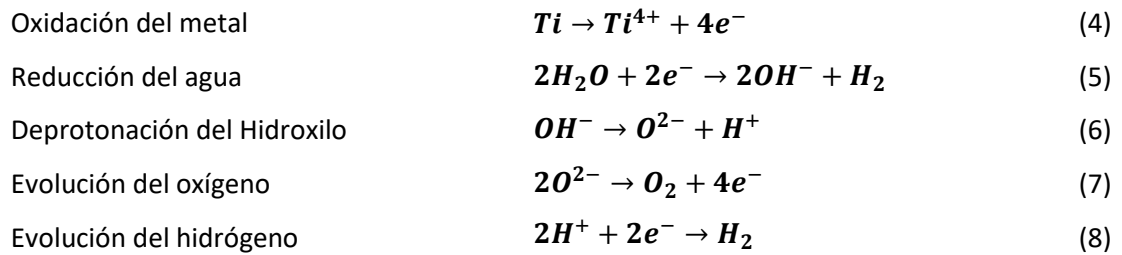
Superficies de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado pueden elaborarse por técnicas como la hidrotermal, la oxidación térmica o por anodización. Siendo esta última una de las más socorridas debido a que de manera simple y a bajo costo, es posible obtener una gran diversidad de nanoestructuras, desde compactas hasta hilos, también conocidos como nanopastos.

### 1.1.8 Anodización

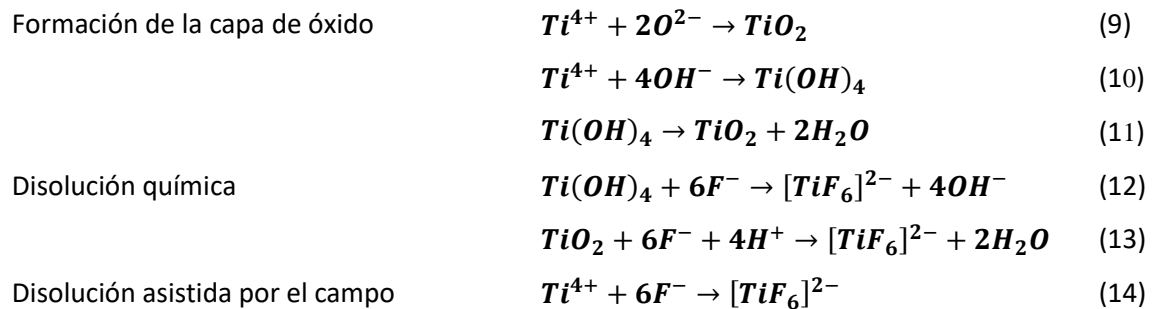
También llamada oxidación anódica, es una técnica muy utilizada para la fabricación de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, debido a su implementación de bajo costo, reproducibilidad, escalabilidad y facilidad para obtener diversas morfologías. Dicha técnica, ilustrada en la figura 12, consiste en aplicar un voltaje de DC entre una pieza de Ti, la que servirá como un ánodo, y un cátodo que suele ser de platino o Ti, incluso grafito que es una opción más económica; ambos electrodos semi-inmersos en un electrolito.

Las reacciones químicas durante el proceso de anodización se pueden dividir en 3 etapas principales (Wang et al., 2009; Yan et al., 2011):

- Etapa 1: Inicia la reacción de oxidación del Ti lo que da como resultado cationes  $Ti^{4+}$  (Ec. 4), al mismo tiempo sucede la reducción del H<sub>2</sub>O, la cual produce aniones  $OH^-$  (Ec. 5). Estos hidroxilos sufren una deprotonación creando iones  $O^{2-}$  (Ec. 6). Existe una acumulación de burbujas de gas oxígeno en el ánodo (Ec. 7) y de hidrógeno en el cátodo (Ec. 8).



- Etapa 2. El conjunto de iones  $Ti^{4+}$  y  $O^{2-}$ , serán los encargados de constituir el  $TiO_2$  (Ec. 9) en la superficie metálica; a esta capa de óxido se le conoce como capa barrera y como consecuencia de la formación de ésta existe una caída exponencial en la densidad de corriente (figura 11 S1). Durante esta etapa se lleva a cabo también la formación de hidróxidos de titanio  $Ti(OH)_4$  (Ec. 10) los cuales también pueden formar  $TiO_2$  (Ec. 11). Los aniones  $F^{-}$  presentes en la concentración del electrolito producen la disolución química del  $Ti(OH)_4$  (Ec. 12) y el  $TiO_2$  (Ec. 13) formando picaduras, pero también pueden reaccionar con los iones de  $Ti^{4+}$  que migran de la capa anódica hacia la interfaz óxido-electrolito, debido al efecto del campo eléctrico, formando  $[TiF_6]^{2-}$  (Ec. 14). En esta etapa, la formación de picaduras es observable por el incremento en el flujo de la corriente (figura 11 S2).

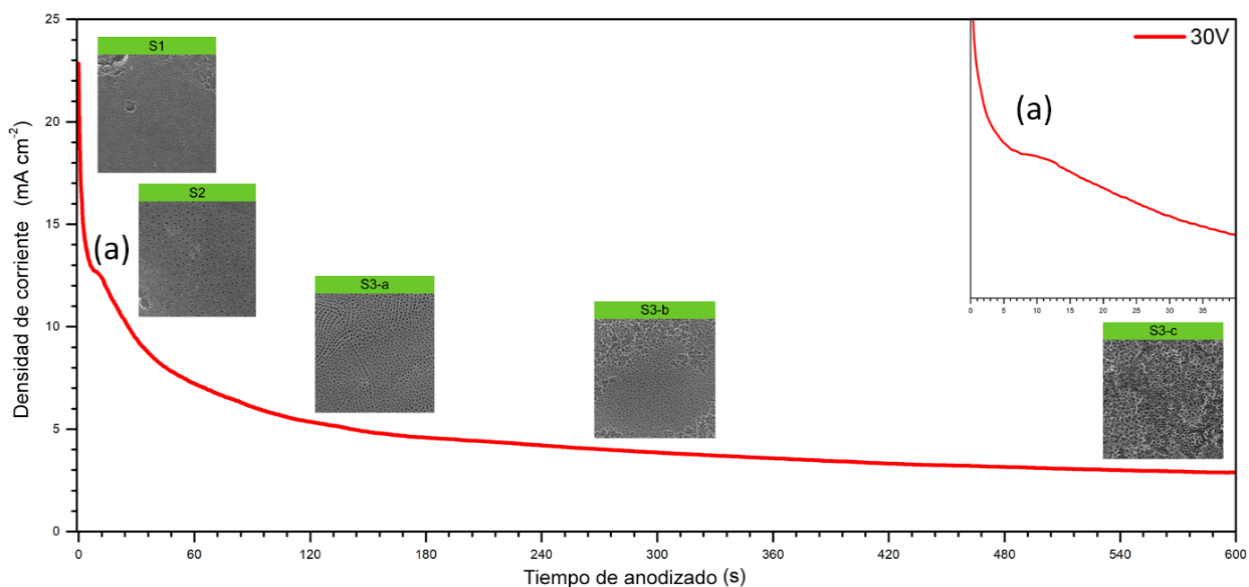


- Etapa 3. En esta etapa se alcanza una estabilidad en el flujo de corriente, es decir se tiene un equilibrio entre la formación del óxido en la interfaz metal-óxido y la disolución en la interfaz óxido-electrolito, lo cual gracias a la concentración de  $NH_4F$  utilizada, se favorece la formación de estructuras tubulares y su posterior transformación en otras estructuras (figura 11 S3 a-c).

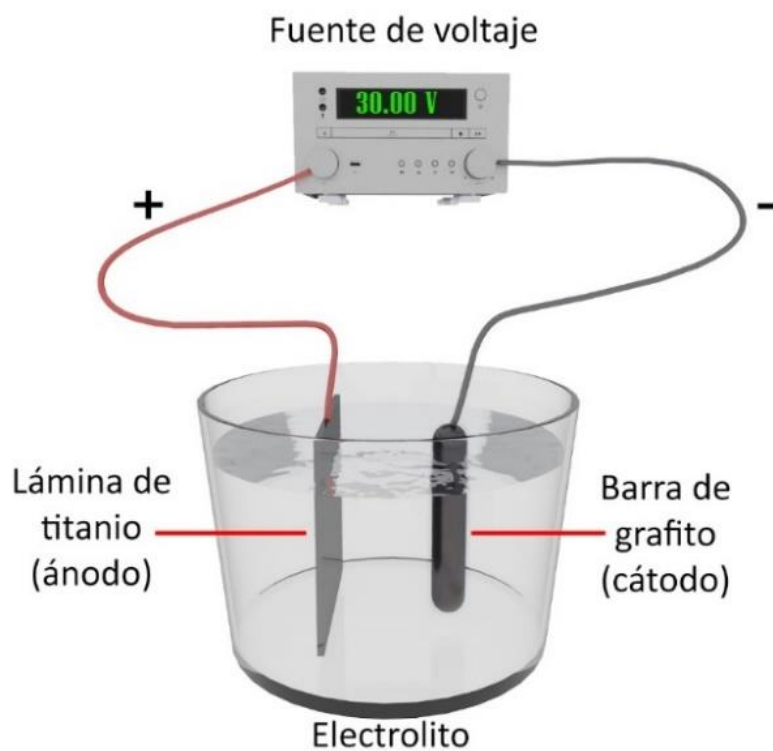
Dado que el óxido metálico se disuelve parcialmente en el electrolito, es necesario usar uno que forme el óxido más rápidamente de lo que se disuelve. La composición del electrolito es determinante para obtener una superficie de óxido de Ti compacto (capa barrera) o una porosa y/o nanoestructurada. La primera se obtiene con soluciones neutras o ligeramente alcalinas, en las que el óxido de Ti es en gran parte insoluble. Para que se obtengan poros se requieren electrolitos ácidos con iones fluoruro o cloruro



que propician la formación de la capa barrera pero también su rápida disolución. Para ello comúnmente se emplean sales de  $\text{NH}_4\text{F}$  en concentraciones de 0.3 wt% a 0.6 wt% por su fácil manejo y control en la formación de las estructuras.



**Figura 11.** Curva de la densidad de corriente vs tiempo de anodizado de una lámina de titanio empleando 30 V. (a), incremento de la corriente debido a la disolución del óxido lo que da lugar a la formación de picaduras



**Figura 12.** Esquema de una estación de anodizado de Ti.

## 1.2 Hipótesis

El uso de una capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  en celdas solares de perovskita híbrida de fórmula  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPI), incrementa la eficiencia de conversión de potencia, ello debido al aumento en el área superficial y, por ende, a la mayor probabilidad de atrapamiento de los electrones fotogenerados. De aquí que en este trabajo de tesis se tengan dos hipótesis: i) Con superficies de  $\text{TiO}_2$  nanoestructuradas, la eficiencia de las celdas de MAPI será aún mayor con respecto a las mesoporosas, debido al incremento adicional en el área superficial. ii) Mediante la optimización de las condiciones de depósito en la técnica de recubrimiento por giro, es posible disminuir la degradación y obtener capas de MAPI en condiciones de humedad ambiental (mayores al 10%).

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo general

Fabricar nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  para utilizarlas como capa conductora de electrones en las celdas solares de perovskita híbrida de MAPI (elaborada ésta en condiciones de humedad ambiental) y determinar la influencia de las nanoestructuras en la eficiencia de las celdas solares.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Fabricación de diferentes nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos de Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio, usando la técnica de anodizado y variando el tiempo de síntesis.
- Depósito mediante la técnica de recubrimiento por giro, en condiciones ambientales de humedad, de capas homogéneas de perovskita híbrida de MAPI, sobre las superficies de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado del punto anterior.
- Fabricación de la celda solar, basada en las dos capas anteriores, y correlación de las propiedades de la capa nanoestructurada de  $\text{TiO}_2$  y la eficiencia de conversión de potencia de la celda.

## Capítulo 2. Metodología

---

El capítulo describirá a detalle la metodología seguida en este trabajo de tesis que consta de tres etapas principales: i) la preparación de las capas de  $\text{TiO}_2$ , nanoestructurada + compacta (la capa compacta es preparada dos veces y denominada doble capa compacta, Dc- $\text{TiO}_2$ ), sobre sustratos de FTO/vidrio; sobre éstas ii) la elaboración de las capas de perovskita de MAPI (MAPI/ $\text{TiO}_2$ /Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio) y iii) la fabricación y caracterización de la celda solar ello después de la colocación del electrodo de Au (Au/MAPI/ $\text{TiO}_2$ / Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio). Al término de la fabricación de la celda solar, se tuvo el inconveniente de que el electrodo superior de Au estaba en corto circuito con el electrodo inferior de FTO, esto debido a grietas existentes en la capa de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado, las cuales se crean durante el proceso de oxidación del titanio, por lo que fue necesario emplear como medio aislante una capa c- $\text{TiO}_2$  sobre la cual crecer dichas estructuras y así eliminar el problema. Sin embargo, la capa de c- $\text{TiO}_2$  tenía igualmente grietas, formadas durante la oxidación; la solución propuesta fue emplear una doble capa compacta de  $\text{TiO}_2$  (Dc- $\text{TiO}_2$ ) lo cual solucionó completamente el problema permitiendo el correcto funcionamiento de la celda solar. Se menciona desde el principio de la metodología con el objetivo de que el lector pueda fabricar y reproducir nuestros resultados de manera satisfactoria.

### 2.1 Capa conductora de electrones de $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio

Aquí se proporcionarán a detalle los pasos para obtener las capas de  $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio. Tales pasos se pueden resumir en: i) la obtención de una doble capa compacta de  $\text{TiO}_2$  (Dc- $\text{TiO}_2$ ), para lo cual se depositó primero una capa muy delgada de Ti, en sustratos de FTO/vidrio, la que después se horneó obteniendo así el arreglo Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio; ii) La preparación por anodización, de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado, depositando primero películas de Ti sobre los sustratos del punto anterior (Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio) y después horneando para formar el sistema referido como  $\text{TiO}_2$ /Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio (donde se da por hecho que la capa de  $\text{TiO}_2$  está compuesta por una capa nanoestructurada más una doble capa compacta).

#### 2.1.1 Sustratos de FTO/vidrio: limpieza y enmascaramiento

Los sustratos de FTO/vidrio fueron de la marca Ossila modelo TEC 15 S304 de 20 x 15 mm y 2.2 mm de espesor. Dichos sustratos se sometieron a varias etapas de baño ultrasónico por 10 minutos cada una:

en microjabón Alconox disuelto en agua destilada al 10 % m/V, en agua destilada para remover cualquier residuo de microjabón, en acetona grado industrial, en etanol anhidro. Finalmente, los substratos se almacenaron en un vaso de precipitado con etanol anhidro. Previo a ser utilizados, éstos fueron secados con aire comprimido enlatado.

Para enmascarar los substratos de FTO/vidrio se empleó cinta térmica Kapton en una región de 5 mm (ilustrada en la figura 13), para que en dicha región no se depositara ninguna de las capas subsecuentes a estudiar. Si alguna de tales capas requería de tratamiento térmico, la cinta Kapton se retiraba y posterior al tratamiento se volvía a colocar. Tal enmascaramiento tiene como fin, una vez retirado el Kapton después de todos los depósitos, dejar expuesta un área del electrodo (el FTO) para realizar las mediciones de eléctricas, particularmente de la eficiencia de la celda.



**Figura 13.** Substrato de FTO con máscara de Kapton.

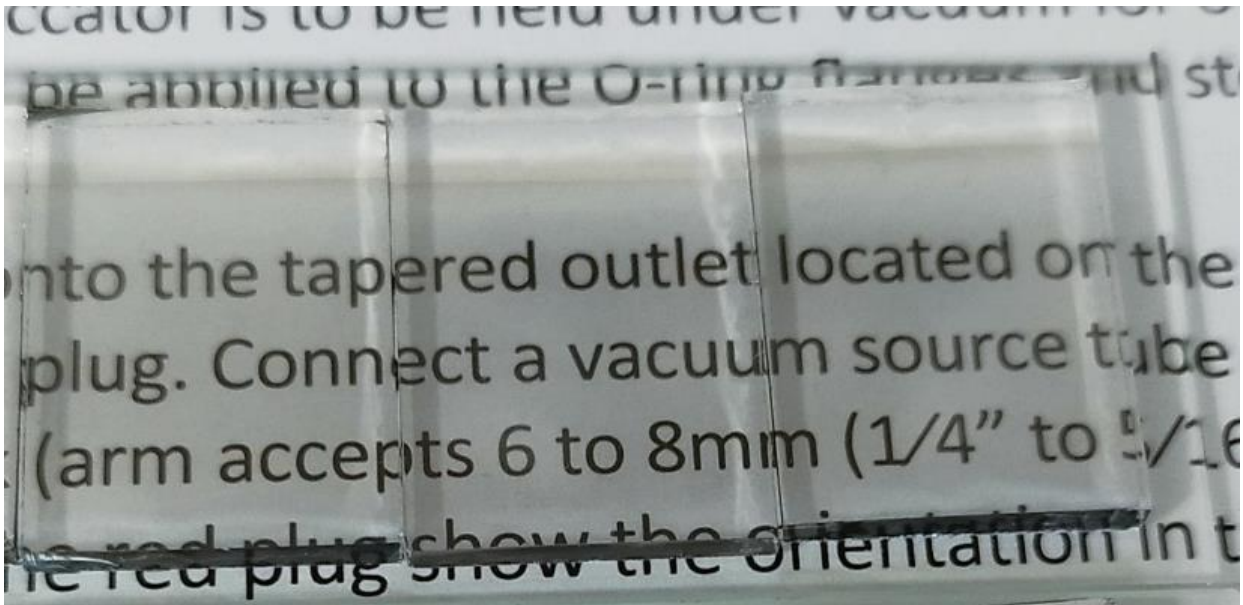
### 2.1.2 Preparación de la doble capa compacta de $\text{TiO}_2$ (Dc- $\text{TiO}_2$ )

La preparación de la doble capa compacta de  $\text{TiO}_2$  (Dc- $\text{TiO}_2$ ) incluyó dos partes fundamentales: i) el depósito de la película delgada de Ti sobre los substratos de FTO/vidrio y ii) su tratamiento térmico. La Dc- $\text{TiO}_2$  se utiliza con el fin primordial de tener un recubrimiento homogéneo de este óxido, evitando zonas expuestas del FTO (donde podrían no adherirse las capas subsecuentes) causantes de cortos circuitos una

vez fabricada la celda solar. Además, la doble capa de  $c\text{-TiO}_2$  ayudaría a limitar la propagación de grietas creadas en las capas subsecuentes.

#### 2.1.2.1 Películas delgadas de Ti en sustratos de FTO/vidrio

Sobre los sustratos de FTO/vidrio se depositaron películas de titanio por erosión iónica de DC, utilizando una cámara marca Intercovamex y un blanco de Ti marca Kurt J. Lesker de 99.9% de pureza. Las condiciones de depósito fueron una potencia de 100 W, una presión base de 6  $\mu\text{Torr}$ , una presión de trabajo de 2 mTorr y flujo de argón de 38 sccm, distancia blanco-sustrato de 5 cm y un tiempo de depósito de 100 segundos a una tasa de crecimiento de 15 nm/min, por lo que el espesor de las películas fue de 25 nm. Tres de tales películas se muestran en la figura 14.

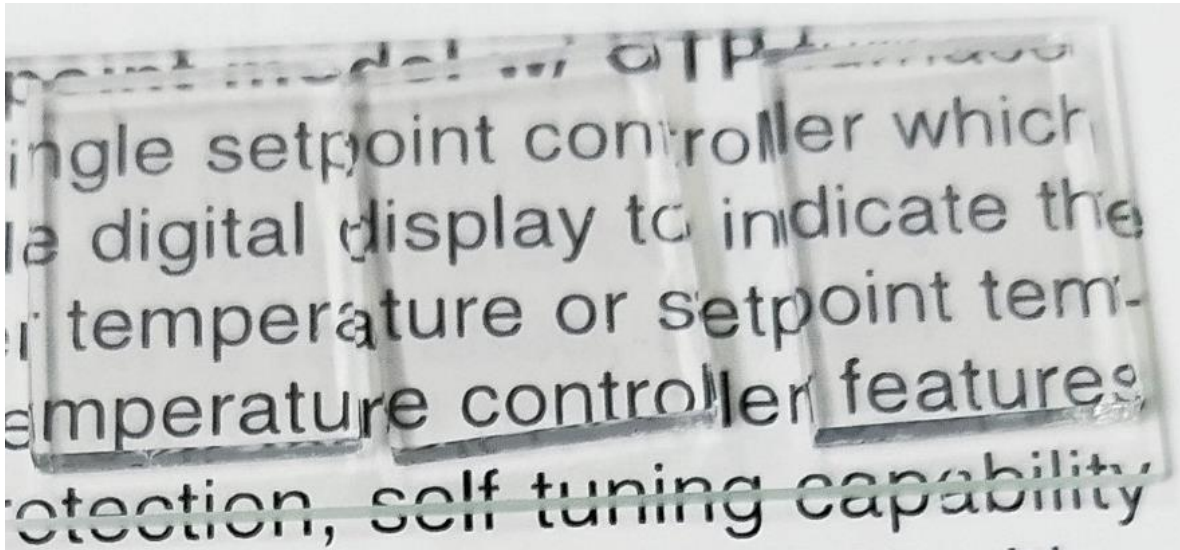


**Figura 14.** Fotografía de 3 películas de Ti (25 nm)/FTO/vidrio depositadas por erosión iónica (colocadas sobre un portaobjetos de vidrio y éste sobre una hoja impresa).

#### 2.1.2.2 Películas delgadas de $\text{TiO}_2$ compacto en sustratos de FTO/vidrio

Las películas delgadas de titanio, previamente depositadas, se sometieron a un tratamiento térmico a 450  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas en condiciones ambientales. Se utilizó un horno Thermolyne 48000, con una rampa de 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para el calentamiento y enfriamiento (hasta temperatura ambiente). Después del tratamiento

las películas se volvieron transparentes indicativo de que el Ti (figura 14) se oxidó y se convirtió en  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa (ver figura 15).



**Figura 15.** Películas de  $\text{TiO}_2$  compacto (Dc- $\text{TiO}_2$ )/FTO/vidrio.

### 2.1.3 Preparación de $\text{TiO}_2$ nanoestructurado sobre Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio

La obtención de las capas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  involucró: i) el depósito de una película de Ti sobre Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio, ii) el proceso de anodizado y iii) el tratamiento térmico.

#### 2.1.3.1 Películas de Ti en Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/Vidrio

Se depositaron dos conjuntos de películas de Ti, ambas por erosión iónica, en los sustratos de Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio, en las condiciones del punto 2.1.2.1, pero por tiempos de 20 y 40 min para obtener espesores de 300 y 600 nm; los que se escogieron para asegurar que las capas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas después del anodizado (descrito más adelante), tuvieran un grosor entre 300 y 800 nm, adecuado para aplicaciones en celdas solares (Wang et al, 2015; Qin et al, 2015).

Cabe mencionar que esta capa de Ti también ayuda a cubrir las posibles imperfecciones (como grietas o desprendimiento) de la Dc- $\text{TiO}_2$  sobre la que es depositada. Las películas presentaron un aspecto gris metálico propio del Ti (ver figura 16) debido a su espesor mayor en comparación a las del punto 2.1.2.1 (figura 14).



**Figura 16.** Ti (300 nm)/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio elaborado por erosión iónica.

### 2.1.3.2 TiO<sub>2</sub> nanoestructurado/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio

Las películas de Ti/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio depositadas en el punto anterior, se utilizaron como ánodo en una estación de anodizado elaborada en casa (figura 17), para sintetizar las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> (TNS). Para tal fin se prepararon 100 ml de electrolito con una concentración de 0.6 wt% mezclando, con agitación magnética y en un recipiente de plástico PP, 98 mL de etilenglicol, 2 mL de agua desionizada y 0.672 g de fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F). Se utilizó como cátodo una barra de grafito de 6 mm de diámetro y 4 cm de largo. Entre los electrodos, colocados a una distancia de 2 cm, se aplicó un voltaje fijo de 30 V. En el caso de las películas de Ti de 300 nm por ser más delgadas, el tiempo de anodizado fue de 3 y 4 minutos; para las de 600 nm fue de 5 hasta 10 minutos. Todo proceso de anodizado contó con agitación magnética y se llevó a cabo a temperatura ambiente.

Durante la síntesis, usando un multímetro digital, se monitoreó la densidad de corriente entre los electrodos, en función del tiempo. Al terminar, las muestras color gris oscuro debido a la formación de TiO<sub>2</sub> amorfo (figura 18 izquierda), se enjuagaron en alcohol isopropílico y en agua desionizada y posteriormente se secaron a temperatura ambiente. Después, se sometieron a un tratamiento térmico a 450 °C durante 4 horas en condiciones ambientales, con lo que se volvieron transparentes, propio del TiO<sub>2</sub> en su fase cristalina de anatasa (figura 18 derecha).

Las muestras de la figura 18, presentan en la parte superior la región no introducida al electrolito, mientras la esquina superior izquierda corresponde a la región del FTO/vidrio que había sido enmascarada. Para finalizar, se verificó con la punta de un multímetro, que no existiera un corto circuito entre el FTO y la superficie de TiO<sub>2</sub>.





Figura 17. Estación de anodizado diseñada e impresa en 3D en el laboratorio.

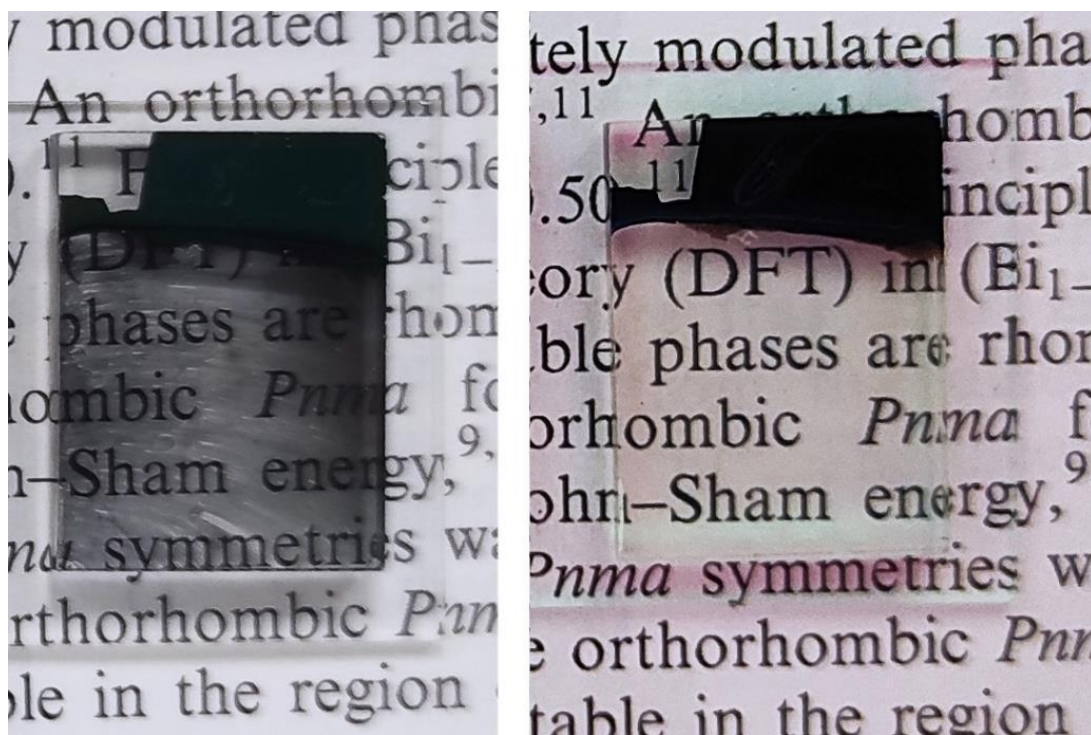


Figura 18. Izquierda, sustrato con  $\text{TiO}_2$  anodizado y en estado amorfo; Derecha, mismo sustrato, pero en fase Anatasa, posterior al tratamiento térmico de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas.



## 2.2 Capa de perovskita de MAPI

Con base en el análisis de los resultados reportados en la literatura, se diseñó una nueva metodología para la preparación de las capas de perovskita de MAPI, la cual constó esencialmente de dos partes: i) la síntesis de la solución de MAPI y ii) la optimización del depósito de las capas de MAPI elaboradas por la técnica de recubrimiento por giro. Importante es mencionar que en ambos casos la preparación se realizó en una campana de extracción con una humedad relativa (HR) del 40% (monitoreada en diferentes puntos y mantenida fija mediante un deshumidificador).

### 2.2.1 Síntesis de la perovskita híbrida

Para preparar 1 mL de solución de MAPI al 86% m/V, se pesaron en una balanza ADAM modelo ABL 220, 0.645 g de yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ) de Sigma-Aldrich y 0.222 g de yoduro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) de Greatcell Solar, ambos polvos de 99% de pureza. Se mezclaron y disolvieron por ultrasonido en 0.9  $\mu\text{L}$  de dimetilformamida (DMF) y 0.1  $\mu\text{L}$  de dimetilsulfóxido (DMSO) a 80 °C por 30 minutos, dentro de un vial de vidrio color ámbar de 20 mL con tapa de rosca. Después de almacenada y previo a su uso, la solución se agitó magnéticamente durante 10 minutos a 80 °C empleando una parrilla eléctrica.

### 2.2.2 Preparación de la capa de perovskita de MAPI

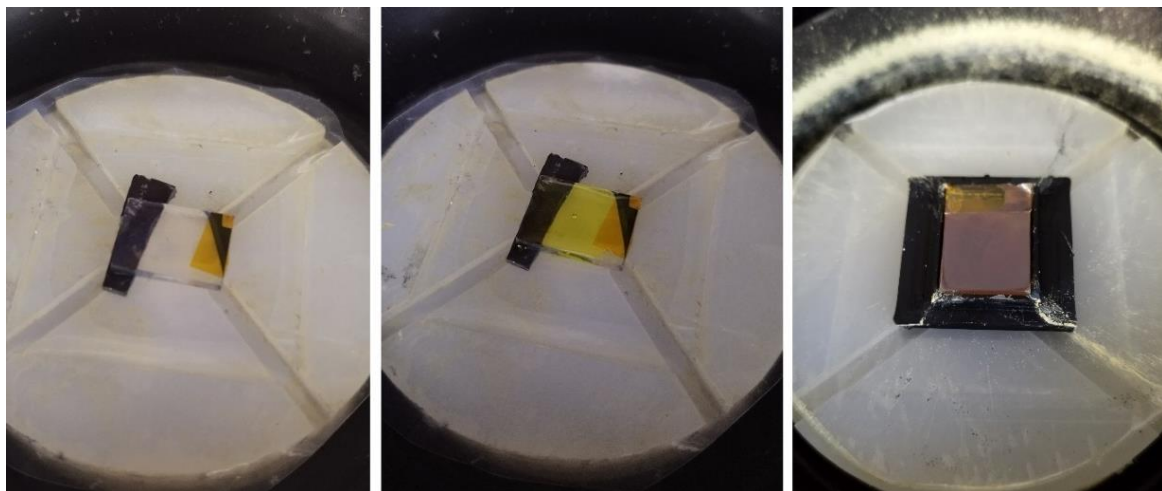
Las capas de MAPI se prepararon tanto en sustratos de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado/Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio, en adelante referidos simplemente como sustratos de TNS, así como en sustratos de Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio que se denominarán sustratos de Dc- $\text{TiO}_2$ . Se empleó un equipo de recubrimiento por giro marca Ossila.

Para evitar variaciones en la posición del sustrato, dado que este equipo no permite fijar sustratos que no sean de la marca propia, se diseñó e imprimió en 3D un portasustratos. Así mismo, con la finalidad de proteger al equipo de los solventes utilizados, y de permitir una limpieza más simple, se diseñó e imprimió en 3D un anillo para las paredes interiores del aparato. Tanto el portasustratos como el anillo se aprecian en la figura 19. Se usaron 75  $\mu\text{L}$  de la solución de MAPI, que se vertieron sobre los sustratos en modo estático (i.e. con el sustrato sin movimiento). Se inició el giro y a los 6 segundos se vertieron 500  $\mu\text{L}$  de clorobenceno (usado como antisolvente). Después de 45 segundos del inicio del giro, se apagó el sistema. Los depósitos se llevaron a cabo en una cámara de extracción, sin cámara de guantes, a una

humedad relativa del 40% (mantenida mediante un deshumidificador y monitoreada con varias sensores). En la figura 20 se aprecia el cambio en la coloración de las muestras al inicio y fin del proceso.



**Figura 19.** Anillo protector fabricado: antes (izquierda) y después (centro) de colocado en el equipo de depósito por giro (centro). Acercamiento del sustrato colocado en el portasustratos fabricado (derecha).



**Figura 20.** Sustrato de TNS/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio antes (izquierda) y después de verter la solución de MAPI (centro). Muestra después de terminado el proceso (habiendo agregado antisolvente a los 6 s y girando por 45s en total).

La optimización de las condiciones para la preparación de la capa de MAPI se realizó en las siguientes fases:

### 2.2.2.1 Fase A

Variación de la altura de depósito (5, 10 y 20 mm) y de la pipeta usada para depositar el antisolvente (micropipeta y pipeta Pasteur). Se mantuvo la velocidad de giro en 3000 rpm.

### 2.2.2.2 Fase B

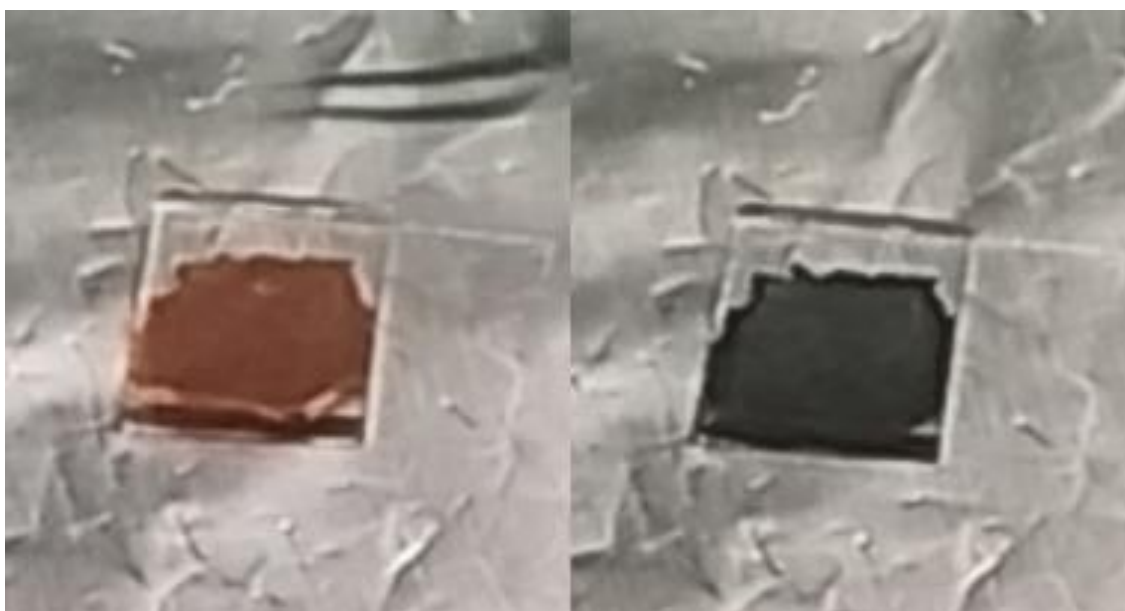
Substratos con y sin calentamiento en una parrilla eléctrica a 100 °C durante 10 minutos. Se mantuvo la velocidad de giro en 3000 rpm, la altura en 20 mm y se usó una pipeta Pasteur para el antisolvente.

### 2.2.2.3 Fase C

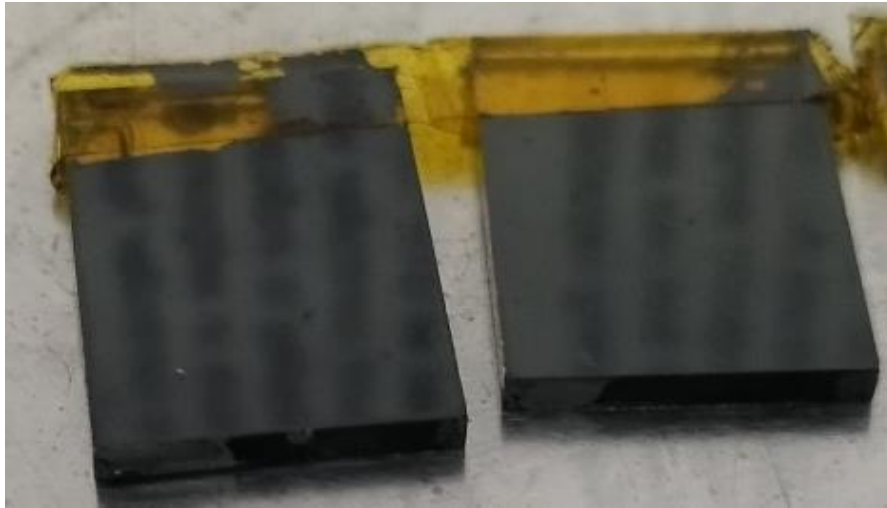
Variación de la velocidad de giro: 2000, 3000 y 4000 rpm. La altura se fijó en 20 mm, se utilizó una pipeta Pasteur para el antisolvente y los substratos fueron calentados previo al depósito por 100 °C/10 min.

De los resultados de las películas obtenidas en cada fase (presentados en el siguiente capítulo) se determinó que las mejores condiciones de depósito de la capa de MAPI fueron: usando una pipeta Pasteur para el antisolvente (en el rango de 5 a 20 mm, la altura del depósito no afecta la calidad de la película), substratos precalentados a 100 °C durante 10 minutos y velocidad de giro de 3000 rpm.

Inmediatamente terminado el tiempo de giro, las muestras fueron puestas en una parrilla eléctrica a 100 °C durante 10 minutos para remover cualquier residuo de solvente, sufriendo un cambio de coloración a gris-negro, indicativo de la buena cristalización de la perovskita (ver figura 21), que incluso tiene un acabado a espejo como se aprecia en la figura 22. Así que en estas condiciones se depositaron las capas subsecuentes de MAPI.



**Figura 21.** Muestra de MAPI antes (izquierda) y después (derecha) de colocarla en una parrilla a 100 °C/10min.



**Figura 22.** Muestras de MAPI con acabado a espejo, después de hornearlas a 100 °C/10 min. En el reflejo se aprecia una hoja con texto.

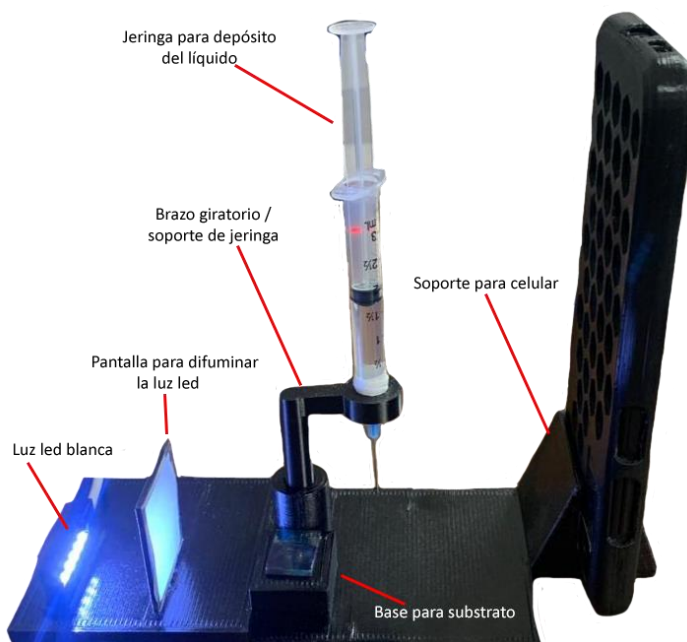
### 2.3 Depósito del electrodo superior de Au

Para el depósito de los electrodos de oro, se empleó un equipo de erosión iónica de la marca MicroNanoTools. La presión de trabajo fue de  $10^{-1}$  mbar y la corriente de 10 mA. El tiempo de depósito fue de 3 minutos y el espesor de  $\sim 80$  nm. Se usó una mascarilla para obtener un electrodo de 0.75 x 1.25 cm. Al finalizar se hicieron pruebas de continuidad con un multímetro, para verificar que no existiera corto circuito entre este electrodo y el inferior de FTO.

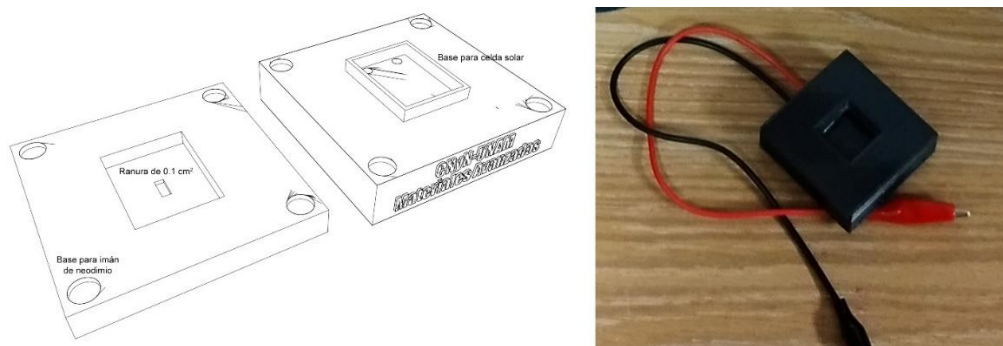
### 2.4 Caracterización

El espesor de las películas de titanio y la morfología de la perovskita híbrida fueron verificados con un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) marca JEOL JIB-4500. Las morfologías de las superficies nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  fueron obtenidas en un SEM marca JEOL JSM-7600F. El análisis de difracción de rayos-x (XRD por sus siglas en inglés) de la estructura cristalina de las películas de Ti y  $\text{TiO}_2$ , así como de la película y polvo perovskita, fueron realizados en un equipo Philips X'pert MPD con un arreglo de Bragg-Brentano, intervalo de barrido  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y tiempo de adquisición de 0.5 s. Las mediciones Raman fueron realizadas en un Microscopio Raman marca Thermo Scientific DXR equipado con un láser de argón que emite a una longitud de onda 532 nm y una potencia de 10 mW. El ángulo de contacto fue registrado con un dispositivo fabricado con impresión 3D acoplado a una cámara digital de alta resolución (figura 23), se utilizaron gotas de 9  $\mu\text{L}$  y se midió en condiciones

ambientales con una HR del 50%. Se utilizó un equipo UV-Vis Agilent Carry 60 para medir el espectro de transmitancia en el rango de 200 a 1100 nm. Para determinar la brecha prohibida se generó una gráfica de Tauc a partir de los espectros de transmitancia adquiridos. El tamaño de los poros en superficies nanoestructuradas fue determinado utilizando el software libre ImageJ v1.53k, los valores promedio fueron calculados con al menos 30 mediciones en cada muestra; el mismo software fue usado para medir el ángulo de contacto. Las curvas I-V de las celdas solares, así como su eficiencia de conversión de potencia, fueron registradas utilizando un equipo Newport Oriel Sol3A Clase AAA, Modelo 94043 A con una intensidad de luz es de  $0.1 \text{ W/cm}^2$  (AM1.5) y el software Oriel IV TEST STATION Instruments; para realizar las mediciones se utilizó una máscara diseñada (ver figura 24) e impresa en 3D para evitar fenómenos de dispersión de la luz y estandarizar el área activa a  $0.1 \text{ cm}^2$ .



**Figura 23.** Goniómetro óptico fabricado con impresión 3D (diseño propio).



**Figura 24.** Soporte para celda solar con área activa de  $0.1 \text{ cm}^2$ : esquema del diseño (izquierda); impresión 3D (derecha).

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---

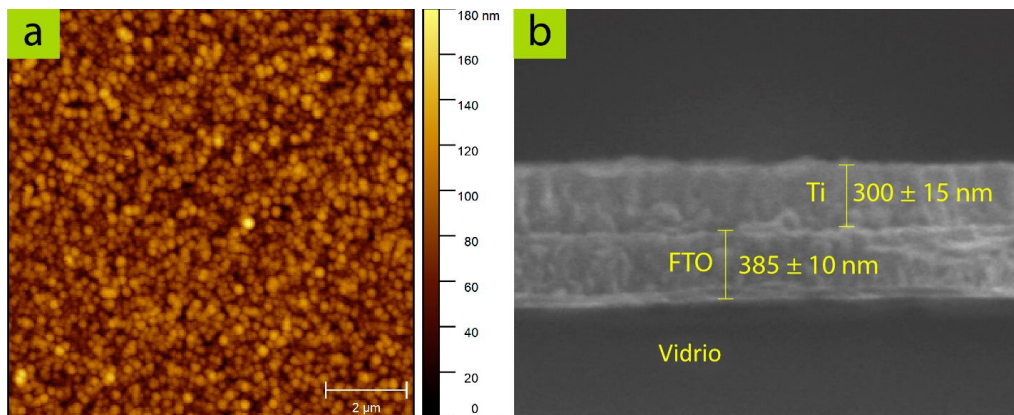
En este capítulo se presentan los resultados y discusión de la investigación realizada. Primero se tratarán las capas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio, después se verán las capas de perovskita de MAPI (MAPI/TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio) y finalmente se proporcionarán los análisis sobre las celdas solares de Au/MAPI/TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio.

### 3.1 Capas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>

Se incluyen las películas de Ti a partir de las que se obtienen las nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>, y los análisis sobre éstas.

#### 3.1.1 Películas de Ti

Las películas de Ti, preparadas por erosión iónica en substratos de FTO/vidrio, debían tener espesores específicos (300 a 600 nm), para lo que fue necesario obtener la tasa de depósito. Mediante imágenes de SEM de sección transversal como la mostrada en la figura 25 (perteneciente a una película de Ti/FTO/vidrio depositada durante 20 min), se calculó una tasa de depósito de 15 nm/min. En la figura 25 también se proporciona la morfología granular, determinada por AFM, de donde se obtuvo una rugosidad RMS de 20 nm.

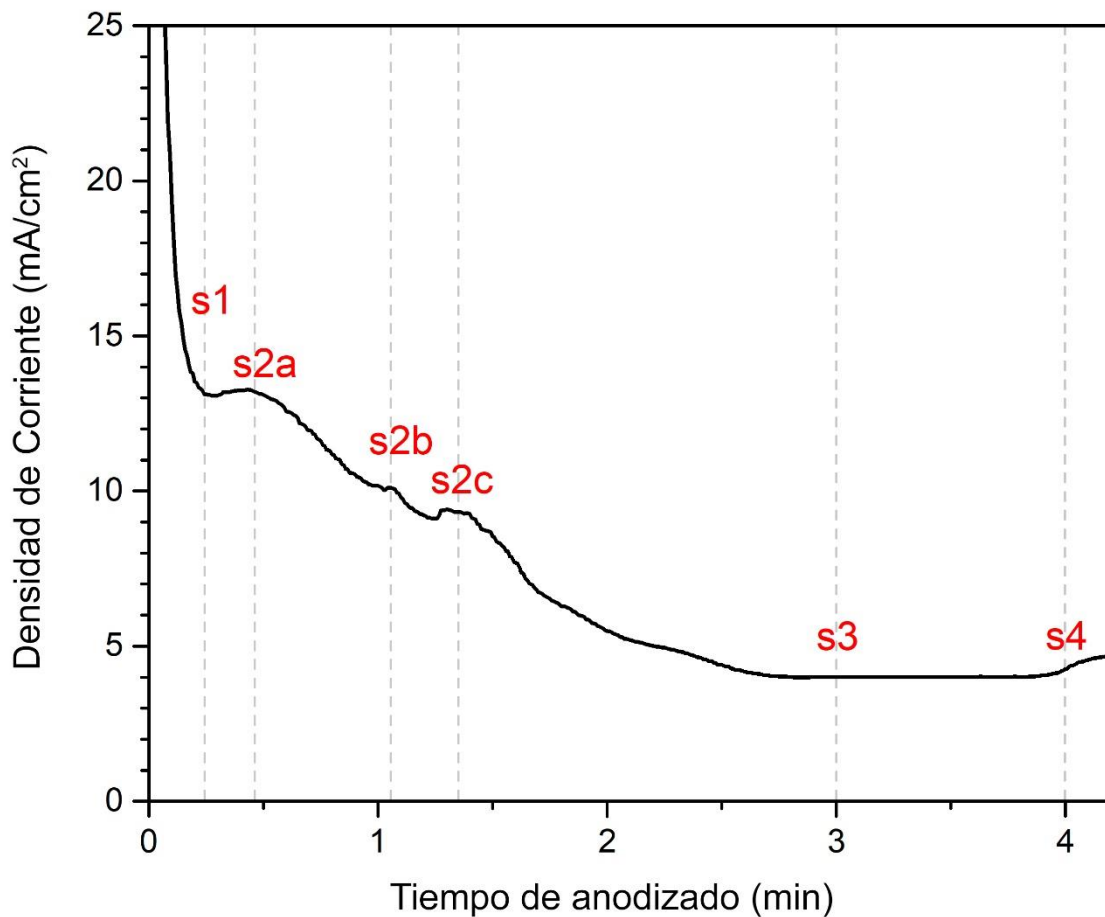


**Figura 25.** A) AFM y b) SEM de la sección transversal de la película de Ti/FTO/vidrio, depositada por erosión iónica durante 20 minutos (Luna-Cervantes et al., 2024).



### 3.1.2 Capa conductora de electrones de TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio

Las capas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>, obtenidas por anodizado de películas de Ti (300 o 600 nm) /FTO/vidrio, presentaron curvas de densidad de corriente vs tiempo de anodizado como la ilustrada en la figura 26. En ella se aprecian las cuatro etapas (s1-s4) descrita en la literatura (Mor et al., 2005; Navarro-Gázquez et al., 2021), iniciando por la caída de corriente en (s1) debido a la formación de una capa superficial de óxido en la superficie del Ti, conocida como capa barrera. El pico de corriente (s2), asociado a la aparición de picaduras que después se convierten en poros. Se dividió en tres picos en nuestro estudio (s2a-c), los que asociamos a tres familias de picaduras. El aumento en el tiempo de síntesis incrementa el diámetro del poro y da paso a la formación de estructuras columnares a corriente constante, lo que ocurre a partir de s3 en la curva de la figura 26. Cuando la disolución supera la tasa de formación de las estructuras (s4), tiene lugar un incremento en la corriente por la proximidad con el conductor de FTO, momento en el que se detiene la síntesis para evitar la disolución de todo el TiO<sub>2</sub>.



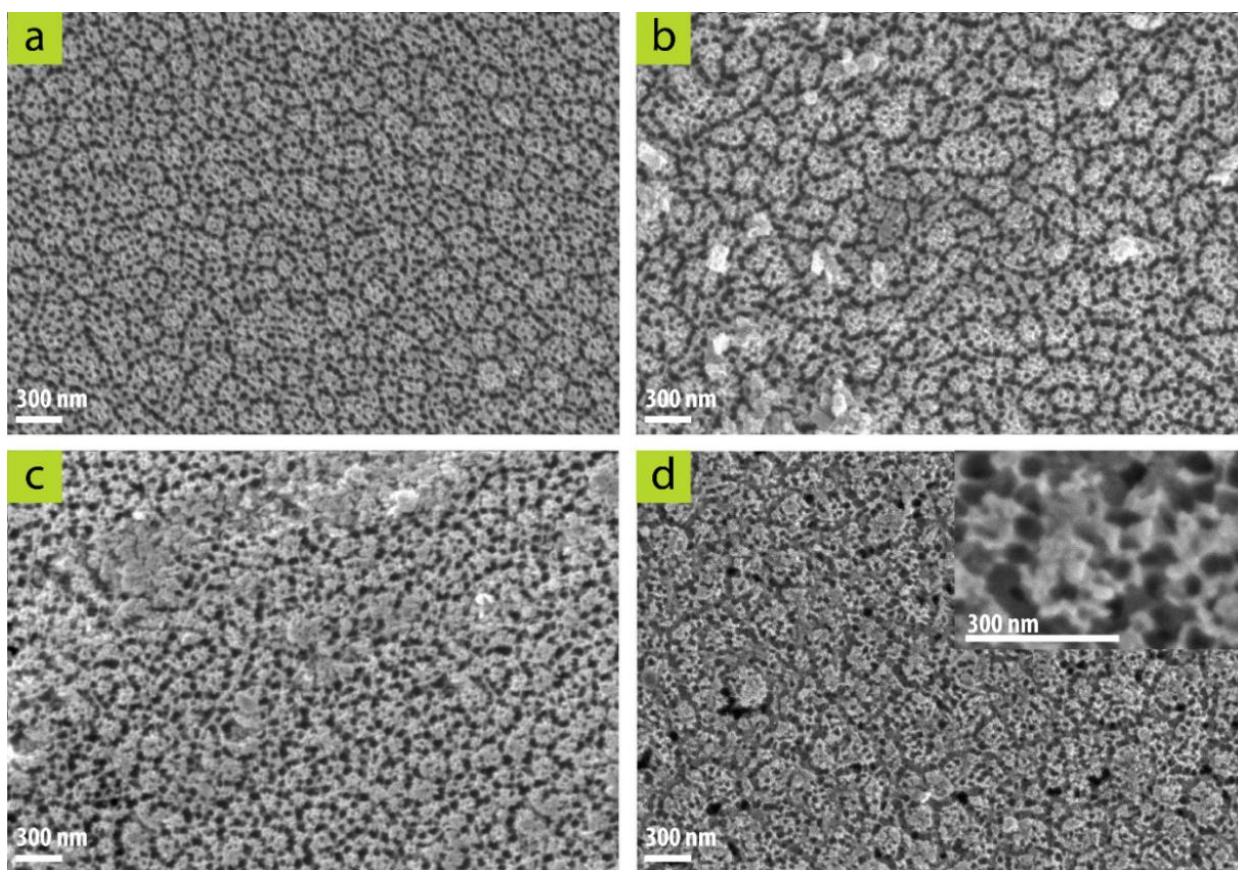
**Figura 26.** Curva de densidad de corriente vs tiempo de anodizado, tomada durante la anodización de la película de Ti (300 nm) /FTO/vidrio (Luna-Cervantes et al., 2024).

### 3.1.3 Capas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>: caracterización

#### 3.1.3.1 SEM

Se tomaron imágenes SEM de las muestras anodizadas en diferentes tiempos, en la etapa de corriente constante (s3 a s4), antes y después del tratamiento térmico a 450 °C durante 4 horas, verificando que dicho tratamiento térmico no cambió la morfología. Se observaron estructuras porosas en las muestras de 3 y 4 minutos de anodizado (ver figura 27 a-b).

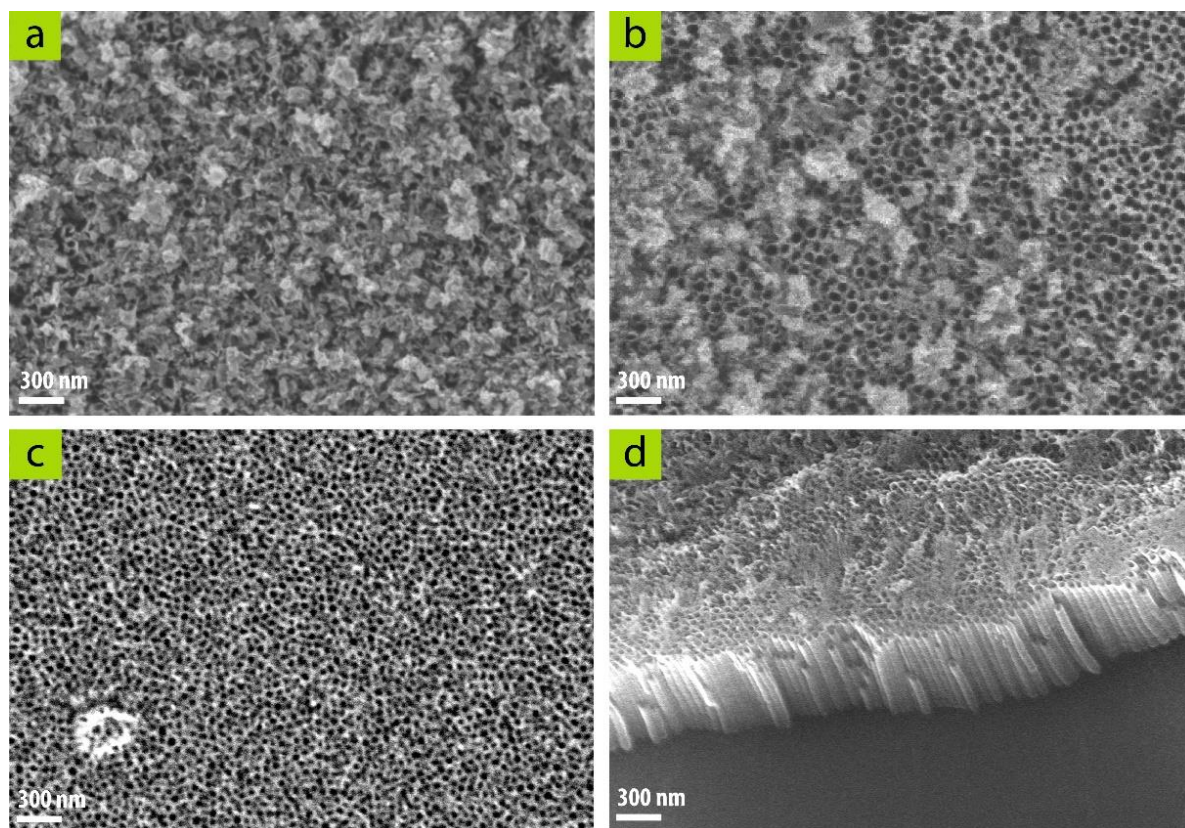
Para 5 y 6 minutos se tuvo una estructura característica conocida como nanoesponja (figura 27 c-d), resultado de la disolución del material poroso superficial que deja al descubierto las estructuras tubulares en formación, por lo que las esponjas marcan la transición entre las estructuras nanoporosas y los nanotubos (Navarro et al., 2021).



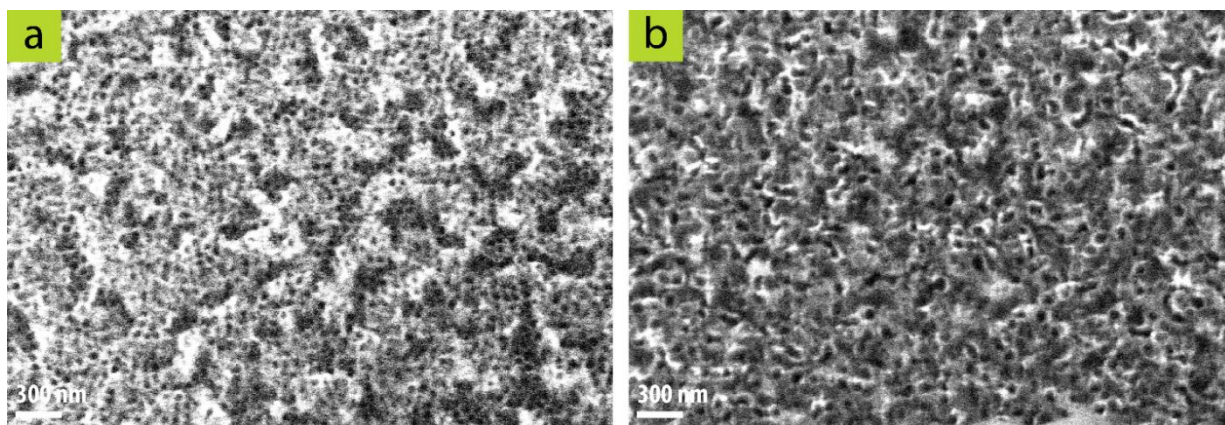
**Figura 27.** Imágenes SEM de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> obtenidas a partir de películas de Ti (300 nm)/FTO/vidrio anodizadas durante a) 3 min y b) 4 min; y películas de Ti (600 nm)/FTO/vidrio anodizadas durante c) 5 min y d) 6 min; las muestras fueron horneadas a 450 °C/4 h (Luna-Cervantes et al., 2024).



Para tiempos de anodización más largos (7 minutos) se sigue apreciando una estructura de transición (figura 28 a), pero a los 8 minutos y más aún a los 9 minutos, se observa la formación bien definida del contorno de nanotubos (figura 28 b-c), cuya sección transversal se aprecia en las imágenes de SEM (como la proporcionada en la figura 28 d).



**Figura 28.** Imágenes SEM de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a partir de películas de Ti (600 nm)/FTO/vidrio anodizadas durante a) 7 min, b) 8 min, c) 9 min, con tratamiento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ . d) sección transversal de la muestra de 8 minutos (Luna-Cervantes et al., 2024).

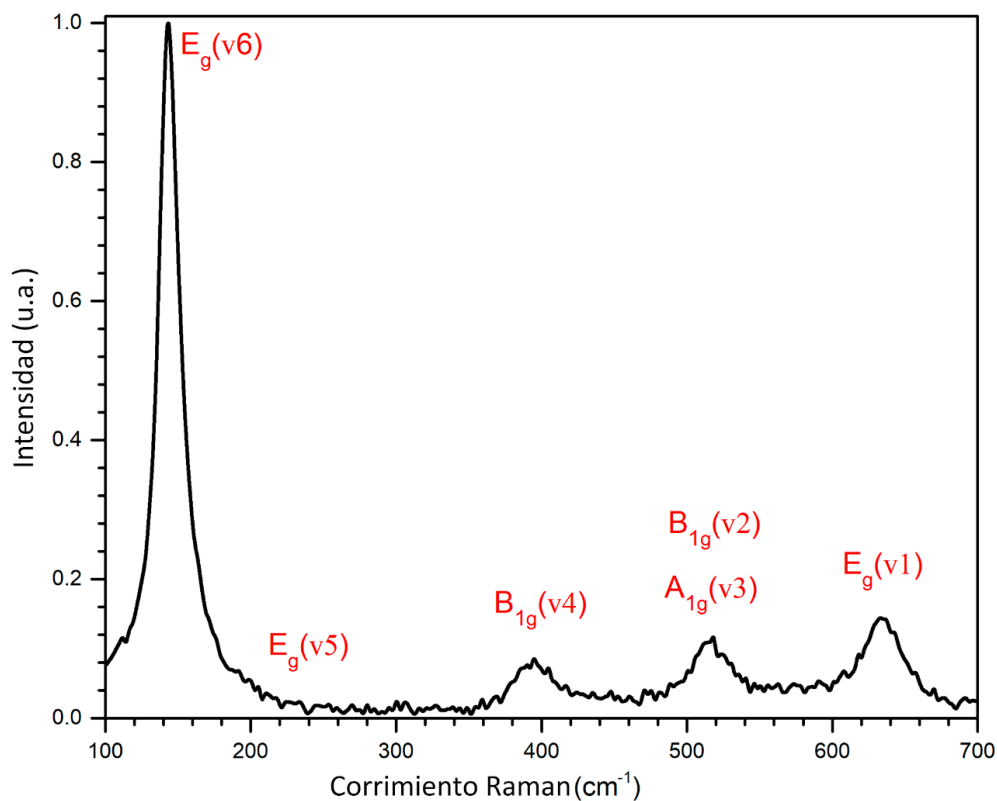


**Figura 29.** Imágenes SEM de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a partir de películas de Ti (600 nm)/FTO/vidrio anodizadas durante a) 10 min y b) 14 min con tratamiento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  (Luna-Cervantes et al., 2024).

Los nanotubos comenzaron a colapsar a los 10 minutos debido a su disolución (Figura 29 a), lo cual se acentúa en tiempos más largos, como se observa en la figura 29 b para una muestra de 14 minutos de anodizado.

### 3.1.3.2 Espectros Raman

Los espectros Raman de todas las muestras presentaron solo picos asociados a los modos vibracionales característicos del  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa, como los que se observan en la figura 30 para el caso de las nanoestructuras obtenidas en 7 minutos.

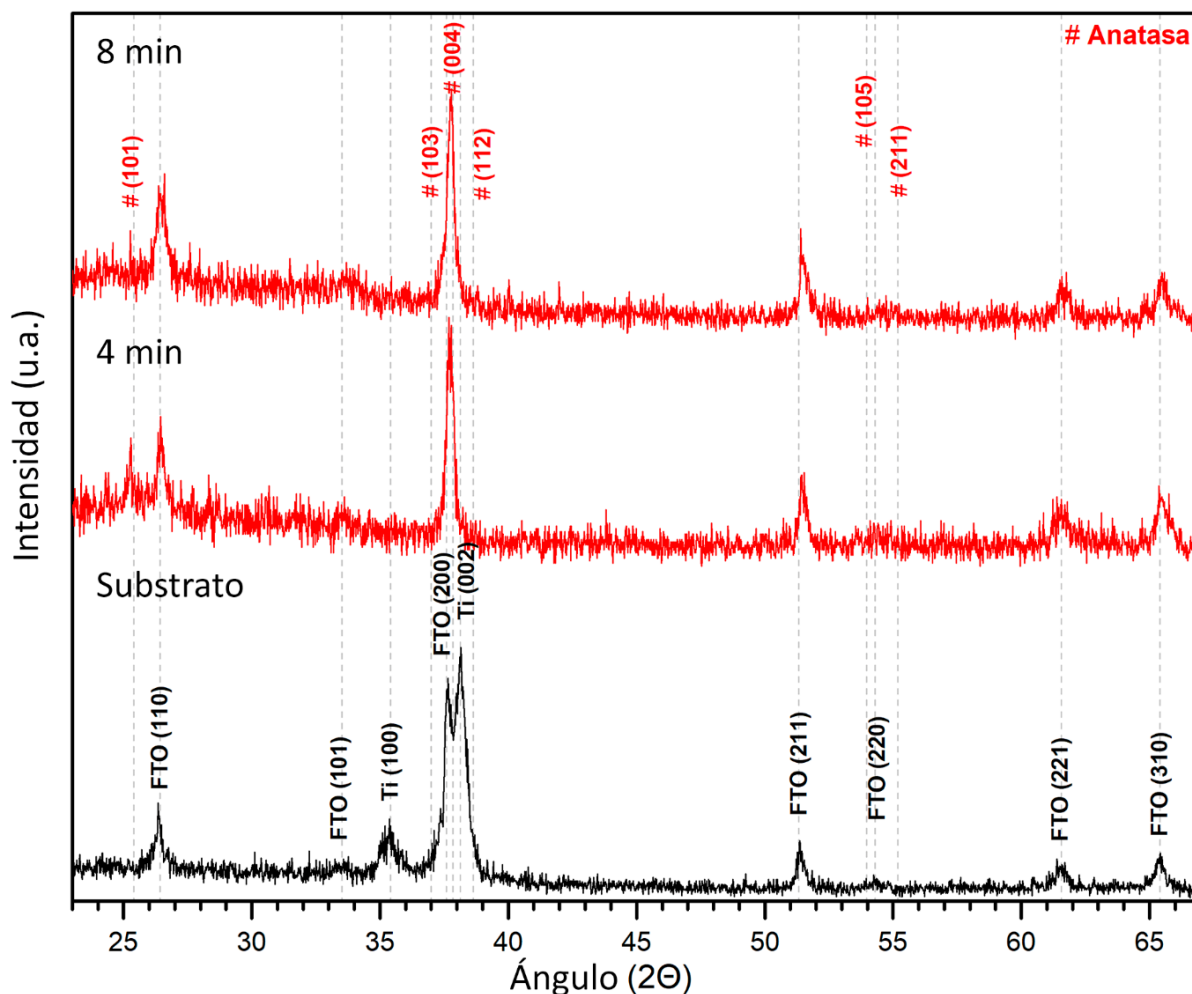


**Figura 30.** Espectro Raman de la muestra de  $\text{TiO}_2$  obtenida por anodizado durante 7 min y con tratamiento térmico de  $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ .

### 3.1.3.3 XRD

Los difractogramas de rayos-x, además de confirmar la fase anatasa (referencia JCPDS No. 21-1272), señalan que las nanoestructuras adquieren una orientación preferencial en la dirección de los planos (004), tal como se observa en la figura 31 [similar a otras TNS reportadas (Pang et al., 2018; Navarro et al., 2021)].

Los difractogramas corresponden a una muestra nanoporosa (anodizada por 4 min) y otra con nanotubos (anodizada por 8min), además del sustrato de Ti/FTO/vidrio. La relación de intensidades ( $I$ ) de los picos  $I(101):I(004)$  en la muestra de nanotubo es mayor que en la de poros, de 1:3 a 1:2, respectivamente; por lo que la orientación preferencial en la dirección (004) es mayor en las estructuras tubulares. Mediante la ecuación de Debye-Scherrer (Zhang et al., 2021), se calculó un tamaño de cristalito de 25 nm.



**Figura 31.** XRD de las capas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  con poros y tubos obtenidas por anodización durante 4 y 8 min, respectivamente; y con tratamiento térmico de  $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ . Además, XRD del sustrato Ti/FTO/vidrio.

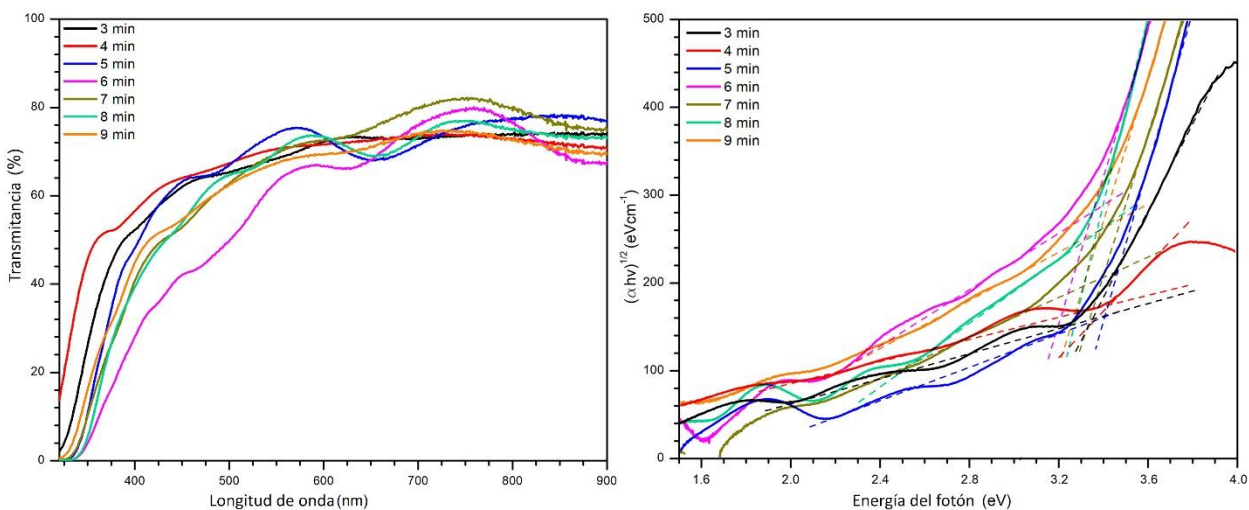
#### 3.1.3.4 Transmitancia y $E_g$

Las curvas de transmitancia UV-Vis de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  anodizado se presentan en la figura 32 (izquierda). La transmitancia estuvo en el rango de  $70 \pm 10\%$  para longitudes de onda superiores a 500 nm, valores típicos y utilizables para las celdas solares (Valadi et al., 2021). La diferencia observada en las

transmitancias puede asociarse a diferencias en la morfología y grosor (Krumpmann et al., 2017), indicadas más abajo (table 5), excepto quizá en la muestra anodizada por 6 minutos, cuya menor transmitancia pudo deberse a una oxidación incompleta de la capa de Ti (Mor et al., 2005; Krumpmann et al., 2017).

Las oscilaciones en las curvas se atribuyen a múltiples reflexiones en las interfaces entre la película y el sustrato, así como entre la película y el aire (Valadi et al., 2021). La pequeña diferencia en las intersecciones puede atribuirse a las diferencias morfológicas (Lan et al., 2016).

Por otro lado, el cálculo de la banda prohibida mediante las gráficas de Tauc (Makula et al., 2018) (figura 32 derecha), donde se consideró la transición indirecta para el  $\text{TiO}_2$ , arrojó un promedio de  $3.37 \pm 0.02$  eV. Valor más alto que el  $\text{TiO}_2$  en bulto, 3.2 eV (Nagaraj et al., 2019; Gagliardi et al., 2022; Qaid et al., 2023), pero dentro del rango esperado para TNS de  $\sim 3.3$ -3.43 eV (Xu et al., 2011; Zhu et al., 2013; Nosaka et al., 2016; Atay et al., 2020; Ali et al., 2020; Nunes et al., 2022; Kusior et al., 2023) y que también es adecuado para aplicaciones en celdas solares.



**Figura 32.** Espectros de transmitancia UV-vis (izquierda) y gráficos Tauc (derecha) de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por anodización de Ti/FTO/vidrio durante 3 a 9 minutos y tratamiento térmico de  $450^\circ\text{C}/4$  h.

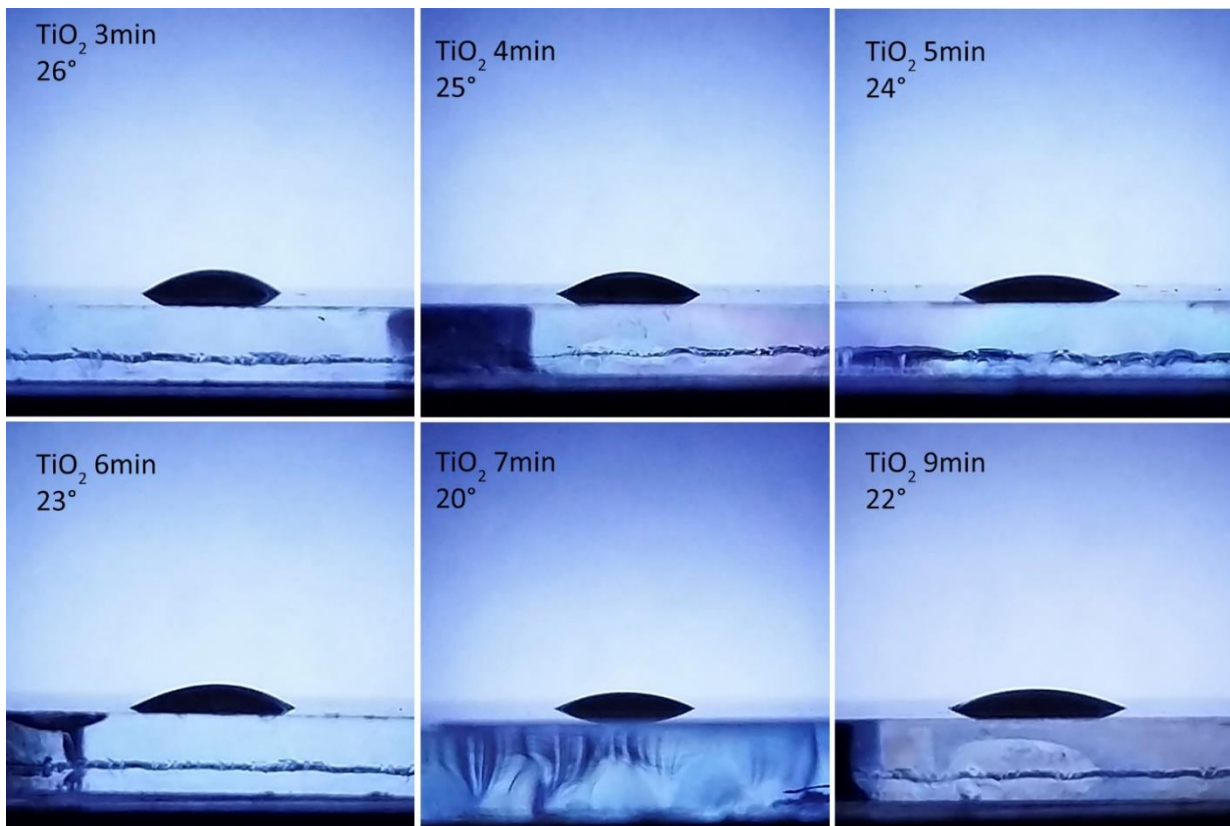
### 3.1.3.5 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto para las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ , se observa en la figura 33. El ángulo disminuye muy ligeramente (de  $26$  hasta  $23^\circ$ ) al incrementar el tiempo de anodizado (de 3 hasta 6 min) y es el menor (de  $21 \pm 1^\circ$ ) para los tiempos mayores utilizados (de 7 a 9 min), que corresponden a la obtención de nanotubos (ver figura 28).



El ángulo de contacto es un indicativo de la energía superficial y, por ende, de la posible homogeneidad del crecimiento sobre dicha superficie: si la energía es alta, la gota “moja” la superficie y el ángulo es pequeño, lo que promovería un crecimiento más homogéneo sobre la superficie.

Así entonces, los ángulos de contacto obtenidos entre (20 y 26°), considerados suficientemente bajos, promoverán un crecimiento más homogéneo de la capa de MAPI (lo que efectivamente se comprueba más adelante).



**Figura 33.** Caracterización del ángulo de contacto de las superficies nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> elaboradas a diferentes tiempos de anodizado (indicado en la fotografía).

### 3.1.3.6 Dimensiones

Los diámetros internos de los poros y/o tubos, así como las longitudes de las estructuras, obtenidas de las imágenes de SEM, se encuentran en la tabla 4. La longitud obtenida con 3 min de anodizado fue de 516 nm, mayor al de la película de Ti inicial (300 nm), debido a la formación del óxido. Cuando el tiempo de anodizado aumentó a 4 min, el tamaño de los poros aumentó y la longitud disminuyó a 339 nm debido a la disolución de la estructura.

La misma tendencia en la longitud se observó para los tiempos entre 5 y 10 min de anodizado de las películas de Ti de 600 nm de espesor, pero el tamaño de poro se mantuvo similar, en concordancia con el proceso de anodización reportado a un voltaje aplicado fijo (Mahmud et al., 2015; Kulkarni et al., 2016; Escada et al., 2017).

Las longitudes obtenidas de las nanoestructuras están en el intervalo de 300 a 1000 nm, el cual es requerido para aplicaciones en celdas solares de perovskita (Krumpmann et al., 2017; Zhou et al., 2019; Gidey et al., 2021). De acuerdo con lo reportado para el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, a medida que el diámetro de un poro y/o tubo aumenta, el ángulo de contacto disminuye (Escada et al., 2017).

**Tabla 4.** Diámetro de poro y/o tubo, longitud, brecha de energía (E<sub>g</sub>) y ángulo de contacto de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> preparadas mediante anodización de películas de Ti, a diferentes tiempos, con un tratamiento térmico d 450 °C/4 horas.

Espesor del Titanio (nm)	Tiempo de anodizado (min)	Nanoestructura	Diámetro del poro y/o tubo (nm)	Longitud de la nanoestructura (nm)	Band Gap (eV)	Ángulo de contacto (°)
300	3	Poro	27 ± 4	516 ± 19	3.36	26.10
300	4	Poro	39 ± 6	339 ± 18	3.41	24.58
600	5	Poro / Esponja	42 ± 6	780 ± 33	3.39	24.04
600	6	Poro / Esponja	41 ± 8	713 ± 18	3.34	23.48
600	7	Esponja / Tubo	45 ± 3	621 ± 16	3.39	20.56
600	8	Tubo	47 ± 6	473 ± 24	3.34	21.06
600	9	Tubo	46 ± 4	330 ± 37	3.38	21.70
600	10	Tubo dañado	40 ± 7	207 ± 70	-	

### 3.2 Capas de perovskita híbrida de MAPI

La sección presenta los resultados sobre la capa de MAPI, preparada por la técnica de recubrimiento por giro con tratamiento térmico post-depósito a 100 °C/10 min.

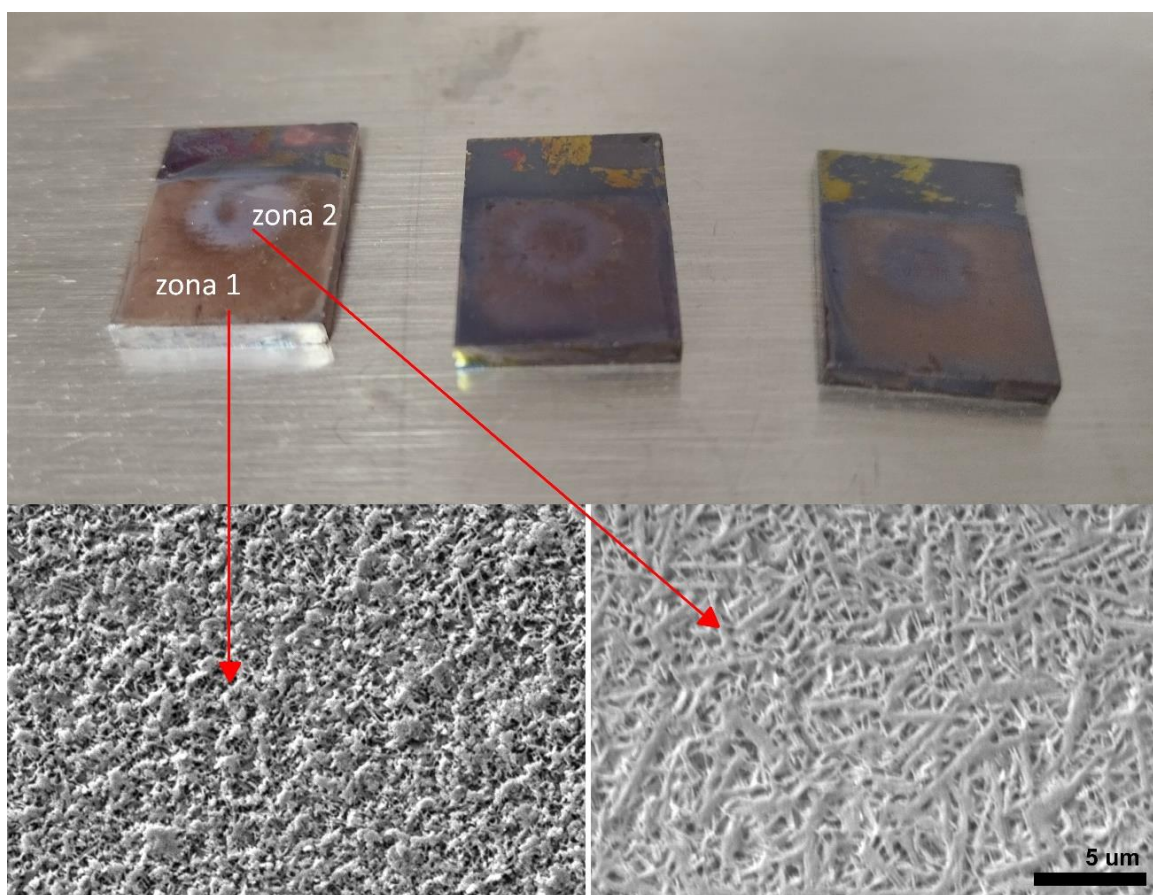
Se tratan los análisis sobre: i) la optimización de las condiciones de depósito y ii) las capas optimizadas.

### 3.2.1 Capas de MAPI: optimización

La optimización se realizó en tres fases (A, B, C). En todas ellas el depósito de MAPI se realizó sobre substratos de TNT/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio.

#### 3.2.1.1 Fase A: variación de la altura y pipeta

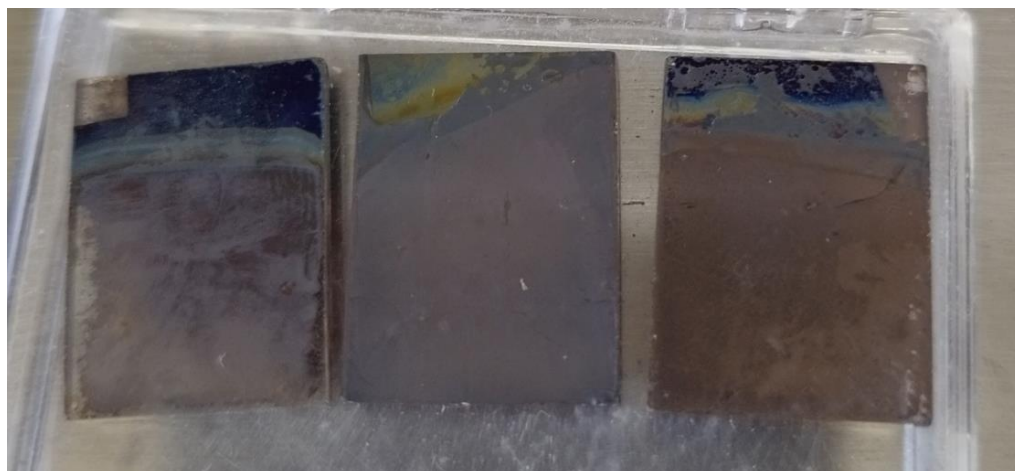
En esta fase se varió la altura a la que se vertió el antisolvente (5, 10 y 20 mm) y el tipo de pipeta usada para verterlo (micropipeta y pipeta Pasteur), manteniendo la velocidad de giro en 3000 rpm. Todas las muestras en las que se utilizó la micropipeta para depositar el antisolvente, quedaron con marcas circulares (figura 34, arriba), independientemente de la altura. La no homogeneidad de las capas de MAPI se confirmó con imágenes de SEM tomadas en dos regiones diferentes, como las presentadas en la figura 34 abajo, correspondientes a la zona 1 y 2 de la muestra arriba-izquierda.



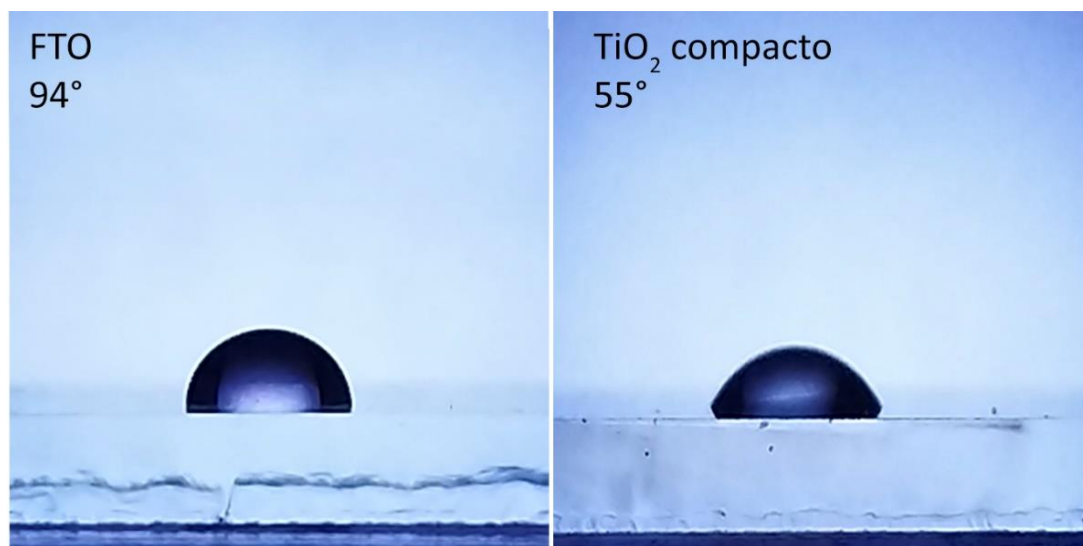
**Figura 34.** Arriba: Fotografía de las capas de MAPI utilizando para el antisolvente, una micropipeta a diferentes alturas: 5 mm (izquierda, 10 mm (centro) y 20 mm (derecha). Abajo: SEM de la zona 1 y 2 de la muestra arriba-izquierda.

Con la pipeta Pasteur la distribución del antisolvente fue más homogénea, lo que permitió una cristalización uniforme del depósito de MAPI. Resultado independiente de la altura donde se coloca la pipeta (figura 35). Por lo que en adelante se usó la pipeta Pasteur y a una altura de 20 mm para verter el antisolvente.

Aunado a lo anterior, el depósito de la película de MAPI sobre sustratos de FTO o  $\text{TiO}_2$  compacto nunca presentó una buena adherencia, resultando en una película no homogénea. Esto debido al ángulo de contacto que tienen ambos, que es de  $94^\circ$  y  $55^\circ$  respectivamente (como se puede apreciar en la figura 36) y, como se mencionó antes, se requieren valores de ángulo lo suficientemente bajos como para promover un crecimiento más homogéneo de la película de perovskita híbrida.



**Figura 35.** Fotografía de las capas de MAPI utilizando una pipeta Pasteur a diferentes alturas: 5 mm (izquierda), 10 mm (centro) y 20 mm (derecha).



**Figura 36.** Caracterización del ángulo de contacto de las superficies de FTO y  $\text{TiO}_2$  compacto.

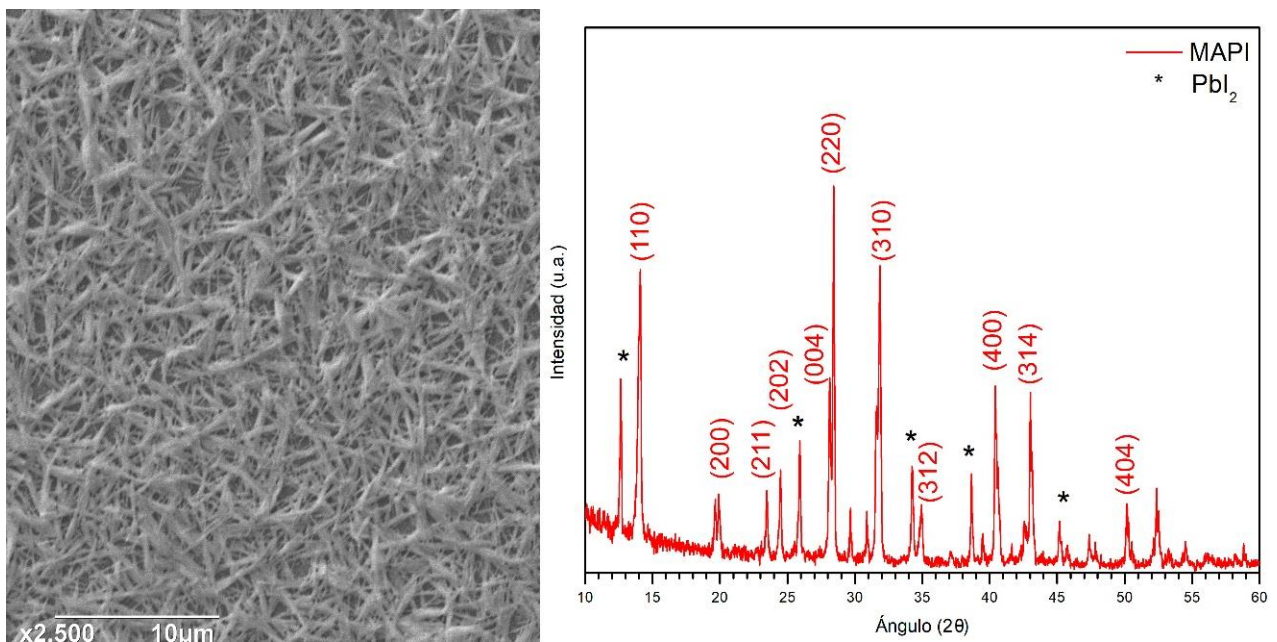


### 3.2.1.2 Fase B: variación del calentamiento de los sustratos

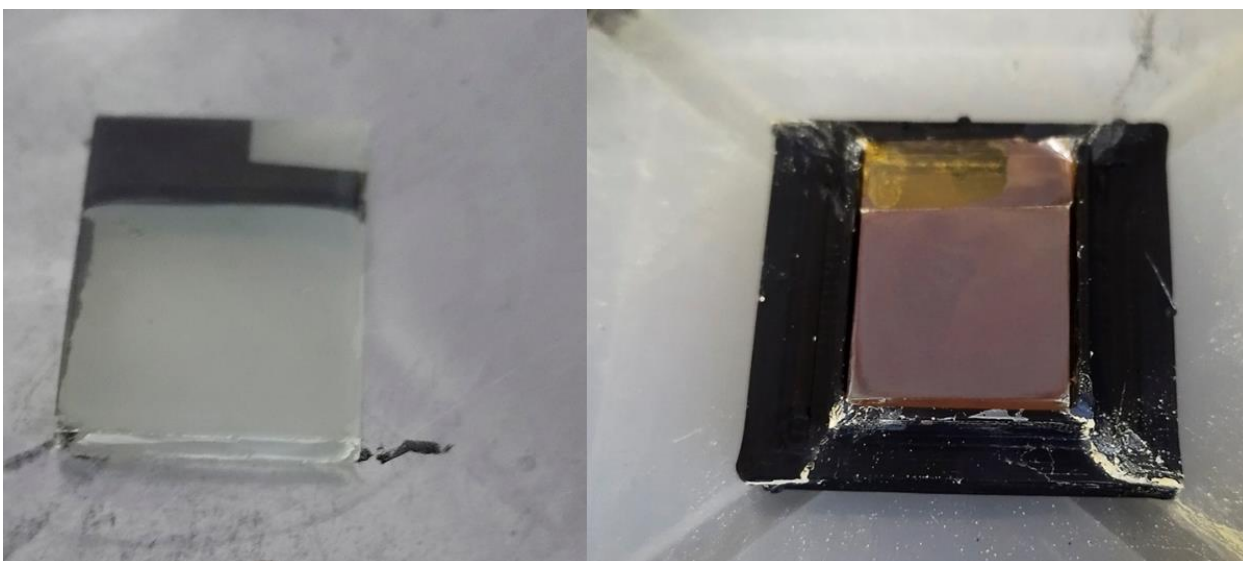
Un conjunto de sustratos de TNT/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio no fueron calentados y otros sí lo fueron (a 100 °C/10 min) previo al depósito de MAPI, el que se realizó manteniendo la velocidad de giro en 3000 rpm. A simple vista puede notarse que los sustratos sin calentamiento previo producen depósitos de MAPI semi transparentes y de una tonalidad clara, lo que está asociado a la formación de PbI<sub>2</sub> y que origina un recubrimiento deficiente del sustrato, confirmado por la morfología de agujas observada en las imágenes de SEM (figura 37 izquierda). Además, los difractogramas de rayos-x mostraron la presencia de PbI<sub>2</sub> (figura 37 derecha).

Por su parte, los depósitos de MAPI sobre sustratos con calentamiento previo tuvieron a simple vista, un tono café claro-marrón (figura 38 derecha), señal de una mayor homogeneidad y cristalización del MAPI. Lo primero se confirma en la caracterización por SEM (figura 39 izquierda) y lo segundo en los difractogramas de XRD (figura 39 derecha) en donde solo se observan los picos asociados al MAPI, sin aquellos de PbI<sub>2</sub>.

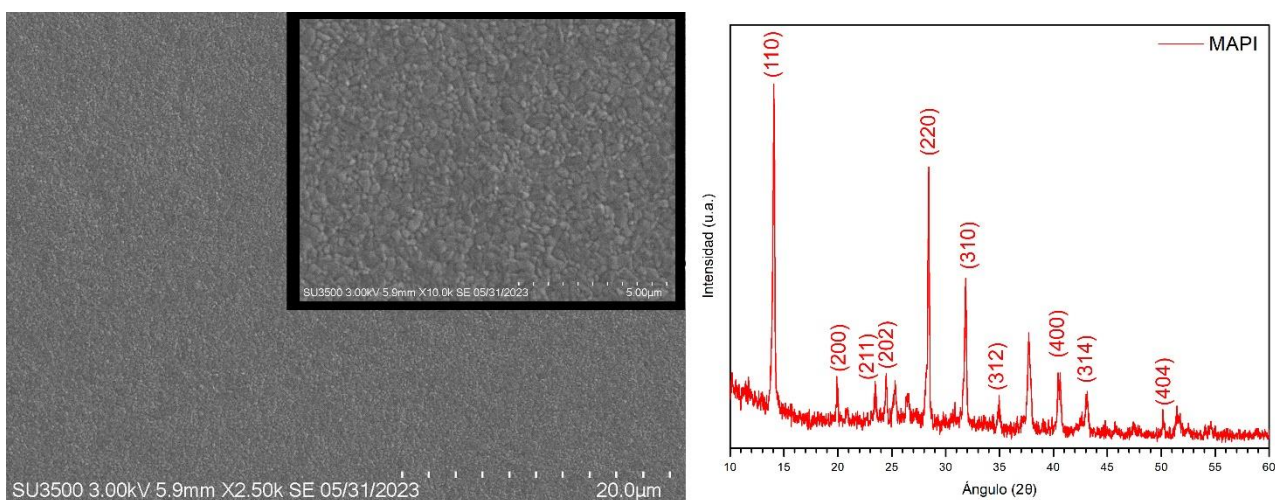
Cabe mencionar la importancia de minimizar el exceso de PbI<sub>2</sub> residual dado que aumenta la energía de enlace del excitón e incrementa la densidad de estados trampa, lo que conlleva a una disminución en la eficiencia de la celda (Wang et al., 2017, Du et al., 2017).



**Figura 37.** MAPI sobre sustratos de TNT/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio sin calentamiento previo al depósito: SEM (izquierda) y XRD (derecha).



**Figura 38.** Fotografías de capas de MAPI sobre substratos de TNT/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio sin (izquierda) y con (derecha) calentamiento previo a 100 °C/10 min.



**Figura 39.** SEM (izquierda) y XRD (derecha) de capas de MAPI sobre substratos de TNT/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio con calentamiento previo a 100 °C/10 min. Inserto del SEM: sección aumentada.

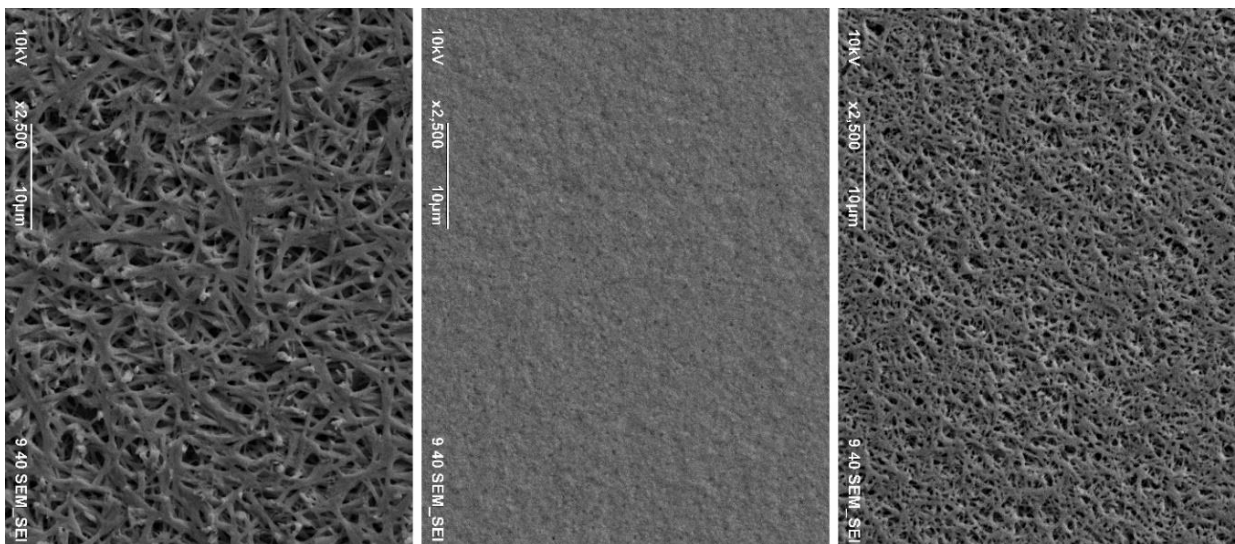
### 3.2.1.3 Fase C: variación de la velocidad de giro

Las capas de MAPI obtenidas a 3000 rpm presentaron a simple vista, un acabado espejo y un color gris oscuro (figura 40 derecha), mientras que las elaboradas a otras velocidades (2000 y 4000 rpm) lucieron opacas y con un color gris claro (figura 40 izquierda). Esto último relacionado con una morfología predominante de esponja-agujas, la que se aprecia en las imágenes de SEM (figura 41 izquierda y derecha); Diferente a la capa de MAPI obtenida a 3000 rpm cuya superficie fue compacta, homogénea y granular (figura 41 centro), con un tamaño de grano de  $296 \pm 77$  nm, similar al reportado en otro trabajo (Wang et

al., 2017) pero suficientemente grande, lo que es importante ya que, de acuerdo con la literatura, un tamaño de grano grande puede mejorar la eficiencia de la celda solar y mejorar su resistencia a la humedad (Kim et al., 2016; Wang et al., 2017; Nukunudompanich et al., 2020).



**Figura 40.** Capas de MAPI elaboradas a 2000 rpm (izquierda) y 3000 rpm (derecha).



**Figura 41.** SEM de capas de MAPI depositadas a 2000 rpm (izquierda), 3000 rpm (centro) y 4000 rpm (derecha).

Así entonces, las capas de MAPI preparadas a 3000 rpm son compactas y homogéneas (deben lucir con acabado espejo y ser de color gris oscuro), y tienen un tamaño de grano suficientemente grande para



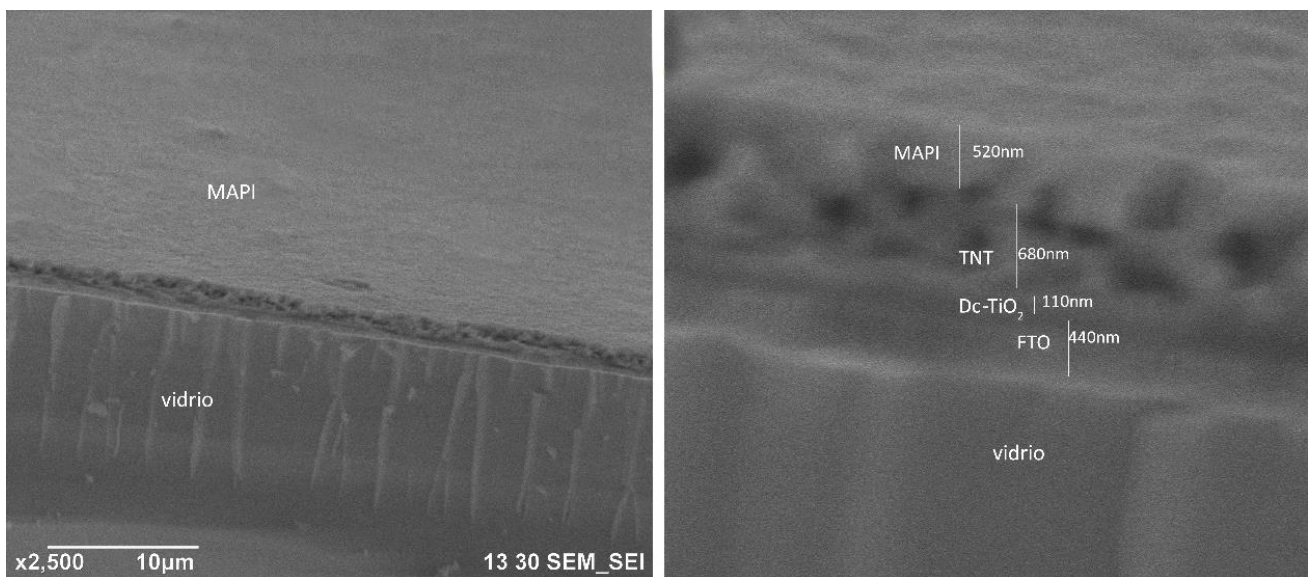
mejorar la eficiencia de la celda solar. De tal manera que subsecuentes capas de MAPI se depositaron con una velocidad de 3000 rpm.

### 3.2.2 Capas de MAPI optimizadas: caracterización

Las capas de MAPI elaboradas en las condiciones optimizadas, además de ser caracterizadas superficialmente, por fotografías (figura 40 derecha) y SEM (figura 41 centro), se caracterizaron por SEM en perspectiva, se obtuvieron sus gráficas de absorbancia UV-Vis y se determinó por gráficas de Tauc, la brecha de energía, lo que se ve a continuación. Además, se dio seguimiento temporal, mediante XRD y SEM, al proceso de degradación.

#### 3.2.2.1 SEM en perspectiva

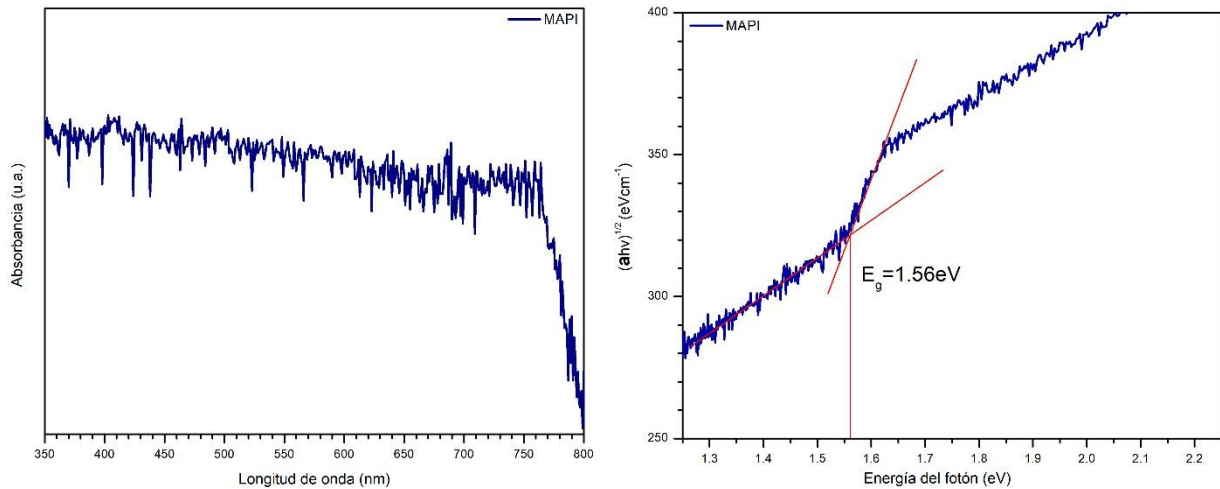
Las imágenes de SEM de la figura 42, tomadas en perspectiva, confirman la superficie homogénea y compacta de la capa de MAPI optimizada, donde se observa un espesor de ~520 nm; valor en el rango de 200 a 600 nm, para el cual el desempeño de la celda solar es equiparable a aquél obtenido en celdas con capa conductora de huecos y fabricadas en condiciones de 0% de humedad. En la ampliificación de la imagen de SEM (figura 42 derecha) se logran apreciar también: la capa nanoestructurada de  $\text{TiO}_2$  (TNT), la cual se observa porosa; la doble compacta de  $\text{TiO}_2$  (Dc- $\text{TiO}_2$ ); el FTO y el vidrio.



**Figura 42.** SEM de capa de MAPI/TNT/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio (izquierda) y ampliificación (derecha).

### 3.2.2.2 UV-Vis y $E_g$

El espectro de absorción UV-Vis así como de la gráfica Tauc (Makula et al., 2018), para un película de MAPI preparada en las condiciones optimizadas, se presenta en la figura 43. El borde de absorción observado fue de  $\sim 750$  nm (figura 43 izquierda) y el cálculo de la  $E_g$  fue de 1.56 eV (figura 43 derecha).



**Figura 43.** Espectro de absorción de la capa de MAPI (izquierda) y gráfica Tauc (derecha).

### 3.2.2.3 XRD: seguimiento temporal

La capa de MAPI recién preparada se obtuvo libre de  $PbI_2$  residual y solo con la fase cristalina pura del MAPI, lo que se aprecia en el difractograma de la figura 44 (abajo). El seguimiento durante 4 semanas mostró la aparición paulatina de picos de  $PbI_2$ , indicativo de un deterioro del MAPI (figura 44). Cabe mencionar que, a simple vista, la coloración inicialmente gris oscura (ver figura 40) se torna amarilla por la presencia de  $PbI_2$  (aunque en el tiempo de seguimiento no llegó a degradarse por completo y no mostró dicha coloración amarilla).

### 3.2.2.4 SEM: seguimiento temporal

En la capa de MAPI recién depositada no se aprecia la presencia de agujerillos (figura 45), lo que denota una buena calidad del depósito. Esto porque los agujeros se asocian a la presencia de humedad durante la cristalización, la que induce la formación de  $PbI_2$  en las fronteras de grano. Precisamente tal formación

explicaría el aumento en el tamaño de grano en conjunto con la creación y crecimiento de los agujeros con el paso del tiempo (figura 45 abajo).

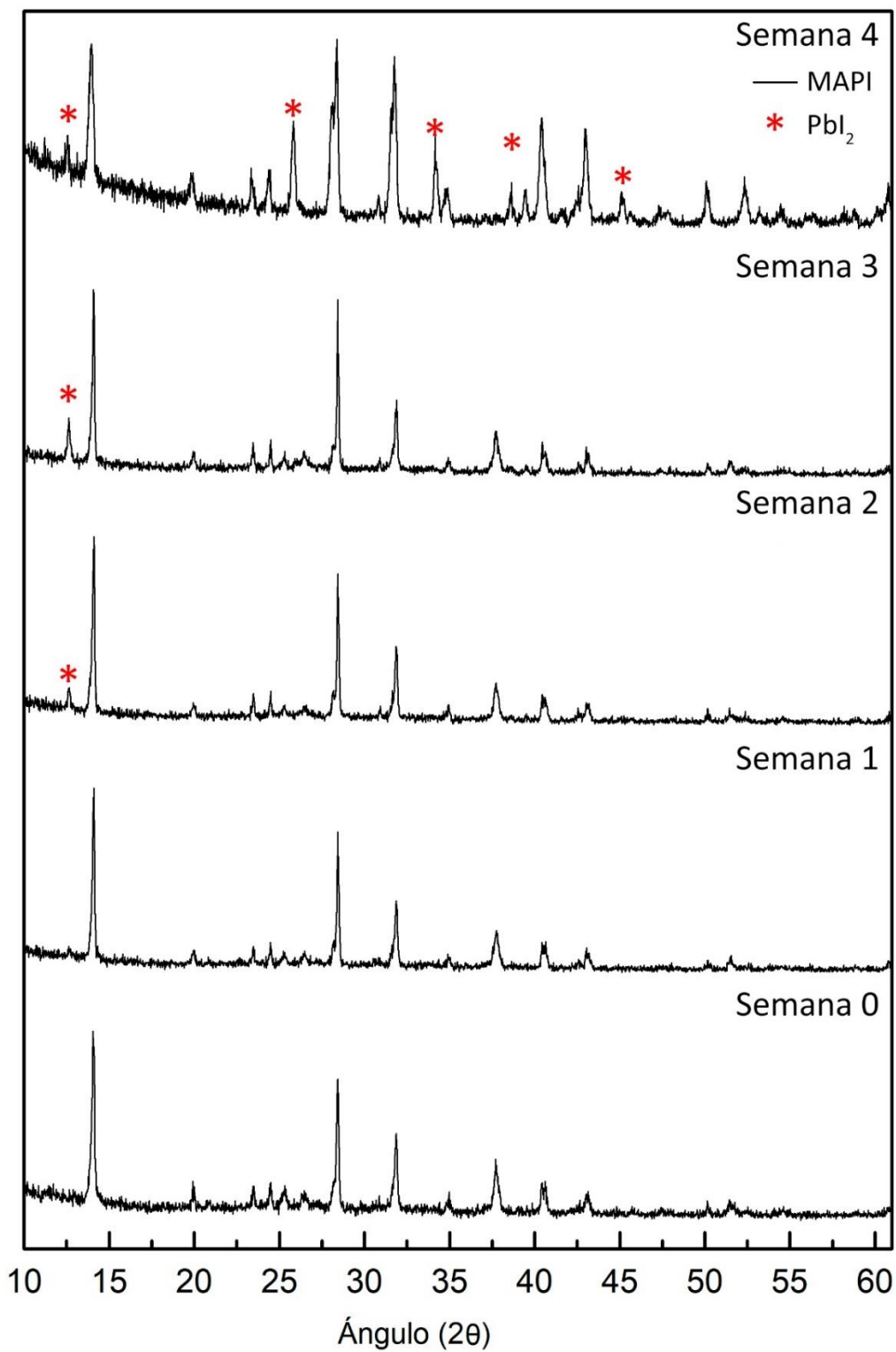
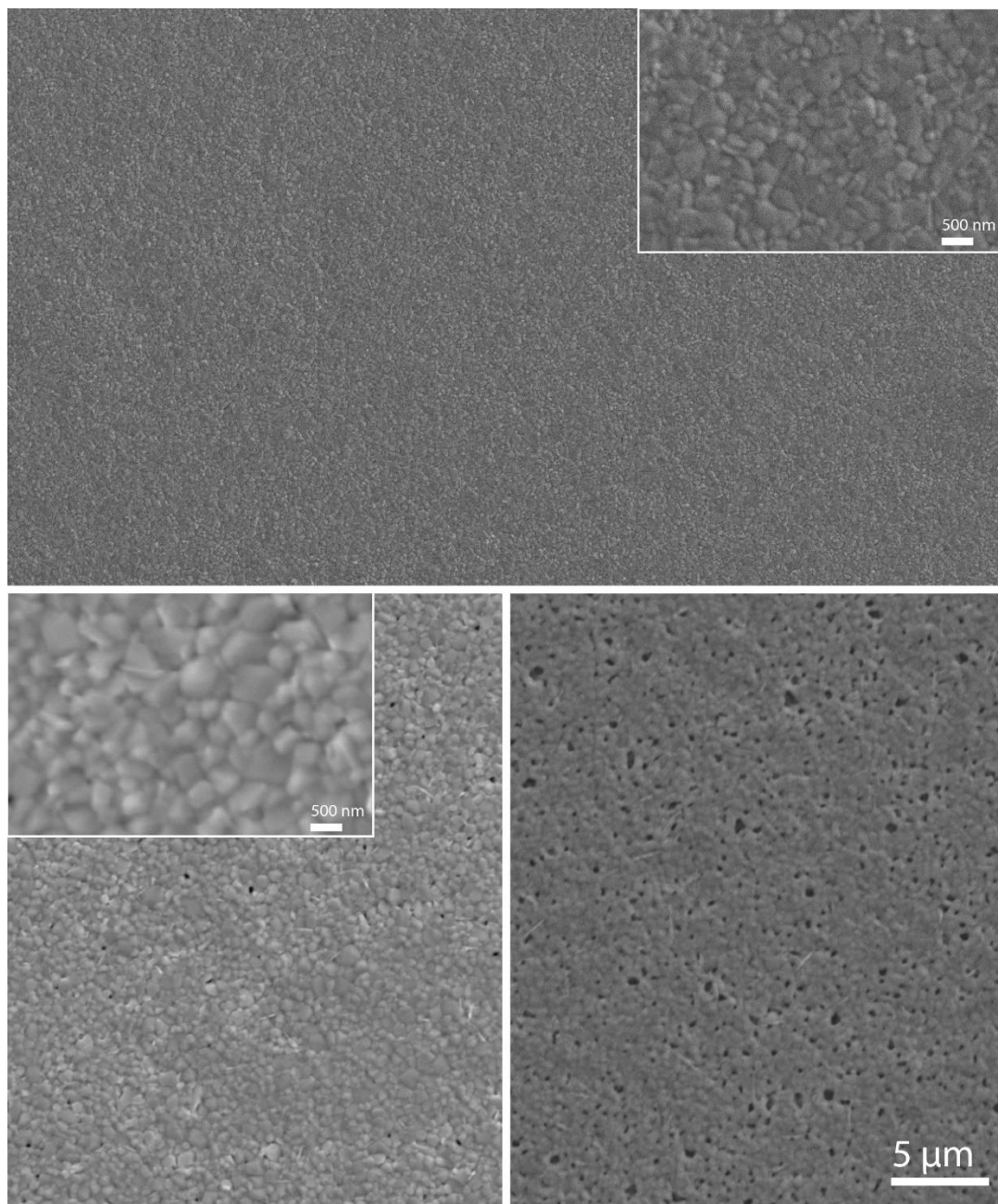


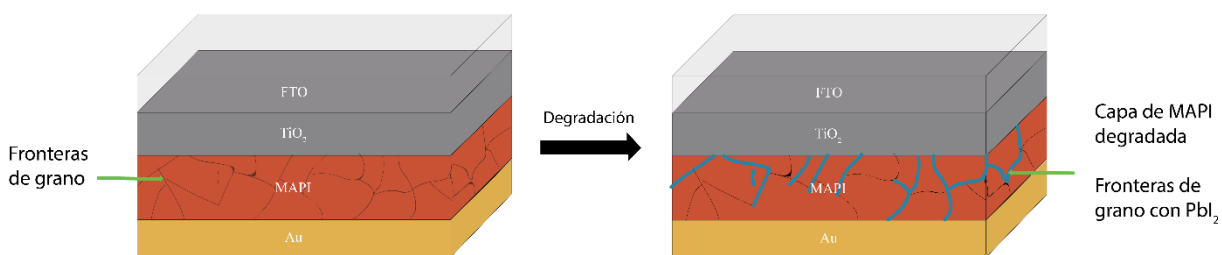
Figura 44. XRD de una capa de MAPI/TNT/Dc-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio a lo largo de 4 semanas.



**Figura 45.** Imágenes SEM de una misma película de MAPI recién depositada (arriba), después de 3 semanas (abajo izquierda) y 4 semanas (abajo derecha). Insertos: sección aumentada.

Dado que el  $\text{PbI}_2$  también puede formarse en la interfaz  $\text{MAPI}/\text{TiO}_2$  (figura 46) y, por tener su mínimo de banda de conducción (CBM, por sus siglas en inglés) localizada más arriba que la de la perovskita, este puede bloquear el transporte de los electrones de la capa de MAPI a la de  $\text{TiO}_2$  y reducir la densidad de corriente afectando la eficiencia de la celda solar (Lee et al., 2015). Así mismo, el  $\text{PbI}_2$  en las fronteras de grano provoca la recombinación no radiativa de portadores de carga en dichos lugares (Ono et al., 2015; Yerramilli et al., 2018; Chen et al., 2019). Por otro lado, el  $\text{PbI}_2$  también puede ser benéfico debido a que

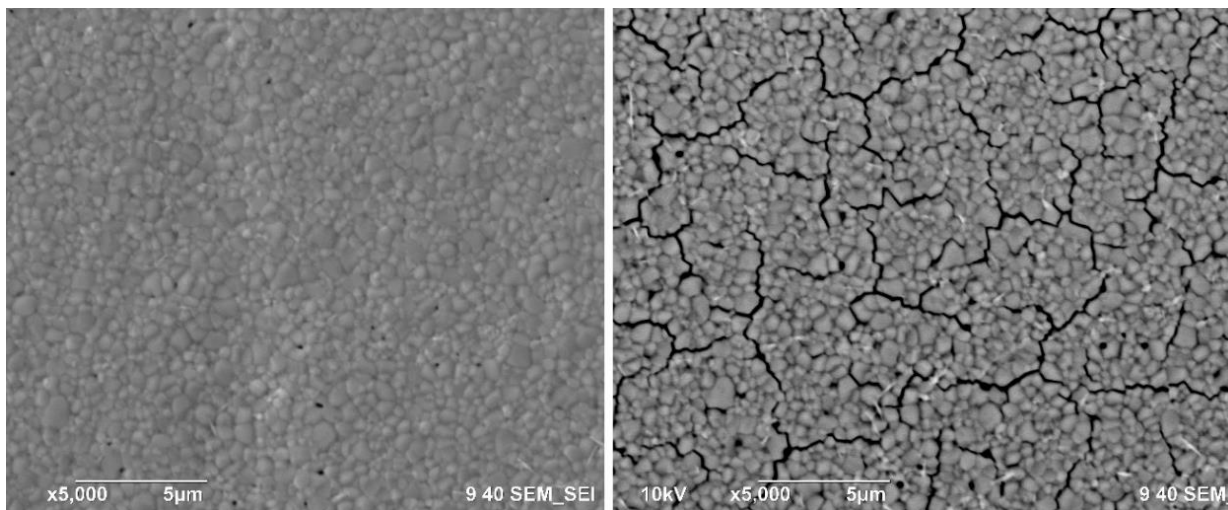
las fronteras de grano del MAPI tienen una alta conductividad y pueden dar lugar a canales de contacto directo entre el  $\text{TiO}_2$  y el contraelectrodo de Au, entonces las fronteras de grano con presencia de  $\text{PbI}_2$  (que funciona como un aislante) pueden bloquear las vías de derivación de la carga lo que incrementa la densidad de corriente (Chen et al., 2014; Du et al., 2017) como se ilustra en la figura 46. De tal manera que la presencia de  $\text{PbI}_2$  es benéfico pero en ciertas cantidades, que se siguen estudiando.



**Figura 46.** Esquema de la formación de  $\text{PbI}_2$  en las fronteras de grano (adaptado de Yerramilli et al., 2018).

Las imágenes de SEM tomadas con electrones secundarios y con retrodispersados (figura 47), permitieron distinguir en estas últimas, zonas oscuras, indicativo de la acumulación de material diferente, el que se asocia con la presencia de  $\text{PbI}_2$ .

Aunque en este trabajo de tesis no tenía dentro de sus objetivos estudiar y atacar la degradación, cabe mencionar que la capa de MAPI se obtuvo exitosamente, libre de  $\text{PbI}_2$  residual, sin necesidad de cámara de guantes y en condiciones de humedad ambiental de 40%.

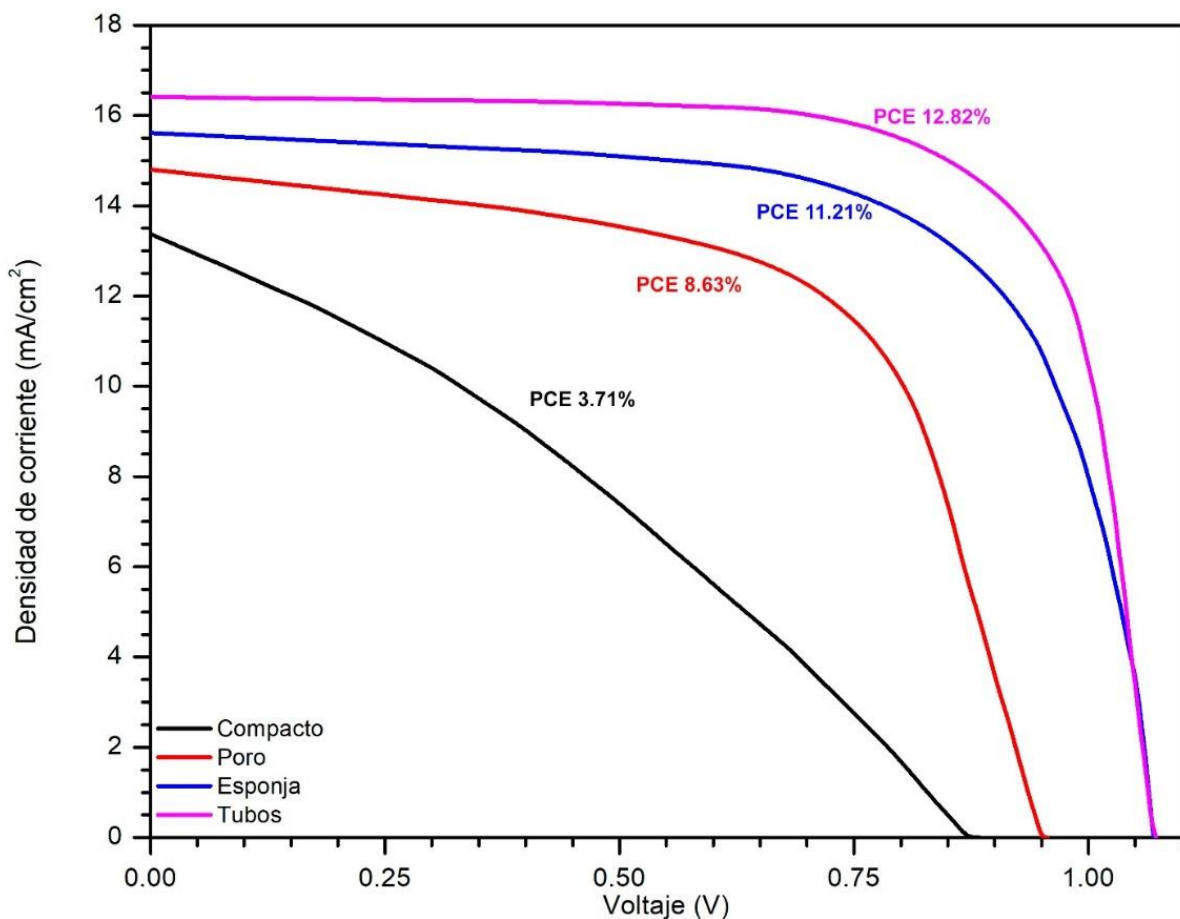


**Figura 47.** SEM con electrones secundarios (izquierda) y retrodispersados (derecha) de una capa de MAPI/TNT/Dc- $\text{TiO}_2$ /FTO/vidrio después de 3 semanas de preparada.



### 3.3 Celda solar

Las capas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , seleccionadas para fabricar las celdas solares, fueron las correspondientes a los tiempos de 3, 5 y 8 minutos de anodizado, ya que con eso se tenían los tres tipos de estructuras: nanoporos, nanoesponjas y nanotubos. Después de depositar la capa de MAPI y sobre ella el electrodo superior de oro, se obtuvieron las celdas solares de  $\text{Au}/\text{MAPI}/\text{TiO}_2$  nanoestructurado/ $\text{Dc-TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$  y de  $\text{Au}/\text{MAPI}/\text{Dc-TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$ . En ellas se midieron las curvas de densidad de corriente Vs voltaje (J-V) (figura 48), de las que se extrajeron las características de la tabla 5 con las que se calculó la eficiencia de conversión de potencia (PCE). Las celdas solares sin  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado (i.e solo con  $\text{Dc-TiO}_2$ ), tuvieron la eficiencia más baja, de 3.7%. La eficiencia aumentó con el  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado, a 8.6% para la estructura con poros y a 11.2% para las nanoesponjas; siendo la mayor, de 12.8%, en el caso de los nanotubos. Efectivamente se aumentó en un 4% con nanotubos la eficiencia respecto a las mesoporosas.



**Figura 48.** Curvas J-V de las celdas solares de MAPI preparadas en sustratos de  $\text{TiO}_2$  compacto (negro) y nanoestructurado constituido por poros (rojo), esponja (azul) y tubos (morado).

**Tabla 5.** Características de las celdas solares con diferente capa de TiO<sub>2</sub>: Voc, Jsc, Pmax, FF y PCE.

<b>Estructura de TiO<sub>2</sub></b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Pmax (mW)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>PCE (%)</b>
Compacto	0.884	13.375	0.3714	31.42	3.7147
Nanoporo	0.956	14.800	0.8636	61.04	8.6369
Nanoesponja	1.072	15.613	1.1213	67.00	11.2135
Nanotubo	1.072	16.416	1.2823	72.87	12.8235

Debe señalarse que las eficiencias medidas estuvieron limitadas a un área de anodizado reducida debido a la dificultad de obtener espesores uniformes de las películas de Ti, en la cámara de depósito usada. A pesar de ello, puede concluirse que, dependiendo de la nanoestructura del TiO<sub>2</sub>, la que se puede controlar en el proceso de anodizado, la eficiencia de conversión de potencia puede incrementarse hasta en más de un 4% (con nanotubos) con respecto a si la capa es mesoporosa (solo con nanoporos).

## Capítulo 4. Conclusiones

---

Capas de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado con diferentes morfologías, de poros, esponjas y tubos, pudieron prepararse bajo las restricciones impuestas para su aplicación en celdas solares de perovskita híbrida (HPSC), mediante la anodización de películas de películas de  $\text{Ti}/\text{Dc-TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$ , utilizando 30 V y tiempos de anodizado que variaron de 3 a 9 minutos. Después del tratamiento térmico de  $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ , las estructuras exhibieron la fase anatasa con una orientación preferencial en los planos (004). Los diámetros de poro fueron de  $27 \pm 4$  el menor, en estructuras porosas; y el mayor, de  $47 \pm 6$  nm, para las tubulares. Las longitudes de las estructuras se mantuvieron dentro del intervalo de 300 a 1000 nm; la transmitancia en el rango visible estuvo en el  $70 \pm 10\%$ , la  $E_g$  fue de  $3.37 \pm 0.02$  eV y el ángulo de contacto fue de 20 a  $27^\circ$ ; características adecuadas para ser usadas en HPSC.

Las capas optimizadas de MAPI, con superficies granulares compactas, homogéneas, sin agujerillos, con la fase cristalina pura del MAPI sin  $\text{PbI}_2$  residual, se obtuvieron por la técnica de recubrimiento por giro, sin necesidad de cámara de guantes y en condiciones ambientales (40% de humedad), calentando previamente el substrato de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado/ $\text{Dc-TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$  ( a  $100\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ ), empleando el método de un paso, con una solución de 75  $\mu\text{L}$  de MAPI, antisolvente de clorobenceno agregado a los 6 segundos, a una velocidad de 3000 rpm y un tiempo total de síntesis de 45 segundos. El espesor de estas capas fue de  $\sim 520$  nm, el tamaño de grano de  $296 \pm 77$  nm, la  $E_g$  de 1.56 eV y el borde de absorción de  $\sim 750$  nm.

La eficiencia de conversión de potencia en celdas solares de  $\text{Au}/\text{MAPI}/\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$  se incrementa en más de un 4% si se usa  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado (particularmente nanotubos) con respecto al mesoporoso (de nanoporos).

### Trabajo futuro

- Incrementar la eficiencia de las celdas al aumentar el área activa, para lo cual hay que asegurar la uniformidad en áreas grandes de las películas de Ti que serán anodizadas.
- Estudiar la mejora en la eficiencia de la celda al aumentar el espesor de la película de MAPI (que aumenta la densidad de corriente) así como el tamaño de grano (que proporciona resistencia a la humedad).

## Literatura citada

- Ali, S., Khan, M. (2020). Annealing effects on structural, optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub>/FTO heterojunction. *Applied Physics A*, 126, 468. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03656-6>
- Al-Mousoi, A., Mohammed, M. (2020). Engineered surface properties of MAPI using different antisolvents for hole transport layer-free perovskite solar cell (HTL-free PSC). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 96, 659–668. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05380-2>
- Asad, J., Shaat, S., Musleh, H., Shurrab, N., Issa, A., Lahmar, A., Kahlout, A., Dahoudi, N. (2019). Perovskite solar cells free of hole transport layer. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 90, 443–449. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04957-w>
- Atay, F., Durmaz, D. (2020). Structural, Optical and Surface Properties of Multilayer Anatase-TiO<sub>2</sub> Films Grown by Sol–Gel Spin Coating Technique. *Journal of Electronic Materials*, 49, 5542–5551. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08304-6>
- Atyaoui, A., Cachet, H., Sutter, E., Bousselmi, L. (2013). Effect of the anodization voltage on the dimensions and photoactivity of titania nanotubes arrays. *Surface and Interface Analysis*, 45, 1751–1759. <https://doi.org/10.1002/sia.5317>
- Babaei, A., Dreessen, C., Sessolo, M., Bolink H. (2020). High voltage vacuum-processed perovskite solar cells with organic semiconducting interlayers. *RSC Advances*, 10, 6640. <https://doi.org/10.1039/d0ra00214c>
- Banerjee, S., Pillai, S., Falaras, P., O’shea, K., Byrne, J., Dionysiou, D. (2014). New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *The journal of physical chemistry letters*. 5, 2543–2554. <https://doi.org/10.1021/jz501030x>
- Basumatary, P., Kumari, J., Agarwal, P. (2021). Enhancing the performance and stability of MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells by inserting the ITO layer before the Ag electrode. *National Conference on Physics and Chemistry of Materials*, 2369, 020022. <https://doi.org/10.1063/5.0061034>
- Castriotta, L., Leonardi, E. (2022). How to (Not) Make a Perovskite Solar Panel: A Step-by-Step Process. *Processes*, 10, 1980. <https://doi.org/10.3390/pr10101980>
- Chen, Q., Zhou, H., Son, T., Luo, S., Hong, Z., Duan, H., Dou, L., Liu, Y., Yang, Y. (2014). Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells. *Nano letters*, 14, 7, 4157-4163. <https://doi.org/10.1021/nl501838y>
- Chen, Q., De Marco, N., Yang, Y., Son, T., Chen, C., Zhao, H., Hong, Z., Zhou, H., Yang, Y. (2015). Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*, 10, 3, 355–396. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>
- Chen, L., Cao, H., Wang, S., Luo, Y., Tao, T., Sun, S., Zhang, M. (2019). Efficient air-stable perovskite solar cells with a (FAI)<sub>0.46</sub>(MAI)<sub>0.40</sub>(MABr)<sub>0.14</sub>(PbI<sub>2</sub>)<sub>0.86</sub>(PbBr<sub>2</sub>)<sub>0.14</sub> active layer fabricated via a vacuum flash-assisted method under RH > 50%. *RSC Advances*, 9, 10148. <https://doi.org/10.1039/c9ra01625b>

- Clegg, C., Hill, I.G. (2016). Systematic study on the impact of water on the performance and stability of perovskite solar cells. *RSC Advances*, 6, 57, 52448–52458. <https://doi.org/10.1039/C6RA11379F>
- Cojocaru, L., Uchida, S., Sanehira, Y., Nakazaki, J., Kubo, T., Segawa, H. (2015). Surface Treatment of the Compact TiO<sub>2</sub> Layer for Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Chemistry Letters*, 44, 5, 674–676. <https://doi.org/10.1246/cl.150068>
- Conings, B., Babayigit, A., Vangerven, T., D'Haen, J., Manca, J., Boyen, H.-G. (2015). The impact of precursor water content on solution-processed organometal halide perovskite films and solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 37, 19123–19128. <https://doi.org/10.1039/C5TA06199G>
- Contreras-Bernal, L., Aranda, C., Valles-Pelarda, M., Ngo, T.T., Ramos-Terrón, S., Gallardo, J.J., Navas, J., Guerrero, A., Mora-Seró, I., Idígoras, J., Anta, J.A. (2018). Homeopathic perovskite solar cells: effect of humidity during fabrication on the performance and stability of the device. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 10, 5341–5348. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01558>
- Danladi, E., Saviour, D., Udeh, S., Omachoko, F., Omeiza, A. (2021). Recent advances in modeling of perovskite solar cells using scaps-1d: effect of absorber and etm thickness. *East European Journal of Physics*, 4, 5-17. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-4-01>
- Dittrich, T. (2018). Basic Characteristics and Characterization of Solar Cells. *Materials concepts for solar cells* (pp. 3-43). World Scientific. [https://doi.org/10.1142/9781786344496\\_0001](https://doi.org/10.1142/9781786344496_0001)
- Du, T., Burgess, C., Kim, J., Zhang, J., Durrant, J., McLachlan, M. (2017). Formation, location and beneficial role of PbI<sub>2</sub> in lead halide perovskite solar cells. *Sustainable Energy & Fuels*, 1, 119. <https://doi.org/10.1039/c6se00029k>
- Escada, A., Nakazato, R., Alver, A. (2017). Influence of Anodization Parameters in the TiO<sub>2</sub> Nanotubes Formation on Ti-7.5Mo Alloy Surface for Biomedical Application. *Materials Research*, 20, 5, 1282–1290. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0520>
- Frost, J., Butler, K., Brivio, F., Hendon, C., Schilfgaarde, M., Walsh, A. (2014) Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 14, 5, 2584–2590. <https://doi.org/10.1021%2Fnl500390f>
- Gagliardi, S., Rondino, F., Paoletti, C., Falconieri, M. (2022). On the Morphology of Nanostructured TiO<sub>2</sub> for Energy Applications: The Shape of the Ubiquitous Nanomaterial. *Nanomaterials*, 12, 2608. <https://doi.org/10.3390/nano12152608>
- Gidey, A., Assayehegn, E., Kim, J. (2021). Hydrophilic Surface-Driven Crystalline Grain Growth of Perovskites on Metal Oxides. *ACS Applied Energy Materials*, 4, 6923–6932. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01020>
- Guo, Z., Kumar, A., Kim, G., Miyasaka, T. (2022). The high open-circuit voltage of perovskite solar cells: a review. *Energy & Environmental Science*, 15, 3171–3222. <https://doi.org/10.1039/D2EE00663D>
- Heo, J., Im, S., Noh, J., Mandal, T., Lim, C., Chang, J., Lee, Y., Sarkar, A., Nazeeruddin, M., Grätzel, M., Seok, S. (2013). Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature photonics*, 7, pages 486–491. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.80>

- Hu, Z., García-Martín, J., Li, Y., Billot, L., Sun, B., Fresno, F., García-Martín, A., González, M., Aigouy, L., Chen, Z. (2020). TiO<sub>2</sub> Nanocolumn Arrays for More Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 5979–5989. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21628>
- Huang, A., Zhu, J., Zheng, J., Yu, Y., Liu, Y., Yang, S., Bao, S., Lei, L., Jin, P. (2017). Mesostructured perovskite solar cells based on highly ordered TiO<sub>2</sub> network scaffold via anodization of Ti thin film. *Nanotechnology*, 28, 055403. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5172>
- Hui, Z., Nam-Gyu, P. (2024). Progress and issues in p-i-n type perovskite solar cells. *DeCarbon*, 3, 100025. <https://doi.org/10.1016/j.decarb.2023.100025>
- Islam, N., Yang, M., Zhu, K., Fan, Z. (2015). Mesoporous scaffolds based on TiO<sub>2</sub> nanorods and nanoparticles for efficient hybrid perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 24315-24321. <https://doi.org/10.1039/c5ta06727h>
- Jena, A., Kulkarni, A., Miyasaa, T. (2019). Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews*, 119, 5, 3036–3103. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>
- Ke, W., Fang, G., Wang, J., Qin, P., Tao, H., Lei, H., Liu, Q., Dai, X., Zhao, X. (2014). Perovskite Solar Cell with an Efficient TiO<sub>2</sub> Compact Film. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 15959-15965. <https://doi.org/10.1021/am503728d>
- Kieslich, G., Sun, S., Cheetham, A. (2015). An extended Tolerance Factor approach for organic–inorganic perovskites. *Chemical Science*, 6, 3430. <https://doi.org/10.1039/c5sc00961h>
- Kim, H., Ohkita, H., Benten, H., Ito, S. (2016). Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells with Different Grain Sizes. *Advanced Materials*, 28, 917-922. <https://doi.org/10.1002/adma.201504144>
- Krishna, B., Ghosh, D., Tiwari, S. (2021). Progress in ambient air-processed perovskite solar cells: Insights into processing techniques and stability assessment. *Solar Energy*, 221, 1369-1395. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.07.002>
- Krumpmann, A., Dervaux, J., Derue, L., Douhéret, O., Lazzaroni, R., Snyders, R., Decroly, A. (2017). Influence of a sputtered compact TiO<sub>2</sub> layer on the properties of TiO<sub>2</sub> nanotube photoanodes for solid-state DSSCs. *Materials and Design*, 120, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.028>
- Kulkarni, M., Mazar, A., Schmui, P., Iglıc, A. (2016). Influence of anodization parameters on morphology of TiO<sub>2</sub> nanostructured surfaces. *Advanced Materials Letters*, 7, 1, 23-28. <https://doi.org/10.5185/amlett.2016.6156>
- Kusior, A., Jelen, P., Sitarz, M., Swierczek, K., Radecka, M. (2023). 3D Flower-like TiO<sub>2</sub> Nanostructures: Anatase To Rutile Phase Transformation and Photoelectrochemical Application. *Catalysts*, 13, 671. <https://doi.org/10.3390/catal13040671>
- Lan, Z., Wu, X., Zhang, S., Que, L., Wu, J. (2016). An efficient method to prepare high-performance dye-sensitized photoelectrodes using ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and TiO<sub>2</sub> quantum dot blocking layers. *Journal of solid state electrochemistry*, 20, 2643-2650. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3263-y>
- Lalpour, N., Mirkhani, V., Keshavarzi, R., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Mohammadpoor-Baltork I., Gao, P. (2023). Self-healing perovskite solar cells based on copolymer-templated TiO<sub>2</sub> electron

- transport layer. *Scientific Reports*, 13, 6368. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-33473-9>
- Leijtens, T., Stranks, S., Eperon, G., Lindblad, R., Johansson, E., McPherson, I., Rensmo, H., Ball, J., Lee, M., Snaith, H. (2014). Electronic Properties of Meso-Superstructured and Planar Organometal Halide Perovskite Films: Charge Trapping, Photodoping, and Carrier Mobility. *ACS Nano*, 8, 7, 7147–7155. <https://doi.org/10.1021/nn502115k>
- Lee, Y., Luo, J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Grätzel, M. and Nazeeruddin, M.K. (2015). Unraveling the Reasons for Efficiency Loss in Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 25, 3925-3933. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501024>
- Liu, D., Traverse, C.J., Chen, P., Elinski, M., Yang, C., Wang, L., Young, M., Lunt, R.R. (2018). Aqueous-containing precursor solutions for efficient perovskite solar cells. *Advanced Science*, 5(1), 1700484. <https://doi.org/10.1002/advs.201700484>
- Liu, G., Zhu, L., Zheng, H., Xu, X., Alsaedi, A., Hayat, T., Pan, X., Dai, S. (2018). Highly efficient and humidity stable perovskite solar cells achieved by introducing perovskite-like metal formate material as the nanocrystal scaffold. *Journal of Power Sources*, 402, 229-236. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.014>
- Luna, M., Hernández, J., Zamora, L. (2019). Raman spectroscopic study of the influence of voltage-time on titania growth-fast anodized nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, 65, 5, 449-458. <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.65.449>
- Luna-Cervantes, M., Valdespino-Padilla, D., Siqueiros, J., Zamora, L., Hernández, J., Cruz-Jáuregui, M. (2024). Nanostructured thin films of TiO<sub>2</sub> tailored by anodization. *Materials Research Express*, 11, 025007. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad2a89>
- Mahmud, A., Habiballah, A., Jani, A. (2015). The Effect of Applied Voltage and Anodisation Time on Anodized Aluminum Oxide Nanostructures. *Materials Science Forum*, 818, 103-108. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.819.103>
- Mali, S., Hong, C. (2017). Efficient planar n-i-p type heterojunction flexible perovskite solar cells with sputtered TiO<sub>2</sub> electron transporting layers. *Nanoscale*, 9, 3095-3104. <https://doi.org/10.1039/C6NR09032J>
- Makuła, P., Pacia, M., Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of physical chemistry letters*. 9, 23, 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- Mesquita, I., Andrade, L., Mendes, A. (2020). Effect of relative humidity during the preparation of perovskite solar cells: Performance and stability. *Solar Energy*, 199, 474-483. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.052>
- Mor, G., Varghese, O., Paulose, M., Grimes, C. (2005). Transparent Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. *Advanced Functional Materials*, 15, 1291-1296. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500096>
- Mustafa, K., Singh, S., Al-Mousoi, A., Pandey, R., Madan, J., Dastane, D., Ravi, G. (2022). Improving the potential of ethyl acetate green antisolvent to fabricate efficient and stable perovskite solar cells. *RSC Advances*, 12, 32611. <https://doi.org/10.1039/d2ra05454j>



- Nagaraj, G., Senthil, R., Ravichandran, K. (2019). Firmness and bandgap engineered anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Research Express*, 6, 095049. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2eec>
- National Renewable Energy Laboratory. (2023, Julio 22). *Best Research-Cell Efficiency Chart*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- Navarro-Gázquez, P., Muñoz-Portero, M., Blasco-Tamarit, E., Sánchez-Tovar, R., Fernández-Domene, R., García-Antón, J. (2021). Original Approach to Synthesize TiO<sub>2</sub>/ZnO Hybrid Nanosponges Used as Photoanodes for Photoelectrochemical Applications. *Materials*, 14, 6441. <https://doi.org/10.3390/ma14216441>
- Nosaka, Y., Nosaka, A. (2016). Reconsideration of Intrinsic Band Alignments within Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7, 431–434. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02804>
- Nukunudompanich, M., Budiutama, G., Suzuki, K., Hasegawa, K., Ihara, M. (2020). Dominant effect of grain size of MAPbI<sub>3</sub> perovskite controlled by surface roughness of TiO<sub>2</sub> on performance of perovskite solar cells. *CrystEngComm*, 22, 2718–2727. <https://doi.org/10.1039/DOCE00169D>
- Nunes, D., Fortunato, E., Martins, R. (2022). Flexible nanostructured TiO<sub>2</sub>-based gas and UV sensors: a review. *Discover Materials*, 2, 2. <https://doi.org/10.1007/s43939-022-00023-5>
- Ono, L., Raga, S., Remeika, M., Winchester, A., Gabe, A., Qi, Y. (2015). Pinhole-free hole transport layer significantly improves stability of MAPbI<sub>3</sub>-based perovskite solar cells under operation conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 15451–15456. <https://doi.org/10.1039/C5TA03443D>
- Pang, Y., Xu, G., Feng, Q., Lv, J., Qin, Y., Zhang, Y., Zheng, Z., Wu, Y. (2018). Crystalline orientation preference for TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with efficient photoelectrochemical properties. *Physics Letters A*, 382, 2759–2752 <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2018.07.021>
- Park, N. (2015). Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18, 2, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>
- Peng, G., Wu, J., Wu, S., Xu, X., Ellis, J., Xu, G., Star, A., Gao, D. (2016). Perovskite solar cells bases on bottom-fused TiO<sub>2</sub> nanocones. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 1520–1530. <https://doi.org/10.1039/c5ta08375c>
- Pisoni, S., Carron, R., Moser, T., Feurer, T., Fu, F., Nishiwai, S., Tiwari, A., Buecheler, S. (2018). Tailored lead iodide growth efficient flexible perovskite solar cells and thin-film tandem devices. *Asia Materials*, 10, 1076–1085. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0099-1>
- Qaid, S., Ghaithan, H., Bawazir, H., Bin, A., AlHarbi, K., Aldwayyan, A. (2023). Successful Growth of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals with {001} Facets for Solar Cells. *Nanomaterials*, 13, 928. <https://doi.org/10.3390/nano13050928>
- Qin, P., Tanaka, S., Ito, S., Tetreault, N., Manabe, K., Nishino, H., Khaja, M., Grätzel, M. (2014). Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. *Nature Communications*, 5, 3834. <https://doi.org/10.1038/ncomms4834>
- Qin, L., Chen, Q., Lan, R., Jiang, R., Quan, X., Xu, B., Zhang, F., Jia, Y. (2015). Effect of Anodization Parameters on Morphology and Photocatalysis Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. *Journal of Materials Science*



- and Technology*, 31(10), 1059-1064. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.07.012>
- Roy, P., Berger, S., Schmui, P. (2011). TiO<sub>2</sub> Nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- Valadi, K., Gharibi, S., Thaeri-Ledari, R., Akin, S., Maleki, A., Esmail, A. (2020). Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2185-2207. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01171-x>
- Wang, D., Yu, B., Wang, C., Zhou, F., Liu, W. (2009). A Novel Protocol Toward Perfect Alignment of Anodized TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Advanced Materials*, 21, 1964-1967. <https://doi.org/10.1002/adma.200801996>
- Wang, X., Li, Z., Xu, W., Kulkarni, S., Btabyal, S., Zhang, S., Cao A., Wong, L. (2015). TiO<sub>2</sub> nanotube arrays bases flexible perovskite solar cells with transparent carbon nanotube electrode. *Nano Energy*, 11, 728-735. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.042>
- Wang, H., Hao, M., Han, J., Yu, M., Qin, Y., Zhang, P., Guo, Z., Ai, X., Zhang, J. (2017). Adverse Effects of Excess Residual PbI<sub>2</sub> on Photovoltaic Performance, Charge Separation, and Trap-State Properties in Mesoporous Structured Perovskite Solar Cells. *Chemistry, European Journal*, 23(16), 3986-3992. <https://doi.org/10.1002/chem.201605668>
- Wang, Q., Chen, B., Liu, Y., Deng, Y., Bai, Y., Dong, Q., Huang, J. (2017). Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films. *Energy & Environmental Science*, 10, 516-522. <https://doi.org/10.1039/C6EE02941H>
- Wang, G., Liao, L., Chen, L., Xu, Cunyun, X., Yao, Y., Liu, D., Li, P., Deng, J., Song, Q. (2020). Perovskite solar cells fabricated under ambient air at room temperature without any post-treatment. *Organic Electronics*, 86, 105918. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105918>
- Wu, J., Huang, Q. (2022) Properties of TiO<sub>2</sub> Film Prepared by Anodization as Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells. *International Journal of Electrochemical Science*, 17, 220223. <https://doi.org/10.20964/2022.02.26>
- Xu, S., Ng, J., Jianhong, A., Liu, J., Delai, D. (2011). Highly efficient TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalyst for simultaneous hydrogen production and copper removal from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 6538-6545. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03>
- Yan, J., Zhou, F. (2011). TiO<sub>2</sub> nanotubes: Structure optimization for solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 9406-9418. <https://doi.org/10.1039/C1JM10274E>
- Yang, H., Rho, W., Lee, S., Kin, S., Hahn, Y. (2019). TiO<sub>2</sub> Nanoparticles/Nanotubes for Efficient Light Harvesting in Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials*, 9, 326. <https://doi.org/10.3390/nano9030326>
- Yang, L., Gao, Y., Wu, Y., Xe, X., Wang, F., Sui, Y., Wei, M, Liu, X., Liu, H. (2018). Novel insight into the role of chlorobenzene anti-solvent engineering for high efficient perovskite solar cells: gradient diluted chlorine doping. *Applied Materials & Interfaces*, 11, 1, 792–801. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17338>
- Ye, W., Xiang, J., Huang, F., Zhon, D. (2018). Towards large-area perovskite solar cells: the influence of compact and mesoporous TiO<sub>2</sub> electron transport layers. *Materials Research Express*, 5, 085506. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad311>

- Yerramilli, A., Chen, Y., Sanni, D., Asare, J., Theodore, D., Alford, T. (2018). Impact of excess lead on the stability and photo-induced degradation of lead halide perovskite solar cells. *Organic Electronics*, 59, 107-112. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.04.052>
- Yin, J., Cao, J., He, X., Yuan, S., Sun, S., Li, J., Zheng, N., Lin, L. (2015). Improved stability of perovskite solar cells in ambient air by controlling the mesoporous layer. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 16860–16866. <https://doi.org/10.1039/C5TA02843D>
- York, S., Rupashree, R., Krista, C., Biplab, S., Mano, M. (2013). Self-Ordered Titanium Dioxide Nanotube Arrays: Anodic Synthesis and Their Photo/Electro-Catalytic Applications. *Materials*, 6, 2892-2857. <https://doi.org/10.3390/ma6072892>
- Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, X., Wang, Q., Wang, Q., Wang, H., Weiwei, J., Liu, S., Liu, C., Wang, N., Cui, Y., Ma, Y., Ding, W., Liu, J. (2021). The formation mechanism of (001) preferred orientation for anatase TiO<sub>2</sub> film prepared by DC pulsed magnetron sputtering, *Vacuum*, 190, 110287. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110287>
- Zhong, Y., Munir, R., Li, J., Tang, M., Niazi, M., Smilgies, D., Zhao, ., Amassian, A. (2018). Blade-Coated Hybrid Perovskite Solar Cells with Efficiency > 17%: An In Situ Investigation. *ACS Energy Letters*, 3, 1078-1085. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00428>
- Zhou, W., Zhao, Y., Shi, C., Huang, H., Wei, J., Fu, R., Liu, K., Yu, D., Zhao, Q. (2016). Reversible healing effect of water molecules on fully crystallized metal-halide perovskite film. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 9, 4759–4765. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11465>
- Zhou, X., Yu, S., Lv, Z., Yin, X. (2019). Properties and wettability of the superhydrophobic TiO<sub>2</sub> nanotube coating. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 233, 052029. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/233/5/052029>
- Zhu, T., Gao, S. (2013). The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Polymorphs. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(21), 11385–11396. <https://doi.org/10.1021/jp412462m>
- Zou, Q., Zheng, G., Yao, D., Wang, J., Tian, N., Mo, S., Long, F. (2023). Effects of Lead Iodide Crystallization on Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells by the Vapor-Solid Reaction Method. *ACS Omega*, 8, 12430-12438. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00318>