

## MICRO-FOTOLUMINISCENCIA PARA EL ANÁLISIS DE LOS PROCESOS DE DEGRADACIÓN EN PEROVSKITAS HÍBRIDAS (MAPbI<sub>3</sub>) PARA USO EN CÉLULAS SOLARES

**Mediavilla-Martínez I.\*, Riad W.\*\*\*, Terrados-López C.\*, Outzourhit A.\*\*\*, González M.A.\*, Serrano J.\*, Jiménez J.\***

\*GdS-Optronlab Group, Dpto. Física de la Materia Condensada, Universidad de Valladolid, Edificio LUCIA Paseo de Belén 19, 47011, Valladolid, Spain (irene.mediavilla@uva.es)

\*\*\*Conversion et stockage de l'énergie, Université Cadi Ayyad, FSSM, Marrakech, Morocco

### RESUMEN

Las perovskitas híbridas de haluro de plomo son cada día más estudiadas por su importante potencial en el ámbito de la tecnología fotovoltaica. Mediante un análisis por micro-fotoluminiscencia ( $\mu$ -PL) se ha estudiado la influencia de los procesos de síntesis de este tipo de perovskitas (MAPbI<sub>3</sub>) en los posteriores mecanismos de degradación, los cuales se desencadenan al exponerlas a condiciones ambientales. La señal de fotoluminiscencia y un análisis visual de las muestras, han dejado en evidencia la importancia y los beneficios de aplicar un segundo tratamiento de envejecimiento a las muestras tras ser sintetizadas, ya que los resultados muestran una clara degradación en aquellas que no recibieron este segundo tratamiento. Por el contrario, las muestras que sí que fueron tratadas, presentan un nivel menos avanzado de deterioro.

PALABRAS CLAVE: MAPbI<sub>3</sub>,  $\mu$ -Fotoluminiscencia, Degradación, Células Solares de Perovskitas

### ABSTRACT

In recent years, the study of hybrid lead halide perovskites has increased considerably due to their important potential in photovoltaic technology. By micro-photoluminescence ( $\mu$ -PL) we have studied the influence of the synthesis processes of this type of perovskites (MAPbI<sub>3</sub>) on the degradation mechanisms. These processes are induced by exposing the samples to environmental conditions. The photoluminescence signal and a visual analysis of the samples have shown the importance and benefits of applying a second treatment to the samples after being synthesized, since the results show a clear degradation in those samples that did not receive this second treatment. In contrast, the samples that were treated show a less advanced level of deterioration.

KEYWORDS: MAPbI<sub>3</sub>,  $\mu$ -Photoluminescence, Degradation, Perovskite Solar Cells

## INTRODUCCIÓN

La Agencia Internacional de Energía (International Energy Agency, IEA) prevé que en 2050 la energía solar podría generar el 22% de la electricidad mundial (European Photovoltaic Industry Association, 2011). Hasta el momento el silicio cristalino es el material empleado por antonomasia para la producción de células solares. Sin embargo, los elevados costes en los procesos de fabricación han hecho que en los últimos años se avance en la búsqueda de posibles materiales sustitutivos, entrando en este juego las células fotovoltaicas de tercera generación. Estas células solares son potencialmente capaces de superar el límite de Shockley-Queisser de 31-41% de eficiencia energética para células solares basadas en una sola unión p-n. Dentro de esta categoría, se encuentran aquellas basadas en perovskitas híbridas (orgánico-inorgánicas), las cuales han experimentado en 7 años un incremento en su eficiencia que a otras tecnologías fotovoltaicas les ha llevado 30 años alcanzar (Targhi et al. 2018). Además, su fácil fabricación y el no requerir equipos sofisticados abaratarían los costes de producción, haciendo viable su comercialización a gran escala.

El material más empleado en la fabricación de células solares basadas en perovskitas (Perovskite Solar Cells, PSCs) es el  $\text{MAPbI}_3$  (Hussain et al. 2018). Entre las notables ventajas que presenta se encuentra su amplio rango de absorción óptica, su gap modificable, su baja tasa de recombinación y sus grandes longitudes de difusión, así como la alta movilidad de portadores; todos ellos factores que aumentan notablemente la eficiencia de estos dispositivos (Pistor et al. 2016).

Hasta el momento las PSCs han llegado a alcanzar una eficiencia del 25.7%, acercándose al 27.6% de las células solares de silicio monocristalino (National Renewable Energy Laboratory, 2022). No obstante, la mayor desventaja y principal inconveniente por el cual no es viable su comercialización por el momento, es su inestabilidad ante diferentes factores externos como la humedad, el calor, así como el propio oxígeno, ya que al entrar en contacto con éste se inician los procesos de degradación (Zhang et al. 2020), los cuales perjudican a sus propiedades.

## SECCION EXPERIMENTAL

En este trabajo se estudiarán los procesos de degradación que se dan en dos tipos de muestras de perovskitas híbridas de haluro de plomo ( $\text{MAPbI}_3$ ), las cuales han sido sometidas a diferentes tratamientos post-síntesis para analizar cómo influyen en la degradación. Ambas películas de perovskitas (muestra A y muestra B), han sido depositadas sobre un sustrato de vidrio utilizando la técnica de spin-coating de un paso. En una caja de guantes con atmósfera inerte se ha preparado la solución de perovskita con una concentración de 1.2 M y una relación molar estequiometría de 1:1 entre el yoduro de metilamonio (MAI) y el yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ), una relación v/v de disolvente (DMF) y co-disolvente (DMSO) de 1:3 y un tratamiento anti-solvente utilizando alcohol isopropílico (IPA) 13 segundos después del inicio del spin-coating. La película de perovskita modificada, muestra B, ha recibido a mayores un segundo tratamiento con IPA y una sal de bromuro después del tratamiento anti-solvente, con el objetivo de impedir el deterioro inducido por la humedad.

Para llevar a cabo el análisis se ha estudiado su señal de fotoluminiscencia (PL) antes y después de exponerlas a condiciones de humedad y temperatura ambiente durante dos semanas para detectar posibles defectos, tanto a nivel visual como estructural.

Para la toma de medidas se ha hecho uso de un espectrómetro Horiba-LABRAM SOLEIL equipado con un detector CCD. Se ha empleado un láser He:Ne ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). La potencia nominal del láser sobre la muestra es de 1 mW, con una irradiación aproximada de  $100 \text{ kW/cm}^2$ . Se ha empleado un tiempo de adquisición de 1 ms y unas aberturas del diafragma de  $50 \mu\text{m}$  y hasta  $25 \mu\text{m}$ .

## DISCUSION DE RESULTADOS

En las Fig. 1 y Fig. 2 se observa el estado aparente de las muestras al inicio de la experiencia, tras haber sido sintetizadas (muestra A: Fig. 1a; muestra B: Fig. 2a) y tras exponerlas al aire durante 14 días (muestra A: Fig. 1d, muestra B: Fig. 2d). Pasado este tiempo, destaca la presencia de cambios morfológicos en la muestra A, apareciendo unas inclusiones en forma de aguja de 2-3  $\mu\text{m}$  de largo. La muestra B no presenta cambios morfológicos relevantes.

La presencia de estas agujas marca el inicio del proceso de degradación del metilamonio (MA). El MA, al ser un compuesto altamente higroscópico, tiende a hidrolizarse en presencia de humedad, rompiendo la estructura cristalina de la muestra y afectando, por consiguiente, a sus propiedades optoelectrónicas. Dicho proceso de degradación está analizado en detalle por Niu et al. 2015.

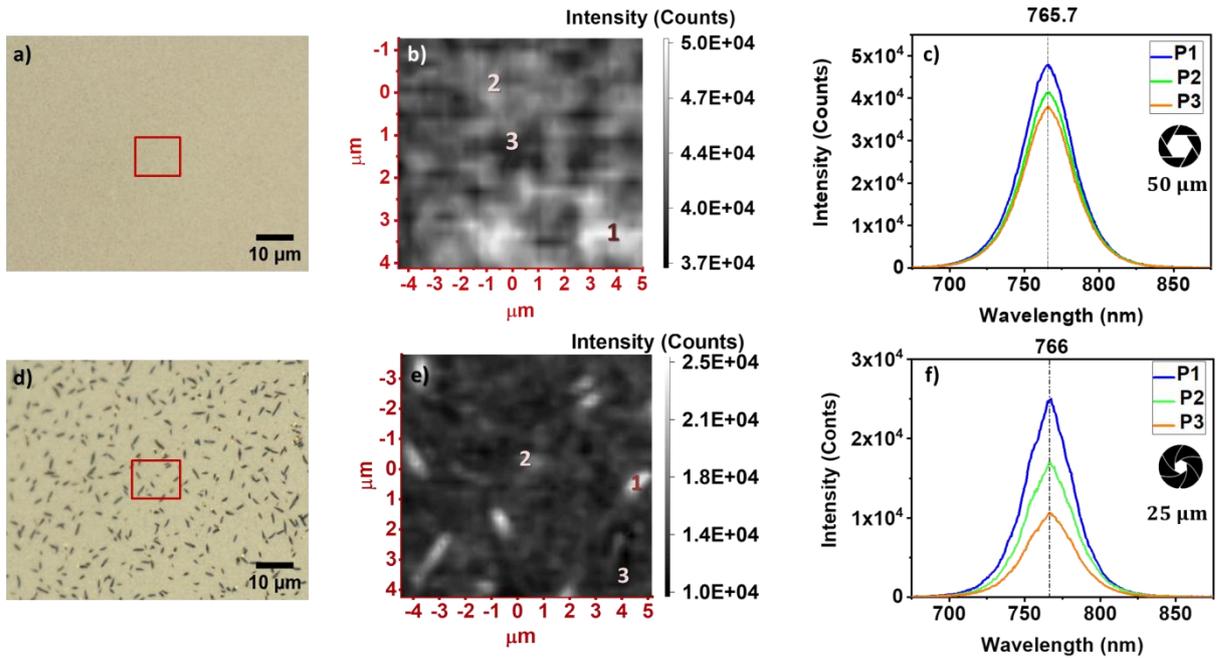


Fig. 1. a y d) Muestra A día 0 y día 14, la zona enmarcada en rojo es la zona analizada; b y e) Imagen hiperspectral de PL de las regiones analizadas el día 0 y el día 14, respectivamente; c y f) Espectros puntuales de PL del día 0 y del día 14

No obstante, las imágenes hiperspectrales de PL de la muestra A, tanto al inicio como al final de la experiencia (Fig. 1b y Fig. 1e), muestran una emisión espectralmente homogénea a lo largo de la superficie, presentado una emisión centrada a 766 nm. El mapa de PL del día 14 (Fig. 1e) muestra una disminución de la intensidad de la señal en comparación con el primer día debido a la degradación de la muestra, aunque en las estructuras con forma de aguja de la superficie sí se produce un incremento de la misma, siendo necesario reducir la abertura del diafragma un 50 % con respecto a las medidas anteriores para evitar la saturación del detector. Sin embargo, no se aprecian desplazamientos en el pico de emisión entre el fondo y los citados defectos.

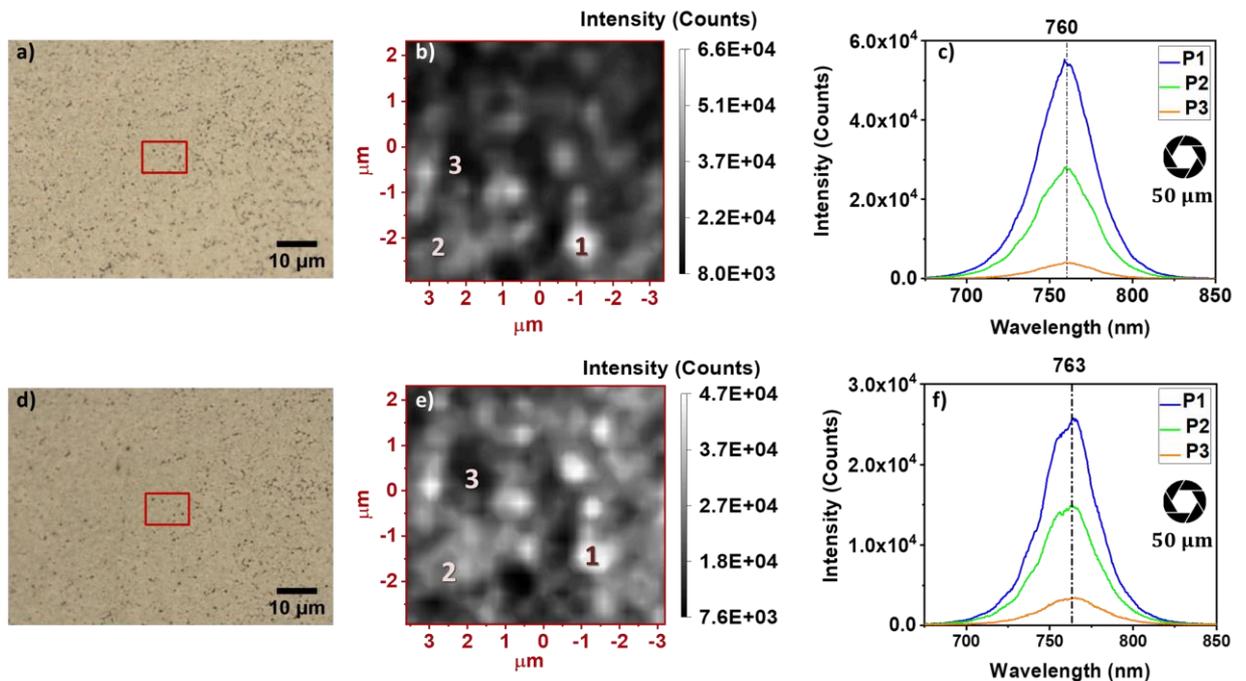


Fig. 2. a y d) Muestra B día 0 y día 14, la zona enmarcada en rojo es la zona analizada; b y e) Imagen hiperspectral de PL de las regiones analizadas el día 0 y el día 14, respectivamente; c y f) Espectros puntuales de PL del día 0 y del día 14

En contraposición, en la muestra B, la cual ha sido sometida a un segundo tratamiento post-síntesis, los cambios morfológicos observables en la superficie asociados a una posible degradación son casi inapreciables (Fig. 2a y Fig. 2d). Apenas se aprecian a simple vista unos primeros centros de nucleación, los cuales ya eran visibles el primer día. No obstante, éstos no han llegado a extenderse y evolucionar a las formaciones visualizadas en la muestra A pasados los 14 días.

Por otro lado, en las imágenes de PL, tanto al principio como al final de la experiencia, se aprecia una emisión espectralmente homogénea a lo largo de la superficie (Fig. 2c y Fig. 2f). Pasados los 14 días se observa una disminución de la intensidad y un ligero desplazamiento del pico de emisión hacia el rojo (de 760 nm a 763 nm). Sin embargo, no hay variación en la posición del pico de emisión al comparar las zonas de mayor y menor intensidad (Fig. 2f).

## CONCLUSIONES

En conclusión, la segregación de inclusiones superficiales observadas en la muestra A, indican una mayor degradación morfológica con el tiempo que la muestra B, ya que ésta sigue presentando un aspecto comparable al inicial pasados los 14 días. Esto indica una mayor estabilidad de la muestra aunque se produzca un ligero desplazamiento de la señal de PL. De este modo, el doble tratamiento al que ha sido sometida la muestra B, parece inhibir, en cierto grado, los procesos de segregación observados en las perovskitas de MAPbI<sub>3</sub>.

No obstante, como ya se ha indicado, la entrada en contacto con el oxígeno y la humedad no es el único factor que desencadena estos procesos de degradación, por lo que para futuros trabajos se realizará un estudio de la respuesta de este tratamiento al someter a la muestra a elevadas temperaturas o exponerla directamente a radiación UV.

## REFERENCIAS

- European Photovoltaic Industry Association. (2011) Solar photovoltaics competing in the energy sector - On the road to competitiveness.
- Hussain I., Tran-Hoang P., Jaksik J., Moore H., Islam N. and Uddin M.J. (2018) Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. *Emergent Mater.* 1, 133-154.
- National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado. (Rev.:01/26/2022) Best Research-Cell Efficiency Chart.
- Niu G., Guo X. and Wang L. (2015) Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. Reviewing and understanding the stability mechanism of halide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A.* 3, 8970-8980.
- Pistor P., Ruiz A., Cabot A. And Izquierdo-Roca V. (2016). Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide: Development of a Non-destructive Characterisation Methodology. *Scientific Reports.* 6, 3573.
- Targhi F.F., Jalili Y.S. and Kanjouri F. (2018) MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties. *Results Phy.* 10, 616-627.
- Zhang C.X., Shen T., Guo D., Tang L.M., Yang K. and Deng H.X. (2020) Reviewing and understanding the stability mechanism of halide perovskite solar cells. *Info. Mat.* 2, 1034– 1056.