Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ciencias

TESIS

Fabricación y caracterización de celdas solares de perovskita de arquitectura invertida usando electrodos de óxido de níquel dopado con plata

Para obtener el título profesional en Ingeniería Física

Elaborado por:

Mabel Ruth Saavedra Peña

https://orcid.org/0009-0004-9579-7928

Asesora:

Dra. Mónica Marcela Gómez León

https://orcid.org/0000-0003-0990-0593

LIMA – PERÚ

2025

Citar/How to cite	Saavedra Peña [1]
Referencia/Reference Estilo/Style: IEEE	[1] M, Saavedra Peña, “Fabricación y caracterización de celdas solares de perovskita de arquitectura invertida usando electrodos de óxido de níquel dopado con plata” [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2025.

Citar/How to cite	(Saavedra, 2025)
Referencia/Reference Estilo/Style: IEEE	Saavedra, M. (2025). *Fabricación y caracterización de celdas solares de perovskita de arquitectura invertida usando electrodos de óxido de níquel dopado con plata.* [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio Institucional UNI.

Dedicatoria

Este trabajo va dedicado a mis padres por el apoyo incondicional que me dan en cada etapa de mi vida y por inspirarme para seguir adelante siempre.

Agradecimientos

Un sincero agradecimiento a mi asesora la Dra. Mónica Gómez por guiarme y apoyarme en cada paso de la realización de este trabajo.

Un agradecimiento especial a la Dra. Hailin Hu por recibirme en su laboratorio como pasante en el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Autónoma de México (IER-UNAM).

También deseo agradecer a los doctores Paola Moreno, Carlos Rodríguez, Mateus Torres y Fabian Arias por enseñarme y apoyarme durante la estancia en el IER-UNAM.

Deseo agradecer cordialmente al profesor Clemente Luyo por apoyarme con el análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), al profesor Henry Huanca por apoyar me con el análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), al profesor Robert Paria por su ayuda con los análisis de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman, y finalmente a Harry Rivera por ayudarme con el análisis de Microscopia de fuerza atómica (AFM) Como parte del Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología (CEMAT) de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).

Un cordial agradecimiento a mi compañero Sebastián Yépez por apoyarme durante el inicio de este trabajo.

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por el financiamiento otorgado por medio del Convenio N° 024-2016-FONDECYT, y al Vicerrectorado de Investigación (VRI) de la UNI por la financiación correspondiente a la Subvención para Elaboración de Tesis 2020, que permitió realizar una pasantía de investigación en el IER-UNAM.

Resumen

Las celdas solares de perovskita (PSCs) de arquitectura invertida (p-i-n PSCs)[1] usando películas delgadas de óxido de níquel (NiO_x) como capa transportadora de huecos (HTL) se puede fabricar usando la técnica de *spin coating* (SC), un proceso simplificado, además tiene el potencial de presentar una buena eficiencia de conversión de potencia (PCE). En el presente trabajo se fabricaron y caracterizaron p-i-n PSCs usando películas delgadas de NiO_x dopados con plata (NiO_x:Ag). Este trabajo está enfocado en mejorar las propiedades de la HTL, por ello se fabricó y caracterizó películas delgadas de NiO_x:Ag en 1, 3 y 5 wt%, los cuales mostraron una mejora en la fotoconductividad y conductividad eléctrica en comparación con el NiO_x sin dopar. De los resultados de las caracterizaciones se encontró que en la HTL había una mezcla de NiO y Ni_2O_3, por ello en este trabajo se emplea el termino NiO_x para referirse al óxido de níquel en la HTL. Las HTLs se caracterizaron por técnicas como difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, espectroscopía de energía dispersiva (EDS), microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Finalmente, se fabricaron y caracterizaron las p-i-n PSCs utilizando NiO_x:Ag como HTL. Se obtuvo que la PCE de la PSC fabricada empleando NiO_x:Ag al 1 wt% fue de 9,70%, lo que fue mayor que la PCE de una celda fabricada con NiO_x sin dopar, que presentó un valor de 8,77%.

Palabras clave — p-i-n PSC, NiO_x, NiO_x:Ag y HTL.

[1] Se entiende como arquitectura normal a las celdas solares que tienen una hetero unión de semiconductores de tipo n-i-p y a la configuración de tipo p-i-n se le denomina celdas solares de arquitectura invertida.

Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) with inverted architecture (p-i-n PSCs) using nickel oxide (NiO_x) thin film as a hole transport layer (HTL) can be fabricated using spin coating (SC), a simplified process, and have the potential to exhibit good power conversion efficiency (PCE). The present work, a result of meticulous research, involved fabricating and characterizing p-i-n PSCs using silver-doped NiO_x (NiO_x:Ag) thin films. This work focuses on improving the properties of HTL; therefore, NiO_x:Ag thin films at 1, 3 and 5 wt% were fabricated and characterized, showing an improvement in photoconductivity and electrical conductivity compared to undoped NiO_x. The characterizations revealed a mixture of NiO and Ni_2O_3 in the HTL, leading to the use of the term NiO_x to refer to nickel oxide in the HTL. The HTLs were characterized by techniques such as X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM), and scanning electron microscopy (SEM). Finally, p-i-n PSCs were fabricated and characterized using NiO_x:Ag as HTL. The PCE of the PSC fabricated using 1 wt% NiO_x:Ag was found to be 9.70%, higher than the PCE of a cell fabricated with undoped NiO_x, which had a value of 8.77%.

Keywords — p-i-n PSC, NiO_x, NiO_x:Ag y HTL.

Prefacio

Una parte del presente trabajo fue realizado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) en los laboratorios del Grupo de Investigación Materiales Funcionales, Energías Renovables y Eficiencia Energética (MAFERE), y es parte del resultado del trabajo de investigación realizado por el Círculo de Investigación: "Desarrollo de materiales y dispositivos para la aplicación de estrategias renovables y medioambientales que permitan el suministro de energía y agua para una vivienda rural sostenible" que contó con el financiamiento de CONCYTEC (Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica) como parte del Convenio N° 024-2016-FONDECYT. Las caracterizaciones de difracción de rayos X (XRD, término en inglés *X ray difraction*), Raman, espectroscopía de dispersión energética (EDS, términos en inglés *energy dispersive spectroscopy*) y microscopía electrónica de barrido (SEM, términos en inglés *scanning electron microscopy*), microscopía de fuerza atómica (AFM, término en inglés *atomic force microscopy*) fueron realizadas también en la misma facultad.

Parte del trabajo experimental de la tesis fue realizada en el Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), donde se realizó la síntesis y las caracterizaciones eléctricas y ópticas de las películas delgadas de óxido de níquel, además, se elaboraron las PSCs y se caracterizaron.

Parte del trabajo de esta tesis ha sido presentado en el III Simposio Internacional de Nanociencia y Nanotecnología Salud-Medio ambiente-Energía, el cual tuvo como sede a la Universidad Nacional de Trujillo, se realizó por modalidad virtual del 10 al 12 noviembre 2021.

• M. Saavedra, M. Gómez, C.A. Rodríguez-Castañeda, P. M. Moreno-Romero and H. Hu, como "NiO_x:Ag Thin film as a hole transport material for perovskite solar cells."

Tabla de Contenido

Resumen v

Abstract vi

Prefacio vii

Introducción xxv

I. Parte introductoria del trabajo 1

A. Generalidades 1

B. Descripción del problema de investigación 3

C. Objetivos 4

1) Objetivo general 5

2) Objetivos específicos 5

D. Antecedentes 5

1) Antecedentes generales 5

2) Antecedentes específicos 7

II. Marco teórico y conceptual 8

A. Marco teórico 8

1) Energía solar 8

2) Celdas solares 10

B. Marco conceptual 22

1) Ingeniería de las celdas solares de perovskita (PSCs) 22

2) Efecto de histéresis de PSCs 27

3) p-i-n PSCs con NiO_x como HTL 29

III. Desarrollo del trabajo de investigación 34

A. Procedimiento experimental 34

1) Síntesis del precursor del NiO_x 34

2) Elaboración de la PSC 36

B. Técnicas experimentales de caracterización 50

1) Perfilometría 50

2) Conductividad eléctrica 50

3) Fotoconductividad 53

4) Microscopia óptica 54

5) Microscopía de fuerza atómica (AFM) 55

6) Microscopía electrónica de barrido (SEM) 56

7) Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) 58

8) Difracción de rayos X (XRD) 60

9) Espectroscopía Raman 62

10) Espectroscopía de UV- Vis 64

11) Fotorespuesta de las PSCs 66

IV. Resultados y discusiones 72

A. Caracterización de la película de perovskita 72

1) Medida del espesor 72

2) Análisis de la superficie 72

3) Análisis estructural de la capa de perovskita 75

4) Análisis óptico de la película de perovskita 78

B. Caracterización de la capa transportadora de huecos (HTL) 79

1) Medida de espesor 79

2) Análisis estructural de la HTL 80

3) Análisis químico 83

4) Análisis de la superficie de la HTL 88

5) Espectrometría de UV-Visible 92

6) Análisis eléctrico 95

C. Caracterización de las PSCs 98

1) Eficiencia de las PSCs 98

2) Eficiencia cuántica externa (EQE) 107

V. Conclusiones 110

VI. Referencias bibliográficas 112

Anexos 123

Lista de Tablas

Tabla I: Espesor de películas delgadas de NiO_x:Ag. 79

Tabla II: Se muestra los ángulos de difracción (2θ°), los índices de Miller (hkl) y la distancia inter planar (d). 81

Tabla III: Se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos mostrados en el EDS de la figura LVII. 84

Tabla IV: Se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos mostrados en el EDS de la figura LVIII. 85

Tabla V: Se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos mostrados en el EDS de la figura LIX. 86

Tabla VI: Se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos mostrados en el EDS de la figura LX. 87

Tabla VII: Se muestra el porcentaje de átomos de Ag que se encuentran en la superficie de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. 88

Tabla VIII: Conductividad de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. 96

Tabla IX: Resistencia de cuadro y resistividad de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. 98

Tabla X: PCE de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. 99

Tabla XI: Promedio de los resultados de parámetros de celda del mejor grupo de p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, realizadas bajo las mismas condiciones ambientales. 102

Tabla XII: Se muestra la variación de V_{oc}, J_{SC}, *FF* y PCE de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. 103

Lista de Figuras

Figura I. Esquemas de arquitecturas de PSCs de estructuras planares: a) arquitectura directa (n-i-p) y en b) arquitectura invertida (p-i-n) [2]. 2

Figura II. Esquema ilustrativo de la clasificación de la p-i-n PSC con NiO_x como HTL [2]. 6

Figura III. Esquema de una heterounión de semiconductores de tipo n y de tipo p [52].. 12

Figura IV. Gráfico de una curva *I-V* de una celda solar [55]. 15

Figura V. Presenta los récords históricos de diferentes tecnología de celdas solares según la NREL [1]. 16

Figura VI. Esquema ilustrativa de una CQD [58]. 17

Figura VII. En a) se presenta un esquema de la generación de cargas a través de la absorción de un fotón de luz y en b) un esquema de la arquitectura de bicapa de las OPVS, donde se usa como sustrato el vidrio y como electrodo positivo al ITO y el electrodo negativo al oro [27]. 18

Figura VIII. Esquema del movimiento de electrones en DSSC [28]. 20

Figura IX. Esquema de la estructura organometálica de perovskita [3]. 22

Figura X. Una recopilación de elementos de la tabla periódica que pueden ocupar los tres lugares (A, B y X) de la estructura cristalina de perovskita con una ocupación del 100% [69]. 23

Figura XI. Se presenta esquemas de PSCs, en a) PSC con ETM mesoporosa, en b) n-i-p PSC de estructura planar, en c) p-i-n PSC de estructura planar y en d) p-i-n PSC de estructura planar en un sustrato flexible [2]**.** 26

Figura XII. Se muestra en la configuración de la p-i-n PSC [4]**.** 26

Figura XIII. Se presenta las curvas *J-V*, de barrido en dirección inversa y directa, de n-i-p PSC en a) y de p-i-n PSC en b) [10]. 29

Figura XIV. Diagrama de los niveles de energía de los materiales comúnmente usados en PSCs, como ETM, perovskita y HTM [5]. 30

Figura XV. En a) se muestra el esquema de NiO/perovskita/PCBM/PCB/Al y en b) el diagrama de niveles de energía de las capas de la PSC [38]. 30
Figura XVI. Espectroscopía de ionización de masa del precursor de NiO [86]. 32
Figura XVII. Diagrama que resume los diferentes tipos de dopaje y su influencia en las propiedades de las HTLs de NiO_x utilizados en p-i-n PSCs [15]. 33
Figura XVIII. Diagrama de flujo de la síntesis de sol-gel precursor de NiO_x:Ag. 35
Figura XIX. En la imagen se puede observar una suspensión de sol-gel debido a la mala formación del precursor. 36
Figura XX. Diseño de la p-i-n PSC que se fabrica. 36
Figura XXI. Ilustración de las diferentes etapas del proceso se *spin coating*; a) depósito, b) centrifugado, c) homogenización y d) evaporación [89]. 37
Figura XXII. Esquema de un sistema típico de TE por haz de electrones [90]. 38
Figura XXIII. Esquema del proceso de grabado del sustrato de vidrio recubierto con FTO. 40
Figura XXIV. Diagrama de flujo de la preparación del sustrato. 41
Figura XXV. Diagrama de flujo de la elaboración de la HTL. 42
Figura XXVI. Diagrama de flujo del precursor de PbI_2. 43
Figura XXVII. Diagrama de flujo de la elaboración del precursor de perovskita. 44
Figura XXVIII. Diagrama de flujo de los pasos para el depósito de la capa de PbI_2. 45
Figura XXIX. Diagrama de flujo de la formación de perovskita. 46
Figura XXX. Diagrama de flujo de la preparación del precursor de PCBM. 47
Figura XXXI. Diagrama de flujo de la formación de la capa de PCBM. 47
Figura XXXII. Diagrama de flujo de la preparación del precursor de BCP. 48
Figura XXXIII. Diagrama de flujo del depósito de la capa de BCP. 49
Figura XXXIV. Fotografía de la PSC como producto final. 49
Figura XXXV. Esquema de un perfilómetro de contacto completo [93]. 50

Figura XXXVI. Esquema de circuitos para medir la resistencia de un DUT, en a) circuito para medir con el método de dos puntas y en b) circuito con disposición para medir por el método de 4 puntas [95]. 52
Figura XXXVII. Esquema de cómo se mide la fotoconductividad a partir de generar una fotocorriente [96]..... 53
Figura XXXVIII. Esquema un microscopio óptico [100]. 55
Figura XXXIX. Esquema de los componentes del AFM [102]. 56
Figura XL. Diagrama esquemático de un SEM [95]. 57
Figura XLI. Esquema de un sistema de detección de EDS [105]. 59
Figura XLII. A) Esquema de un difractómetro, donde T representa la fuente de rayos X, S la muestra, C el detector y O el eje alrededor del espécimen y el detector giratorio. B) Representación de la XRD en los planos de los átomos (A-A' y B-B') [94]..... 61
Figura XLIII. Esquema de un arreglo óptico para media películas delgadas en un difractómetro [101]..... 62
Figura XLIV. Ilustración de dispersión elástica e inelástica de la luz sobre una molécula. a) Rayleigh, b) Stokes y c) anti-Stokes [101]..... 63
Figura XLV. Diagrama óptico de un diagrama de un microscopio Raman [101]. 64
Figura XLVI. Esquema de lo que está compuesto un espectrómetro de UV-Vis [98]. 65
Figura XLVII. Esquema de un monocromador [95]. 66
Figura XLVIII. En a) se muestra la superposición de curvas *I-V* de un diodo en cortocircuito de I_{SC} en la oscuridad y la luz, en b) se presenta un esquema del circuito donde se obtuvo las curvas *I-V*, en c) se muestra la curva *I-V* con una carga de batería ideal y en d) se muestra la curva *I-V* con una carga de resistencia ideal [52]. 67
Figura XLIX. Esquema del Dyenamo IPCE [106]. 70
Figura L. Imágenes de películas de perovskita, las imágenes en a), b), c) y d) se tomaron con un microscopio óptico y las imágenes de e) y f) con una cámara. 74
Figura LI. A) Imagen del SEM de la película de perovskita y b) gráfica de distribución del tamaño del diámetro de grano de los cristales. 75

Figura LII. Difractograma de rayos X de cristales de perovskita ($MAPI_{3-x}Cl_x$). 76
Figura LIII. Espectroscopía Raman de perovskita ($MAPI_{3-x}Cl_x$). 78
Figura LIV. En a) se muestra el espectro de absorbancia de la película de perovskita ($MAPbI_{3-x}Cl_x$) y en b) se muestra la gráfica de Tauc. 79
Figura LV. Difractograma de rayos X de películas delgadas de óxido de níquel dopado con diferentes cantidades de plata: 0, 1, 3 y 5 wt%. 80
Figura LVI. Espectrometría Raman de películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. 82
Figura LVII. EDS de la película delgada de NiO_x. 84
Figura LVIII. EDS de la película delgada de NiO_x:Ag al 1 wt%. 85
Figura LIX. EDS de la película delgada de NiO_x:Ag al 3 wt%. 86
Figura LX. EDS de la película delgada de NiO_x:Ag al 5 wt%. 87
Figura LXI. Muestra de SEM de la película delgada de NiO_x. 89
Figura LXII. Muestra de SEM de la película delgada de NiO_x:Ag al 1 wt%. 89
Figura LXIII. Muestra de SEM de la película delgada de NiO_x:Ag al 3 wt%. 90
Figura LXIV. Muestra de SEM de la película delgada de NiO_x:Ag al 5 wt%. 90
Figura LXV. Se presenta la AFM de la HTL de NiO_x, en a) se presenta la topografía y en b) se presenta la imagen de fuerza lateral obtenida simultáneamente con la topografía. 92
Figura LXVI. Se presenta la AFM de la HTL de NiO_x:Ag al 1 wt%, en a) se presenta la topografía y en b) se presenta la imagen de fuerza lateral obtenida simultáneamente con la topografía. 92
Figura LXVII. Se muestran las espectrometrías UV- Vis de las películas delgadas de NiO_x: Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, de colores negro, rojo, celeste y verde respectivamente. 94
Figura LXVIII. Se muestra la gráfica de Tauc de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. 95
Figura LXIX. Se muestra la fotoconductividad de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt% de colores negro, rojo, azul y verde respectivamente. 96

Figura LXX. Se presenta la conductividad transversal de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt% de colores negro, rojo, azul y verde, respectivamente..... 97

Figura LXXI. Dispersión de la PCE de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%..... 100

Figura LXXII. Dispersión de la PCE de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, realizadas bajo las mismas condiciones de humedad relativa. 100

Figura LXXIII. Dispersión de la PCE en a), *FF* en b), J_{SC} en c) y V_{OC} en d) de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, realizadas bajo las mismas condiciones ambientales y velocidad de cristalización..... 101

Figura LXXIV. Se muestra las curvas *J-V* de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%..... 102

Figura LXXV. Se muestran las curvas *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x, con el barrido en sentido directo representado en color negro y el barrido inverso en color rojo.. 104

Figura LXXVI. Se muestran las curvas *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 1 wt%, con el barrido en sentido directo representado en color negro y el barrido inverso en color rojo..... 105

Figura LXXVII. Se muestran las curvas *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 3 wt%, con el barrido en sentido directo representado en color negro y el barrido inverso en color rojo..... 106

Figura LXXVIII. Se muestran las curvas *J-V* de p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 5 wt%, con el barrido en sentido directo representado en color negro y el barrido inverso en color rojo..... 107

Figura LXXIX. Se muestran las curvas de EQE para λ del espectro de luz visible de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%..... 108

Figura LXXX. Se muestra la curva de EQE de la mejor p-i-n PSC, representada por la curva roja y la curva verde es la densidad de corriente. 109

Lista de Acrónimos

Término	Nomenclatura
[6,6]-phenyl-C_{61}-butyric acid methyl	PCBM
Ácido clorhídrico	HCl
Anhydrous chlorobenceno	C_6H_5Cl
Banda de conducción	BC
Banda de valencia	BV
Barrido directo (término en inglés, *forward scan*)	FS
Barrido inverso (término en inglés, *reverse scan*)	RS
Bathocuproine, 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline	BCP
Cañones de emisión de campo (término en inglés, *field emission guns*)	FEG
Capa transportadora de electrones (términos en inglés, *electron transport layer*)	ETL
Capa transportadora de huecos (términos en inglés, *hole transport layer*)	HTL
Celda fotovoltaica orgánica (términos en inglés, *organic photovoltaic*)	OPV
Celda solar fotovoltaica (término en inglés, *photovoltaic cell*)	PVC
Celda solar sensibilizada con colorante (términos en inglés, *dye sensitive solar cell*)	DSSC
Celdas solares de perovskita (términos en inglés, *perovskite solar cell*)	PSC
Celdas Solar de Perovskita de arquitectura directa	n-i-p PSC
Celdas Solar de Perovskita de arquitectura invertida	p-i-n PSC

Celdas solares de puntos cuánticos (término en inglés *quantum dots solar cell*)	CQD
Cloruro de metilamonio	CH_3NH_3Cl, MACl
Compuesto de óxido de níquel con NiO y N_2O_3	NiO_X
Compuesto de óxido de níquel dopado con plata	NiO_x:Ag
Contraelectrodo	CE
Corriente – voltaje	*I-V*
Densidad de corriente – voltaje	*J-V*
Difracción de rayos X (término en inglés, *X ray diffraction*)	XRD
Dióxido de carbono	CO_2
Diseleniuro de cobre, indio y galio	$CuInSe_2$, CIGS
Dispositivo bajo prueba	DUT
Eficiencia cuántica externa (términos en inglés, *external quantum efficiency*)	EQE
Eficiencia cuántica interna (términos en inglés, *internal quantum efficiency*)	IQE
Eficiencia de conversión de energía (términos en inglés, *power conversion efficiency*)	PCE
Eficiencia en la conversión fotón incidente a electrón generado (términos en inglés, *incident photon current efficiency*)	IPCE
Energía de la banda prohibida	Eg
Energías renovables	ER
Espectroscopía de dispersión de longitud de onda (término en inglés, *wavelength dispersive spectroscopy*)	WDS
Espectroscopía de dispersión energética (términos en inglés, *energy dispersive spectroscopy*)	EDS

Evaporación por métodos físicos (término en inglés, *physical vapor deposition*)	PVD
Evaporación térmica (términos en inglés, *thermal evaporation*)	TE
Factor de forma (términos en inglés, f*ill factor*)	FF
Fotovoltaica (término en inglés, p*hotovoltaic*)	PV
Fullereno	C_{60}
Función trabajo (término en inglés, *work function*)	WF
Germanio	Ge
Hetero unión planar (términos en inglés, *planar heterojunction*)	PHJ
Histéresis	hys
Humedad relativa	RH
Ion de metilamonio	$CH_3NH_3^+$, MA^+
Iones de plata	Ag+
Isopropyl alcohol	$(CH_3)_2CHOH$, IPA
Laboratorio nacional de energía renovable de EE.UU. (término en inglés, *National Renewable Energy Laboratory)*	NREL
Litio	Li
Masa de aire (Término en inglés, *air mass*)	AM
Material transportador de electrones (términos en inglés, *electron transport material*)	ETM
Material transportador de huecos (términos en inglés, *hole transport material*)	HTM
Metilamonio	MA
Microscopia de fuerza atómica (término en inglés, *atomic force microscopy*)	AFM

Microscopía electrónica de barrido (términos en inglés, *scanning electron microscopy*)	SEM
Monoetanolamina	MEA
N,N-Dimethylformamide	DMF
Nivel cuasi-fermi del semiconductor tipo n	E_{Fn}
Nivel cuasi-fermi del semiconductor tipo p	E_{Fp}
Orbital ocupado de mayor energía	HOMO
Orbital ocupado de menor energía	LUMO
Óxido de estaño dopado con flúor (términos en inglés, *fluor tin oxide*)	FTO
Óxido de níquel	NiO
Óxido de níquel (III)	Ni_2O_3
Dióxido de titanio	TiO_2
Perovskita de tri yoduro de metilamonio de plomo	$MAPbI_3$
Perovskita de yoduro de metilamonio en mixtura con cloruro de metilamonio de plomo	$MAPbI_{3-x}Cl_x$
Plata	Ag
Platino	Pt
Poli(3,4-etilendioxitiofeno)	PEDOT
Poli(4-estirenosulfonato)	PSS
Poly(N,N′-bis(4-butylphenyl)-N,N′-bis(phenyl)benzidine)	Poly TPD
Poly-bis (4-phenyl) (2,4,6-trimethylphenyl) amine	PTAA
Porcentaje en peso (términos en inglés, *weight*)	wt
Puntos cuánticos (término en inglés, q*uantum dot*)	QD
Recubrimiento por centrifugación (términos en inglés, *spin coating*)	SC
Sensibilizador	S

Silicio	Si
Teluro de cadmio	CdTe
Teoría de función de densidad (término en inglés, *density function theory*)	DFT
Titanato de calcio	$CaTiO_3$
Ultra violeta	UV
Yodo	I
Yoduro de metilamonio	CH_3NH_3I, MAI
Yoduro de plomo (II)	PbI_2

Símbolo	Término	Valor	Unidad
α	Absorbancia		
B	Ancho de la línea de difracción a la mitad de intensidad máxima		Radianes (Rad)
θ	Ángulo de incidencia		°
A	Área transversal		m^2
q	Carga del electrón	$-1,6 \times 10^{-19}$	C
ε	Coeficiente de absorción molar		$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
C	Concentración		$mol \cdot L^{-1}$
σ	Conductividad		$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
k	Constante de Boltzman	$1,381 \times 10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
h	Constante de Planck	$6,626 \times 10^{-34}$	J·s
σ_{SB}	Constante de Stefan-Boltzman	$5,67 \times 10^{-8}$	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$
I	Corriente		A
I_{SC}	Corriente de corto circuito		A
I_0	Corriente de saturación del diodo		$W \cdot m^2$
I_M	Corriente en el punto de potencia máxima		A
J	Densidad de corriente		$mA \cdot cm^{-2}$
J_{FS}	Densidad de corriente tomado en barrido directo		$mA \cdot cm^{-2}$
J_{RS}	Densidad de corriente tomado en barrido inverso		$mA \cdot cm^{-2}$
n	Densidad de electrones en estado estacionario		$C \cdot m^{-3}$
J_n	Densidad de fotocorriente de electrones		$mA \cdot cm^{-2}$

$D_{(\lambda,T)}$	Densidad espectral de la radiación de un cuerpo negro		$W \cdot m^{-3}$
η	Eficiencia de una celda solar		
eV	Electronvoltio	$1{,}602 \times 10^{-19}$	J
E	Energía		J
l_0	Espesor de la atmosfera		
n_L	Factor de linealidad del diodo		
f	Factor octaédrico		
φ	Flujo de fotones		$\|n\rangle \cdot s^{-1} \cdot m^2$
I_L	Fotocorriente		$A \cdot m^{-2}$
v	Frecuencia		Hz
g	Ganancia fotoconductora		
I_V	Intensidad de luz final		$W \cdot m^{-2}$
I_i	Intensidad de luz incidente		$W \cdot m^{-2}$
I_T	Intensidad de luz transmitida		$W \cdot m^{-2}$
I_r	Irradiancia de luz		$W \cdot m^{-2}$
L	Longitud		m
λ	Longitud de onda		nm
λ_{max}	Longitud de onda en su máxima intensidad		nm
l	Longitud de trayectoria		m
m	Masa atómica		$g \cdot mol^{-1}$
z	Número atómico		
$\|n\rangle$	Número de fotones		
P_{in}	Potencia de luz incidente		W
P_L	potencia de radiación solar		W
ξ	Potencial de contacto		V

P_M	Punto de potencia máxima		W
R_i	Radio iónico reactivo		Åm
r	Reflectancia		
R	Resistencia		Ω
R_W	Resistencia del cable		Ω
R_{DUT}	Resistencia del dispositivo bajo prueba		Ω
R_T	Resistencia total		Ω
ρ	Resistividad		Ω·m
SR	Respuesta espectral		
R_C	Resistencia de contacto		Ω
G	Tasa de foto generación		
T	Temperatura absoluta		K
t	Tiempo		s
t_n^R	Tiempo de recombinación		s
t_n	Tiempo de tránsito		s
t_r	Tolerancia		
τ	Transmitancia		
ω	Velocidad angular		$Rad \cdot s^{-1}$
c	Velocidad de la luz en el vacío	$2{,}996 \times 10^8$	$m \cdot s^{-1}$
V	Voltaje		V
V_{OC}	Voltaje de circuito abierto		V
V_M	Voltaje en el punto de potencia máxima		V

Introducción

En los últimos años las celdas solares de perovskita (PSCs, términos en inglés *perovskite solar cells*) han mostrado un avance acelerado en mejorar la eficiencia de conversión de energía (PCE, términos en inglés *power conversion efficiency*), llegando a obtener 26,10% [1]. Las PSCs que utilizan perovskita híbrida, formado por cationes orgánicos e inorgánicos, tienen un amplio espectro de absorción con una banda prohibida entre 1,50 eV y 1,60 eV [2], por lo que una película delgada (<500 nm) de perovskita es suficiente como capa fotoactiva [3], [4]. No obstante, la estabilidad de las PSCs es un desafío muy serio en la comercialización de estas celdas. Debido a dos razones principales, la primera es la poca estabilidad las PSCs al exponerse a los factores medio ambientales [5]. Ello debido a que los cristales de perovskita están sujetos a cambios de fase bajo efecto atmosférico [6]. La otra razón es el cambio del perfil de la curva densidad de corriente-voltaje (*J-V*) que podría deberse a la migración de iones de metilamonio (MA^+) [7], [8]. El cambio de perfil de la curva *J-V* muestra la diferencia en la corriente medida en las direcciones directa e inversa, este cambio se denomina histéresis, muestra que la medición depende del estado anterior de la celda [9]. Aunque el origen de la histéresis *J-V* está estrechamente relacionado con las características intrínsecas de perovskita de triyoduro de metilamonio de plomo ($MAPbI_3$), como la conducción de iones, podría suprimirse controlando la selección de capas de contacto [10]. De igual forma se busca materiales hidrofóbicos que puedan controlar la degradación de los cristales de perovskita en el agua y por ende mejorar la estabilidad [11].

Para abordar estos problemas, las PSCs de arquitectura invertida (p-i-n PSCs) además de mostrar mayor estabilidad han demostrado tener histéresis casi nulas y se pueden procesar a temperaturas menores de 500°C [12]. Por lo general, en las p-i-n PSCs se emplea fullereno (C_{60}) o derivados como capas transportadoras de electrones (ETL, de los términos en inglés *electron transport layer*) [13]. El depósito de C_{60} o derivados como *el [6,6]-phenyl-C_{61}-butyric acid methyl* (PCBM) en la parte superior de la capa de perovskita

reduce la densidad de los estados trampa y eliminan la histéresis de fotocorriente [14]. El óxido de níquel (NiO_x, compuesto de óxido de níquel con NiO y N_2O_3) es un gran candidato para ser usado como una capa transportadora de huecos (HTL de los términos en inglés *hole transport layer*) en las PSCs, proporciona una alta movilidad, mayor función de trabajo y buena estabilidad [15]. Además, el NiO_x como HTL puede tener una menor temperatura de procesamiento, esto permitiría utilizar sustratos más flexibles y hacerlo más escalable [16]. El NiO_x aparte de brindar baja temperatura de procesamiento también tiene efectos de histéresis *J-V* insignificantes y mejor estabilidad en comparación a los HTL orgánicos usados en PSC invertidas [17]. Las limitaciones que puede presentar el NiO_x se puede mejorar con el dopaje [15]. Por ejemplo, los iones de plata (Ag^+), átomos de plata ionizados en la película, son dopantes de tipo p utilizados para óxidos conductores que proporcionan características atractivas para ajustar sus propiedades ópticas y eléctricas [18].

En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo explorar el potencial de NiO_x dopado con átomos de plata (NiO_x:Ag) como HTL en p-i-n PSCs, con la finalidad de mejorar la PCE y lograr una histéresis casi nula.

I. Parte introductoria del trabajo

En este capítulo se presenta los argumentos generales, la descripción del problema, los objetivos de la tesis y los antecedentes.

A. Generalidades

El crecimiento global e industrial trae como consecuencia la excesiva emisión de CO_2, el cual tiene como consecuencia el cambio climático y el deterioro de la capa de ozono [19], [20]. Por ello en el siglo XXI nace la premisa del desarrollo sostenible medioambiental [21]. En esta nueva era se buscan nuevas fuentes de energía con menor contaminación, llamadas energías limpias o energías renovables (ER) [22]. Hoy en día existe un gran crecimiento en el desarrollo de tecnologías que aprovechan la energía solar, tanto en la producción de paneles solares cada vez más económicos como en la implementación de grandes plantas solares conectadas a la red eléctrica [23].

Las tecnologías fotovoltaicas (PV, del término en inglés *photovoltaic*) emergentes, principalmente, se han centrado en aumentar la eficiencia de la conversión fotoeléctrica, mejorar la estabilidad a largo plazo y disminuir el costo de los dispositivos [24]. Sin embargo, estas celdas PV, aún se enfrentan a factores ambientales que afectan la su estabilidad [25]. Además, se requiere que las celdas y paneles solares, que se desarrollan, sean reproducibles [2].

La tecnología PV se basa en el principio de la generación de electrones a partir de un fotón incidente en una hetero unión de semiconductores metálicos de tipo n y tipo p [24]. Como base en dicho principio se han desarrollado celdas solares fotovoltaicas (PVC, de los términos en inglés *photovoltaic cell*) que se clasifican en tres generaciones: (i) las celdas solares de primera generación, las cuales se producen en obleas de silicio; (ii) las celdas solares de segunda generación, que usan películas delgadas de espesores menores a 3 µm, y emplean películas de materiales como teluro de cadmio (CdTe), diseleniuro de cobre, indio y galio (CIGS); y (iii) las celdas solares de tercera generación, también conocidas como tecnologías emergentes [25]. En este último grupo de celdas

solares se encuentran aquellas basadas en multi junturas [24], así como las que emplean materiales mesoporosos [26], poliméricos [27], colorantes [28], puntos cuánticos (QD) [29] y perovskitas híbridas (PSC) [3].

Las PSCs están compuestas de una unión o juntura de semiconductores de tipo n y de tipo p que usan como material fotoactivo a los cristales de perovskita. Los semiconductores son películas que pueden ser de estructura mesoporosa o de estructura planar [2]. En la figura I se presenta dos esquemas de PSCs de estructura planar y de tipos diferentes de arquitectura, en la figura Ia, se presenta el esquema de una arquitectura normal o directa (n-i-p) y en la figura Ib se presenta el esquema de una arquitectura invertida (p-i-n).

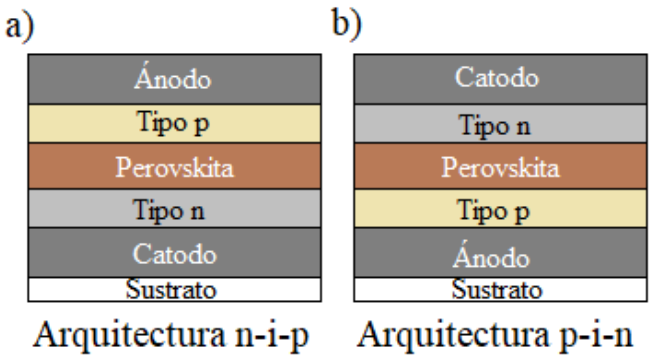


Figura I. Esquemas de arquitecturas de PSCs de estructuras planares: a) arquitectura directa (n-i-p) y en b) arquitectura invertida (p-i-n) [2].

Perovskita es una clase de compuesto definido por la formula ABX_3, el cual tiene una estructura cristalina cúbica donde un catión A está rodeado de aniones X, representa un anión haluro (Cl, Br o I), y cationes metálicos B. En perovskitas organometálicos los cationes A son orgánicos y de mayor tamaño que B [30]. Las películas de perovskita son solubles en agua, por ello las PSCs se ven afectadas por factores medioambientales como la humedad y la temperatura y por esta razón los problemas actuales que enfrenta el desarrollo de PSCs son la estabilidad y la durabilidad [25].

Las PSCs generalmente usan materiales transportadores de huecos (HTM, de los términos en inglés *hole transport material*) orgánicos, estos materiales por lo general son caros y las PSCs a base de HTM orgánico no son estables en el tiempo [5]. En búsqueda

de un HTM más económico y estable, se encuentra el óxido de níquel (NiO_x), un semiconductor de tipo p, que puede sintetizarse por diversos métodos [31] [32]. Las referencias muestran que las PSCs tienen buena estabilidad cuando emplean NiO_x como HTM, además presentan una histéresis casi nula en la curva *I-V* (corriente-voltaje) [33]. Una buena película de NiO_x puede mostrar una buena transmitancia en el rango UV-visible (desde 300 nm a 900 nm). A pesar de toda las ventajas mencionadas, la película de NiO_x tiene sus limitaciones como la baja conductividad intrínseca y la densidad de huecos limitada, por lo que se busca mejorar la fotoconductividad y la conductividad eléctrica de dicho material para su aplicación como HTM en las PSCs [15].

B. Descripción del problema de investigación

Los avances científicos en las PSCs han tenido un gran aumento en los últimos años [1]. La perovskita híbrida, llamada así por tener cationes orgánicos e inorgánicos, se utiliza como capa fotoactiva debido a su buena absorción de la luz, en un rango de energías de fotones de aproximadamente 1,50 eV a 3,10 eV [2]. Sin embargo, la solubilidad de la perovskita con el agua es una desventaja ya que la capa fotoactiva se degradada por la humedad en el ambiente [30]. Por ello en el desarrollo de las PSCs se busca aislar la capa fotoactiva con materiales hidrofóbicos [11], [5]. Las películas de estructura mesoporosa son una buena forma de encapsular los cristales de perovskita, ya que al depositar el precursor de perovskita se filtra entre los poros de tal forma que los cristales se forman dentro de los poros de la capa de estructura mesoporosa [34]. Las películas de estructura mesoporosa que se emplean como ETL en PSCs tienen un procesamiento de sinterizado de temperaturas mayores a 450°C, por lo que una PSC de estructura mesoporosa no se puede fabricar en un sustrato flexible, dado que estos sustratos no resisten altas temperaturas [35]. Por el contrario, las PSCs con estructuras planares tienen mayor simplicidad para la reproducibilidad y presentan un potencial para el uso de materiales flexibles [2]. La arquitectura de las PSCs con estructuras planares toma como referencia las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs, términos en inglés *organic photovoltaic*). Estas celdas constan de hetero-uniones de semiconductores de tipo n y de tipo p que tienen en

el medio la capa fotoactiva [36]. Las PSCs de arquitectura directa (n-i-p PSCs) suelen presentar la curva *I-V* con histéresis amplia y eso significa que no hay una buena recombinación de cargas, mientras que las p-i-n PSCs presentan efectos de histéresis insignificantes [37]. Las p-i-n PSCs con estructura planar están generando más atención debido a su simplicidad de fabricación y su posibilidad de procesamiento a bajas temperaturas [15]. En consecuencia, debido al tipo de arquitectura de las p-i-n PSCs, el semiconductor de tipo p debe tener una buena transmitancia [38]. Se ha usado una variedad de HTMs en p-i-n PSCs, entre ellos polímeros orgánicos, el más usado es el poli(3,4-etilendioxitiofeno): poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) por su alta conductividad, usando aditivos como poly(N,N′-bis(4-butylphenyl)-N,N′-bis(phenyl)benzidine) (Poly TPD), las PSCs con PEDOT:PSS han llegado a tener hasta 20,3% de PCE [5]. Otro HTM orgánico usado en p-i-n PSCs es el poly-bis (4-phenyl) (2,4,6-trimethylphenyl) amine (PTAA), un material hidrofóbico, llegando a tener un 22,3% de PCE [32]. Los HTMs orgánicos son ampliamente utilizados y han logrado PCE prometedores [15]. Sin embargo, la poca estabilidad causada por la naturaleza ácida e higroscópica de PEDOT:PSS, el alto costo de preparación en el caso de poli-TPD o la dificultad de elaboración y depósito del PTAA, limita el interés de este tipo de materiales para uso práctico a gran escala [12]. En búsqueda de materiales más económicos se encuentran a los óxidos metálicos [11]. Entre estos óxidos se encuentra el NiO_x, tiene la ventaja que las PSCs con NiO_x, como HTM, presentan buena estabilidad ambiental [39]. El óxido de níquel está equipado con un nivel de energía favorable que coincide con las capas fotoactivas de perovskita [40]. Sin embargo, el rendimiento de PSCs que usan NiO_x aún no es satisfactorio debido a la baja conductividad que presenta [40]. Por lo que en el presente trabajo se aborda el problema de la conductividad eléctrica y la fotoconductividad en busca de mejorar la PCE de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x.

C. Objetivos

En esta sección se presenta el objetivo general y los objetivos específicos de la presente tesis.

1) Objetivo general

Fabricación y caracterización de celdas solares de perovskita de arquitectura invertida usando películas delgadas de óxido de níquel dopados con plata como la capa conductora de huecos.

2) Objetivos específicos

— Elaboración y caracterización de películas delgadas de NiO_x:Ag con buenas propiedades de conducción eléctrica y fotoconductividad.

— Fabricación y caracterización de p-i-n PSCs de estructura planar con NiO_x:Ag como HTL, perovskita de $MAPbI_{3-x}Cl_x$ como capa fotoactiva, PCBM como ETL y BCP como capa bloqueadora de huecos, depositados mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación (SC, términos en inglés *spin coating*), con contactos de Ag depositados por evaporación térmica.

D. Antecedentes

A continuación, se presenta una reseña de los trabajos antecedentes que se usaron como referencia.

1) Antecedentes generales

Las PSCs fueron presentadas por primera vez por Miyasaka *et al*. (2009) en un trabajo donde se basaron en la estructura mesoscópica de las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC, de los términos en inglés *dye sensitized solar cell*), en dicho trabajo reemplazaron el colorante del DSSC por perovskita nanocristalina y expusieron el potencial de las PSCs [3]. Años más tarde H. Kim *et al*. (2012) presentan las celdas solares de hetero unión de estado sólido de estructura mesoporosa con una excelente estabilidad con potencial a largo plazo [35]. En busca de un proceso más eficiente que pudiera llevar a la escalabilidad a las PSCs se desarrollan celdas de estructuras planares, J. Ball *et al*. (2013) presentan las n-i-p PSCs de heterounión planar (PHJ, de los términos en inglés, *planar heterojunction*) [41]. Los investigadores notaron que los cristales de perovskita actuaban como conductores de huecos (portadores positivos) y absorbentes de luz, en un amplio espectro de absorción que abarca aproximadamente de

400 nm a 800 nm, y [42]. Lo que llevó a plantear la idea de la p-i-n PSC, J. Jeng *et al*. (2013) presentan PSC de PHJ perovskita/fullereno como una promesa fotovoltaica eficiente con ventaja de ser más procesables y tener buena estabilidad [4]. Un año más tarde fue presentado por K. Wang *et al*. (2014) el NiO_x como un buen HTM en una p-i-n PSC, en dicho trabajo se mostró las ventajas y el potencial de usar NiO_x como HTM [38]. A continuación, se presenta un esquema en la figura II donde se muestra que las diferentes PSCs se pueden clasificar según la estructura de las capas que usan, pueden ser mesoporosas o planares. A su vez se puede clasificar según la arquitectura que tienen, directa o inversa, el esquema se usa para ilustrar en que clasificación se encuentra la p-i-n PSC con NiO_x como HTL (en adelante se usara el término para referirse al HTM con estructura planar).

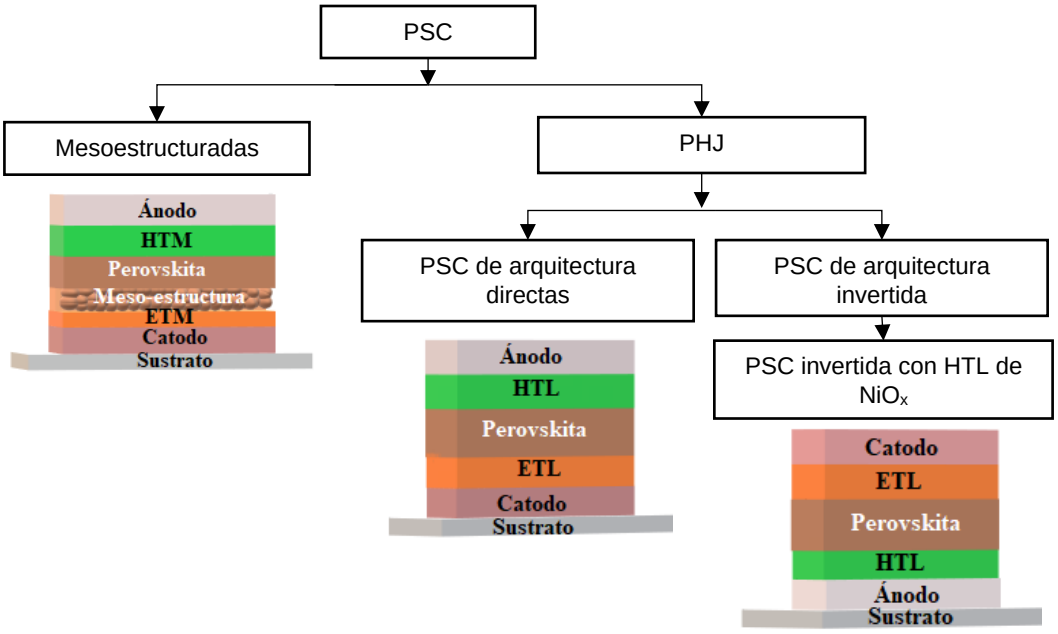


Figura II. Esquema ilustrativo de la clasificación de la p-i-n PSC con NiO_x como HTL [2].

El NiO_x aún está siendo estudiado por su gran potencial como HTL en p-i-n PSC, se debe a las limitaciones que presenta el NiO_x que pueden ser mejoradas mediante el dopaje [15]. Y. Wey *et al*. (2018) en su trabajo muestra que la plata es un candidato para mejorar las propiedades del oxido de níquel, mejorando la PCE y la estabilidad de las p-i-n PSCs que usan NiO_x como HTL [18].

2) Antecedentes específicos

El presente trabajo toma como antecedentes el conjunto de trabajos de investigación sobre celdas solares de perovskita que son realizados por el grupo de investigadores dirigido por la doctora Hailin Hu [43], [44], [45], [46]. Especialmente el trabajo:

Paola M. Moreno-Romero, D. Mateus Torres-Herrera, Carlos A. Rodríguez-Castañeda *et al*. "*Voltage scanning speed determination and current-voltage curves of different types of perovskite solar cells*" (2022) [47].

El presente trabajo también toma como antecedentes los trabajos realizados en la Universidad Nacional de Ingeniería en la facultad de ciencias, trabajos realizados por:

Vanessa Martínez Rojas, Evaluación energética de celdas solares de perovskita: Caracterización estructural, morfológica y eléctrica (2020, tesis de doctorado) [48].

Camilo Jorge Vinatea Chávez, Fabricación y caracterización de celdas solares de CH_3NHPbI_3 obtenidas por el tratamiento antisolvente (2018, tesis de pregrado para obtener el grado de Ingeniero Físico) [49].

Cesar Hugo Cristóbal Jesús, Estudio de los efectos de temperatura y humedad durante la cristalización de perovskita híbrida ($CH_3NH_3PbI_3$) para aplicaciones en celdas solares (2017, tesis de pregrado para obtener el grado de Ingeniero Físico) [50].

II. Marco teórico y conceptual

En este capítulo se presenta los fundamentos teóricos y los conceptos que permiten entender el funcionamiento de las p-i-n PSCs que emplean NiO_x como un HTL.

A. Marco teórico

En esta sección se presenta los fundamentos de las celdas solares, los parámetros que influyen en la eficiencia, un resumen de las celdas solares emergentes y un breve recuento de la evolución de las PSCs.

1) Energía solar

El Sol es una fuente de energía debido a la fusión nuclear que se lleva a cabo al transformar hidrogeno en helio [25]. El Sol se comporta como un cuerpo negro con una temperatura que se aproxima a 6000 K [51]. La irradiancia solar, describe la potencia solar incidente que llega a la atmosfera terrestre por unidad de superficie, en promedio es 1366 $W \cdot m^{-2}$ aproximadamente, el cual varia ±3,40% debido a que la distancia entre el Sol y la Tierra no es constante [52].

Debido al movimiento térmico aleatorio de los electrones y núcleos, toda materia emite radiación electromagnética, llamada radiación térmica. Los cuerpos negros emiten más radiación que cualquier otro cuerpo que se encuentra a la misma temperatura. Max Planck introdujo la idea de cuantificación de la energía de la radiación en paquetes discretos, el cual se denomina Ley de Planck, presentado en la ecuación 1 [53].

$$D_{(\lambda,T)} = \frac{C_1}{\lambda^5 \left(e^{\frac{C_2}{\lambda.T}} - 1\right)} \quad (1)$$

Con:

C1 = $2\pi\, hc^2 \approx 3{,}74 \times 10^{-16}$ $W \cdot m^2$

C1 = $\frac{hc}{k} \approx 1{,}44 \times 10^{-2}$ $m \cdot K$

Donde $D_{(\lambda,T)}$ es la densidad espectral de la radiación de un cuerpo negro que tiene la temperatura *T* y representa la energía por unidad de tiempo, unidad de área y unidad de longitud de onda (λ) que emite el cuerpo y es medida en watts por metro cubico ($W \cdot m^{-3}$).

Las constantes universales que se usan son la constante de Planck ($h \approx 6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s), velocidad de la luz ($c \approx 3 \times 10^{8}$ m·s^{-1}) y la constante de Boltzmann que es ($k \approx 1{,}38 \times 10^{-23}$ J·K^{-1}).

Según la temperatura, esta radiación corresponde a diferentes rangos de espectro electromagnético. Integrando sobre todas las longitudes de onda obtenemos la intensidad de toda la radiación (*Ir*), por unidad de área, que emite el cuerpo negro [53].

Para hallar la intensidad se usa la ecuación 2 dada por la Ley de Stefan-Boltzmann:

$$Ir = \int E_{(\lambda,T)} d\lambda = \sigma_{SB}(T^4) \tag{2}$$

Donde la constante de Stefan-Boltzmann es $\sigma_{\mathrm{SB}} \approx 5{,}67 \times 10^{-8}$ W·m^{-2}·K^{-4} [51].

Además, el espectro tiene su máxima intensidad a una longitud de onda (λ_{max}) y es inversamente proporcional a la temperatura del cuerpo negro, dicha relación está dada por la Ley de Wien que se muestra en la ecuación 3 [53].

$$\lambda_{max}(\mu m) = \frac{2900}{T} \tag{3}$$

La *Ir* no es igual fuera de la atmosfera que en la superficie terrestre, para hacer referencia al espesor de la atmosfera se utiliza el termino masa de aire y es denotado por *AM* seguido de un número. Por ejemplo, *AM0* hace referencia al valor fuera de la atmosfera y en ese caso el Ir del Sol es 1366 W·m^{-2}. *AM1* hace referencia a la radiación directa y difusa a nivel del mar, se refiere al espesor de la atmósfera a través de la cual pasa la radiación solar. A partir de los espectros *AM0* y *AM1* se puede estimar el espectro para una masa de aire arbitraria (*AMK*), para hacer simulaciones de *Ir* en las mediciones estándar se usa el valor de *AM1,5*, en la ecuación 4 se presenta una relación para determinar la *Ir* para una masa de aire arbitraria (Ir_{AMK}) [52].

$$Ir_{AMK}(\lambda) = Ir_{AM0}(\lambda) \left| \frac{Ir_{AM1}(\lambda)}{Ir_{AM0}(\lambda)} \right|^{K^{0,678}} \tag{4}$$

La radiación solar es parcialmente absorbida por la atmosfera, debido a la presencia de gases invernaderos en la atmosfera terrestre. La absorción de la radiación en la atmosfera está en función de la masa de aire a través de la cual pasa la radiación. El coeficiente de masa de aire caracteriza el espectro solar real resultante, es la razón entre

el espesor de la atmosfera (l_0) y la longitud del camino desde el sol hasta la tierra (l) que es recorrido por la radiación que incide en un ángulo (θ), medido con respecto a la normal al horizonte o el cénit, dicha relación se presenta en la ecuación 5 [51].

$$\frac{1}{cos\,\theta} = \frac{l}{l_0} \tag{5}$$

En el caso de radiación electromagnética cuando incide sobre la materia, ésta sufre tres procesos, una parte de la radiación se refleja, otra parte se absorbe y otra parte se transmite [54].

Reflectancia (r), se denomina así al coeficiente entre la intensidad de radiación reflejada sobre la intensidad de radiación incidente, este coeficiente siempre está entre 0 y 1. Es 1 cuando es especular, la superficie refleja toda la radiación, y 0 cuando es difusa, no refleja nada [54].

La transmitancia (τ) es el coeficiente de la intensidad transmitida sobre la intensidad incidente, se encuentra entre 0 y 1, siendo 1 cuando es directa, es decir transmite toda la radiación y se puede ver a través del material, y 0 cuando es difusa, no se puede observar ninguna imagen a través del material [54].

La absorbancia (α) se mide como la relación entre la intensidad absorbida y la intensidad incidente, se encuentra entre 0 y 1 [54].

Los valores de ρ, α y τ dependen de la longitud de onda y del ángulo de incidencia de la radiación sobre la superficie del material y se cumple la relación presentada en la ecuación 6 por conservación de la energía [54].

$$1 = \alpha + \tau + r \tag{6}$$

2) Celdas solares

Las celdas solares son dispositivos diseñados para transformar la radiación solar en energía eléctrica, llamadas también tecnología PV. Estos dispositivos tienen toda una tecnología detrás que se ha desarrollado hasta posicionarse en el mercado mundial. En esta sección se describe brevemente los fundamentos que hacen posible el desarrollo de la tecnología sobre todo las PSCs.

a) Fundamentos de las celdas solares

Una celda solar es un dispositivo que transforma la energía solar en energía eléctrica, estos dispositivos se llaman celdas fotovoltaicas [25]. La radiación solar incidente se mide como paquetes de energía llamados fotones, cuando un fotón, de una determinada energía, es absorbido en una celda solar, genera un par electrón-hueco que es separado por la unión de dos semiconductores de tipo n[2] y de tipo p[3], que constituyen la celda solar [55]. Para ello se requiere de fotones cuya energía sea igual o superior al ancho de banda prohibida[4] (BP) de los semiconductores [51].

Para poder cuantificar la energía solar incidente en la celda solar sé tiene que cuantificar el flujo de fotones, el cual se puede obtener dividiendo el contenido de energía de un espectro solar en una longitud de onda determinada por la energía de un fotón en esa longitud de onda [55]. En la ecuación 7 se muestra la ecuación de la energía del fotón (E) que está relacionado con su frecuencia (ν), es el producto de la frecuencia con la constante de Planck ($h \approx 6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s), y a su vez la frecuencia está relacionado con la velocidad de la luz en el vacío ($c \approx 3 \times 10^{8}$ m·s^{-1}) y la longitud de onda $\lambda(\mu\mathrm{m})$ [52]. Entonces E y λ están relacionadas como:

$$E(eV) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1{,}24}{\lambda} \tag{7}$$

Los fotones de luz son absorbidos por el semiconductor y el proceso genera portadores de carga eléctrica llamados electrones y huecos. Los portadores se difunden hacia una hetero unión de semiconductores p y n. Debido a las diferencias en las concentraciones de electrones y huecos en los dos lados, los electrones tienden a difundirse desde el lado del semiconductor de tipo n al lado de tipo p y los huecos tienden a difundirse en sentido opuesto. Los portadores al difundirse crean una doble capa en la hetero unión, llamada región de agotamiento. Las cargas negativas crean un campo eléctrico, el campo a su vez

[2] Los semiconductores de tipo n contienen electrones libres, portadores negativos.
[3] Los semiconductores de tipo p contienen huecos electrónicos, lo que significa que hay más portadores positivos o llamado huecos.
[4] La banda prohibida hace referencia a la diferencia de energía entre los niveles de energía más altos ocupados por los electrones en la banda de valencia y los niveles de energía más bajos desocupados en la banda de conducción de un material.

crea una caída de potencial interna en la unión. Entonces si se hace una conexión externa, los electrones al difundirse por el circuito externo generan corriente eléctrica [52]. En la figura III se observa una ilustración básica de cómo funcionan las celdas solares, según el concepto explicado.

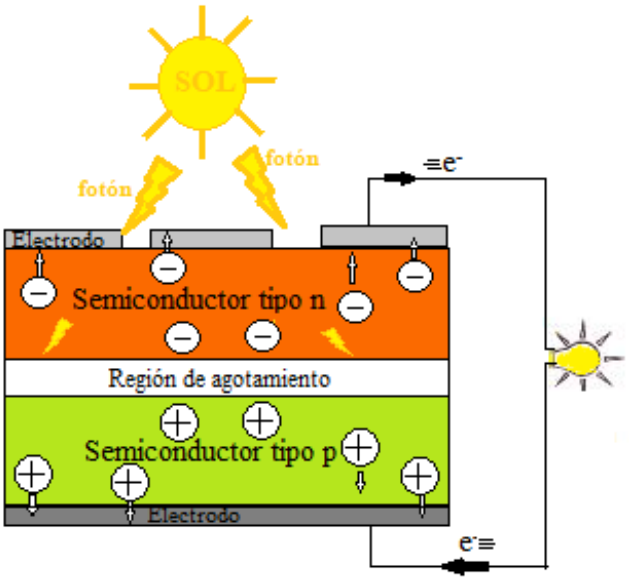


Figura III. Esquema de una heterounión de semiconductores de tipo n y de tipo p [52].

En general, el rendimiento de las celdas solares está influenciado por varios factores claves:

- Coincidencia entre la BP del material y la energía del fotón incidente, lo que conduce a la pérdida por termalización y pérdida de fotones con energía más pequeña que la BP del semiconductor [24].
- Pérdida de fotones por reflexión en la superficie, pérdida de portadores por recombinación en la superficie y recombinación en masa [24].
- Energía disipada debido a la resistencia de la celda [24].

Existe cuatro parámetros que permiten caracterizar y comparar las celdas solares, estos son: corriente en corto circuito (I_{SC}), voltaje en circuito abierto (V_{OC}), el factor de forma (*FF*) y la PCE, también simbolizada con η [55].

(i) Corriente en corto circuito (I_{SC})

La corriente de corto circuito depende de la BP del material, sí un material tiene un ancho de BP grande absorberá menos fotones en comparación con los materiales con una BP de ancho corta. Para el material de una BP determinada, la I_{SC} máxima se obtiene integrando el flujo de fotones desde la energía fotónica más alta hasta el nivel de energía de corte (energía de BP) y multiplicando la integral por la carga elemental del electrón ($q \approx 1{,}60 \times 10^{-19}$ C) [55].

(ii) Voltaje en circuito abierto (V_{OC})

Es el voltaje máximo que se puede obtener de una celda solar cuando sus terminales se dejan abiertas, corresponde a la cantidad de polarización directa que se genera en la unión de los semiconductores p y n (unión p-n) debido a la corriente generada por la luz (fotocorriente, I_L). La celda solar necesita ser conectada para recolectar los portadores de carga excitados, la diferencia en el nivel potencial de los contactos (los cuasi niveles de Fermi, E_{Fn} y E_{Fp} de los semiconductores)[5] establece el límite superior para el V_{OC} . Los cuasi niveles de Fermi en condiciones de iluminación dependen de la recombinación del portador, entonces V_{OC} depende de la corriente de recombinación (I_0) y I_L, en la ecuación 8 se presenta la ecuación para hallar V_{OC} ideal a partir de I_L y I_0 [55].

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} Ln(\frac{I_L}{I_0} + 1) \quad (8)$$

Donde *k* es la constante de Boltzmann, *T* es la temperatura absoluta en kelvin (K) y q es la carga elemental.

Sí se absorbe un fotón de energía superior a la energía de banda prohibida (E_g), excita un electrón de la banda de valencia (BV) para la conducción de banda aumentando su potencial de energía ($E_g = qV$). Si no hay caída de potencial en la celda solar debido a factores internos o la resistencia de la celda, entonces idealmente el potencial electrostático ($V = -\frac{E_g}{Q}$) es el voltaje máximo posible que se puede obtener para una celda

[5] E_{Fn} es el nivel cuasi-fermi del semiconductor tipo n y E_{Fp} es el nivel cuasi-fermi del semiconductor tipo p.

solar. Por lo tanto, el límite superior de V_{OC} se decide por la E_g del material, cuanto mayor es la E_g del material mayor es el V_{OC} y es inferior al límite establecido por la BP. En la ecuación 9 se presenta la dependencia de V_{OC} con las energías de los niveles cuasi fermi de los semiconductores [55].

$$V_{OC} = (\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{q}) \tag{9}$$

(iii) Factor de forma (FF)

Es el cociente entre la potencia máxima de salida de la celda solar (P_M), definida como el producto de corriente máxima (I_M) y voltaje máximo (V_M) presentada en la ecuación 10, y el producto del V_{OC} y la I_{SC}, la relación se presenta en la ecuación 11 [56].

$$P_M = V_M \times I_M \tag{10}$$

$$FF = \frac{I_M \times V_M}{V_{OC} \times I_{SC}} \tag{11}$$

El factor de forma también se puede expresar en función del voltaje de circuito abierto (V_{OC}), lo que significa que el factor de forma aumenta con la BP, la dependencia de FF con V_{OC} es presentado en la ecuación 12 [51].

$$FF = \frac{\frac{eV_{OC}}{KT} - Ln(1+\frac{eV_{OC}}{KT})}{1+e\frac{eV_{OC}}{KT}} \tag{12}$$

(iv) Eficiencia de una celda solar (η)

Se define como la relación de la P_M que es la potencia de salida con la potencia de entrada que es la potencia de radiación solar (P_L), se presenta la relación en la ecuación 13. La I_{SC} aumenta con el aumento de la BP mientras que el V_{OC} aumenta cuando aumenta la brecha de la BP. Existe una brecha de banda óptima para la cual *η* es máxima, también, en función de I_{SC}, V_{OC} y FF [55]. En la figura IV se presenta un gráfico de la curva *I-V* típica de una celda solar.

$$\eta = \frac{P_M}{P_L} = \frac{I_M \times V_M}{P_L} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_L} \tag{13}$$

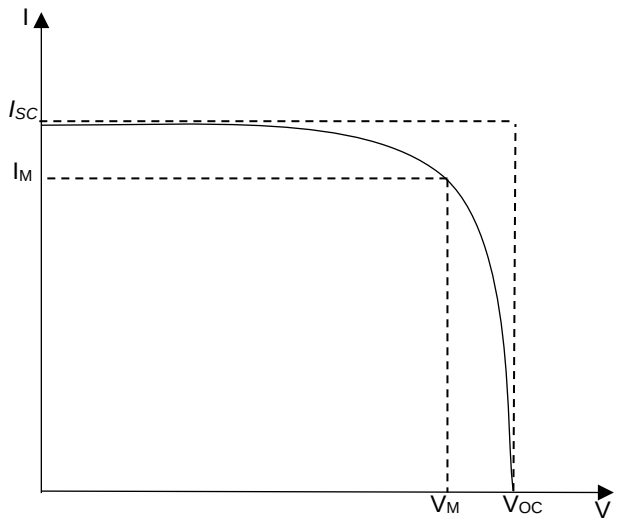


Figura IV. Gráfico de una curva *I-V* de una celda solar [55].

b) Evolución de las celdas solares

Las celdas solares desde su creación han ido evolucionando con el tiempo, en la actualidad se encuentran diferentes tipos de celdas solares y se les puede agrupar en tres generaciones [25]. Las celdas solares basadas en silicio cristalino son las celas de primera generación, estas celdas están hechas a base de silicio cristalino en sus formas monocristalino y policristalino [57]. La eficiencia máxima reportada por el laboratorio nacional de energía renovable de EE.UU. (NREL del término en inglés *National Renewable Energy Laboratory*) de las celdas a base de silicio es de 27,60% [1]. Las celdas de segunda generación están desarrolladas con tecnologías de películas delgadas[6], se puede clasificar en celdas solares en base a silicio amorfo, en celdas solares basadas en cadmio y teluro (CdTe) y celdas solares basadas en cadmio, indio, galio y selenio, conocidas como CIGS [25]. Las eficiencias máximas reportadas por la NREL hasta el momento son de 22,60% para CdTe y 23,60% para CIGS [1]. La tecnología de celdas fotovoltaicas de tercera generación, llamada también celdas emergentes, difieren de las tecnologías de primera y segunda generación al enfocarse en optimizar la eficiencia de conversión de energía y

[6] Se denomina películas delgadas a las capas de las celdas solares que tienen un espesor en la escala nanométrica o al redor de 1 µm.

disminuir notablemente los costos. Además, las celdas solares de tercera generación usan diferente principio de funcionamiento que el silicio. Entre estas celdas solares encontramos las celdas orgánicas, las celdas de puntos cuánticos (QD, por sus siglas en inglés *quantum dots*), las DSSC y las PSCs [25]. En la siguiente figura V se presenta el último reporte de la NREL, sobre la evolución y mejora de la eficiencia de las celdas solares de diferentes tipos.

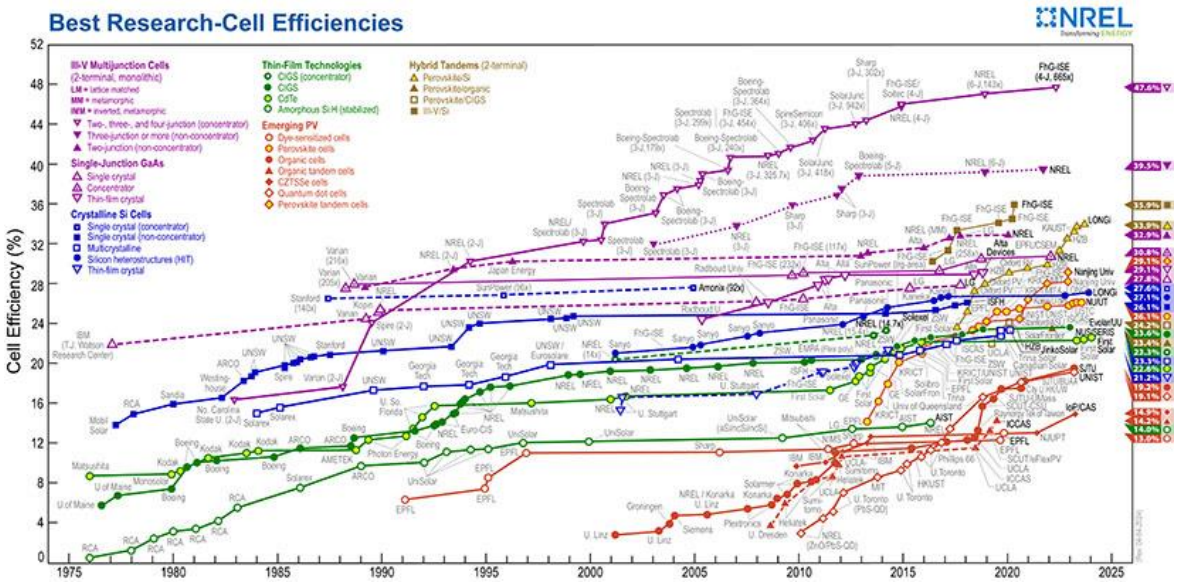


Figura V. Presenta los récords históricos de diferentes tecnología de celdas solares según la NREL [1].

- ***Celdas solares emergentes***

Las celdas emergentes se caracterizan por buscar reducir costos en el procesamiento de celdas solares y optimizar la eficiencia de conversión de energía. Entre estas celdas solares encontramos las celdas solares orgánicas (OPV de sus siglas en inglés *organic photovoltaic)* las celdas de puntos cuánticos (CQD de las siglas en inglés *quantum dots solar cell*), las DSSC y las PSCs. En esta sección se hará un breve resumen sobre las celdas emergentes antes de tocar las PSCs

- ***Celdas solares de puntos cuánticos (CQD)***

Las CQD están formadas por multi uniones en el cual la película fotoactivo está compuesto de partículas semiconductoras que son reducidos hasta el tamaño del radio de un átomo [58]. Los QDs se pueden reducir a tamaños diferentes, dicha cualidad permite

ajustar los niveles de energía, en consecuencia permite variar la BP de los semiconductores de manera artificial [59]. Una CQD tiene un amplio rango de absorción de energía, por ello aprovecha la energía infrarroja que proviene de la energía solar incidente [60]. La ingeniería que se aplica en las celdas de QD han tenido un gran desarrollo llegando a obtener un PCE máximo de 19,1%, según el reporte del NREL hasta el año 2024 [1]. Las CQDs tienen la versatilidad de la fabricación debido a la nanotecnología aplicada para desarrollar los semiconductores de la capa fotoactiva [29]. En la figura VI se puede observar un esquema de la arquitectura de una CQD, donde el esquema base es usar un sustrato y entre un semiconductor tipo p y tipo n se coloca la capa donde están los QDs, para al final poner un metal conductor [58].

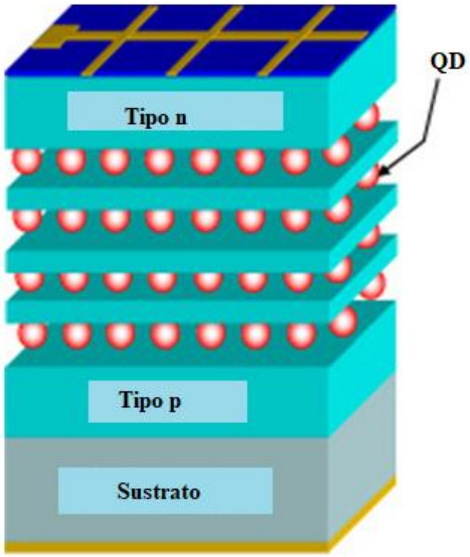


Figura VI. Esquema ilustrativa de una CQD [58].

- ***Celdas solares orgánicas (OPV)***

Las OPVs utilizan polímeros conductores orgánicos y moléculas orgánicas para absorber la luz solar y generar electricidad [61]. Además las capas semiconductoras se pueden fabricar a partir de soluciones, los semiconductores a base de polímeros pueden mostrar transparencia y tener flexibilidad, sí se recubre en sustratos flexibles dichas características le dan un potencial de reproducibilidad [58].

La arquitectura de las OPVs sigue el mismo principio de todas las celdas solares, necesita una capa fotoactiva donde al absorber la luz incidente se generen excitones, cargas positivas y cargas negativas, y electrodos colectores de cargas positivos y negativas [62]. Las arquitecturas de las OPVs han ido evolucionado con el tiempo, la arquitectura básica consta de solo una capa fotoactiva, la arquitectura bicapa, la más común tiene la capa fotoactiva que consta de semiconductor donante (tipo p) y semiconductor aceptora (tipo n), en la figura VIIb se presenta un esquema de este tipo de celda, están las de hetero unión y las celdas tándem a base de OPVs [27].

Las OPVs funcionan con electrones foto inducidos, lo que significa que a partir de la absorción de un fotón de luz se generan cationes del material donante y aniones en el material receptor, esto a su vez genera la migración de cargas a los electrodos formando el estado de cargas separadas [61]. En la figura VIIa se presenta un esquema de la formación de cargas donde se muestra que el catión radical que se genera en el material donante y el anión radical en el material receptor, esto sucede debido a que el electrón del del orbital ocupado de mayor energía (HOMO) al absorber energía del fotón se mueve hacia el orbital desocupado de menor energía (LUMO), luego el electrón se transfiere al LUMO del material aceptor, esto da como resultado un electrón extra en el aceptor y un hueco en el material dónate, estas son las cargas fotogeneradas [27].

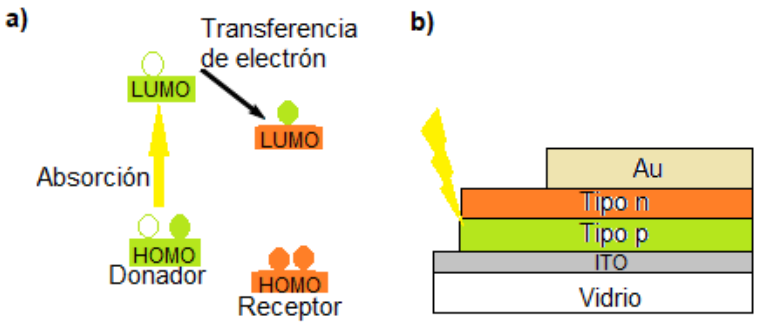


Figura VII. En a) se presenta un esquema de la generación de cargas a través de la absorción de un fotón de luz y en b) un esquema de la arquitectura de bicapa de las OPVS, donde se usa como sustrato el vidrio y como electrodo positivo al ITO y el electrodo negativo al oro [27].

- ***Celda solar sensibilizada con colorante (DSSC)***

Las DSSCs son parte de las celdas de tercera generación llamadas celdas emergentes. Estas celdas ofrecen ventajas como el procesamiento simple, son imprimibles en sustratos flexibles y no flexibles [63]. Las celdas solares sensibilizadas contienen en general cinco componentes: (1) un soporte mecánico revestido con óxidos conductores transparentes, (2) la película semiconductora (generalmente TiO_2), (3) un sensibilizador adsorbido sobre la superficie del semiconductor, (4) un electrolito que contiene un mediador redox y (5) un contraelectrodo capaz de regenerar el mediador redox como platino [64].

En las celdas solares sensibilizadas con colorante, las moléculas de colorante orgánico e inorgánico se utilizan como sensibilizadores [63]. El fotoánodo está formado por una capa semiconductora como TiO_2; depositado en un vidrio conductor, un sustrato polimérico flexible o una lámina metálica. la capa semiconductora se sensibiliza con una monocapa de un colorante que típicamente es complejo de rutenio. Las moléculas del colorante absorben los fotones de la luz solar en la región visible y generan electrones excitados. Estos electrones son inyectados en la banda de conducción del semiconductor y penetran a través del TiO_2 nanocristalino. La figura VIII indica el circuito externo y transferencia de electrones hacia el contraelectrodo. El contraelectrodo está compuesto de una capa de platino, depositada sobre otro sustrato de vidrio conductor. El Intervalo entre fotoánodo y contraelectrodo se llena con una solución de electrolito. Usualmente yoduro/triyoduro (I^-/I^{-3}) disuelto en acetonitrilo se utiliza para el transporte del electrón desde el contraelectrodo hasta el colorante sensibilizante. Las moléculas excitadas del colorante se reducen a su estado original cuando recibe electrones de los iones I^- en la solución electrolítica [28].

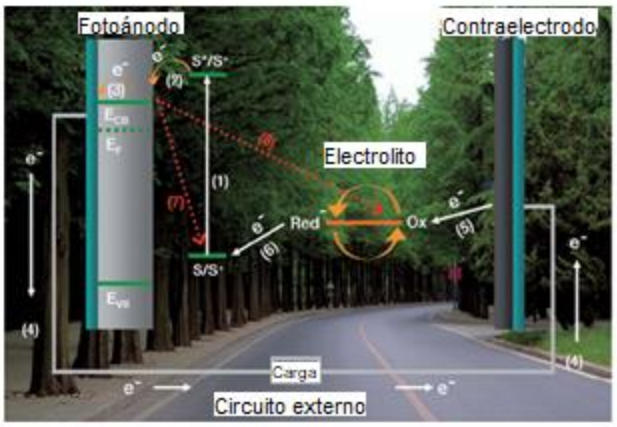


Figura VIII. Esquema del movimiento de electrones en DSSC [28].

El primer paso es la absorción de un fotón por el sensibilizador S como se representa en la ecuación 14, lo que lleva al sensibilizador excitado S^* inyectar un electrón en la banda de conducción del semiconductor, dejando al sensibilizador en estado oxidado S^+ como se representa en la ecuación 15. El electrón inyectado fluye a través de la red de semiconductores para llegar al contacto posterior y luego a través de la carga externa al contraelectrodo para reducir el mediador redox, representado en la ecuación 16, que a su vez regenera el sensibilizador, representado en la ecuación 17, lo que completa el circuito [64].

$$S_{(adsorbido)} + h\nu \rightarrow S^*_{(adsorbido)} \tag{14}$$

$$S^*_{(adsorbido)} \rightarrow S^+_{(adsorbido)} + e^-_{(inyectado)} \tag{15}$$

$$\mathrm{I_3^- + 2.\, e^-_{(catodo)} \rightarrow 3I^-_{(catodo)}} \tag{16}$$

$$S^+_{(adsorbido)} + \frac{3}{2} I^- \rightarrow S_{(adsorbido)} + \frac{1}{2} I_3^- \tag{17}$$

Algunas reacciones indeseables resultan en pérdidas de eficiencia en la celda, ocurren en la recombinación de los electrones inyectados con sensibilizador oxidado, representado en la ecuación 18, o con el par redox oxidado en la superficie del fotoánodo que en la ecuación 19 es el TiO_2. La eficiencia total de DSSC depende de la optimización y compatibilidad de cada uno de estos constituyentes, en particular en la película semiconductora junto con la respuesta espectral del colorante [64].

$$S^{+}_{(adsorbido)} + e^{-}_{(TiO_2)} \rightarrow S_{(adsorbido)} \quad (18)$$

$$I_3^- + 2e^-_{(TiO_2)} \rightarrow 3I^-_{(anodo)} \quad (19)$$

- ***Celdas solares de perovskita (PSCs)***

Miyasaka *et al*., en el 2009 presentó la primera celda solar de perovskita la cual se basó en DSSC donde el fotosensibilizador fue perovskita basado en haluro de plomo, los cristales de perovskita tienen la propiedad de generar excitones y de ser conductores eléctricos [3]. Los cristales de perovskita tienen la desventaja de degradarse fácilmente con la exposición a la humedad y en un tiempo muy corto, esto representa un desafío en el desarrollo de PSCs [29]. Factores que pueden causar la degradación de cristales de perovskita incluyen la interacción de la molécula de agua con perovskita, la estructura de la película de óxido metálico que recubre la película de perovskita, la descomposición de la capa de perovskita inducida por la exposición a la luz UV, oxígeno y temperatura [65]. La estabilidad operativa a largo plazo es tan importante como la eficiencia de conversión inicial cuando se trata del desarrollo de celdas solares prácticas de estado sólido [66].

En el año 2013, Grätzel *et al.* Introdujeron un método de depósito secuencial para la formación de cristales de perovskita dentro de un óxido metálico de estructura mesoporosa, de forma que los cristales queden confinados dentro de los poros. En dicho trabajo los cristales de perovskita se forman a partir del depósito del precursor de PbI_2 en el un óxido metálico mesoporoso y luego sumergir la película compuesta TiO_2/PbI_2 en una solución precursora de perovskita, cuando cambia el color de la película de amarillo a marrón oscuro indica la formación de los cristales de perovskita [67]. Los cristales de perovskita basados en haluros de plomo y metilamonio ($MAPbX_3$, MA = metilamonio y X = Cl, Br, I), poseen las propiedades optoelectrónicas que permiten pensar en el potencial que tienen las PSCs. Incluyen largas longitudes de difusión del portador, hasta 1 mm, bajas tasas de recombinación de carga, alto coeficiente de absorción y la viabilidad de utilizar procesos de fabricación económicos [65]. En la figura IX se presenta un esquema de la estructura cristalina de la perovskita [3].

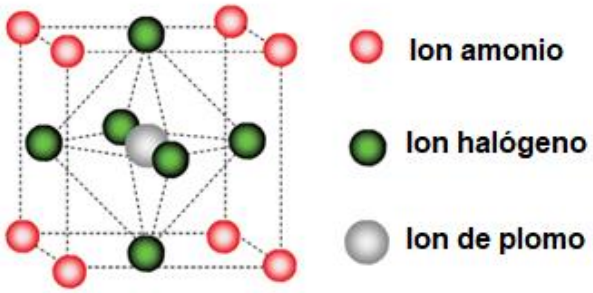


Figura IX. Esquema de la estructura organometálica de perovskita [3].

B. Marco conceptual

En esta sección se presenta los conceptos que permiten entender la arquitectura y estructura de p-i-n PSC con NiO_x como HTL.

1) Ingeniería de las celdas solares de perovskita (PSCs)

Se denomina perovskita a la estructura cristalina del mineral titanato de calcio ($CaTiO_3$), ya que este mineral tiene un ordenamiento particular de sus átomos que forman su red cristalina, se le denomina estructura de perovskita a ordenamientos similares de estructuras cristalinas. En general, los cristales de perovskita tienen una fórmula ABX_3, donde el catión A se ubica en las esquinas de la estructura cubica y posición (0,0,0), el catión B está en el centro (1/2, 1/2, 1/2) y el anión monovalente X está en el centro de las seis caras del cubo en la posición (1/2, 1/2, 0), asumiéndolos como una celda cubica ideal [2]. Los materiales y componentes más utilizados de perovskitas para PSC por ejemplo son: los cationes de moléculas orgánicas basado en amina, en lugar de A ($C_nH_{2n+1}NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$), cationes metálicos (Pb_2^+, Sn_2^+, Cu_2^+) en lugar de B, y aniones de haluro (Cl^-, Br^-, I^-) en lugar de X [68]. En la figura X se presenta una tabla periódica donde se resalta los elementos de la tabla que pueden ocupar los tres lugares (A, B y X) de la estructura cristalina de perovskita con una ocupación del 100% [69].

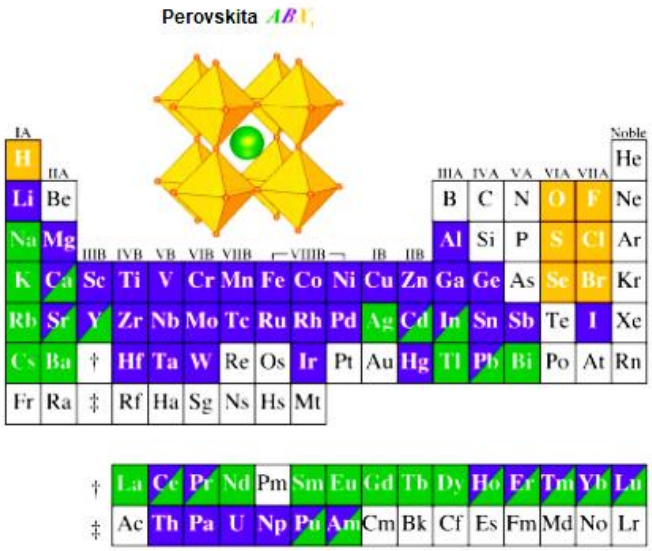


Figura X. Una recopilación de elementos de la tabla periódica que pueden ocupar los tres lugares (A, B y X) de la estructura cristalina de perovskita con una ocupación del 100% [69].

Varios tipos de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas se basan en la modulación orgánica de una capa entre hojas de halogenuros metálicos. La formación de estructuras de perovskita se puede estimar a partir del factor de tolerancia (*tr*), mostrado en la ecuación 20 y el factor octaédrico, mostrado en la ecuación 21 [2].

$$tr = \frac{Ri_A + Ri_B}{\sqrt{2}(Ri_B + Ri_x)} \quad (20)$$

Factor octaédrico (*f*),

$$f = \frac{Ri_B}{Ri_X} \quad (21)$$

donde Ri_A, Ri_B y Ri_x son los radios iónicos efectivos de A, B y X, respectivamente [2].

Mejorar los cristales de perovskita es uno de los métodos más efectivos para lograr PSCs de alto rendimiento y una de las formas es utilizando aditivos que sirven como dopantes, agentes de cristalización o pasivación de sitios defectuosos. Con los aditivos la calidad de la película de perovskita mejora significativamente, exhibiendo mejoras en el tamaño del grano, un aumento en la cristalinidad de fase y un aumento de la vida útil de la fotoluminiscencia, mejorando la eficiencia de la PSCs [70].

a) PSC de arquitectura directa (n-i-p)

La PSC deriva de la DSSC por lo que en las primeras PSCs se usaba perovskita como sensibilizador del material transportador de electrones (ETM, término en inglés *electron transport material*), por lo general se usaba el TiO_2 mesoporoso como ETM, donde los cristales de perovskita se forman dentro de los poros de la capa mesoporosa. Los cristales de perovskita tienen la capacidad de actuar como absorbente de luz y transportador de huecos, por lo que se cambió la arquitectura de la DSSC utilizando perovskita de estado sólido como material fotoactivo, y se mejoró el rendimiento de la celda [71]. A continuación, se describen los dos tipos de estructuras utilizadas en PSC.

(i) Estructura mesoporosa

Las n-i-p PSCs se basan en el trabajo de Grätzel *et al*. (2013), trabajo en la que se introdujo un método de depósito secuencial, de tal forma que se usó una película nanoporosa para confinamiento de los cristales de perovskita dentro de la red nanoporosa con el objetivo de conseguir mayor estabilidad [67]. A pesar de que el rendimiento se mejoró al usar perovskita de estado sólido en capas mesoporosas de TiO_2, se identificó problemas de estabilidad debido a la desorción inducida por la luz y el oxígeno adsorbido en la superficie [66]. Para evitar los problemas de las PSCs mesoporosas se empiezan a fabricar PSCs mesoestructuradas, consisten en una capa mesoporosa adicional que es depositada sobre la capa del ETM con el único propósito de poder encapsular los cristales de perovskita para evitar la exposición de la capa de perovskita a la humedad [72]. Incluso se usan contraelectrodos hidrofóbicos con el propósito de evitar la degradación de los cristales de perovskita y mejorar la estabilidad [73]. Es importante optimizar los espesores de las capas y reducir defectos para obtener mayor eficiencia. Las estructuras ETM/$MAPbI_3$/HTM presentaban limitaciones lo que llevó a evaluar otras alternativas de perovskitas y otras estructuras para obtener un mejor desempeño [74].

(ii) Estructura planar

Se puede usar la capa de perovskita como una capa solida sin la necesidad de usar una estructura mesoporosa para encapsular los cristales de perovskita, ya que la capa de

perovskita no necesita tener un gran espesor para ser un buen foto sensibilizador y conductor de cargas [71]. Para mejorar la PCE de una PSC se requiere controlar la dinámica de portadores en toda la celda, al controlar la formación de la capa de perovskita y elegir cuidadosamente los ETM y HTM, se suprime la recombinación de portadores y se tiene buena extracción de portadores en los electrodos [75]. Debido a que los cristales de perovskita pueden formar capas delgadas se puede simplificar los procesos de fabricación de PSCs, obtener una reproducibilidad y hasta utilizar sustratos flexibles, utilizando capas planares [2]. Las PSCs de estructura planar toman como ejemplo las OPVs, estas celdas constan de heterouniones de semiconductores de tipo n y de tipo p que tienen en el medio la capa fotoactiva [36]. Se conoce como arquitectura de tipo directa a las celdas que tienen el semiconductor tipo n como electrodo, depositado antes de la capa fotoactiva y el semiconductor de tipo p va depositado en la parte superior antes del contraelectrodo (n-i-p) [2]. El problema en la arquitectura de tipo directo es que se obtiene la curva voltaje corriente (*J-V*) con histéresis muy amplia y eso significa que no hay una buena recombinación de cargas, por lo que se puso la vista en las p-i-n PSCs [37].

b) PSC de arquitectura invertida (p-i-n)

Las p-i-n PSCs están fabricadas en secuencia inversa a las n-i-p PSCs, donde se deposita primero la HTL, luego la capa de perovskita y después la ETL. Se fabrican generalmente por estructuras planares, esta forma de fabricación de PSCs muestra ventajas significativas en los efectos de histéresis, ya que se mejoran las propiedades de atrapamiento de luz dentro del ETL, presentando así histéresis casi nula al mejorar el contacto entre la película de perovskita y el ETL, además se observa una reducción en los estados de trampa que da como resultado un aumento de PCE [76]. La ingeniería interfacial es crucial para obtener una alta PCE en las celdas solares en general, en p-i-n PSCs se debe tener en cuenta que la capa absorbente de perovskita se deposita entre HTL y ETL, la unión entre cada capa juega un papel importante en la conducción y recombinación de portadores [77]. Las hetero uniones planares de PSCs son prácticas

opciones para las celdas solares flexibles debido a su procesabilidad [2]. En la figura XI se ilustra los diferentes tipos de PSCs.

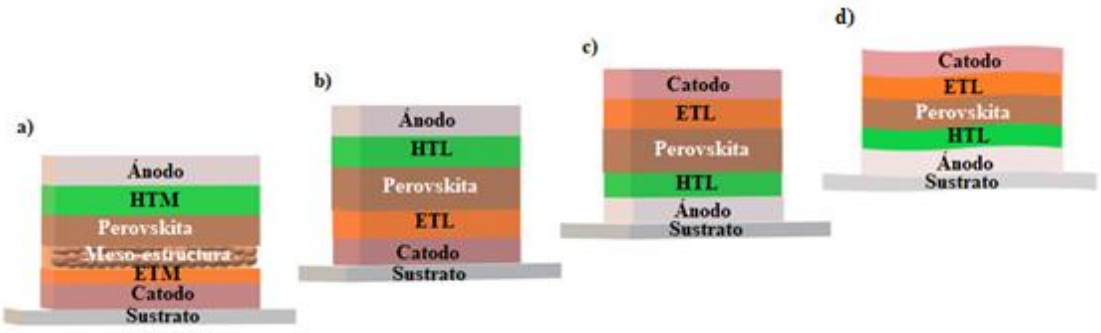


Figura XI. Se presenta esquemas de PSCs, en a) PSC con ETM mesoporosa, en b) n-i-p PSC de estructura planar, en c) p-i-n PSC de estructura planar y en d) p-i-n PSC de estructura planar en un sustrato flexible [2]**.**

Las PSCs organometálicas ofrecen una tecnología solar de bajo costo, fabricación en gran escala y un nuevo enfoque para diseñar la arquitectura de las PSCs, se puede fabricar en una amplia gama de sustratos, incluidas láminas de plástico flexibles [78]. Un ejemplo de p-i-n PSC con estructura planar se muestra en la figura XII donde la PSCs usa como capa fotoactiva la hetero unión de perovskita/fullereno (C_{60}). Se deposita una capa delgada de C_{60} en contacto con el perovskita, C_{60} con un LUMO de –4,50 eV podría ser un "aceptador de electrones" ideal para la PSC para crear un sistema PHJ de donante-receptor como se ilustra en la Figura XII [4]. La capa fullereno o derivados como el PCBM reducen la fuga de corriente al formar una unión Schottky con el ánodo y pasivar efectivamente las trampas en la perovskita para aumentar la eficiencia al aumentar el *FF* para las PSCs [79].

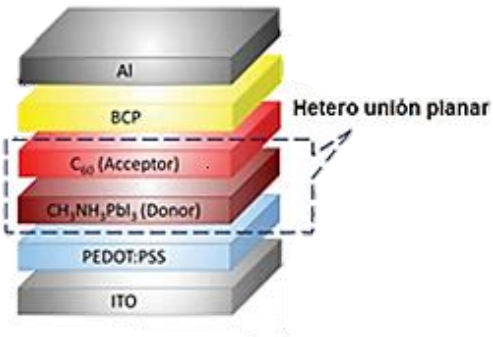


Figura XII. Se muestra en la configuración de la p-i-n PSC [4]**.**

Para mejorar el rendimiento de las p-i-n PSCs se pueden desarrollar HTLs que optimicen la extracción de carga y minimicen las pérdidas por recombinación interfacial. Un HTM ampliamente adoptado en PSCs es el NiO_x, debido a que posee niveles de energía que permiten la alta movilidad de agujeros [80].

2) Efecto de histéresis de PSCs

La diferencia en la forma de las curvas de corriente-voltaje medidas en las direcciones de barrido directa e inversa se manifiestan como efecto de histéresis en las PSCs. Cuando se pasa de un cortocircuito a un circuito abierto demasiado rápido, la carga fotogenerada puede cargar parcialmente la celda solar y como consecuencia la cantidad de carga que fluye hacia el circuito externo puede reducirse. Tanto el cortocircuito como la polarización directa e inversa, surgen típicamente de la capacitancia de la celda solar [9].

EL origen del efecto de histéresis que exhiben las PSCs aún se sigue investigando. Sin embargo, investigaciones previas dan a conocer que la arquitectura del dispositivo influye en el efecto. El efecto histéresis puede tener tres posibles causas:

- Primero, la capa de perovskita puede tener una densidad de defecto muy grande dentro o cerca de la superficie del material o estados de interfaz, estos defectos podrían actuar como trampas para electrones y huecos. En condiciones de cortocircuito, las trampas pueden vaciarse debido a la transferencia de carga directamente a los contactos de tipo p y n, lo que resulta en un mal funcionamiento hasta que las trampas se llenen una vez más. En el caso de que no haya capas de bloqueo de tipo p o n, las trampas pueden vaciarse más rápidamente al moverse hacia el cortocircuito debido a una mayor recombinación en los contactos desbloqueados, lo que da como resultado una histéresis más significativa [9].
- Segundo, los cristales de perovskita de trihaluro organometálico poseen propiedades ferroeléctricas, y puede ocurrir una polarización lenta del material, que dependerá de la polarización aplicada. Esta polarización

podría tener una serie de influencias, incluida la de hacer que la recolección de carga sea favorable en los contactos [9].

— Tercero, el exceso de iones, como defectos intersticiales (yoduro o metilamonio) puede estar presente y predominantemente lábil (poco estable) en toda la película. En funcionamiento, los iones intersticiales podrían migrar a cualquier lado de la película, lo que podría proteger ventajosamente la acumulación de carga espacial, ayudando a la recolección de carga en condiciones de trabajo. Estos son parámetros clave para discriminar entre los posibles orígenes [9].

Las especies iónicas móviles son responsables, debido a que bajo un campo eléctrico las especies iónicas negativas migran hacia un electrodo y las especies iónicas positivas hacia el otro para la polarización directa, esto da como resultado un contacto electrónico favorable para la extracción de carga, pero para la polarización inversa esto da como resultado un contacto eléctrico desfavorable. En el caso de una arquitectura invertida donde la capa de tipo n, derivado del fullereno, se deposita sobre la capa de perovskita, generalmente existe poca histéresis [81].

En las p-i-n PSCs comúnmente se utiliza PEDOT:PSS como HTL, sin embargo la poca estabilidad que tienen las PSCs con PEDOT:PSS debido a su naturaleza acida es una desventaja pese a su buena conductividad [5]. El uso de NiO_x como un HTL reduce el efecto de histéresis en comparación al uso del PEDOT:PSS, además, NiO_x tiene una mejor conductividad, movilidad del portador y función de trabajo que el HTL de PEDOT:PSS, lo que implica la reducción de la densidad de trampa en la capa de perovskita [82]. La película de perovskita depositada sobre la película de NiO_x tiene una densidad de estados trampa pequeña, lo que restringe el atrapamiento durante el escaneo directo y el proceso de eliminación de estados trampa durante el escaneo inverso. La interfase NiO_x/perovskita conduce una pobre extracción y una mayor acumulación de portadores, sin embargo, la reducción del efecto de histéresis para las p-i-n PSCs basados en NiO_x indica que la

densidad de trampa contribuye más a la formación del efecto de histéresis que la acumulación de portadores [82].

Uno de los factores que afectan el efecto histéresis es la interfaz, donde influye el tamaño del cristal de perovskita. Se confirmó que la histéresis *J-V* está relacionada con la capacitancia de baja frecuencia que se reduce al aumentar el tamaño del cristal [83].

A pesar de que se sigue investigando las causas de efectos de histéresis, se ha definido un índice de histéresis (*hys*), el cual permite hacer una comparación entre resultados, se muestra en la ecuación 22.

$$hys = \frac{J_{RS}(0{,}8V_{OC}) - J_{FS}(0{,}8V_{OC})}{J_{RS}(0{,}8V_{OC})} \tag{22}$$

Donde $J_{RS}(0{,}8V_{OC})$ y $J_{FS}(0{,}8V_{OC})$ representan la densidad de corriente al 80% del voltaje en circuito abierto en barrido inverso (*reverse scan*, *RS*) y en barrido directo (*forward scan*, *FS*), respectivamente [83]. Como ejemplo en la figura XIII se presenta las curvas *J-V* de dos PSCs de arquitectura normal en figura XIIIa e invertida en la figura XIIIb.

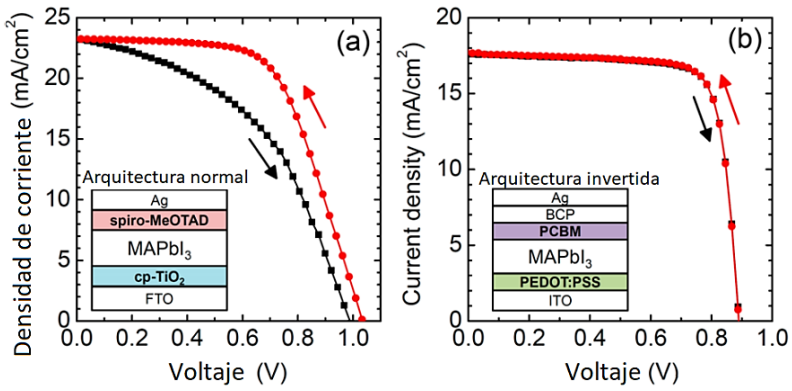


Figura XIII. Se presenta las curvas *J-V*, de barrido en dirección inversa y directa, de n-i-p PSC en a) y de p-i-n PSC en b) [10].

3) *p-i-n PSCs con NiO_x como HTL*

El óxido de níquel es un gran candidato para ser usado como HTM en las celdas de tipo p, proporciona una alta movilidad, mayor función de trabajo y buena estabilidad. Sin embargo, tiene una desventaja, su morfología y espesor tienen una gran influencia en el transporte de cargas [5]. Entonces para desarrollar esta tecnología se debe encontrar la forma de mejorar la morfología de la película delgada de NiO_x, para lograr un buen

performance de la PSC con NiO_x como HTL, se pueden usar dopantes para mejorar las limitaciones de NiO_x [17]. En la figura XIV se muestra los niveles de energía para los diferentes materiales que se usa al fabricar PSCs.

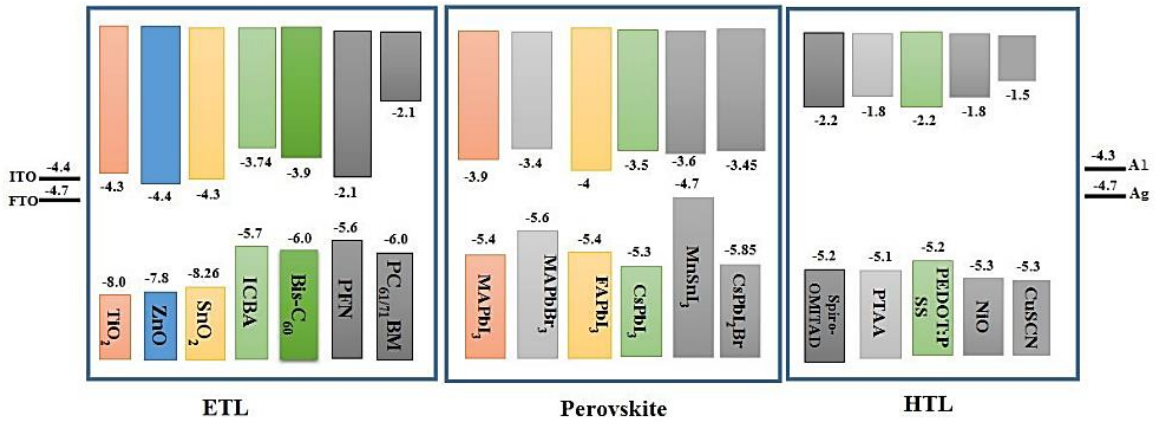


Figura XIV. Diagrama de los niveles de energía de los materiales comúnmente usados en PSCs, como ETM, perovskita y HTM [5].

Se resalta que la unión NiO_x/perovskita es altamente eficiente, presenta una separación de carga eficiente en la interfaz. En la figura XV se presenta el esquema de NiO/perovskita/ PCBM/PCB/Al y en el diagrama de niveles de energía de las capas de la PSC [38].

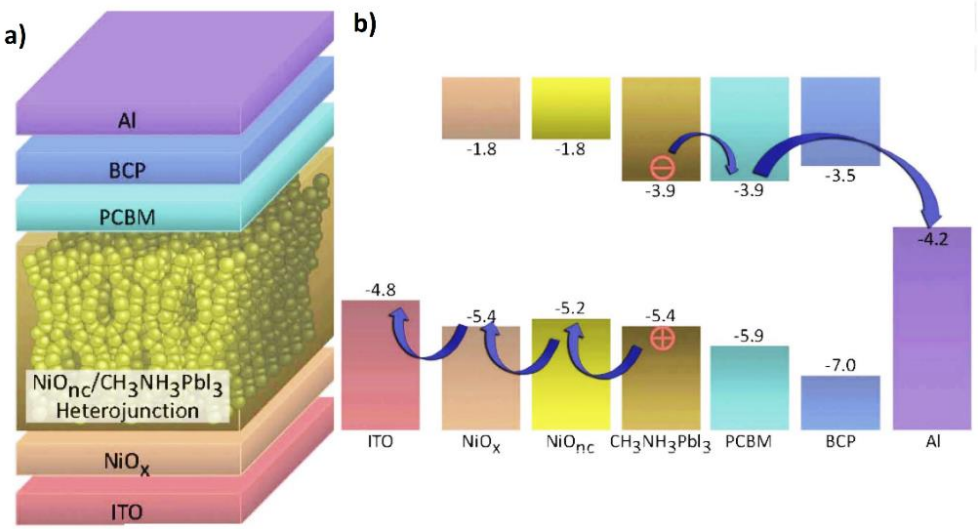


Figura XV. En a) se muestra el esquema de NiO/perovskita/PCBM/PCB/Al y en b) el diagrama de niveles de energía de las capas de la PSC [38]**.**

a) Precursor del NiO_x

Para sintetizar el precursor de NiO_x se realiza el proceso sol-gel, este proceso se describe como la creación de una red de óxidos mediante reacciones de policondensación progresiva de precursores moleculares en un medio líquido, o como un proceso para formar a través de un sol-gel, gelificación del sol-gel y finalmente eliminación del solvente. Un sol-gel es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales o polímeros en un líquido, pueden ser cristalinas o amorfas [84].

Formula de la síntesis: El mecanismo de formación de la película de NiO usando un precursor sol-gel por SC puede ser representado como se muestra en la ecuación 23.

$$Ni(CH_3COO)_2.4H_2O + 2CH_3 - OH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2CH_3COOCH_3 + 4H_2O \quad (23)$$

Para eliminar la fase hidróxido y cristalina el NiO, se sinteriza. El NiO puro se forma mediante el siguiente mecanismo presentado en la ecuación 24 [85].

$$Ni(OH)_2 \downarrow + 2CH_3COOCH_3 \longrightarrow NiO + H_2O\uparrow \quad (24)$$

El complejo se forma de la siguiente manera: se sintetiza la solución precursora, se disuelve acetato de níquel tetrahidratado ($Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$) y monoetanolamina (MEA) en metoxietanol. La amina juega un papel activo en la solución precursora, formando complejos iónicos con el metal y no solo como estabilizador. Se encuentra que el ion $[Ni(MEA)_2(OAc)]^+$ es la especie más prevalente en la solución precursora. El ion Ni^{3+} es inducido por defectos, que están presentes en NiO_x no estequiométrico y significa la conducción del tipo p, así como las especies de oxihidróxido de níquel dipolar (NiOOH). La conductividad de tipo p del NiO_x se origina a partir de dos huecos que acompañan a cada vacancia de Ni^{2+} en la red para la neutralidad de la carga. Estos huecos están casi localizados en los iones Ni^{2+} cerca de la vacante en la red, generando dos iones Ni^{3+} por cada vacante de Ni^{2+} [86]. En la figura XVI se presenta la espectroscopía de ionización de masa del precursor de NiO_x. La familia de picos muestra la correspondiente distribución isotópica del níquel, el ion de m/z = 239,0520 conteniendo el isotopo más común [86].

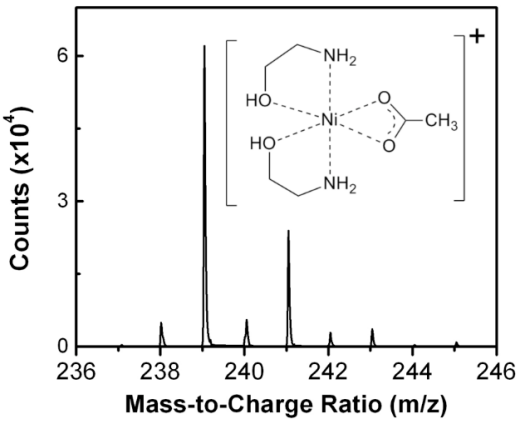


Figura XVI. Espectroscopía de ionización de masa del precursor de NiO [86].

Manders *et al*. (2013) presentan como influye la teoría de campos de ligandos en la síntesis del precursor de NiO_x. En la síntesis los complejos de Ni compuestos por átomos donantes de oxígeno aparecen de color verde, según el número de coordinación y el tipo de amina. La estructura iónica se basa en el enlace de Ni octaédrico de coordinación bidentada para todas las especies de ligandos, con el oxígeno que compone cuatro de los seis átomos coordinados con el níquel. Esta coordinación bidentada crea tres estructuras de anillo de baja energía y empuja la absorción visible a rojo y violeta, creando una sol-gel de color verde oscuro [86].

b) HTL de película delgada de NiO_x en una p-i-n PSC

La película delgada de NiO_x tiene una buena transmitancia, lo que lo hace candidato para ser HTL en p-i-n PSC. Además, tiene temperatura de procesamiento en un rango que permite utilizar sustratos flexibles, lo que favorece a la escalabilidad [87]. También las p-i-n PSCs con NiO_x tienen efectos de histéresis *J-V* insignificantes y mejor estabilidad en comparación a los PSCs con HTLs orgánicos [17].

La película delgada de NiO_x presenta limitaciones como la baja conductividad intrínseca (10^{-4} $s \cdot cm^{-1}$) y la densidad de huecos en el NiO_x sin dopar es limitada. La acumulación de defectos cerca de la interfaz con perovskita incrementa el fenómeno de recombinación por lo que se reduce la recolección de cargas positivas. Para superar las limitaciones se pueden tomar tres caminos: se puede ajustar la conductividad o función trabajo del NiO_x, modificación de la superficie orgánica y dopaje extrínseco [15]. En la figura

XVII se presenta un diagrama esquemático que resume los diferentes tipos de dopaje y su influencia en las propiedades de los HTL de NiO_x utilizados en p-i-n PSCs.

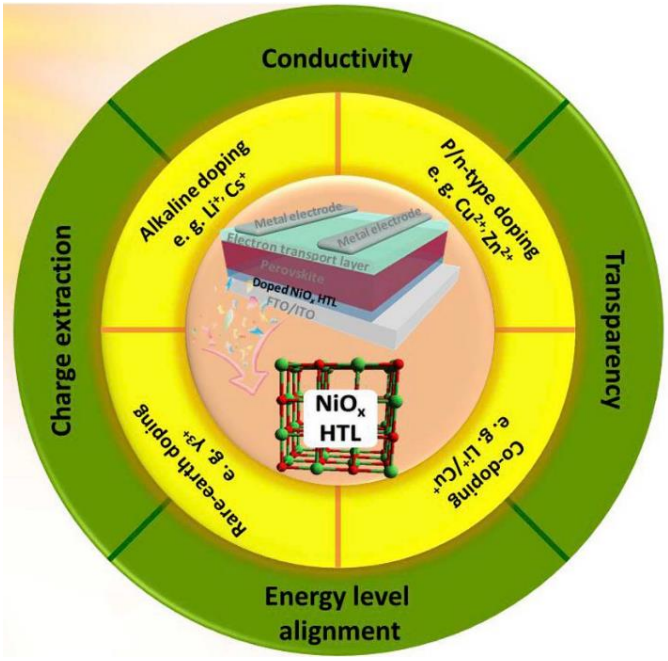


Figura XVII. Diagrama que resume los diferentes tipos de dopaje y su influencia en las propiedades de las HTLs de NiO_x utilizados en p-i-n PSCs [15].

Un dopante puede ser la plata o los iones de plata (Ag^+), son dopantes de tipo p utilizados para óxidos conductores que proporcionan características atractivas para ajustar sus propiedades ópticas y eléctricas. Según Wei Y. et al. el cálculo de la teoría de función de densidad (DFT) Ag prefiere ocupar el sitio de sustitución de Ni (AgNi) y se comporta como un aceptor de la red NiO_x, además, la perovskita($MAPbI_3$) tiene mejor cristalinidad frente a NiO_x:Ag [18].

III. Desarrollo del trabajo de investigación

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental utilizado para elaborar las p-i-n PSCs. También se hace una breve descripción de las técnicas experimentales que se utilizó para caracterizar tanto las películas delgadas de NiO_x:Ag y las p-i-n PSCs.

A. Procedimiento experimental

En la primera parte de esta sección se describe el procedimiento para la síntesis del precursor de NiO_x, sol-gel que se utiliza para elaborar la película delgada de NiO_x:Ag. En la segunda parte se describe los procedimientos para elaborar las p-i-n PSCs, en esta parte en particular se trata de explicar detalladamente cada proceso y por qué es importante seguir los pasos. La técnica SC es usada para la elaboración de las diferentes capas de las PSCs, la cual es explicada en la siguiente parte.

1) Síntesis del precursor del NiO_x

Se prepara cuatro *sol-gels* como precursores con el objetivo de obtener cuatro diferentes películas delgadas de NiO_x, una película sin dopar y las otras tres dopados con porcentajes en peso de uno, tres y cinco (1, 3 y 5 wt%). Primero se describe los pasos a seguir y luego se presenta un diagrama de flujo en la figura XVIII, se repiten los pasos para la elaboración de los 4 precursores.

Primero, se pesa 1195 mg de acetato de níquel (II) tetrahidratado (Sigma-Aldrich, 98%). Para obtener diferentes porcentajes en peso de plata al 1, 3 y 5 wt% se añade 8,10, 25,80 y 44,40 mg de acetato de plata (Sigma-Aldrich 99%), respectivamente. Como segundo paso, se añade 4 mL de 2-metoxietanol (Sigma-Aldrich 99%), como solvente. Como tercer paso, se lleva a agitar a 500 rpm durante 15 minutos a una temperatura de 100°C. Como cuarto paso, se añade 290 µL de etanolamina (o monoetanolamina, MEA, Fluka 90%) de un solo golpe en depósito continuo, mientras la solución sigue en agitación durante 30 min más a 100°C y 700 rpm en oscuridad, luego se deja en envejecimiento

durante 12 horas en oscuridad. Por último, se filtra antes del depósito para evitar que la película presente cúmulos de partículas.

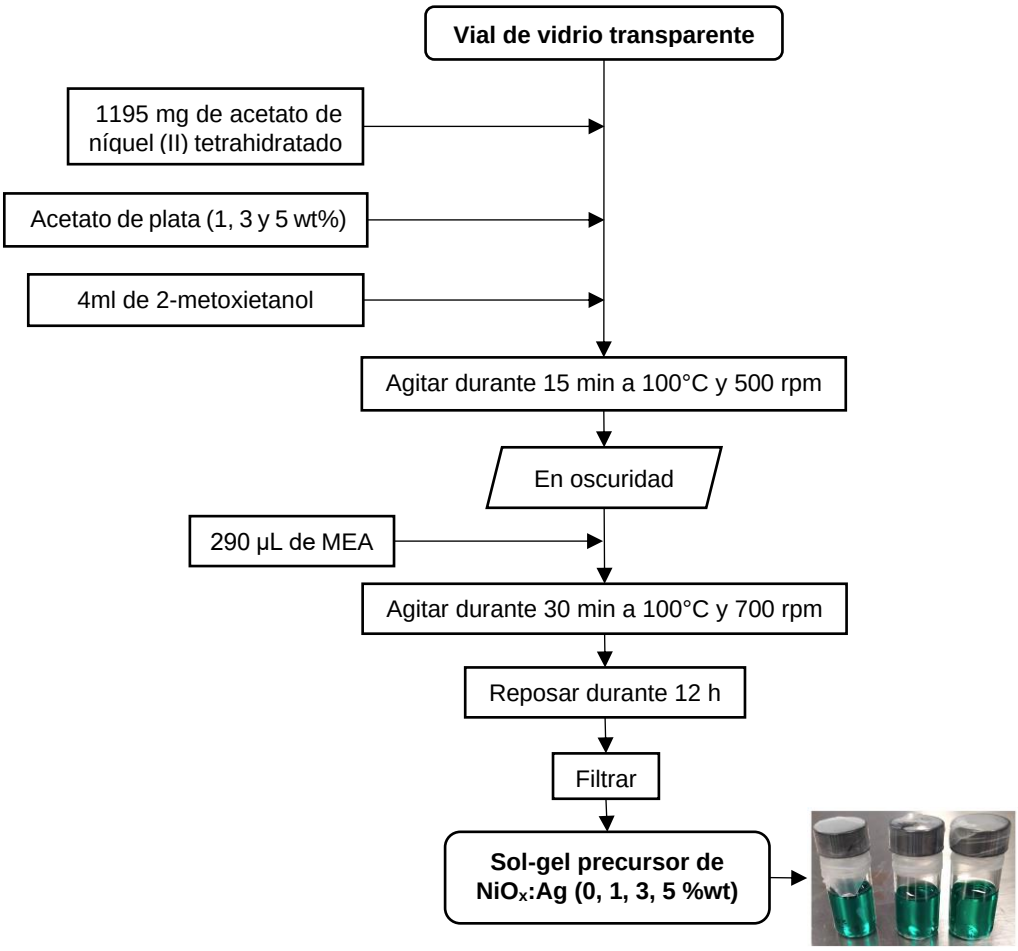


Figura XVIII. Diagrama de flujo de la síntesis de sol-gel precursor de NiO_x:Ag.

Es importante seguir los pasos y las recomendaciones de las condiciones de elaboración, como se puede observar en la imagen al final del diagrama de flujo, el precursor es un verde oscuro, esto debido a los complejos de níquel compuestos por átomos donantes de oxígeno que aparecen de color verde, según el número de coordinación y el tipo de amina [86]. Este verde se forma cuando se añade la etanolamina, es importante añadir de un solo golpe la MEA ya que la velocidad de formación de los ligandos es rápida, podría formarse una especie de coágulos y no tener un sol-gel uniforme, como podemos observar en la siguiente imagen en la figura XIX.

Figura XIX. En la imagen se puede observar una suspensión de sol-gel debido a la mala formación del precursor.

2) Elaboración de la PSC

Para la elaboración de las p-i-n PSCs es importante tener en cuenta que cada paso es fundamental, debido a que las capas se van depositando secuencialmente. Se empieza por la preparación del sustrato, el cual no debe tener defectos para poder tener una HTL adecuada, por ello se describe tanto el lavado como el grabado que son fundamentales para la elaboración del dispositivo. Luego sigue el depósito del HTL, se describe los pasos detallados y se dibuja un diagrama de flujo para mejor comprensión. Una vez lista la HTL se procede a elaborar la capa de perovskita, se describe brevemente la preparación de los precursores y luego se detalla el proceso de elaboración donde se utiliza el método de dos pasos. Luego se deposita la ETL, se describe los componentes del precursor sol-gel y se describe el proceso del depósito. La última capa que se deposita por SC es la capa bloqueadora de huecos (en inglés, *hole blocking layer*), del mismo modo que la ETL se hace una descripción del sol-gel precursor antes de describir el depósito. Finalmente se deposita los contactos de Ag por evaporación térmica (TE, *thermal evaporation*). En la figura XX se presenta el diseño de las p-i-n PSCs que se elaboran.

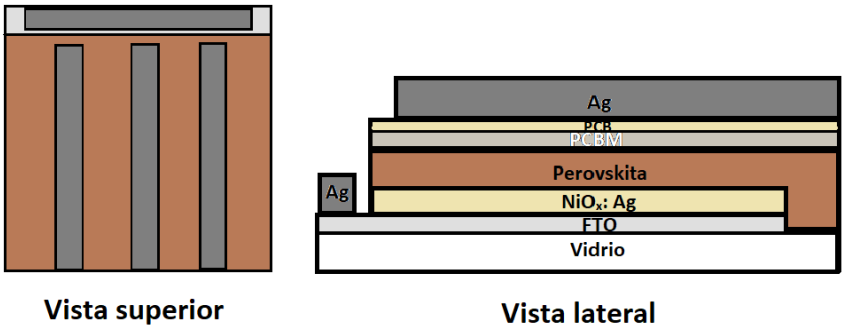


Figura XX. Diseño de la p-i-n PSC que se fabrica.

a) Técnicas de depósito

Se expone brevemente la técnica de recubrimiento SC debido a que se usa para obtener la película delgada de NiO_x, la capa de perovskita, la capa de PCBM y PCB. Además, se presenta la técnica de depósito por TE que se usa para elaborar los contactos de plata.

(i) Técnica de spin coating

El recubrimiento por centrifugación utiliza la fuerza centrípeta y la tensión superficial de la solución para crear una película uniforme. Un ciclo de recubrimiento por SC consta de cuatro etapas clave que se muestran en la siguiente figura se ilustran las etapas; en la figura XXIa el depósito, en la figura XXIb centrifugado, en la figura XXIc homogenización y en la figura XXId evaporación, el *spinner* utilizado fue el *personal spin coater* OSSILA [88].

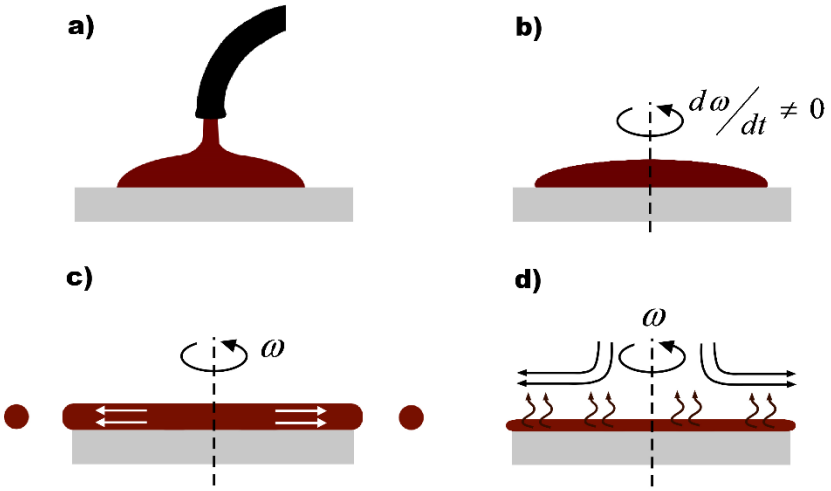


Figura XXI. Ilustración de las diferentes etapas del proceso se *spin coating*; a) depósito, b) centrifugado, c) homogenización y d) evaporación [89].

El proceso generalmente involucra cuatro etapas: dosificación o depósito, aceleración angular del sustrato ($d\omega/dt \neq 0$, el cambio de la velocidad angular en el tiempo), giro del sustrato a una velocidad constante (ω, velocidad angular) donde las fuerzas viscosas del fluido dominan el comportamiento de dilución del fluido y como ultimo la etapa de giro del sustrato a una velocidad constante donde la evaporación del solvente domina el comportamiento de dilución del recubrimiento [89].

(ii) Técnica de depósito por evaporación térmica

Entre las técnicas que comprende el depósito por evaporación por métodos físicos (PVD, *physical vapor deposition*) se encuentra la TE. Las técnicas por PVD proporcionan un control estructural en las escalas de longitud de micrómetros y/o nanómetros debido a que se puede monitorear cuidadosamente los parámetros del procedimiento [90].

El proceso típico de TE se da en una cámara de alto vacío, el material objetivo se calienta por efecto Joule a una temperatura adecuada en la que existe una presión de vapor apreciable. El material fuente puede ser calentado tanto por una corriente eléctrica o por el bombardeo de un haz de electrones, logrando una distribución uniforme del flujo de vapor. Entre las principales ventajas de la TE, se deben mencionar las altas tasas de deposición, la relativa simplicidad y el bajo costo del equipo. En la figura XXII se presenta un esquema de la TE [90].

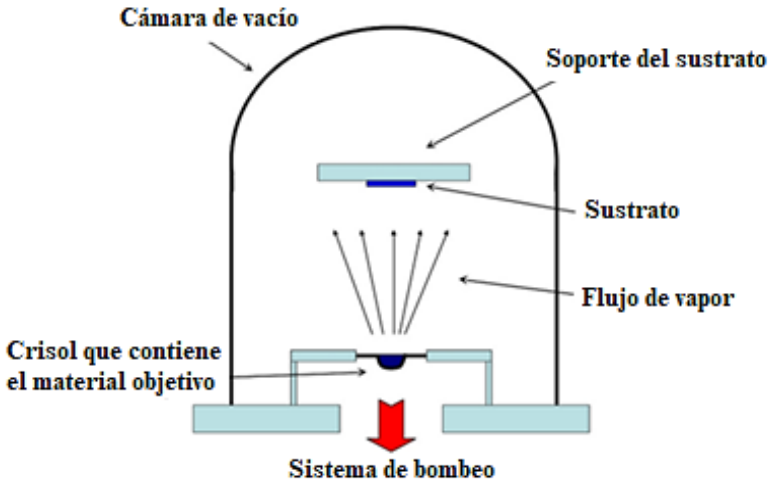


Figura XXII. Esquema de un sistema típico de TE por haz de electrones [90].

b) Preparación del sustrato

El sustrato que se usa es vidrio recubierto con una capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, TEC 15, Greatcell Solar). El proceso de preparación del sustrato tiene dos partes fundamentales que son el grabado, que consta en separar el sustrato en zonas conductora y no conductora, y el lavado donde se trata de retirar todo residuo que pueda interferir con la formación de las capas conductoras y con la conductividad de la celda.

(i) Grabado del sustrato

El grabado consta en retirar la capa de FTO de un área del sustrato con la finalidad de obtener un área conductora y la otra no conductora. Ello tiene como objetivo separar los electrodos de la celda, ya que los electrodos y los contactos estarán en el mismo sustrato. Es importante recalcar que el grabado se debe realizar adecuadamente para evitar dejar residuos de la capa FTO en la zona no conductora, ya que esto podría producir corto circuito en la celda al momento de su caracterización. A continuación, se describe los pasos que se sigue para realizar el grabado en el sustrato y se muestra un esquema del procedimiento.

Como primer paso se corta el sustrato de vidrio recubierto con FTO (área de 10 x 10 cm^2) en láminas de 2,50 x 10 cm^2 con el objetivo de grabar con mayor facilidad. Como segundo paso se encinta (la cinta tiene un ancho de 2 cm y largo 10 cm) cubriendo el área donde se desea mantener la capa conductora de FTO con finalidad de hacer una separación entre los dos contactos de los electrodos. Como tercer paso se recubre con zinc el área que se desea retirar de la capa conductora (FTO), con ayuda de un gotero se le echa HCl 1 M con la finalidad que al reaccionar retire la capa conductora del vidrio y se retira el HCl luego de unos segundos, se retira el zinc con ayuda de papel toalla y agua para retirar completamente tanto el ácido y el zinc, evitando cualquier rayadura en el vidrio y quitando todos los residuos antes de quitar la cinta. Como último paso, luego del grabado se corta el sustrato en áreas de 2,5 x 2,5 cm^2, esto se debe a que el *spinner* (OSSILA) tiene el disco que gira acondicionado para colocar y sujetar un sustrato con esas dimensiones. En la figura XXIII se presenta un esquema del proceso de grabado.

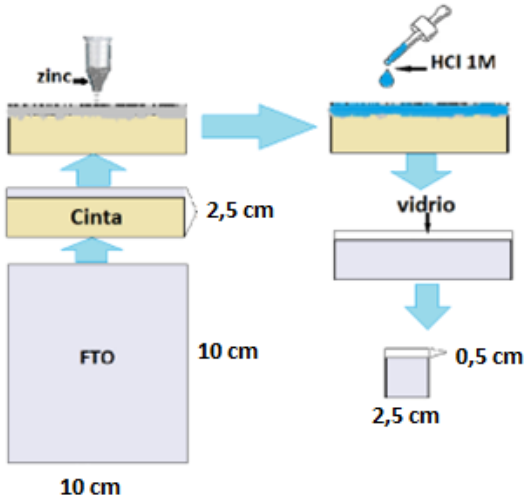


Figura XXIII. Esquema del proceso de grabado del sustrato de vidrio recubierto con FTO.

(ii) Lavado del sustrato

El lavado se realiza con el propósito de retirar tolo los residuos posibles del sustrato sin dañar la capa de FTO. Es importante realizar el lavado meticulosamente debido a que puede quedar residuos que afectan a la formación de las capas que se van ir depositando. En la figura L se muestra la imagen captada con un microscopio óptico de cómo un residuo afecta la formación de la capa de perovskita cuando se deposita en un sustrato contaminado. Al cristalizar mal las capas de HTL podrían afectar la conductividad de la celda y esto afecta a la eficiencia. A continuación, se describe los pasos que se sigue para tener un sustrato limpio, se presenta un diagrama de flujo de los pasos que se mencionan en la figura XXIV.

Se empieza quitando los residuos del sustrato con agua y papel toalla, con cuidado de no hacer fricción para evitar rayaduras. Luego con una gasa húmeda se unta jabón líquido sin diluir y con cuidado se frota con movimientos en círculos para retirar la grasa por ambos lados del sustrato. Se enjuaga con agua del caño y con agua destilada, a partir de ese momento los sustratos son sujetados con pinza para evitar transferir cualquier residuo. Es importante mantener húmedo el sustrato para evitar que se seque alguna impureza que aún queda en el sustrato. Se sumerge en acetona evitando cualquier fricción del sustrato por mínimo 5 minutos. Luego se sumerge en alcohol isopropanol por 5 minutos

más, siempre manteniendo húmedo el sustrato. Se coloca horizontalmente el sustrato con ayuda de una pinza para secar con un flujo de aire caliente lo suficientemente fuerte para arrastrar las gotas y evitar manchas. Finalmente, una vez seco el sustrato se lleva a tratamiento con UV/ozono (ProCleaner® system) por 20 minutos, minutos antes de depositar la primera capa.

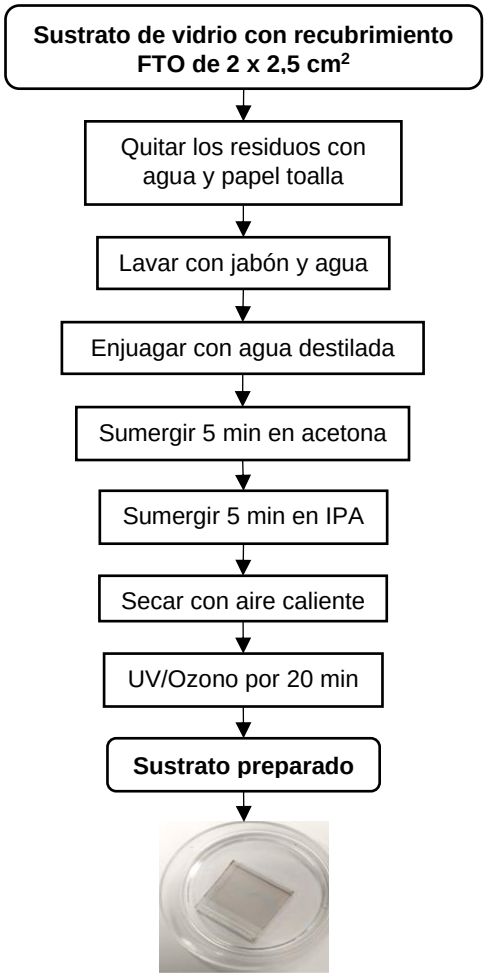


Figura XXIV. Diagrama de flujo de la preparación del sustrato.

c) Elaboración de la HTL

La película delgada de NiO_x:Ag se usa como HTL en la PSC, este trabajo está enfocado en ver cómo influye la mejora de las propiedades de la HTL en la eficiencia de la PSC. Es importante tener un sustrato impecable para obtener una buena HTL, la calidad de la HTL también depende del precursor, el depósito, las condiciones ambientales y el sinterizado. La buena calidad de la HTL ayuda en el correcto estudio y análisis de las propiedades. En esta sección se describe los pasos que se debe seguir para obtener la HTL sobre el sustrato y se elabora un diagrama de flujo presentado en la figura XXV.

Como primer paso se recubre de cinta la parte grabada del sustrato y un área similar (0,5 x 2,5 cm^2) del otro extremo del sustrato. Luego se prepara películas delgadas de NiO_x: Ag por *spin coating*. Como paso dos se realiza un depósito estático de 110 µL del precursor sol gel de NiO_x:Ag, luego del depósito se hace girar el *spinner* a 2500 rpm por 30 s, seguido de un tratamiento térmico a 300°C durante 10 min. Como tercer paso se lleva a un sinterizado de 500°C por 30 minutos, la velocidad de incremento es temperatura es de 5°C por minuto, debido a los solventes que se están usando. Finalmente, es importante dejar que la película se enfríe dentro de la mufla para evitar shock térmico.

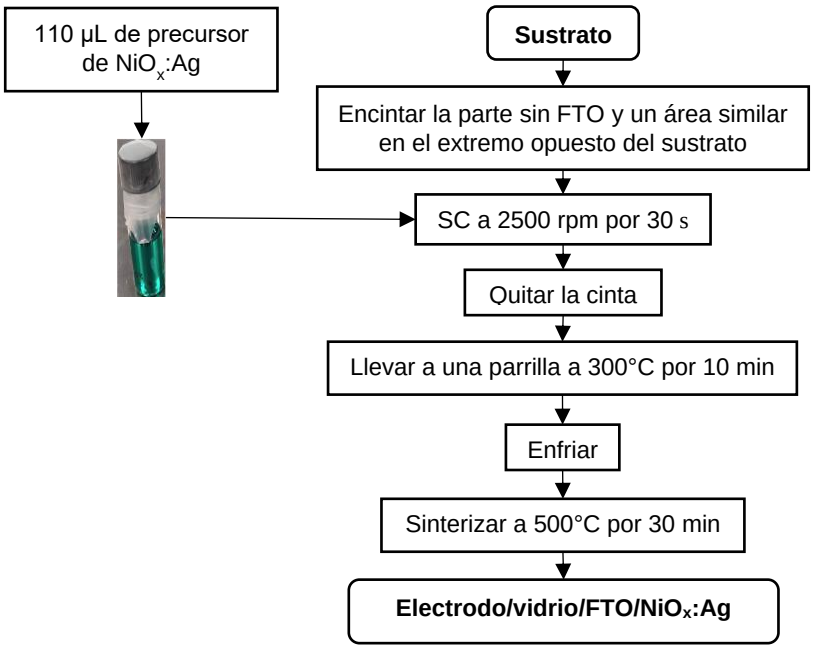


Figura XXV. Diagrama de flujo de la elaboración de la HTL.

d) Elaboración de la capa de perovskita

La capa de perovskita se elabora con la técnica secuencial de dos pasos (*two step*, 2-s), primero se deposita la solución precursora de la capa PbI_2 usando SC en depósito estático, segundo se recubre por SC en depósito dinámico el precursor de la mixtura de MAI/MACl. En el segundo paso se formar los cristales de perovskita y con el tratamiento térmico se logra evaporar los solventes, obteniendo una película marrón oscuro uniforme. Para la elaboración de la capa de perovskita se usa el método usado en el trabajo de P. Moreno-Romero *et al*. (2019) con algunas modificaciones [43]. En esta sección se describe los procedimientos para la preparación de los precursores y el procedimiento que se sigue para obtener la capa de perovskita.

(i) Preparación del precursor de yoduro de plomo

Es Importante tener en cuenta las condiciones de almacenamiento de los materiales que se van a usar, se debe mantener en un ambiente seco y bien cerrado tanto el yoduro de plomo (II) (PbI_2, Lumtec, 99,90%) y el solvente N, N-Dimethylformamide (DMF, anhydrous 99,80%), ya que no deseamos agua en el precursor. A pesar de que el dispositivo se elabora bajo condiciones ambientales se debe tratar de trabajar en un ambiente lo más seco posible al momento de preparar la solución precursora. A continuación, en la figura XXVI se presenta un diagrama de flujo para describir los pasos que se debe seguir para preparar la solución precursora del PbI_2.

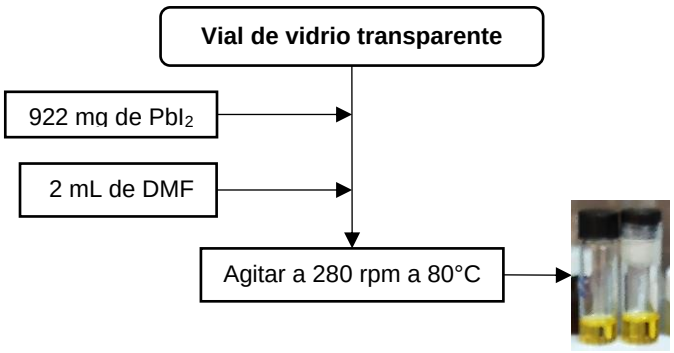


Figura XXVI. Diagrama de flujo del precursor de PbI_2.

(ii) Preparación del precursor MAI/MACl

La preparación del precursor de perovskita se realiza en un ambiente seco y controlado, preferiblemente. Perovskita que se usa para la PSC es $MAPbI_{3-x}Cl_x$, para lo cual se usa mixtura de yoduro de metilamonio CH_3NH_3I (MAI, Lumtec 95%) con cloruro de metilamonio CH_3NH_3Cl (MACl, Lumtec 95%) y como solvente se usa 2 mL de propanol (2-Propanol anhydrus, 99,50%, Sigma-Aldrich). A continuación, en la figura XXVII se presenta un diagrama de flujo para describir los pasos de la elaboración del precursor de perovskita.

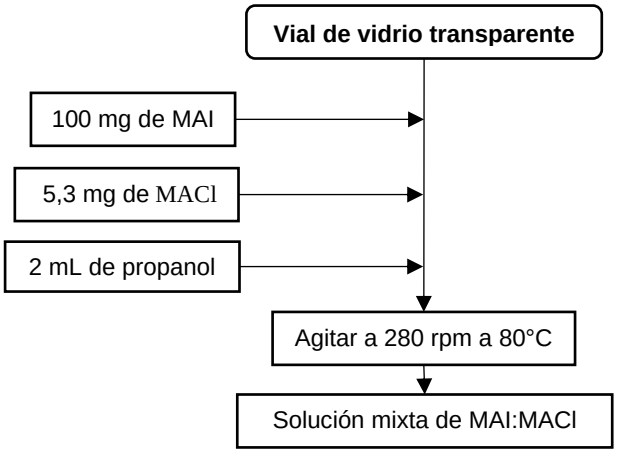


Figura XXVII. Diagrama de flujo de la elaboración del precursor de perovskita.

(iii) Recubrimiento por la técnica secuencial de dos pasos (two step)

La técnica de recubrimiento secuencial de dos pasos consiste en depositar primero una capa por SC y usando la misma técnica de recubrimiento se deposita otra capa sobre la anterior. En este caso en el primer paso se deposita la capa de PbI_2 en la cual se usa deposito estático por SC, consta en depositar el precursor antes que el s*pinner* comience a girar, permitiendo que el líquido cubra la superficie primero. En el paso dos se forma la capa de perovskita, la formación de los cristales de perovskita es rápida por lo que el recubrimiento se realiza por deposito dinámico por SC, consta en depositar el precursor cuando el *spinner* este girando a la velocidad programada. Para la evaporación completa de los solventes se lleva a tratamiento térmico luego del SC. A continuación, se presentan los dos pasos en diagramas de flujo.

- ***Depositito de PbI_2***

El diagrama de flujo presentado en la figura XXVIII describe los pasos que se debe seguir para el depósito de la capa de PbI_2.

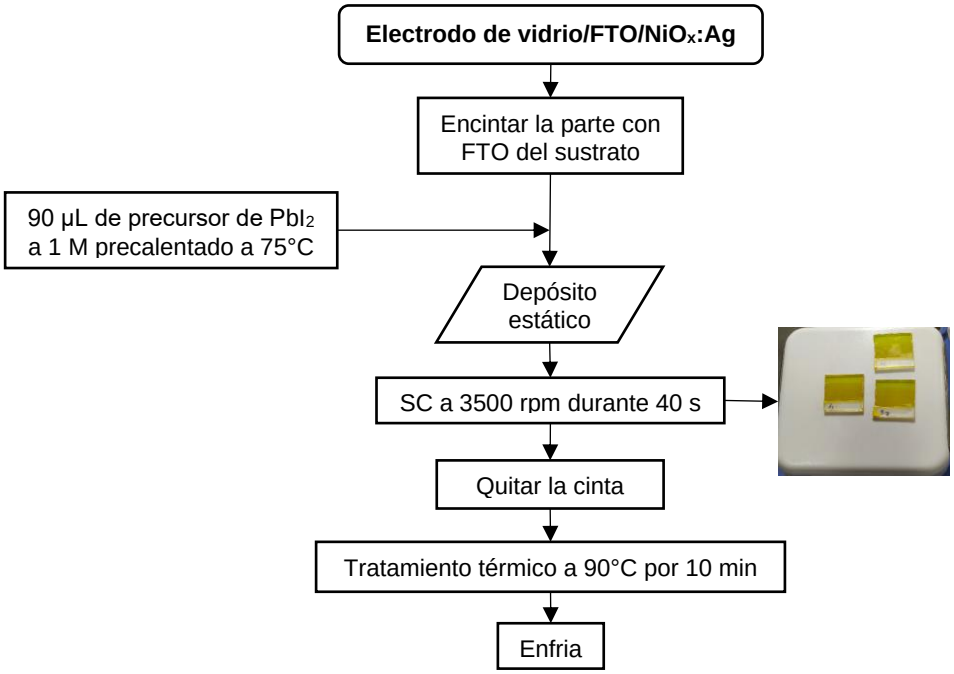


Figura XXVIII. Diagrama de flujo de los pasos para el depósito de la capa de PbI_2.

- ***Formación de perovskita***

En este paso se forman los cristales de perovskita, mientras se realiza el depósito por SC se observa el cambio de color de la película, tornándose a un color marrón oscuro, la tonalidad del marrón depende de los tamaños de grano y la uniformidad de los cristales. El depósito debe ser continuo y de un solo golpe para obtener una buena película de perovskita. A continuación, en la figura XXIX se presenta un diagrama de flujo del segundo paso.

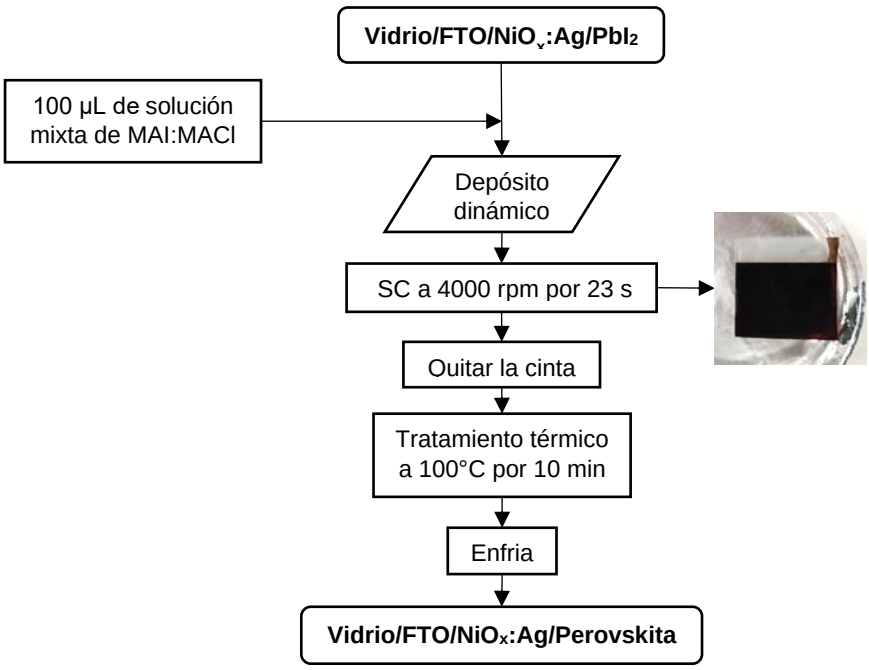


Figura XXIX. Diagrama de flujo de la formación de perovskita.

e) Elaboración de la ETL

Para la ETL se usa PCBM ([6,6]-phenyl-C_{61}-butyric acid methyl, Sigma Aldrich, 99%), y la técnica de depósito usada es SC por deposito dinámico. Para el método de depósito se usa como referencia el trabajo de C. Rodríguez-Castañeda *et al*. (2021), con algunas modificaciones [91]. A continuación, se describe los pasos para preparar la solución precursora y la técnica de recubrimiento.

(i) Solución precursora del PCBM

Como solvente para la solución precursora del PCBM se usa 1 mL de C_6H_5Cl (anhydrous chlorobenceno, Sigma-Aldrich, reactive ACS 99,50%), los pasos para la preparación se describen mediante un diagrama de flujo mostrado en la figura XXX.

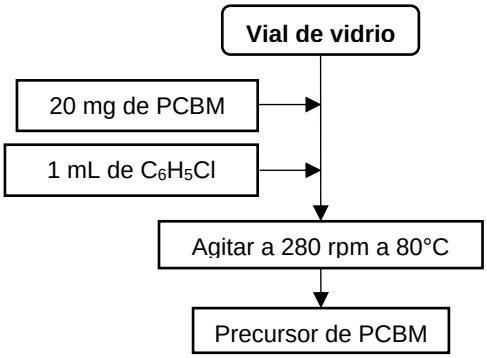


Figura XXX. Diagrama de flujo de la preparación del precursor de PCBM.

(ii) Técnica de recubrimiento

Primero se encinta la parte con FTO del sustrato. Luego se realiza un depósito dinámico de 80 µL de PCBM por SC a 6000 rpm durante 20 s. Por último, se lleva a tratamiento térmico a 100°C y se deja enfriar, en la figura XXXI se presenta el diagrama de flujo de la formación de la ETL.

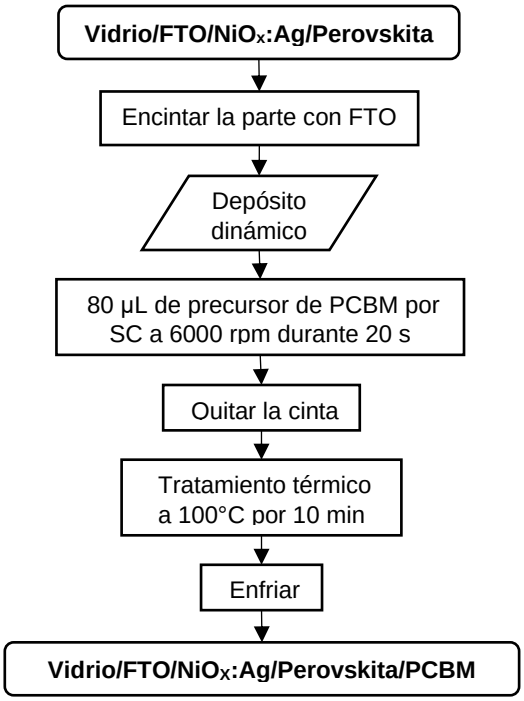


Figura XXXI. Diagrama de flujo de la formación de la capa de PCBM.

f) Elaboración de la capa de bloqueo de huecos

El Bathocuproine, BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, Lumtec 99,50%), se usa como amortiguador entre el ETL y el electrodo metálico en las celdas solares de perovskita. La técnica de recubrimiento que se usa es la de SC por deposito dinámico. Para la técnica de depósito se usa como referencia el trabajo de J. Zheng *et al*. (2018) [76]. A continuación, se describe los pasos que se sigue para preparar la solución precursora y la técnica de depósito.

(i) Solución precursora

Para la solución precursora de BCP, se usa 20 mg de bathocuproine y como solvente 1 mL de alcohol isopropílico ($(CH_3)_2CHOH$, IPA, anhydrous, Sigma-Aldrich 99,50%), en la figura XXXII se presenta un diagrama de flujo para explicar los pasos de la preparación del precursor de BCP.

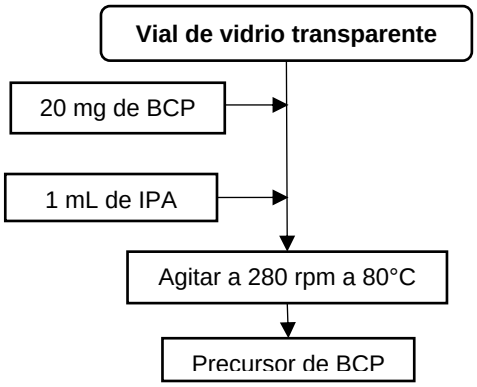


Figura XXXII. Diagrama de flujo de la preparación del precursor de BCP.

(ii) Técnica de recubrimiento

Para el recubrimiento se usa SC por deposito dinámico. Primero se encinta la parte con FTO del sustrato. Luego se realiza un depósito dinámico de 80 µL de BCP a 6000 rpm durante 20 s. Por último, se lleva a tratamiento térmico a 100°C y se deja enfriar, en la figura XXXIII se presenta un diagrama de flujo de los procedimientos para la elaboración de la capa de BCP.

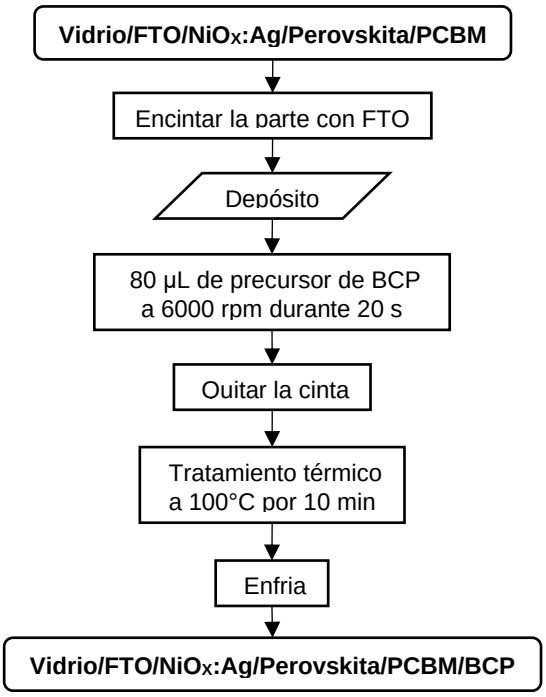


Figura XXXIII. Diagrama de flujo del depósito de la capa de BCP.

g) Elaboración de contactos metálicos

Para el depósito de contactos metálico se usa un sistema de evaporación térmica en alto vacío (modelo TE-12, Intercovamex). Como primer paso, sobre la última capa se coloca una mascarilla de tal manera que los contactos que se depositen queden separados, ver figura XXXIV. El segundo paso es colocar las celdas para que se deposite los contactos de plata (Ag) de espesor aproximado de 100 nm, la evaporación térmica se realizó a una tasa de 1 $Å s^{-1}$ en una cámara de alto vacío de $2{,}6x10^{-5}$Torr. En la figura XXXIV se presenta una fotografía de una celda de p-i-n PSC.

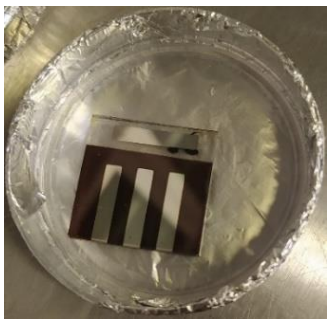


Figura XXXIV. Fotografía de la PSC como producto final.

B. Técnicas experimentales de caracterización

Las siguientes técnicas se usan para caracterizar tanto las películas delgadas de NiO_x:Ag, que es el tema principal de estudio en este trabajo, y caracterizar las p-i-n PSCs en las que se usa las películas de NiO_x: Ag.

1) Perfilometría

Sirve para medir el espesor y la rugosidad de películas, consiste en medir la altura de un desnivel intencionalmente producido en la capa que se desea medir. El perfilómetro registra el desplazamiento vertical del palpador mientras realiza un barrido horizontal manteniendo constante una fuerza del diamante sobre la muestra. El equipo registra de manera continua el perfil de las alturas del recorrido del palpador sobre la muestra [92]. En la figura XXXV se muestra las partes de un perfilómetro durante un proceso.

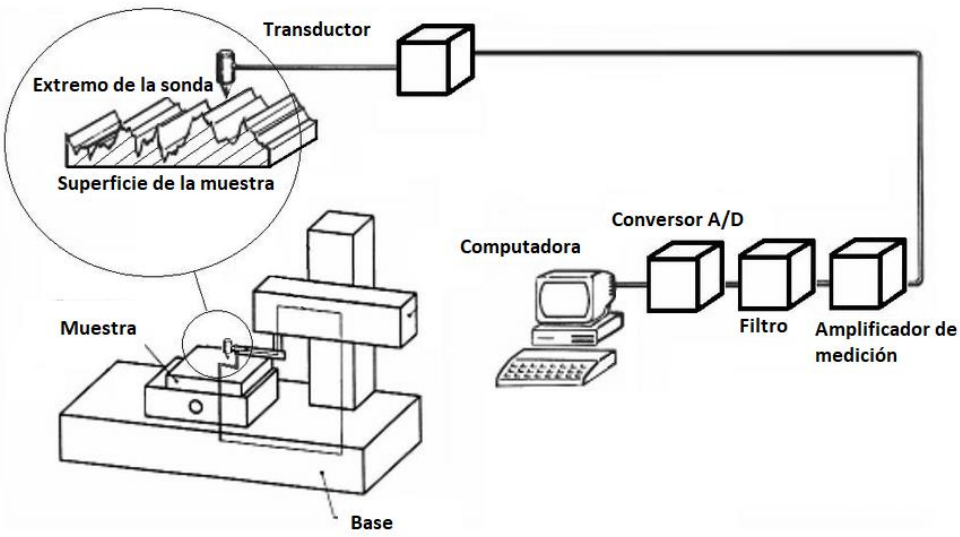


Figura XXXV. Esquema de un perfilómetro de contacto completo [93].

2) Conductividad eléctrica

Una de las principales características de un sólido es la capacidad de conducir corriente eléctrica. La ley de Ohm relaciona la corriente (I) que se genera al aplicar una diferencia de potencial (V) en los extremos del sólido, esta relación se muestra en la ecuación 25.

$$V = IR \tag{25}$$

Donde R es la resistencia del material a través del cual pasa la corriente y está en unidad de ohmios (Ω).

El valor de R esta influenciado por la configuración del dispositivo y para muchos materiales es independiente de la corriente. La resistividad ($\rho = [\Omega \cdot \mathrm{m}]$) es intrínseco del material, pero para relacionar R con ρ se necesita la geometría del solido que se está midiendo, donde la resistividad esta dado por la ecuación 26.

$$R = \rho \frac{L}{A} \tag{26}$$

Donde A y L son datos geométricos que representan la sección transversal del dispositivo y la longitud respectivamente [94].

La conductividad eléctrica ($\sigma = [(\Omega \cdot \mathrm{m})^{-1}]$) es el reciproco de la resistividad que indica la facilidad con la que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica, la relación se presenta en la ecuación 27.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{27}$$

a) Conductividad transversal

Para medir la conductividad se puede medir primero la resistividad, para ello se puede armar un circuito usando el método de dos puntas. Sin embargo, se debe tener en cuenta que en este tipo de circuito se mide la resistencia total, la resistencia de los cables, la resistencia de contacto y la resistencia del dispositivo que se quiere medir. Mientras que en el método de medición de cuatro puntas se puede armar un circuito de forma que al hallar las equivalencias podemos hallar directamente la resistencia del dispositivo y por ende la resistividad [95].

b) Conductividad de cuatro puntos

En la figura XXXVI se observa el esquema del circuito de dos puntas y el de cuatro puntas. Con la disposición de dos puntas (figura XXXVIa) se puede hallar la resistencia total (R_T), es imposible determinar la resistencia del dispositivo bajo prueba (R_{DUT}) con solo la sonda de dos puntas, debido a que se debe tener en cuenta la resistencia del cable (R_w) y la resistencia de contacto (R_C), R_T viene dada por la ecuación 28:

$$R_T = R_w + R_C + R_{DUT} \tag{28}$$

La trayectoria de la disposición de cuatro puntas (figura XXXVIb) es idéntica a la de 2 puntas, sin embargo, el voltaje ahora se mide con dos contactos adicionales. Aunque la ruta de voltaje también contiene R_w y R_C, la corriente que fluye a través de la ruta de voltaje es muy baja debido a la alta impedancia de entrada del voltímetro. Por lo que las caídas de voltaje en R_w y R_C son muy pequeñas y pueden despreciarse y el voltaje medido es esencialmente la caída de voltaje en el dispositivo bajo prueba (DUT). Al usar cuatro en lugar de dos puntas, se elimina la caída de voltajes parásitos [95].

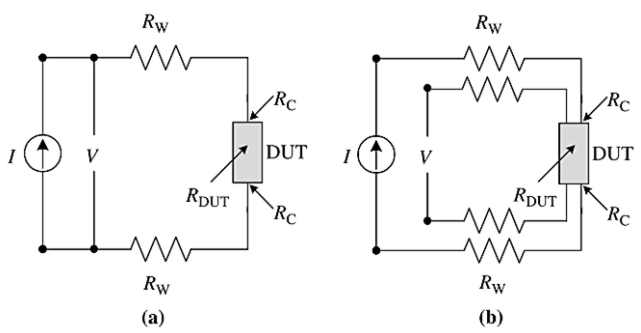


Figura XXXVI. Esquema de circuitos para medir la resistencia de un DUT, en a) circuito para medir con el método de dos puntas y en b) circuito con disposición para medir por el método de 4 puntas [95].

La resistencia efectiva del sistema puede depender de la polaridad de la fuente, en la ecuación 29 se muestra la representación de los potenciales de contacto.

$$V^+ = \xi_A + I^+ - \xi_B \tag{29}$$

Donde ξ_A y ξ_B representa los potenciales de contacto en las uniones, que sería la caída de potencial debido a R_w y R_C, el super índice (+) indica que la corriente circula como se muestra en la figura XXXVI, en la ecuación 30 se muestra lo mencionado:

$$V^- = \xi_A - I^- - \xi_B \tag{30}$$

Sumando la ecuación (29) y (30) se obtiene la ecuación (31).

$$V^+ - V^- = (I^+ + I^-)R \tag{31}$$

De (31) se obtiene (32).

$$R = \frac{V^+ - V^-}{(I^+ + I^-)} \tag{32}$$

3) Fotoconductividad

La radiación de luz visible induce transiciones electrónicas en un material fotoconductor. Se pueden generar portadores de carga adicionales como consecuencia de las transiciones de electrones inducidas por absorción de fotones de la luz, donde el aumento de la conductividad se denomina fotoconductividad. Así, cuando se ilumina una muestra de un material fotoconductor, la conductividad aumenta. Se mide una corriente foto inducida y su magnitud está en función directa de la intensidad de la radiación de luz incidente, o la velocidad a la que los fotones de luz golpean el material fotoconductor [94]. La variación en el tiempo de la fotocorriente es conocida como fotoconductividad transitoria, depende de la presencia de estados asociados a defectos o impurezas (centros de atrapamiento) y de su distribución [96]. En la figura XXXVII se muestra un esquema de cómo se mide la fotoconductividad.

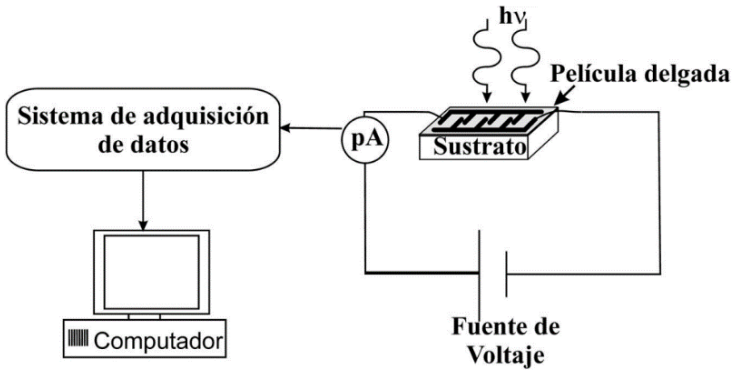


Figura XXXVII. Esquema de cómo se mide la fotoconductividad a partir de generar una fotocorriente [96].

Uno de los aspectos importantes que se debe tener en cuenta en el tipo de fotoconductividad que se mide son los contactos eléctricos. El contacto siempre puede suministrar la corriente requerida por el fotoconductor, por ello normalmente se usa contactos óhmicos, este modo se denomina foto conducción secundaria. Se debe tener en cuenta que los contactos no afecten la fotoconductividad, lo que significa que en un sistema homogéneo uniformemente iluminado las densidades de electrones y huecos deben ser uniformes en todo el material. El transporte de cargas a través del material en respuesta a un campo eléctrico aplicado no afectará su distribución. Por lo tanto, la densidad de

electrones en estado estacionario *n* viene dada directamente en términos de la tasa de foto generación *G*, que es el número de pares electrón-hueco excitados por unidad de volumen, por unidad de tiempo (tiempo de recombinación t_n^R) como se muestra en la ecuación 33.

$$n = G t_n^R \tag{33}$$

La fotocorriente se obtiene dividiendo esta expresión por el tiempo de tránsito t_n de un electrón libre entre los electrodos. Por lo tanto, la densidad de fotocorriente de electrones J_n está dado por la ecuación 34.

$$J_n = qG\frac{t_n^R}{t_n} \tag{34}$$

Esta expresión muestra la característica significativa de los fotoconductores secundarios, es decir exhiben la ganancia fotoconductora (*g*), que está dada por la ecuación 35.

$$g = \frac{\tau_n^R}{t_n} \tag{35}$$

g es igual al número de electrones que pasan a través del fotoconductor por cada fotón absorbido. En esta definición se supone que cada fotón absorbido produce un par electrón-hueco libre. En un fotoconductor de alta movilidad y larga vida útil, la ganancia del fotoconductor puede ser bastante grande [97].

4) Microscopia óptica

La microscopía óptica se usa para estudiar microestructuras, usando sistemas ópticos y de iluminación como elementos básicos [94]. La técnica de microscopía óptica usa luz visible y un sistema de lentes ópticos para observar y registrar imágenes magnificadas de la superficie de una muestra, estas usan escalas micrométricas [98]. Existen dos modos básicos de operación de un microscopio óptico dependiendo de la manera en que la luz es incidida sobre la muestra: por transmisión y por reflexión. El modo de transmisión se usa comúnmente para analizar muestras lo suficientemente delgadas para que la luz pueda atravesarlas [99]. Para los materiales que son opacos a la luz visible solo se observa la superficie usando el microscopio en modo de reflexión. Los contrastes

en la imagen producida resultan de las diferencias en la reflectividad de las diversas regiones de la microestructura [94].

Dos componentes del microscopio son importantes en la formación de la imagen: Primero el lente del objetivo, que recoge la luz difractada por la muestra y forma una imagen ampliada, imagen real en el plano de la imagen intermedia real cerca de los oculares. Segundo la lente condensadora, que enfoca la luz del iluminador en un área pequeña de la muestra. Tanto el objetivo como el condensador contienen múltiples lentes, elementos que funcionan cerca de sus límites teóricos. Componentes menos críticos para la formación de imágenes son el tubo y los oculares, el colector de la lámpara y el portalámparas y su cable, filtros, polarizadores, retardadores y la platina y el soporte del microscopio con diales de enfoque grueso y fino. En la figura XXXVIII se muestra un esquema de un microscopio óptico donde se señala las partes del microscopio [100].

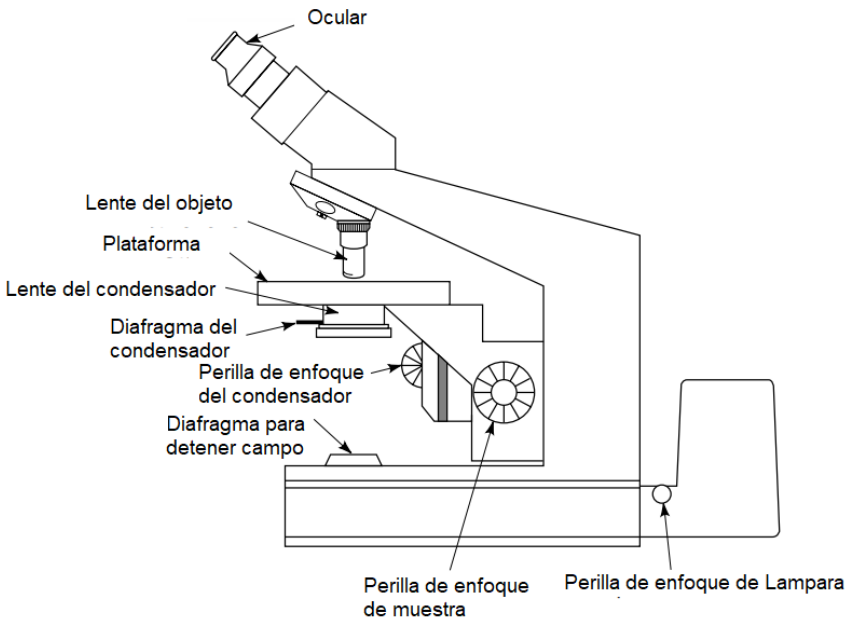


Figura XXXVIII. Esquema un microscopio óptico [100].

5) Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es utilizada para escanear superficies, cuyas dimensiones van desde espacio atómico hasta una décima de milímetro. Utiliza fuerzas de campo cercano entre los átomos del vértice de la punta de la sonda y la superficie para

generar señales de la topografía de la superficie. La sonda puede escanear sobre una superficie estacionaria o puede permanecer estacionaria mientras un escáner mueve la superficie de la muestra debajo. En el AFM, la punta de la sonda suele estar hecha de SiO_2 o Si_3N_4 y en un resorte en *cantilever*. Un sensor de movimiento de la sonda detecta el espacio entre el vértice de la punta y la muestra y proporciona una señal de corrección para controlar el movimiento del escáner piezoeléctrico. En el AFM, las fuerzas de campo cercano entre la punta y la muestra detectadas por un sistema de deflexión de haz se utilizan para detectar el espacio. El escáner controla la sonda que se mueve sobre la muestra en tres dimensiones de manera precisa [101]. En la figura XXXIX se presenta un esquema de los componentes de un AFM.

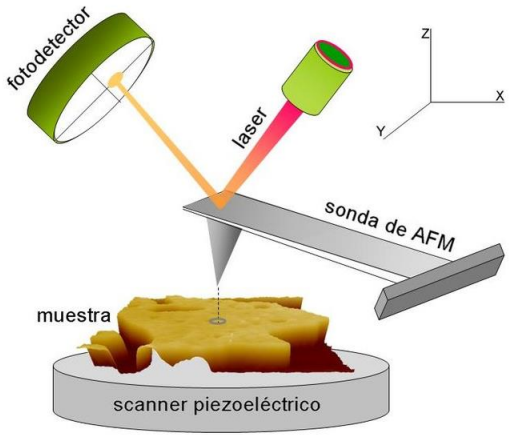


Figura XXXIX. Esquema de los componentes del AFM [102].

6) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de imagen de superficie que genera imágenes de alta resolución [98]. SEM es un tipo de microscopio electrónico que crea varias imágenes (morfología de superficie) enfocando un haz de electrones de alta energía en la superficie de una muestra y detectando señales de la interacción del electrón incidente con la superficie de la muestra [103]. La característica más importante de un SEM es la apariencia tridimensional de sus imágenes debido a su gran profundidad de campo. Además, un sistema SEM permite obtener información química de una muestra mediante el uso de varias técnicas, incluido el equipamiento del espectrómetro de dispersión de

energía de rayos X (EDS) [101]. El haz de electrones incidente, con una carga negativa, interactúa con el material que tiene una disposición específica, nubes de electrones producen varias señales que reflejan el detalle topográfico y la composición atómica de la superficie de la muestra escaneado. El haz de electrones incidente provoca la emisión de rayos X de los átomos en la superficie de la muestra, de electrones retro dispersados elásticamente (o primarios), electrones inelásticos secundarios y electrones Auger. Los electrones secundarios son los más valiosos para obtener la morfología/topografía de la muestra. A partir de los electrones secundarios se pueden producir imágenes de alta resolución que revelan detalles de alrededor de 1 a 5 nm, mientras que los rayos X característicos se utilizan mediante una técnica conocida como análisis de rayos X de dispersión de energía (EDX) para identificar la composición elemental y los electrones Auger son utilizado en técnicas analíticas de superficie [98]. En la figura XL se presenta un diagrama esquemático de un SEM.

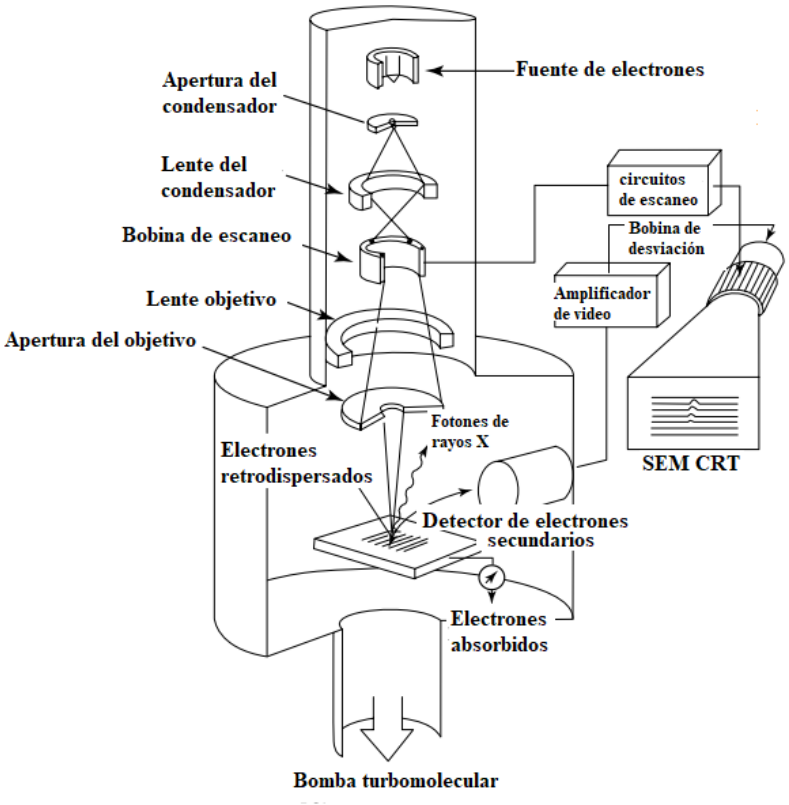


Figura XL. Diagrama esquemático de un SEM [95].

Un cañón de electrones ubicado en la parte superior del instrumento emite electrones. Los dos tipos principales de cañones de electrones son los cañones de emisión de campo (FEG, de los términos en inglés *field emission guns*), que producen un fuerte campo eléctrico que arranca los electrones de los átomos, y los cañones termoiónicos en los que el filamento se calienta hasta que los electrones se desprenden (filamento de tungsteno (W)), se utilizan típicamente cristales de estado sólido (CeB_6 o LaB_6). Luego, estos electrones se aceleran a un voltaje entre 1 y 40 kV y se condensan en un haz estrecho que se utiliza para la obtención de imágenes y el análisis. La muestra se encuentra cerca del extremo inferior de la columna [98].

7) Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

EDS llamada también análisis de EDX se utiliza como accesorio del SEM [98]. Los rayos X se utilizan para crear un pulso de electrones donde la altura del pulso o el número de portadores generados es proporcional a la energía de los rayos X. La variación del potencial de aceleración del haz de electrones tiene varios impactos en la generación de rayos X, que no se crean con una energía superior a la energía del electrón incidente. Por otro lado, el aumento del potencial de aceleración hace que aumente la penetración de los electrones en la muestra, aumentando el volumen muestreado, esto degrada la resolución espacial y normalmente aumenta la señal de fondo [104]. El detector de rayos X en el EDS es un semiconductor de polarización inversa (generalmente Si o Ge). Los rayos X de la muestra pasan a través de una delgada ventana de berilio a una de Li detector, que debe enfriarse con nitrógeno líquido en todo momento para evitar la difusión de Li y reducir la corriente de fuga del diodo. Cada rayo X absorbido crea pares electrón-huecos que son barridos fuera del diodo por el alto campo eléctrico en la región de carga espacial. El pulso de carga se convierte en un pulso de voltaje mediante un preamplificador sensible a la carga, luego se pasa a un analizador multicanal que mide y clasifica los pulsos del preamplificador y los asigna al canal apropiado (ubicación de memoria) en la pantalla, con la ubicación o el número del canal calibrado para corresponder a energía de rayos X. En los microscopios electrónicos de barrido no solo se usa detectores de EDS si no también

detectores de espectroscopía de dispersión de longitud de onda (WDS, de los términos en inglés *wavelength dispersive spectrometer*) como se presenta en la figura XLI, los dos espectrómetros se complementan entre sí [95].

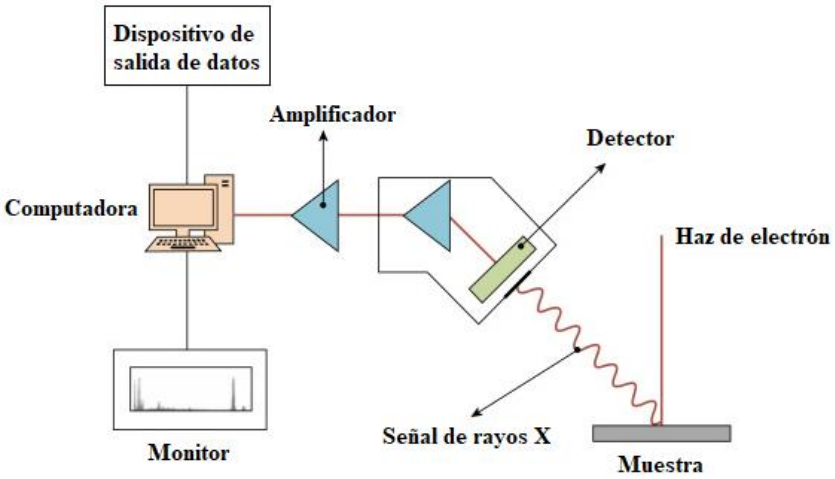


Figura XLI. Esquema de un sistema de detección de EDS [105].

EDS se usa comúnmente para el análisis rápido de muestras y WDS para mediciones de alta resolución [95]. Un espectro EDS se presenta como la intensidad de las líneas de rayos X características en todo el rango de energía. Un espectro en un rango de 0,10 a aproximadamente 10–20 keV puede mostrar tanto elementos ligeros como pesados. Los espectros EDS son similares a los espectros WDS, pero la identificación de elementos individuales a partir de los espectros EDS es más sencilla que a partir de los espectros WDS porque cada línea característica generada por un elemento específico exhibe una energía de rayos X única. Sin embargo, la relación señal-ruido es menor que la de WDS y la resolución, en términos de energía, es unas 10 veces menor que la de WDS. EDS es una técnica atractiva para el análisis cualitativo de elementos [101]. Sin embargo, esta técnica Tiene algunas limitaciones como herramienta de análisis. La sensibilidad está limitada a concentraciones del orden del 0,1% en el volumen muestreado. Una segunda limitación es que el volumen muestreado es relativamente grande en comparación con el grosor de las películas delgadas de semiconductores y las partículas

submicrónicas profundas. Una limitación final es que proporciona información estrictamente atómica en lugar de molecular [104].

8) Difracción de rayos X (XRD)

La Técnica de difracción de rayos X es no destructiva, se usa para caracterizar materiales cristalinos. El cual nos proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones de cristales y otros parámetros estructurales, como tamaño de grano medio, cristalinidad, deformación y defectos de cristal. Por interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersos en ángulos específicos desde cada conjunto de planos paralelos en una muestra se produce picos de XRD, los cuales se presentan en difractogramas. Las intensidades máximas están determinadas por las posiciones atómicas dentro de los planos de la red [103]. La XRD de las muestras cristalinas revelan la presencia de picos bien definidos en ángulos de dispersión específicos, mientras que las muestras amorfas muestran un máximo de intensidad que se extiende sobre varios grados (*2θ*). La difracción de rayos X por un cristal se describe mediante la ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos X con el espaciamiento interatómico, y viene dada por la ecuación 36. Donde d es la distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, *θ* es el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda del haz y n denota un número entero, conocido como el orden de la reflexión y es la diferencia de trayectoria, en términos de longitud de onda, entre ondas dispersas por planos adyacentes de átomos [98].

$$2dsin\,2\Theta = n\lambda \tag{36}$$

En la figura XLII se presenta el esquema de un difractómetro que es un aparato que se utiliza para determinar los ángulos en los que se produce la difracción. El contador está sobre un carro móvil que también puede girar sobre el eje O, su posición angular está marcada en una escala graduada. El carro y la muestra están acoplados mecánicamente de tal manera que la rotación de la muestra va acompañada de una rotación del contador esto asegura que los ángulos de incidencia *θ* y reflexión en *2θ* se mantengan iguales entre sí. Los colimadores se incorporan dentro de la trayectoria del haz para producir un haz bien

definido y enfocado. Se utiliza un filtro que proporciona un haz casi monocromático. A medida que el contador se mueve a una velocidad angular constante, un registrador traza automáticamente la intensidad del haz difractado (supervisado por el contador) en función del ángulo de difracción, que se mide experimentalmente. El tamaño y la geometría de la celda unitaria pueden determinarse a partir de las posiciones angulares de los picos de difracción, mientras que la disposición de los átomos dentro de la celda unitaria está asociada con las intensidades relativas de estos picos [91]. Se coloca una muestra S en forma de placa plana que se apoya sobre el eje rotulado como O de modo que sean posibles las rotaciones alrededor del eje, este eje es perpendicular al plano de la página. La fuente del haz de rayos X monocromático está en el punto T, y las intensidades de los haces difractados se detectan con un contador denominado C. La muestra, la fuente de rayos X y el contador son todos coplanares [94].

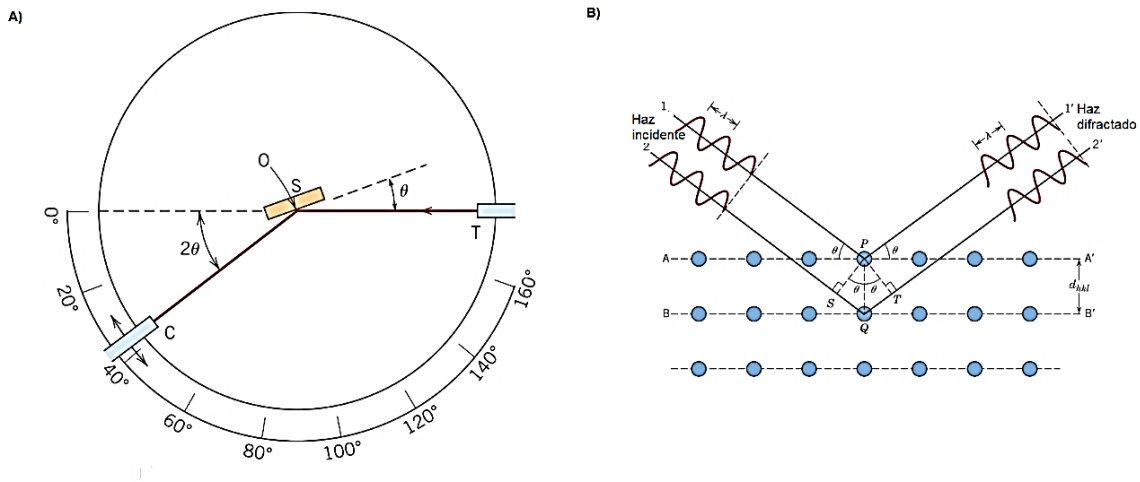


Figura XLII. A) Esquema de un difractómetro, donde T representa la fuente de rayos X, S la muestra, C el detector y O el eje alrededor del espécimen y el detector giratorio. B) Representación de la XRD en los planos de los átomos (A-A' y B-B') [94].

Para el análisis de películas delgadas la técnica de XRD utiliza una disposición óptica especial para detectar la estructura cristalina de las películas y recubrimientos sobre un sustrato. El haz incidente se dirige al espécimen con un ángulo de observación pequeño (generalmente <1°) y el ángulo de observación se fija durante la operación y solo el

detector gira para obtener las señales de difracción, como se ilustra en la Figura XLIII. La XRD de película delgada requiere un haz incidente paralelo, no un haz divergente como en la medición de difracción normal. Además, se coloca un monocromador en el camino óptico entre el tubo de rayos X y la muestra, no entre la muestra y el detector. El pequeño ángulo de incidencia del haz incidente asegura que suficientes señales de difracción provengan de una película delgada o una capa de revestimiento en lugar del sustrato [101].

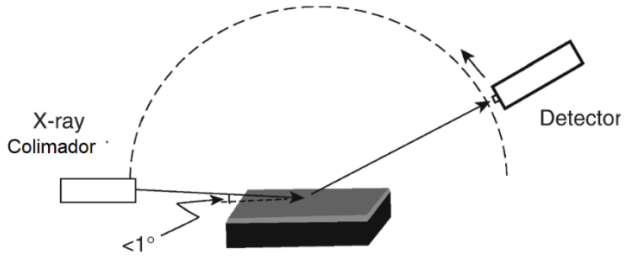


Figura XLIII. Esquema de un arreglo óptico para media películas delgadas en un difractómetro [101].

9) Espectroscopía Raman

La espectroscopía vibracional es una técnica para analizar la estructura de las moléculas mediante el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y las vibraciones nucleares en las moléculas. La espectroscopía vibracional detecta las vibraciones moleculares por la absorción de luz infrarroja o por la dispersión inelástica de la luz por parte de una molécula. Las técnicas de espectroscopía vibratoria más utilizadas son Raman e infrarroja transformada de Fourier, las cuales usan ondas electromagnéticas con longitudes del orden de 10^{-7} m. Cuando se irradian materiales con radiación electromagnética de una sola frecuencia, la luz será dispersada por moléculas de forma tanto elástica como inelástica. La dispersión elástica significa que la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la de la radiación y la dispersión inelástica significa que la luz dispersada tiene una frecuencia diferente a la de la radiación. La dispersión elástica se denomina dispersión Rayleigh, mientras que la dispersión inelástica se denomina dispersión Raman. En la figura XLIV se ilustra como la dispersión elástica y la inelástica pueden entenderse en términos de transferencia de energía [101].

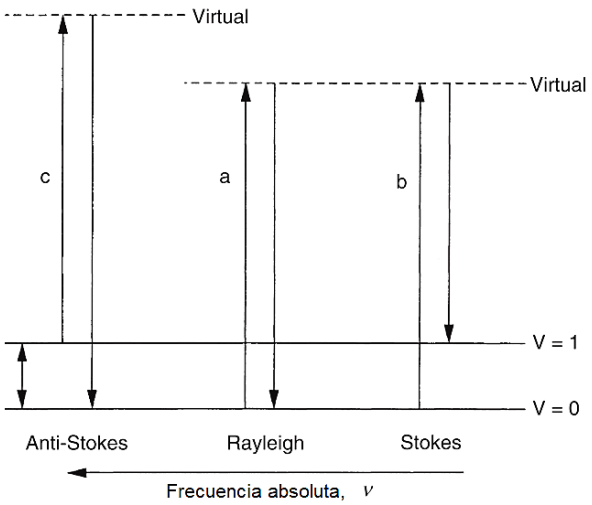


Figura XLIV. Ilustración de dispersión elástica e inelástica de la luz sobre una molécula. a) Rayleigh, b) Stokes y c) anti-Stokes [101].

Los fotones de la radiación electromagnética pueden excitar la vibración molecular a un nivel más alto cuando la frecuencia del fotón es igual a la frecuencia de vibración molecular $\nu_{ph} = \nu_{vib}$. Si la vibración excitada vuelve a su nivel inicial (figura XLIVa), no hay transferencia de energía neta de los fotones. Los cambios de energía en los fotones dispersos se expresan como cambios de frecuencia. Si la frecuencia del fotón disminuye de ν_{ph} a $\nu_{ph} - \nu_{vib}$, el nivel de energía final de la vibración molecular es mayor que la energía inicial (Figura XLIVb), se llama dispersión de Stokes. Si la frecuencia del fotón aumenta de ν_{ph} a $\nu_{ph} + \nu_{vib}$, el nivel de energía final es menor que la energía inicial (figura XLIVc), se denomina dispersión anti-Stokes. Un espectro Raman comúnmente registra los cambios de frecuencia causados por la dispersión de Stokes por las moléculas. Tal cambio de frecuencia (diferencia entre la radiación y la frecuencia de dispersión) se denomina cambio de Raman en el espectro, que debe estar en el mismo rango que el espectro de absorción infrarroja [101]. En la figura XLV se muestra el esquema de la disposición óptica de un sistema microscópico Raman.

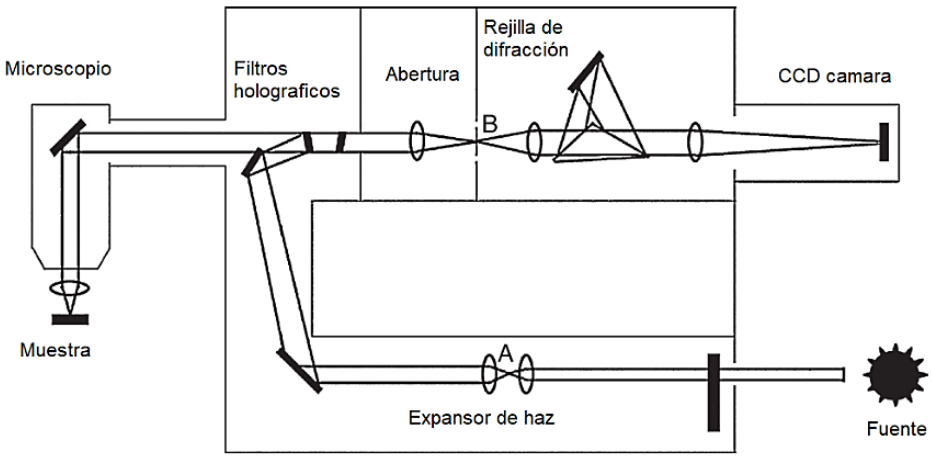


Figura XLV. Diagrama óptico de un diagrama de un microscopio Raman [101].

Un rayo láser pasa a través de un filtro para convertirse en un rayo de longitud de onda única que luego se enfoca en una superficie de muestra por el microscopio. La luz dispersada Raman reflejada desde un área de la muestra es recolectada por el microscopio y enviada al detector. La luz dispersada Raman, que resulta de la dispersión inelástica, es débil en comparación con la luz láser incidente. Por lo tanto, se debe usar un filtro holográfico para bloquear la luz láser que ingresa al sistema detector. La longitud de onda de la luz de dispersión Raman se selecciona mediante un sistema de rejilla de difracción antes de ser registrada por un detector. Los microscopios Raman pueden examinar áreas microscópicas de materiales enfocando el rayo láser hasta el nivel de un micrómetro sin mucha preparación de la muestra, siempre que una superficie de la muestra esté libre de contaminación [101].

10) Espectroscopía de UV- Vis

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) se utiliza para obtener los espectros de absorbancia de una molécula, compuesto en solución o como sólido. Cuando las moléculas absorben la energía luminosa adecuada, los electrones en el estado fundamental se excitan hasta los niveles de estado excitado. La región de energía UV-vis para el espectro electromagnético cubre 1,50 - 6,20 eV que se relaciona con un rango de longitud de onda de 800 - 200 nm [103]. Cuando el haz de luz pasa a través de la muestra, una parte puede ser absorbida, mientras que el resto se transmitirá a través de la muestra.

La espectrometría UV-Vis obedece la ley de Beer-Lambert, dice que cuando un haz de luz pasa a través de una muestra absorbente, la absorbancia (*α*) es directamente proporcional a la concentración (*C*) de la sustancia absorbente y la longitud de la trayectoria (*l*), y viene dada por la siguiente ecuación:

$$\alpha = log\left(\frac{I_t}{I_i}\right) = \varepsilon l C \tag{37}$$

Donde ε es el coeficiente de absorción molar o extinción que es característico de un compuesto dado bajo condiciones definidas (longitud de onda, solvente y temperatura) (mol^{-1}/dm^{-3} cm), *l* en centímetros, y C en $mol \cdot dm^{-3}$. ε es característico de una molécula determinada en condiciones de longitud de onda, disolvente y temperatura definidos con precisión, y es independiente de la concentración y la longitud del camino. La relación entre la intensidad de la luz transmitida (I_t) y la intensidad de la luz incidente (I_i) a una longitud de onda fija se denomina transmitancia ($\tau = \frac{I_t}{I_i}$), y al logaritmo negativo de se le denomina absorbancia ($\alpha = -\log \tau$). Se utiliza un espectrofotómetro para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética y consta de una lámpara de deuterio y tungsteno, para las longitudes de onda de la región ultravioleta y visible, respectivamente, una celda de muestra, una celda de referencia, un detector y un monocromador (figura XLVI) [98].

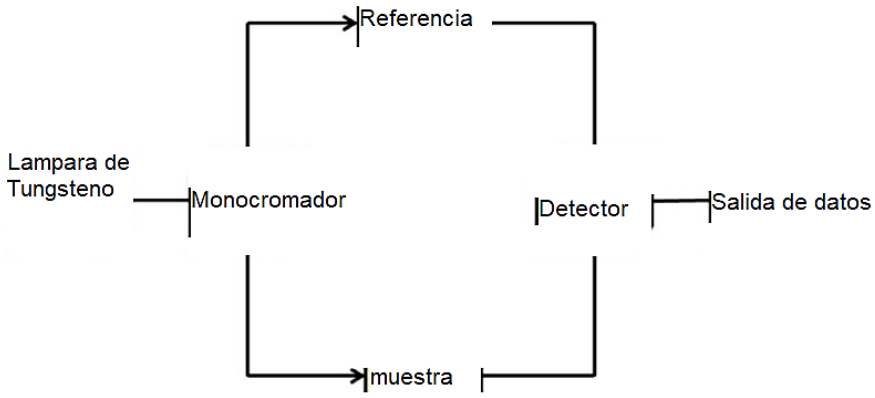


Figura XLVI. Esquema de lo que está compuesto un espectrómetro de UV-Vis [98].

En la espectrometría UV-Vis, la luz policromática generada por la fuente se enfoca en la rendija de entrada de un monocromador, ilustrado en la figura XLVI, que transmite

selectivamente una banda estrecha de luz [98]. El monocromador se puede considerar como un filtro sintonizable con un paso de banda $\Delta\lambda$ y una resolución $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$. La luz ingresa al monocromador a través de una rendija de entrada estrecha. La luz que cae sobre el prisma o rejilla se dispersa, descomponiendo la luz en sus componentes espectrales, con el propósito de tener un índice de refracción dependiente de la longitud de onda. Una rejilla consta de muchas líneas paralelas equidistantes inscritas en un sustrato pulido (vidrio o metal fil sobre vidrio) con típicamente entre 4 000 y 20 000 líneas o surcos por centímetro. La luz dispersada depende de la distancia entre surcos y del ángulo de incidencia. La luz dispersa pasa a través de una rendija de salida estrecha que controla en gran medida la resolución espectral. Las longitudes de onda varían cambiando la posición angular del prisma o la rejilla. En un monocromador, solo se selecciona una banda estrecha de longitudes de onda para la medición de la transmisión, evitando la excitación simultánea de procesos competitivos que pueden resultar de otras longitudes de onda [95].

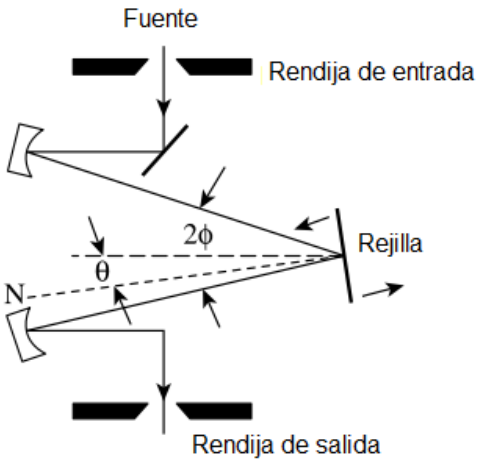


Figura XLVII. Esquema de un monocromador [95].

11) Fotorespuesta de las PSCs

En esta sección se describe las técnicas experimentales que sirve para caracterizar la PSCs, permiten hallar las eficiencias de las celdas solares.

a) Curva característica de corriente – voltaje

Las celdas solares caracterizan y se comparan principalmente con cuatro parámetros que son: corriente en corto circuito (I_{SC}), voltaje en circuito abierto (V_{OC}), factor

de forma (FF) y la eficiencia de conversión de energía (η). Estos parámetros se ven representados en la curva característica *I-V* [55]. En la figura XLVIIIa se presenta una superposición de gráficos *I-V*, hace referencia a un diodo en cortocircuito o polarizado inversamente (V negativo), no pasa corriente (o es insignificante) en la oscuridad, y en la luz pasa I_{SC}, la cual es proporcional a la intensidad de la luz. Entonces, midiendo la corriente inversa se puede medir la intensidad de la luz por lo que el dispositivo se llama fotodiodo [52]. En la figura XLVIIIb se presenta un esquema del circuito donde muestra que la curva *I-V* de la celda y la carga determinan la corriente y el voltaje de salida. En la figura XLVIIIc se muestra la curva *I-V* con una carga de batería ideal. En la figura XLVIIId se muestra la curva *I-V* con una carga de resistencia ideal [52].

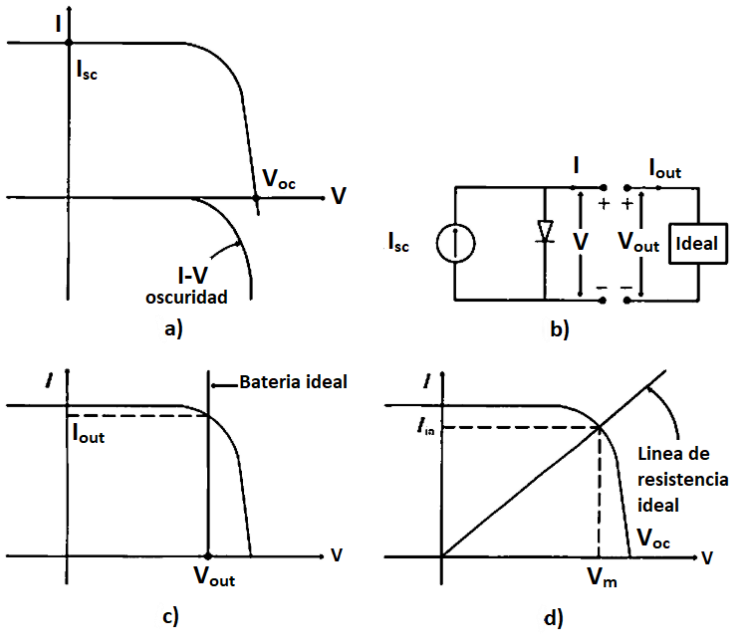


Figura XLVIII. En a) se muestra la superposición de curvas *I-V* de un diodo en cortocircuito de I_{SC} en la oscuridad y la luz, en b) se presenta un esquema del circuito donde se obtuvo las curvas *I-V*, en c) se muestra la curva *I-V* con una carga de batería ideal y en d) se muestra la curva *I-V* con una carga de resistencia ideal [52].

La curva *I-V* se puede expresar como una variación de la ecuación del fotodiodo agregando corriente generada, como se muestra en la ecuación 38 [55].

$$I = I_0 \left[exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] - I_L \tag{38}$$

Donde I es corriente, I_0 es corriente de saturación del diodo, I_L es fotocorriente, q carga del electrón, n_L es factor de linealidad del diodo, k es constante de Boltzmann, T es temperatura absoluta. Por convención se puede invertir y tener la ecuación 39.

$$I = I_L - I_0 \left[exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (39)$$

(i) Corriente en corto circuito (I_{SC})

Es la corriente máxima generada por la celda cuando el voltaje de la celda es cero. Por lo que $I_L = -I_{SC}$, la corriente en corto circuito es usualmente representado en términos de la densidad de corriente en unidades de mA·cm^{-2} [55].

El parámetro que determina la razón de portadores recolectados en relación con el flujo de fotones incidentes para una determinada longitud de onda se denomina respuesta espectral interna en función de la longitud de onda ($SR_{int}(\lambda)$) de la celda, en la ecuación 40 se muestra la ecuación para hallar $SR_{int}(\lambda)$ [52].

$$SR_{int}(\lambda) = \frac{J_{SC}(\lambda)}{q\phi(\lambda)[1-r(\lambda)]} \quad (40)$$

Integrando $SR_{int}(\lambda)$ se puede hallar densidad de corriente en corto circuito (J_{SC}) como se muestra en la ecuación 41.

$$J_{SC} = q \int_0^{\lambda m} SR_{int}(\lambda)\phi(\lambda)[1 - r(\lambda)]d\lambda \quad (41)$$

Donde $\phi(\lambda)$ es flujo de fotones monocromáticos.

(ii) Voltaje de circuito abierto (V_{OC})

Es el voltaje máximo que la celda puede tener cuando $I = 0$, en estas condiciones, se remplaza en la ecuación 39 y se obtiene la ecuación 42 [55].

$$V_{OC} = \frac{KT}{q} Ln(\frac{I_L}{I_0} + 1) \quad (42)$$

(iii) Factor de Forma FF

El factor de forma es un parámetro que se define como la razón entre la máxima potencia que puede entregar una celda (P_M) y la potencia ideal que es el producto de V_{OC} por I_{SC} como se muestra en la ecuación 43 [55].

$$FF = \frac{P_M}{V_{OC} x I_{SC}} \tag{43}$$

(iv) Eficiencia de una celda (η)

La eficiencia de conversión de energía (*η*) se define como la razón entre la energía producida por la celda (P_M) y la energía incidente de la fuente de radiación (P_{in}), se muestra en la ecuación 44 [55].

$$\eta = \frac{P_M}{P_{in}} = \frac{I_M x V_M}{P_{in}} = \frac{FF x V_{OC} x I_{CS}}{P_{in}} \tag{44}$$

b) Eficiencia cuántica externa EQE

También conocido como la eficiencia de conversión de fotón incidente a electrón generado (IPCE, términos en inglés *incident photon current efficiency*). Proporciona información sobre la eficiencia con la que la celda solar convierte los fotones en pares de electrón-hueco en función de la longitud de onda.

Sí se conoce la respuesta espectral (*SR*) en función de la longitud de onda se puede conocer la eficiencia cuántica externa [51].

$$EQE(\lambda) = \frac{SR(\lambda)\varepsilon_{\gamma(\lambda)}}{e} = SR(\lambda)hc/(e\lambda) \tag{45}$$

Sí se sabe cuántos fotones se reflejan o transmiten (cuántos fotones no se absorben en el material fotoactivo y, por lo tanto, no generan un par electrón-hueco), se puede obtener eficiencia cuántica interna (IQE, términos en inglés *internal quantum efficiency*) conociendo la *SR* y la reflectancia ($r_{(\lambda)}$) se obtiene la ecuación 46 [51].

$$IQE_{(\lambda)} = \frac{EQE_{(\lambda)}}{(1-r_{(\lambda)})} \tag{46}$$

La caracterización se basa en mediciones de pequeñas fotocorrientes con la luz continua monocromática. Esta técnica es especialmente adecuada para celdas solares emergentes [106]. En la figura XLIX se muestra un esquema de la configuración que se usa para medir la IPCE. El Esquema es de la maquina Dyenamo IPCE donde se representa con números la posición de los instrumentos, 1 es la fuente de luz, 2 es el monocromador, 3 es la rueda de filtro, 4 es la lente, 5 es el conjunto de divisor de haz + diodo de referencia, 6 es tablero de adquisición digital, 7 es apertura/Soporte de celda, 8 es la posición de la

celda solar, 9 es el fotodiodo de Si calibrado, 10 es la (Opcional, no se muestra en el esquema) lente de enfoque.

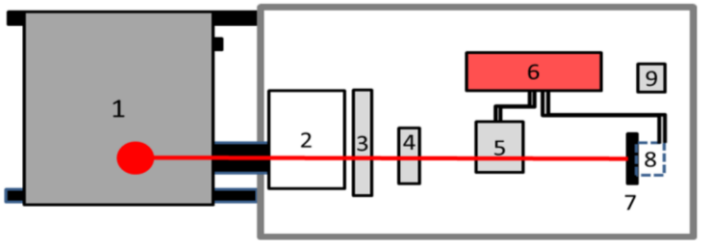


Figura XLIX. Esquema del Dyenamo IPCE [106].

Generalmente se usa como fuente de luz de xenón el cual es filtrado para dejar pasar luz de un rango adecuado para la caracterización. El monocromador es donde se establece la longitud de onda, luego el haz monocromático se divide en dos y se dirige una porción pequeña de luz a un fotodiodo de referencia, su función es rastrear la intensidad de la luz permitiendo la corrección de fluctuaciones de la lámpara. La mayor parte de la luz se dirige al área activa de la celda que se encuentra detrás de la apertura, esta debe ser grande o igual al área de apertura, se recomienda ajustar la posición de la lente de enfoque para minimizar la divergencia del haz. Finalmente, las fotocorrientes del diodo de referencia y la celda se convierten en voltajes usando un amplificador de corriente y se registran simultáneamente para cada longitud de onda [106].

Método de cálculo del IPCE

Cálculo de la eficiencia que tiene la celda para convertir el fotón incidente, proveniente de una luz monocromática con longitud de onda específica, en electrón generado. Se obtiene dividiendo el número de electrones generados en el circuito, entre el número de fotones monocromáticos incidentes a la celda, para lo cual en general se usa la ecuación 47 [106].

$$IPCE(\lambda) = 1240 * \frac{J_{SC(\lambda)}[A \cdot cm^{-2}]}{\lambda[nm] * \phi_{(\lambda)}[W \cdot cm^{-2}]} \quad (47)$$

En la configuración de Dyenamo IPCE, el IPCE se calcula comparando la fotocorriente del dispositivo bajo prueba con el del fotodiodo de Si calibrado, como se muestra en la ecuación 48.

$$IPCEcelda(\lambda) = IPCEsilicio(\lambda) * \frac{J_{SC}\, celda(\lambda)}{J_{SC}\, silicio(\lambda)} \quad (48)$$

Dado que la intensidad de la fuente de luz puede fluctuar ligeramente, una corrección de la intensidad de la luz durante la medición se agrega con la ayuda de la señal de fotocorriente del diodo de referencia, por lo que se obtiene la ecuación 49, donde $J_{SC}refcal$ y $J_{SC}refmeans$ son las señales de fotocorriente del diodo de referencia durante la exploración de calibración y el escaneo de medición, respectivamente.

$$IPCEcelda(\lambda) = IPCEsilicio(\lambda) * \frac{J_{SC}celda(\lambda)}{J_{SC}silicio(\lambda)} * \frac{J_{SC}refcal(\lambda)}{J_{SC}refmeans(\lambda)} \quad (49)$$

J_{SC} de la celda solar de prueba se pone bajo Irradiación solar AM 1,5G (en mA·cm²). Se calcula integrando el espectro medido de IPCE multiplicado por la referencia del espectro solar [106].

IV. Resultados y discusiones

En esta sección se presentan los resultados y sus análisis de las diferentes caracterizaciones y que se realizó a las películas delgadas de óxido de níquel, las películas de perovskita y las celdas solares de perovskita. Se discute los resultados de las diferentes caracterizaciones empezando por los resultados de las caracterizaciones de la película de perovskita, estas están enfocadas en la morfología y la estructura. Luego se presenta las caracterizaciones de las películas delgadas de NiO_x:Ag y se discute la variación de los resultados de acuerdo al porcentaje de dopaje del NiO_x. Finalmente, se presenta y discute los resultados de la caracterización de las PSCs. Se elige este orden debido a que la variación de la eficiencia de las celdas depende de la modificación de las propiedades del HTL, por lo que ese orden facilita la lectura.

A. Caracterización de la película de perovskita

La caracterización de la película de perovskita se hace para verificar la estructura y morfología de la película de perovskita para ello se usó un perfilómetro para medir el espesor, un microscopio óptico para ver la superficie de la película, SEM para ver el crecimiento de los cristales y como están ordenados los granos, la formación de los cristales se verifican con XRD y espectroscopía de Raman es para analizar los componentes, para finalizar análisis óptico con la espectroscopia de UV-Vis.

1) Medida del espesor

Con perfilómetro de AMBIOS TECHNOLOGY (XP-200), se obtiene los espesores de las películas de perovskita que es aproximadamente 375 nm, este resultado es coherente con los resultados mostrados en la referencia que se usó para elaborar la capa de perovskita ($MAPbI_{3-x}Cl_x$) [43].

2) Análisis de la superficie

Se usa un microscopio óptico para observar la formación adecuada de la superficie de la película de perovskita, debido a la técnica de elaboración de la película de perovskita que es por deposito secuencial de 2 pasos se puede tener varios errores, desde la mala

colocación de la pipeta hasta la contaminación del sustrato que pueden alterar la formación uniforme de la película. El SEM se usa para poder analizar los granos, el crecimiento y el ordenamiento de los cristales de perovskita, se puede verificar si la superficie es uniforme.

a) Microscopio óptico

Con el microscopio óptico se puede observar los defectos que se genera por impurezas como en a la figura La, es importante mantener limpio el sustrato, tener cuidado de que el ambiente en el que se elabora las películas debe estar libre de polvo y aislado lo más posible. En la figura Le) muestra una imagen donde se puede observar un círculo amarillo de diámetro 0,5 mm, esto se debe a la mala posición de la micropipeta que al no sostenerlo en el centro y en forma vertical en el momento del depósito dinámico este círculo no tuvo contacto con el precursor de perovskita y no hay reacción. En la figura Lc podemos observar que no solo se afecta ese pequeño circulo si no también en los alrededores del círculo se acumula material y no se puede obtener una formación uniforme como es deseable. En la figura Lf se muestra la imagen de una película de perovskita aparentemente uniforme y en la figura Lb y Ld son formaciones uniformes, pero con diferentes tamaños de granos, en las películas no todos los granos o cristales tienen el mismo tamaño, mientras más uniforme sea el ordenamiento y crecimiento de grano es mejor para la eficiencia de la PSC, esto debido a que se forman menos estados trampas y por lo tanto la recombinación es mejor.

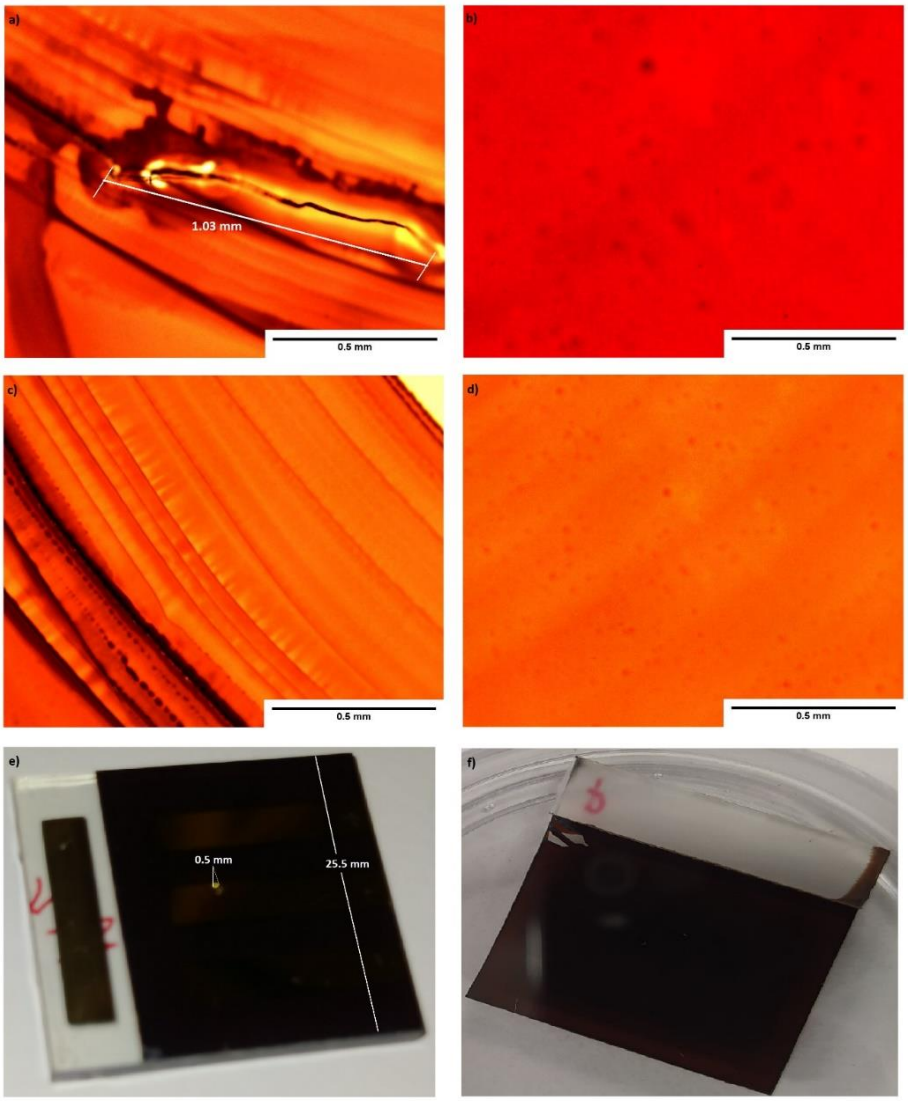


Figura L. Imágenes de películas de perovskita, las imágenes en a), b), c) y d) se tomaron con un microscopio óptico y las imágenes de e) y f) con una cámara.

b) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para verificar el ordenamiento y el crecimiento de los cristales se usa la caracterización SEM, en la figura LIa se presenta la imagen SEM donde se observa que el ordenamiento de los cristales de perovskita es uniforme. En la figura LIb se presenta una gráfica de distribución de la frecuencia del tamaño del diámetro. Lo que nos muestra que los diámetros de los granos van desde 250 nm a 800 nm y la mayoría de los granos de perovskita tiene un diámetro entre 400 nm y 500 nm, la formación de la superficie de la película es uniforme.

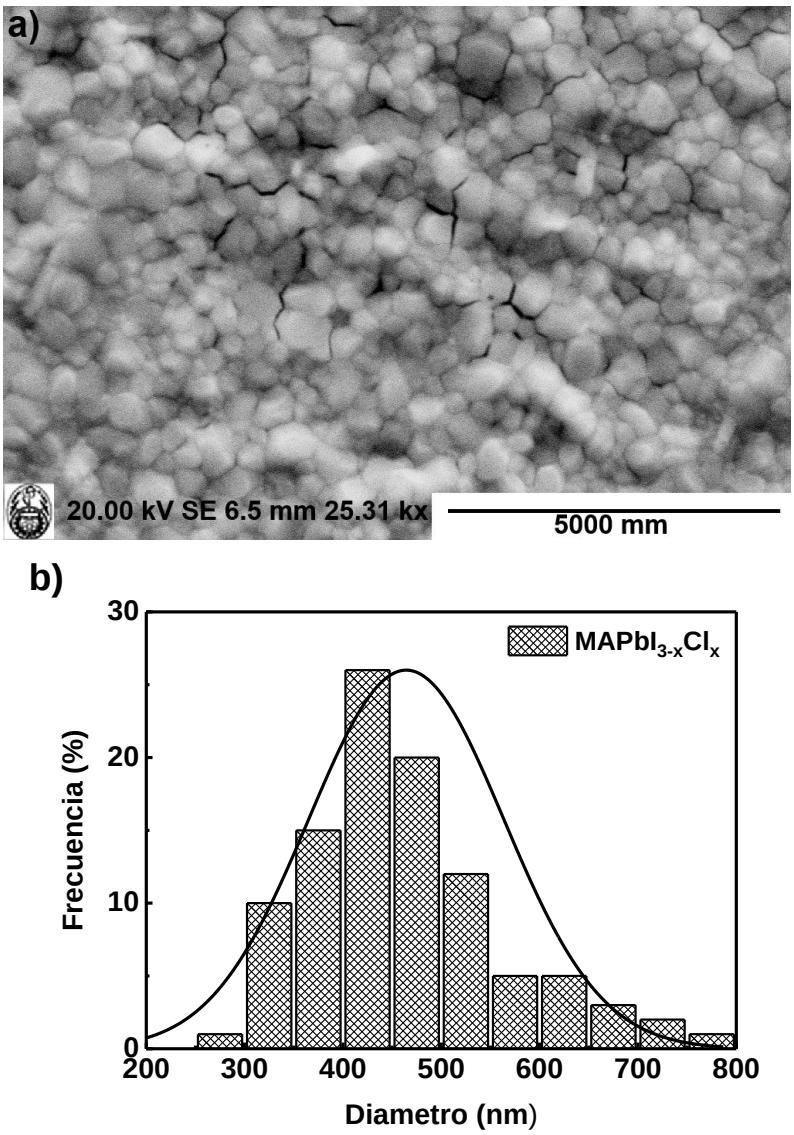


Figura LI. A) Imagen del SEM de la película de perovskita y b) gráfica de distribución del tamaño del diámetro de grano de los cristales.

3) Análisis estructural de la capa de perovskita

En esta sección se analiza la difracción de rayos X que permite verificar la estructura cristalina con la que se está trabajando y la espectroscopía Raman que permite identificar los enlaces y la interacción entre los átomos.

a) Difracción de rayos X de los cristales de perovskita

La difracción de rayos X permite ver la estructura cristalina de la muestra, en este caso permite la verificación de la formación de los cristales de perovskita, los picos en los ángulos (2θ) de difracción 14,02°, 19,90°, 23,42°, 24,44° y 28,40° corresponden a los

planos cristalinos (110), (200), (211), (202) y (220), respectivamente, en una estructura tetragonal de perovskita ($MAPbI_3$) [107]. El pico de alta intensidad y de espesor delgado en $2\theta \sim 14°$ muestra que la perovskita tiene una buena cristalización y un gran tamaño de cristal como se puede observar en la figura LII [108]. Además de los picos característicos de los cristales de perovskita en el difractograma de rayos X, se observan picos que no corresponden a su estructura cristalina, los cuales han sido diferenciados con un asterisco (*). Estos picos pueden atribuirse a impurezas, como precursores sin reaccionar o PbI_2 no convertido en perovskita [108].

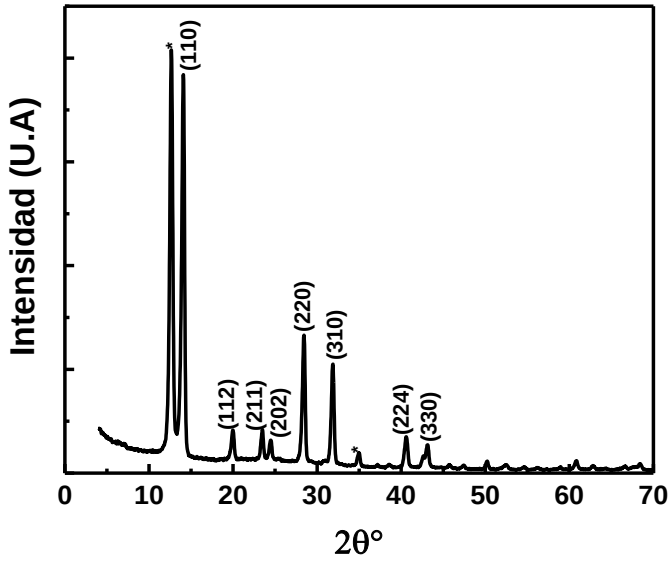


Figura LII. Difractograma de rayos X de cristales de perovskita ($MAPI_{3-x}Cl_x$).

b) Espectroscopía Raman de la película de perovskita

La espectroscopia Raman es una técnica que se utiliza para analizar perovskitas de haluros orgánicos e inorgánicos mediante el uso de laser de intensidad de baja excitación [109]. La magnitud de los picos del espectro Raman no varían para cristales de perovskita de haluros de plomo cuando son sustituidos por átomos de alta electronegatividad. Sin embargo, el espectro se puede desplazar hacia la luz azul o roja en la energía para los modos Raman. Además, la sustitución de átomos de haluro con alta electronegatividad fortalece significativamente el entorno del anión PbX_3^-, la electronegatividad se fortalece del haluro más débil (I) hacia el más fuerte (Cl) [110].

Los picos que se muestran en el espectro Raman están asociados a los diversos tipos de movimientos del MA^+ [110]. En la figura LIII se muestra el espectro Raman de perovskita, $MAPbI_{3-x}Cl_x$, para el rango de numero de onda desde 800 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}. Por lo expuesto en el párrafo anterior los picos 775 cm^{-1} y 855 cm^{-1} se originan en el balanceo de $CH_3NH_3^+$ y estiramiento de C-N, correspondientemente. De manera similar, los modos de balanceo de CN, estiramiento de CN y flexión de NH_3 se relacionan con los picos en 935, 963 y 1093 cm^{-1}, respectivamente, y están relacionados con la estructura $MAPbI_3$. Esto está en línea con los resultados de Raman informados de las perovskitas basadas en MA, donde el extremo amina del grupo MA interactúa fuertemente con la red inorgánica y con los grupos MA que se mueven más rápido en $MAPbCl_3$ que en $MAPbI_3$ [111].

Específicamente, los cambios en la frecuencia de los modos de NH, como el balanceo, la flexión simétrica/asimétrica y el balanceo del NH_2, es evidencia de la evolución de la fuerza del enlace H, lo que indica que los enlaces de hidrógeno juegan un papel fundamental en las interacciones orgánica-inorgánicas locales. En comparación con los modos CN o NCN, los modos NH, incluidos la torsión, el movimiento y la flexión del NH_2, se vuelven más débiles en el orden de I−Br−Cl. Es probable que debido al fortalecimiento del enlace de hidrógeno N−H···X, los modos NH mencionados anteriormente muestren polarizabilidades moleculares más bajas o vibraciones moleculares más débiles [111]. Por lo expuesto anteriormente se relaciona los picos en 1432 cm^{-1} con el balanceo de CH_3-NH_3^+, el pico en 1470 cm^{-1} como flexión asimétrica de NH_3^+ y el pico en 1591 cm^{-1} como torsión de NH_3^+.

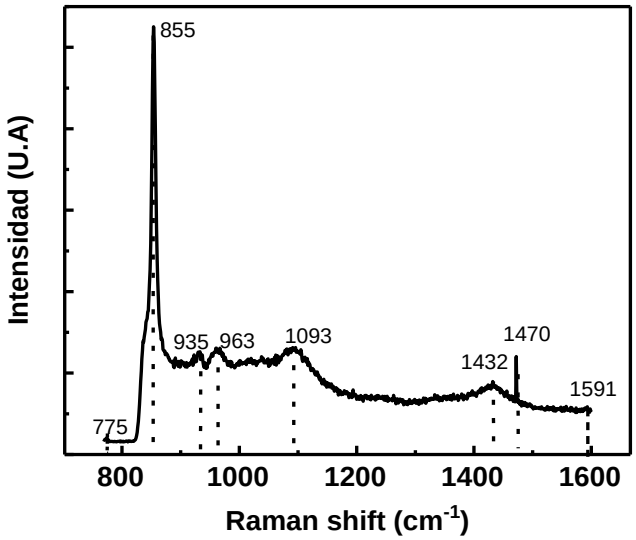


Figura LIII. Espectroscopía Raman de perovskita ($MAPI_{3-x}Cl_x$).

4) Análisis óptico de la película de perovskita

Para analizar las propiedades ópticas se utiliza la caracterización de espectroscopía UV-Vis, en la figura LIVa se muestra el espectro de absorbancia de la película de perovskita, la cual muestra una buena absorbancia. La capa de perovskita actúa como sensibilizador y conductor de cargas, es la capa fotoactiva, por lo que sí se tiene una buena absorbancia se tiene mayor energía que produce mayor cantidad de excitones, cargas [71].

La elección del catión orgánico y su proporción juegan un papel en la determinación de la brecha de banda al afectar la estructura electrónica de la perovskita [111]. La figura LIVb muestra la gráfica de Tauc la cual sirve para poder aproximar el ancho de la banda prohibida (*gap*), en el caso de la película de perovskita que se utiliza en este trabajo se tiene un *gap* de ~ 1,60 eV, el cual es congruente con las referencias donde se presenta el gap de perovskita entre 1,50 eV y 1,60 eV, aproximadamente [43], [46]. Al controlar la formación de la capa de perovskita y elegir cuidadosamente otros materiales se puede suprimir la recombinación de portadores en la capa del absorbedor, facilitando la inyección de portadores en la HTL y ETL. En consecuencia, se tiene buena extracción de portadores en los electrodos [75].

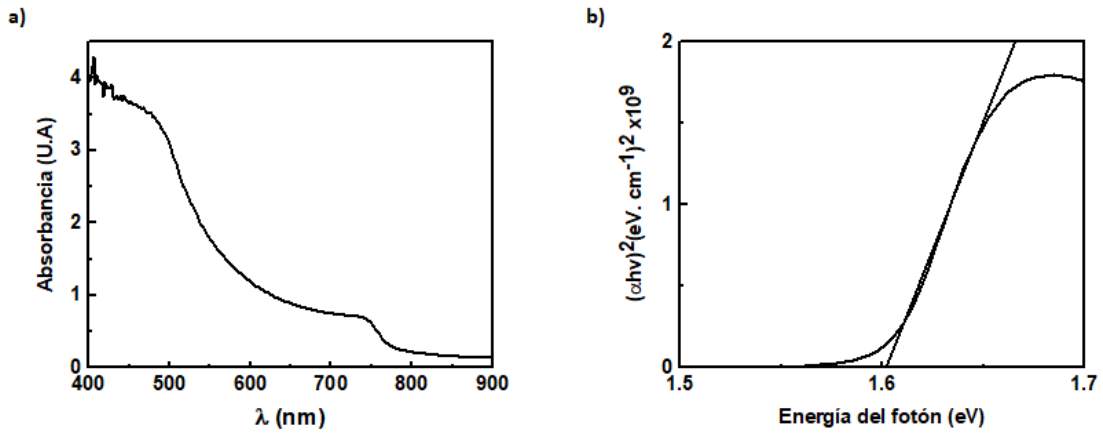


Figura LIV. En a) se muestra el espectro de absorbancia de la película de perovskita ($MAPbI_{3-x}Cl_x$) y en b) se muestra la gráfica de Tauc.

B. Caracterización de la capa transportadora de huecos (HTL)

En esta sección se hace la caracterización de las películas delgadas de NiO_x:Ag, se empieza analizando la morfología, la estructura y la superficie. Luego se hace un análisis de las propiedades ópticas de la HTL, para comparar y verificar si el porcentaje de dopaje ha variado alguna propiedad de la película. Para finalizar, se analiza las propiedades eléctricas, uno de los objetivos de este trabajo es mejorar las propiedades eléctricas de las películas delgadas de NiO_x a través del dopaje con plata.

1) Medida de espesor

El espesor del FTO está entre 300 a 400 nm el cual fue medido antes de medir los espesores de las HTLs. Las medidas se realizaron con el perfilómetro de AMBIOS TECHNOLOGY (XP-200). En la tabla I se presenta los espesores aproximados de las HTLs correspondiente a cada porcentaje de dopante que se usa en las películas de NiO_x:Ag.

Tabla I

Espesor de películas delgadas de NiO_x:Ag.

NiO_x:Ag (wt%)	**Espesor (nm)**
0	134
1	148
3	150
5	139

2) Análisis estructural de la HTL

En esta sección se analiza la estructura cristalina y la fase en la que se encuentra el NiO_x, también sí esta estructura varia con los dopantes de iones de plata. Seguidamente se analiza el espectro Raman obtenido de las diferentes películas de NiO_x:Ag, con la finalidad de identificar los átomos o moléculas que se forman en la síntesis y cristalización de la HTL.

a) Difracción de rayos X (XRD)

Para el análisis estructural se hizo la caracterización de XRD de las películas delgadas de NiO_x:Ag (0, 1, 3, y 5 wt%), en la figura LV se muestra los patrones de difracción de las 4 cuatro películas, donde 2θ° varía desde 30° a 70°. En la figura LV se muestra los 4 espectros de cada película, donde se observa que los picos de difracción coinciden, además, los picos muestran intensidades aproximados. Por lo que se puede decir que la cristalización del óxido de níquel no varió con los dopajes que se hicieron.

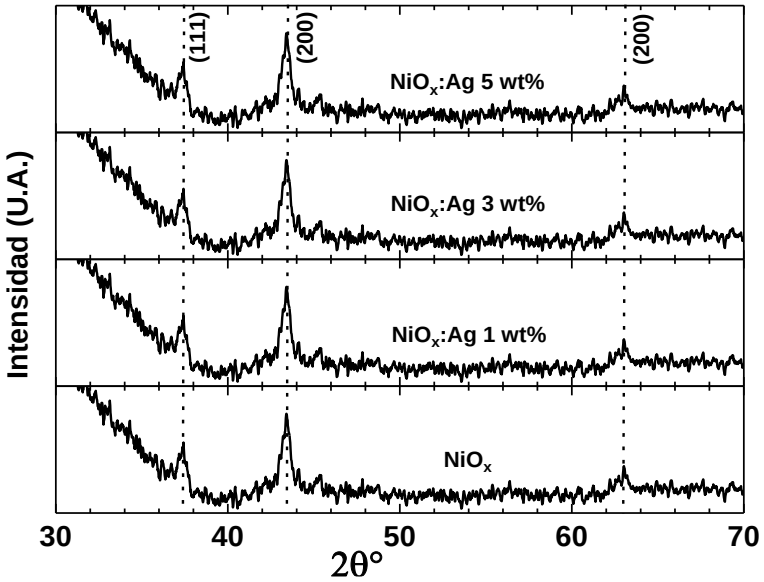


Figura LV. Difractograma de rayos X de películas delgadas de óxido de níquel dopado con diferentes cantidades de plata: 0, 1, 3 y 5 wt%.

En la tabla II se presenta los valores del índice de Miller (hkl) para los picos bien definidos en 2θ°: 37,28°, 43,32° y 63° con orientaciones en los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) respectivamente, esto sugiere que se tiene una estructura cristalina cubica FCC de

NiO en su fase Bunsenita [87]. Se observó una orientación preferida intensa en un ángulo de difracción de 43,32° que corresponde a la orientación (2 0 0) de la red cúbica de NiO. La ausencia de pico de impurezas sugiere que hay un alto porcentaje de cristales de NiO en la película [85]. Sin embargo, el NiO que se obtiene no es estequiométrico, las señales de difracción son amplias, lo que sugiere tamaños de grano pequeños y una estructura casi amorfa, altamente defectuosa [86]. Además, el tamaño de los cristales está relacionado con la temperatura de sinterizado [112]. En este caso las películas de HTL fueron sinterizadas a 500°C.

Tabla II

Se muestra los ángulos de difracción (2θ°), los índices de Miller (hkl) y la distancia inter planar (d).

2θ°	**h**	**k**	**l**	**d (Å)**
37,28	1	1	1	2,41
43,32	2	0	0	2,09
63,00	2	2	0	1,47

b) Espectrometría Raman

La caracterización de espectrometría Raman se utilizó para confirmar las interacciones moleculares que se encuentran en la película, un espectro Raman comúnmente registra los cambios de frecuencia causados por la dispersión de Stokes por las moléculas. Tal cambio de frecuencia (diferencia entre la radiación y la frecuencia de dispersión) se denomina cambio Raman en el espectro, que debe estar en el mismo rango que el espectro de absorción infrarroja. Una banda o pico individual de desplazamiento Raman corresponde a una frecuencia de vibración molecular. Por lo tanto, tanto el espectro infrarrojo como el espectro Raman se trazan en la misma escala de número de onda. El modo normal de vibraciones moleculares asegura que una molécula vibre en su posición de equilibrio sin cambiar su centro de gravedad. Cada tipo de molécula tiene un número definido de modos de vibración y cada modo tiene su propia frecuencia. El modelo más simple de vibraciones moleculares es el modelo diatómico, que tiene un solo modo de estiramiento. Para la molécula lineal de tres átomos conectados por dos enlaces tiene un

total de cuatro modos de vibración. Estos modos de vibración incluyen dos modos de estiramiento y dos modos de flexión. Un modo de estiramiento es simétrico y otro modo de estiramiento es asimétrico porque un enlace se estira mientras que el otro se comprime. Un modo de flexión cambia el ángulo entre dos enlaces pero no las longitudes de enlace [101]. En la figura LVI se presenta 4 espectros que corresponden a las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, estos espectros coinciden en los piscos, lo que demuestra que el dopaje no altera la interacción atómica ni los enlaces entre los átomos.

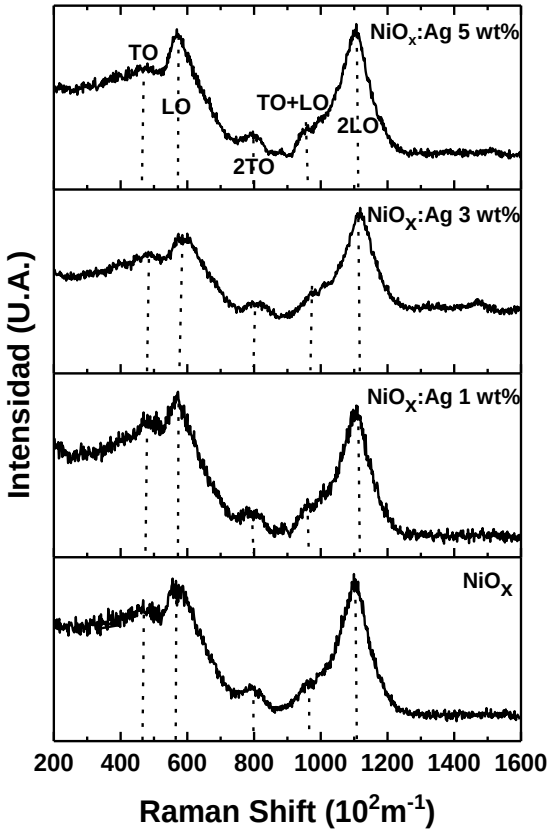


Figura LVI. Espectrometría Raman de películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

Se observa las siguientes bandas Raman para todas las películas, el modo transversal de primer orden (TO) a 465,33 cm^{-1} y el modo longitudinal de primer orden (LO) de 562,09 cm^{-1}. El pico en 957,75 cm^{-1} se asigna a la combinación del modo de excitación del fonón TO + LO de películas delgadas de NiO. Además, la banda de segundo orden más fuerte ubicada en 795,43 cm^{-1} representa a un modo transversal (2TO) y la banda en 1104,85 cm^{-1} representa el modo longitudinal (2LO) del NiO. El desplazamiento de la

posición de su banda conduce a las pequeñas variaciones observadas en la cristalinidad de las películas delgadas de NiO. El modo LO de primer orden y los modos 2LO de segundo orden están asociados con la vibración del enlace de Ni-O y también la banda intensa y aguda alrededor de 562,09 cm^{-1} indica la existencia de defectos de níquel o existen iones Ni^{+3} junto con los iones Ni^{+2} [87]. Esto está en concordancia con que el método de síntesis y sinterizado para fabricar la película de HTL sugiere que la película de óxido de níquel no es estequiométrica [84]. Esto significa que hay presencia de NiO y Ni_2O_3 en la película delgada de la HTL, el ion Ni^{3+} es inducido por defectos que están presentes en NiO no estequiométrico y significa la conducción del tipo p, así como las especies de oxihidróxido de níquel dipolar (NiOOH). La conductividad de tipo p del NiO se origina a partir de dos huecos que acompañan a cada vacancia de Ni^{2+} en la red para la neutralidad de la carga. Estos huecos están casi localizados en los iones Ni^{2+} cerca de la vacante en la red, generando dos iones Ni^{3+} por cada vacante de Ni^{2+} [86].

3) Análisis químico

En el análisis químico se usa la caracterización de espectroscopía de dispersión de rayos X con la cual se detecta los elementos que se encuentran en la HTL. Esto con el fin de corroborar la hipótesis de las proporciones en el dopaje con plata.

Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

EDS se presenta como la intensidad de las líneas de rayos X características en todo el rango de energía de los rayos X. Un espectro en un rango de 0,1 a aproximadamente 10–20 keV puede mostrar elementos ligeros como pesados. Cada línea característica generada por un elemento específico exhibe una energía de rayos X única. EDS en un microscopio electrónico es adecuado para analizar los elementos químicos en volumen microscópico en la muestra porque la sonda de electrones se puede enfocar en un área muy pequeña [101].

En las figuras que se presentan a continuación se muestran los EDSs de las películas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. En estos espectros también se identifican elementos que están contenidos en vidrio como el C, Si, O, Ca, Fe, Al, Mg, Na y Ba [101]. En la figura

LVII se muestra el EDS de la película delgada de NiO_x, donde se identifica el Ni y O que son elementos parte de la HTL, además se observa que se identifican los elementos del vidrio. En la tabla III se presenta la relación entre las cantidades atómicas de los elementos en el área analizado.

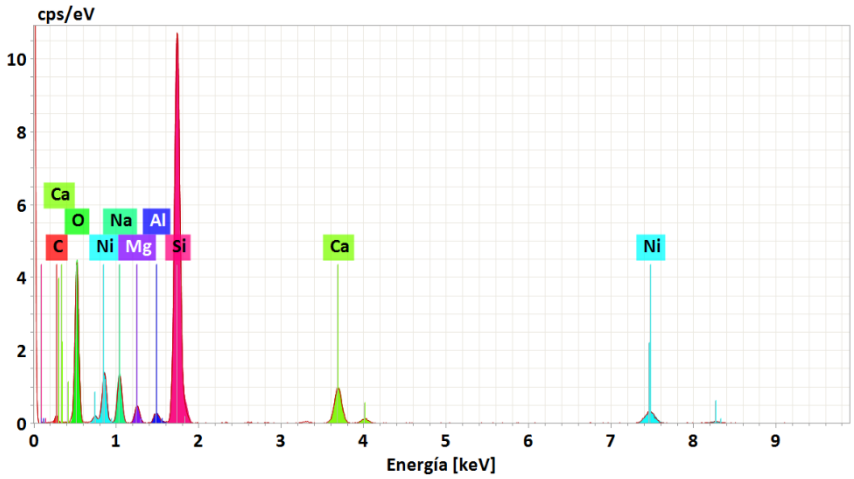


Figura LVII. EDS de la película delgada de NiO_x.

Tabla III

Se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos mostrados en el EDS de la figura LVII.

Elemento	N° atómico	Neto	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom. (%)	Error abs. (%) (1 sigma)	Error rel. (%) (1 sigma)
Níquel	28	6027	5,87	5,82	1,99	0,18	3,08
Carbono	6	1204	6,62	6,62	11,06	1,08	16,14
Oxígeno	8	27418	44,69	44,69	56,04	5,08	11,26
Silicio	14	99823	27,45	27,45	19,61	1,20	4,34
Aluminio	13	2935	1,13	1,13	0,84	0,08	6,97
Magnesio	12	4038	1,99	1,99	1,65	0,13	6,71
Sodio	11	10230	17,12	17,12	6,22	0,49	6,78
Calcio	20	13547	5,18	5,18	2,59	0,18	3,39

En la figura LVIII se muestra el EDS de la película delgada de NiO_x:Ag al 1 wt%, donde se encuentran los elementos Ni, O y Ag que son parte de la HTL, además se identifican los elementos del vidrio.

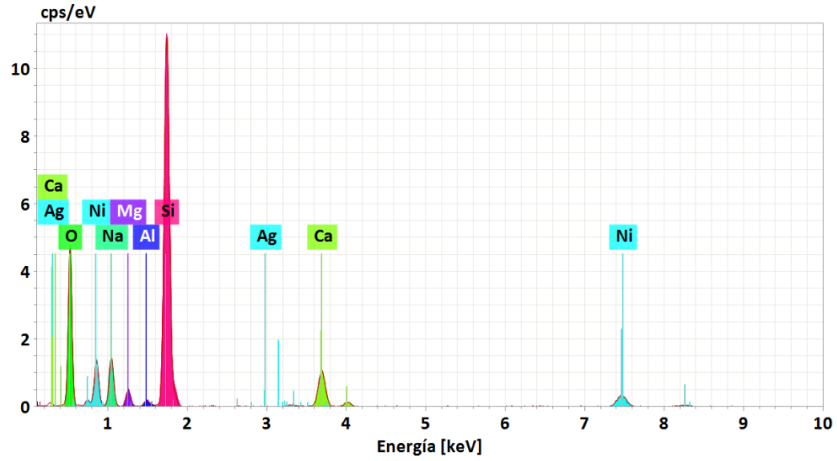


Figura LVIII. EDS de la película delgada de NiO_x:Ag al 1 wt%.

Con el objetivo de comparar la cantidad de plata en las respectivas HTLs se toma en cuenta el porcentaje atómico del Ni y la Ag en la tabla IV, donde se encuentra Ni en 2,33 at% y Ag en 0,14 at%.

Tabla IV

Se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos mostrados en el EDS de la figura LVIII.

Elemento	N° atómico	Neto	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom. (%)	Abs. error (%) (1 sigma)	Error rel. (%) (1 sigma)
Oxígeno	8	28151	42,64	46,24	61,79	4,80	11,25
Sodio	11	10525	7,33	7,95	7,39	0,50	6,77
Magnesio	12	4004	1,99	2,16	1,90	0,13	6,72
Aluminio	13	1940	0,75	0,81	0,64	0,06	8,12
Silicio	14	99993	27,31	29,62	22,55	1,19	4,35
Plata	47	1314	0,67	0,73	0,14	0,05	6,84
Níquel	28	5841	5,89	6,38	2,33	0,18	3,07
Calcio	20	13501	5,63	6,11	3,26	0,19	3,35

En la figura LIX se muestra el EDS de la película delgada de NiO_x:Ag al 3 wt%, se observa Ni, O y Ag, elementos que son partes de la HTL , y elementos que pertenecen al vidrio.

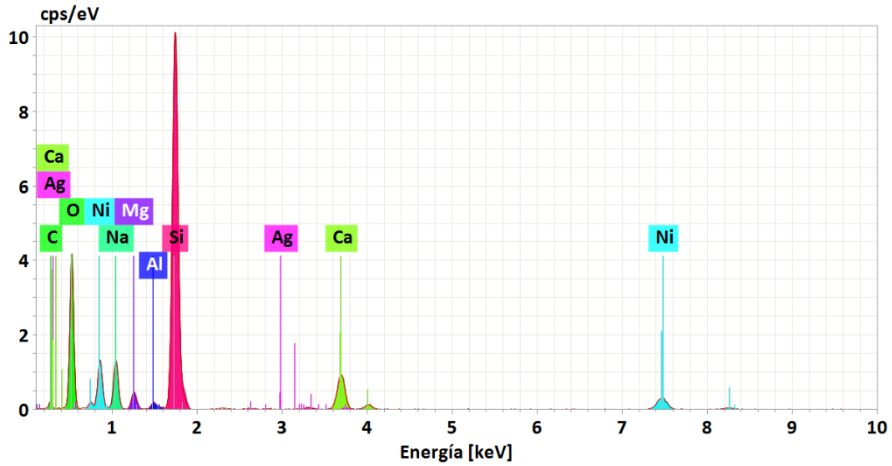


Figura LIX. EDS de la película delgada de NiO_x:Ag al 3 wt%.

En la tabla V se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos encontrados en la muestra analizada, donde se encuentra Ni en 1,95 at% y Ag en 0,19 at%.

Tabla V

Se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos mostrados en el EDS de la figura LIX.

Elemento	N° atómico	Neto	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom. (%)	Abs. error (%) (1 sigma)	Error rel. (%) (1 sigma)
Carbono	6	1335	7,40	6,95	11,67	1,17	15,81
Oxígeno	8	27160	44,97	44,16	55,62	5,29	11,27
Sodio	11	10461	7,60	7,14	6,26	0,51	6,76
Magnesio	12	4283	2,20	2,07	1,72	0,15	6,60
Silicio	14	100565	28,72	27,00	19,38	1,25	4,34
Níquel	28	6021	6,01	5,65	1,94	0,18	3,07
Aluminio	13	2206	0,88	0,83	0,62	0,07	7,60
Plata	47	2067	1,10	1,03	0,19	0,06	5,39
Calcio	20	13370	5,49	5,16	2,60	0,18	3,37

En la figura LX se muestra el EDS de la película delgada de NiO_x:Ag al 5 wt%, se observa Ni, O y Ag en el espectro, elementos que son partes de la HTL , además se identifica elementos que son parte del vidrio.

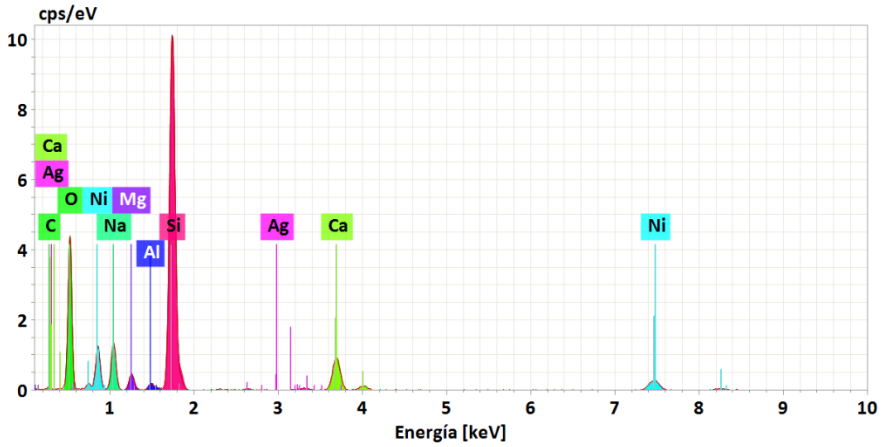


Figura LX. EDS de la película delgada de NiO_x:Ag al 5 wt%.

En la tabla VI se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos encontrados en la muestra analizada, donde se encuentra Ni en 1,96 at% y Ag en 0,16 at%.

Tabla VI

Se presenta la relación entre la cantidad de átomos de los elementos mostrados en el EDS de la figura LX.

Elemento	N° atómico	Neto	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom. (%)	Abs. error (%) (1 sigma)	Error rel. (%) (1 sigma)
Carbono	6	560	3,22	3,16	5,45	0,62	19,23
Oxígeno	8	28669	46,73	45,98	59,42	5,25	11,23
Sodio	11	10602	7,67	7,54	6,79	0,52	6,75
Magnesio	12	4258	2,19	2,16	1,84	0,14	6,60
Silicio	14	1000924	28,80	28,34	20,86	1,25	4,34
Níquel	28	2258	0,90	0,89	0,68	0,07	7,53
Aluminio	13	5626	5,65	5,56	1,96	0,17	3,09
Plata	47	1641	0,87	0,85	0,16	0,05	5,99
Calcio	20	13547	5,59	5,50	2,84	0,19	3,36

De acuerdo a la síntesis de la solución precursora la relación estequiométrica entre la cantidad de Ni y Ag es de 100 : 1, 3 y 5 que corresponden a cada tipo de la HTL. A cada película se le denominó de esta forma porque se comparó las cantidades de los precursores. Sin embargo, al comparar la relación entre Ni y Ag entre las cuatro películas observamos en la tabla VII que no corresponden a lo nominal. Esto se debe a diferentes factores, como que el sol-gel es filtrado luego de ser agitado, lo que podría implicar que hay una cantidad de partículas que se quedan en el filtrado. Además, es importante

considerar que el análisis EDS es superficial y semi cuantitativo, por lo que en este caso solo proporciona una estimación de la proporción y distribución de Ni y Ag. Asimismo, el área de análisis es muy pequeña, por lo que la relación mostrada en la Tabla VII sirve únicamente como referencia para comparar las películas y posteriormente las celdas.

De acuerdo con los datos de las tablas III, IV, V y VI, la relación entre el Ni y la Ag es de 0%, 6%, 9,7% y 8,2% para las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, respectivamente. De acuerdo a la tabla VII para la película que nominalmente llamamos NiO_x:Ag al 3 wt% tiene mayor cantidad de Ag que la de NiO_x:Ag al 5 wt%, esto sería tema de análisis para continuar la investigación y mejorar los parámetros en la síntesis.

Tabla VII

Se muestra el porcentaje de átomos de Ag que se encuentran en la superficie de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

Nominalmente NiO_x:Ag (wt%)	**Determinado por EDS NiOx:Ag (wt%)**	**Ni (at%)**	**Ag (at%)**
0	0	1,99	0,00
1	6	2,33	0,14
3	9,7	1,95	0,19
5	8,2	1,96	0,16

4) Análisis de la superficie de la HTL

El análisis morfológico de la superficie de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, es necesario para saber si hay crecimiento uniforme de los cristales, si hay defectos que puedan afectar la conducción de cargas o incluso acumulación de partículas en la superficie no se tendría una superficie uniforme y no se tendría una interfaz adecuada.

a) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM se tomaron con el ZEISS EVO MA10 en la facultad de ciencias de la UNI. El propósito de hacer esta caracterización es para verificar que la formación de la película no tenga defectos, como grietas o aglomeración de partículas no visibles que puedan afectar la eficiencia de la celda y la formación de la capa de perovskita. Además, se compara la formación de los cristales y la uniformidad entre las HTLs.

En la figura LXI se presenta el SEM de la película delgada de NiO_x. En general, se observa la formación uniforme, sin grietas ni aglomeraciones, de la película, lo que indica que la película delgada de NiO_x se ha formado correctamente.

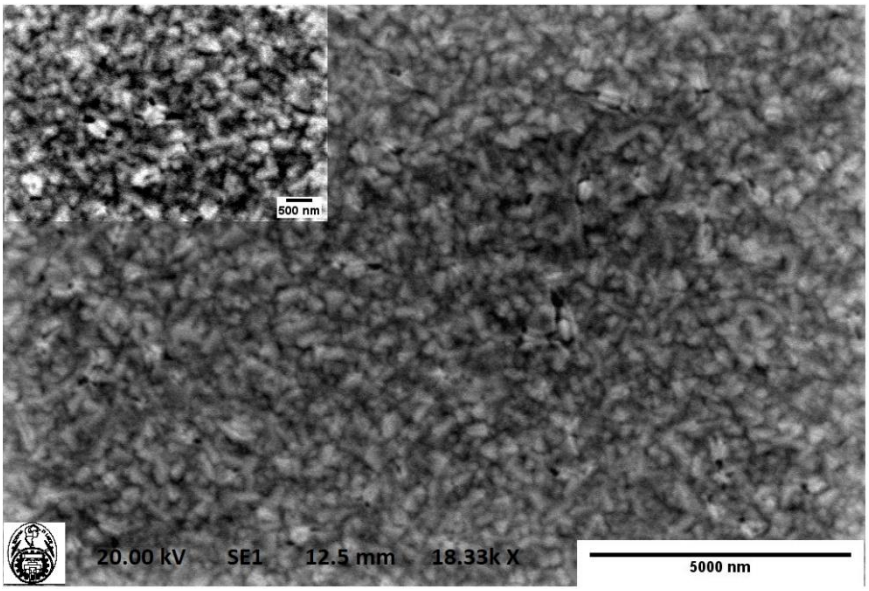


Figura LXI. Muestra de SEM de la película delgada de NiO_x.

En la figura LXII se presenta el SEM de la película delgada de NiO_x:Ag al 1 wt%. se observa que el ordenamiento y crecimiento de los cristales son bastante uniformes, sin diferencias apreciables respecto a la película delgada de NiO_x sin dopar.

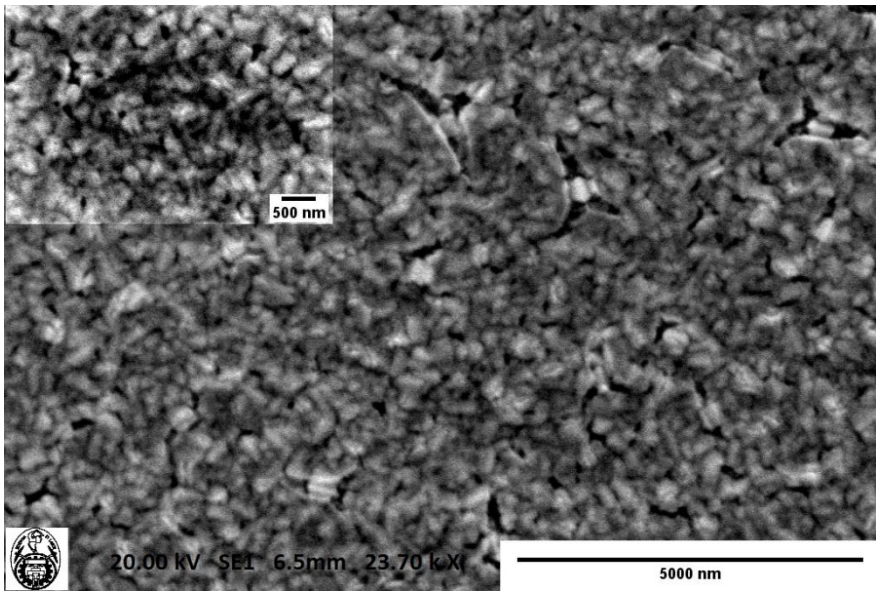


Figura LXII. Muestra de SEM de la película delgada de NiO_x:Ag al 1 wt%.

En la figura LXIII se presenta el SEM de la película delgada de NiO_x:Ag al 3 wt%. Se observa que el crecimiento de los cristales son uniformes y sin aglomeraciones, similares a las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0 y 1 wt%.

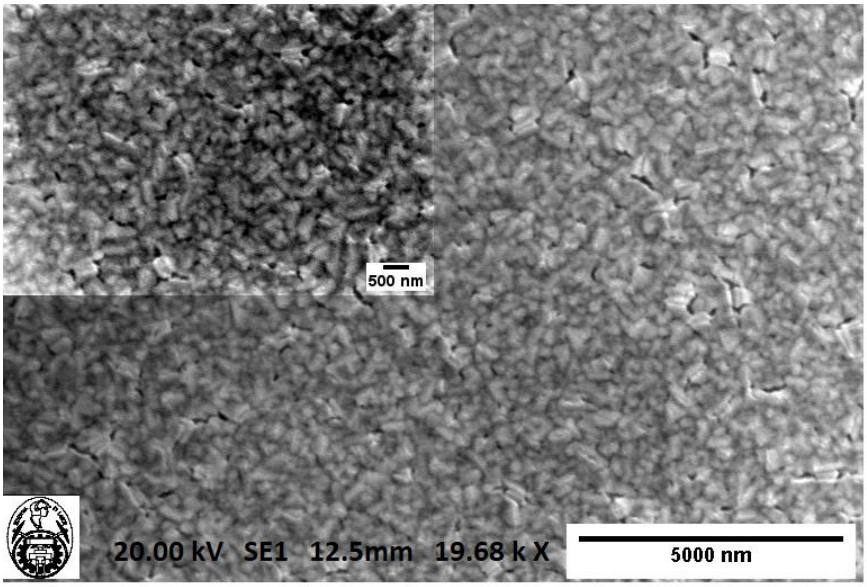


Figura LXIII. Muestra de SEM de la película delgada de NiO_x:Ag al 3 wt%.

En la figura LXIV se presenta el SEM de la película delgada de NiO_x:Ag al 5 wt%. Se observa un ordenamiento y crecimiento uniforme de los cristales, sin aglomeraciones, lo que demuestra una buena película delgada.

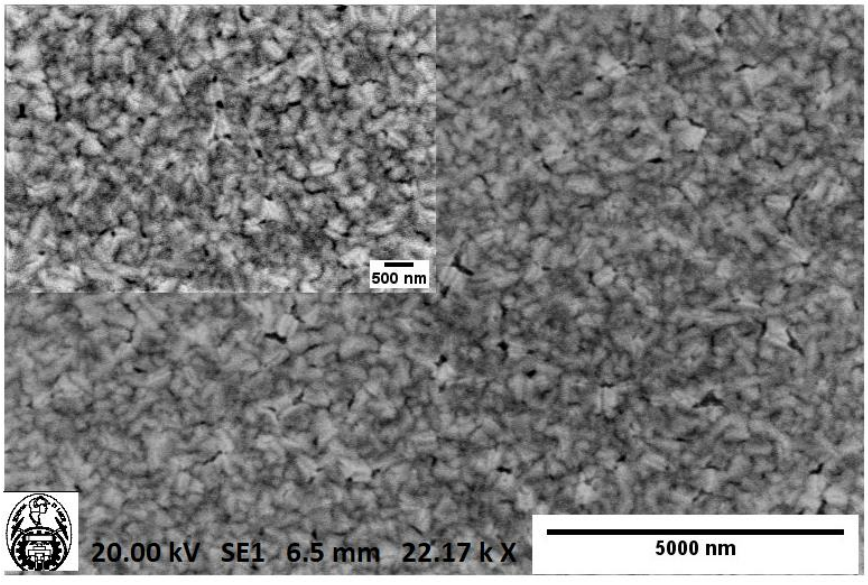


Figura LXIV. Muestra de SEM de la película delgada de NiO_x:Ag al 5 wt%.

La formación de películas uniformes, sin grietas ni aglomeraciones demuestra que la metodología de elaboración es adecuada, logrando películas delgadas homogéneas para su uso como HTLs. Los dopajes o impurificaciones no alteraron la cristalización, el ordenamiento, ni el crecimiento de los cristales lo que concuerda con la XRD. La uniformidad observada en el SEM sugiere que la proporción de Ni y Ag obtenida en los análisis EDS podría ser representativa de toda la película, permitiendo estimar el contenido de Ag en las HTLs.

b) Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Según las caracterizaciones de SEM y XRD, aparentemente el dopaje con Ag no afecta la morfología de la superficie de las películas ni la estructura cristalina del NiO_x. Para verificar que tampoco se modifica la topografía y uniformidad de las películas se realiza la caracterización de la AFM, por lo cual se comparó las películas de NiO_x:Ag al 0 y 1 wt%. Debido a la limitación de la cantidad de muestras en el laboratorio se eligió solo la película de NiO_x:Ag al 1 wt% por mostrar mayor PCE.

En la figura LXV se muestra la AFM de la película delgada del NiO_x en un área de exploración de 10 µm x 10 µm. Las imágenes revelan una morfología superficial suave, lo que sugiere que las partículas de NiO_x depositadas se distribuyen uniformemente en la zona de exploración. La rugosidad marginal es 1×10^{-3} µm, la escala de la topografía en la figura LXV implica que la función principal de una AFM no es la misma que la de un perfilador de superficie para medir la rugosidad de la superficie. Esto significa que las muestras de la AFM deben tener variaciones de altura limitadas en sus superficies, generalmente menos de 1 µm, porque el movimiento vertical del escáner es limitado. La microscopía de fuerza lateral, como un tipo de modo de contacto, puede generar contraste en una imagen a partir de características geométricas tales como escalones y agujeros en la superficie porque tales características cambian la fricción local. Más importante aún, el contraste puede ser generado por materiales cuyas propiedades superficiales varían [101].

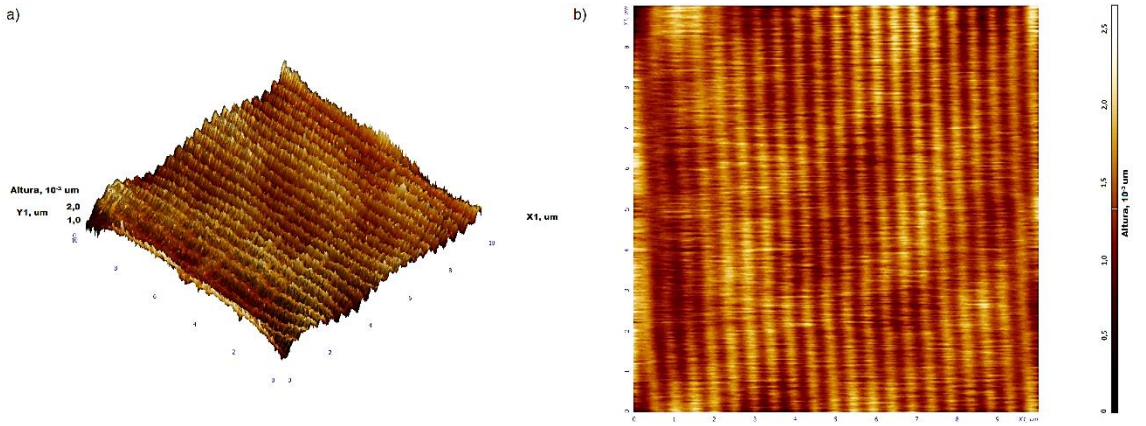


Figura LXV. Se presenta la AFM de la HTL de NiO_x, en a) se presenta la topografía y en b) se presenta la imagen de fuerza lateral obtenida simultáneamente con la topografía.

En la figura LXVI se muestra la AFM de la película delgada de NiO_x:Ag al 1 wt% en un área de exploración de 10 x 10 μm^2. Las imágenes revelan una morfología superficial suave, lo que sugiere que la superficie de la película es bastante uniforme en la zona de exploración. La rugosidad marginal es de 0,30 x 10^{-3} µm, lo que sugiere que la película delgada de NiO_x:Ag al 1 wt% tiene menor rugosidad que la película delgada de NiO_x sin dopar.

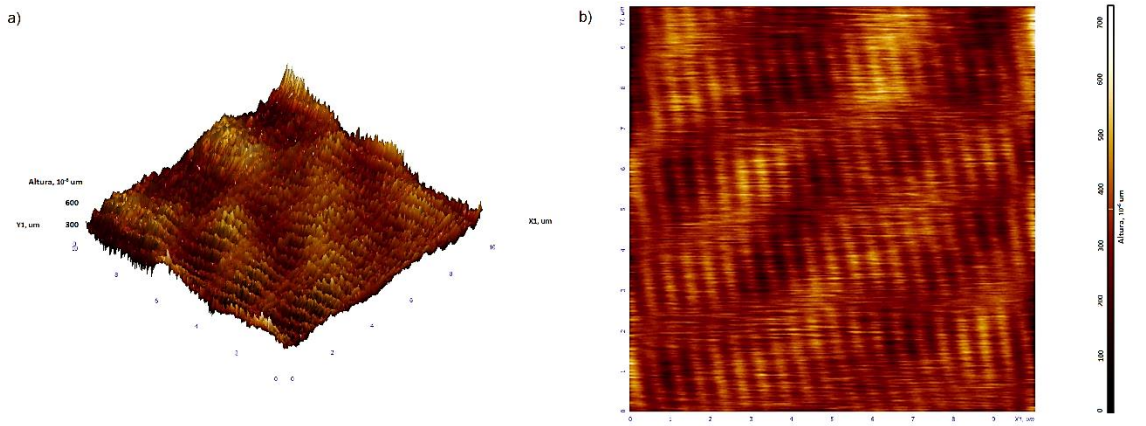


Figura LXVI. Se presenta la AFM de la HTL de NiO_x:Ag al 1 wt%, en a) se presenta la topografía y en b) se presenta la imagen de fuerza lateral obtenida simultáneamente con la topografía.

5) Espectrometría de UV-Visible

Con el objetivo de verificar las propiedades ópticas de las HTLs se realizan las espectrometrías UV-Vis de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3, 5 wt% donde se

pueden obtener los espectros de transmitancia y reflectancia, además a partir de los espectros de absorbancia se pueden obtener las gráficas de Tauc donde se pueden hallar las bandas prohibidas de las películas.

En la figura LXVII se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia para las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3, y 5 wt%, con ello se puede comparar la transmitancia de las cuatro películas.

Se observa que la película delgada de NiO_x tiene una buena transmitancia en el rango de longitudes de onda de 300 nm a 900 nm, la cual está comprendido en el espectro ultravioleta cercano, luz visible e infrarrojo cercano. Para una longitud de onda de 390 nm, tiene una transmitancia aproximada de 81,38%, que se incrementa hasta aproximadamente un 83,36% en el rango de 500 nm a 800 nm.

La película delgada de NiO_x:Ag al 1 wt% muestra una buena transmitancia, justo por debajo de la película delgada de NiO_x. Para una longitud de onda de 390 nm, tiene una transmitancia aproximada de 80%, que se incrementa hasta aproximadamente un 83% en el rango de 500 nm a 800 nm.

La película delgada de NiO_x:Ag al 5 wt% que muestra una transmitancia aproximada de 78,78% en una longitud de onda de 390 nm, que se incrementa hasta aproximadamente 81,15% en el rango de 500 nm a 800 nm.

La película delgada de NiO_x:Ag al 3 wt% muestra una transmitancia que se aproxima a 73% en una longitud de onda de 390 nm, que se incrementa hasta aproximadamente un 80,16% en el rango de 500 nm a 800 nm.

En general, se observa que la transmitancia disminuye a medida que aumenta la cantidad de plata en las películas. La película de NiO_x:Ag al 3 wt%, como se ha llamado nominalmente, es la que contiene más iones de plata, en concordancia con el análisis de EDS. Además, en el rango de 340 nm a 500 nm existe una brecha entre las transmitancias de las películas de NiO_x y NiO_x:Ag al 3 wt%, alcanzando una brecha de aproximadamente 8,38% a una longitud de onda de 390 nm.

Con respecto a los espectros de reflectancia, se observa un patrón inverso al de la transmitancia, las películas con mayor cantidad de plata son las que presentan mayor reflectancia. En el rango de 300 nm a 400 nm, las reflectancias de las películas de NiO_x y NiO_x:Ag al 1 wt% se superponen, alcanzando un máximo de 13,32% y disminuyendo hasta 7,55% en 400 nm. De manera similar, los espectros de NiO_x:Ag al 3 y 5 wt% también se superponen ligeramente, alcanzando un máximo de 22,60% y disminuyendo hasta 9,22% en 400 nm. A partir de esta longitud de onda, los espectros de reflectancia aumentan progresivamente hasta 800 nm, alcanzando 17,74%, 18,48%, 19,29% y 20,40% para NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, respectivamente.

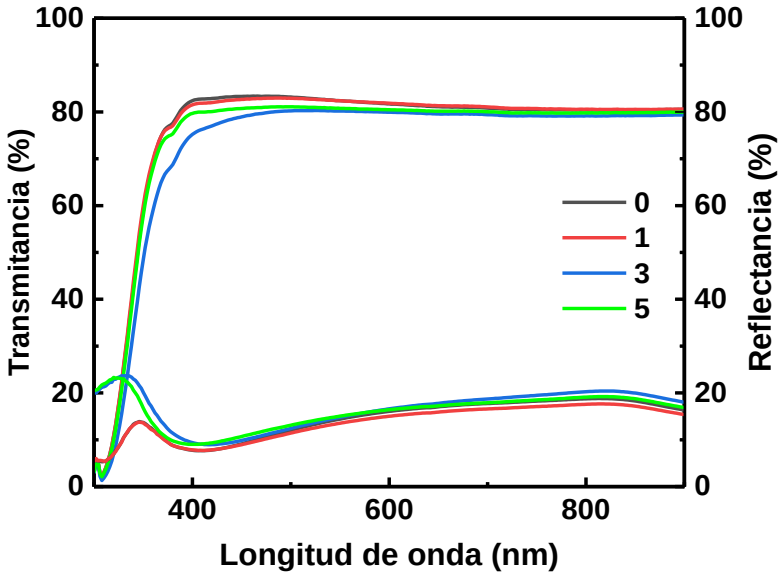


Figura LXVII. Se muestran las espectrometrías UV- Vis de las películas delgadas de NiO_x: Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, de colores negro, rojo, celeste y verde respectivamente.

La banda prohibida (BP) del NiO_x está estimada entre 3,40 eV a 4,00 eV aproximadamente [113]. Lo cual es congruente con los resultados que se muestran en la figura LXVIII, la BP es aproximadamente de 3,49 eV para el NiO_x, de 3,52 eV para NiO_x:Ag al 1 wt%, de 3,49 eV para NiO_x:Ag al 3 wt% y de 3,54 eV para NiO_x:Ag al 5 wt%. Se observa que los valores de BP se aproximan a 3,5 eV, lo que indica que el dopaje no genera una variación significativa en la BP. En la figura LXVIII se presenta la gráfica de Tauc que se

obtuvo a partir de la espectrometría de UV- Vis y usando los espesores de las películas para poder visualizar si existe desplazamiento de la BP.

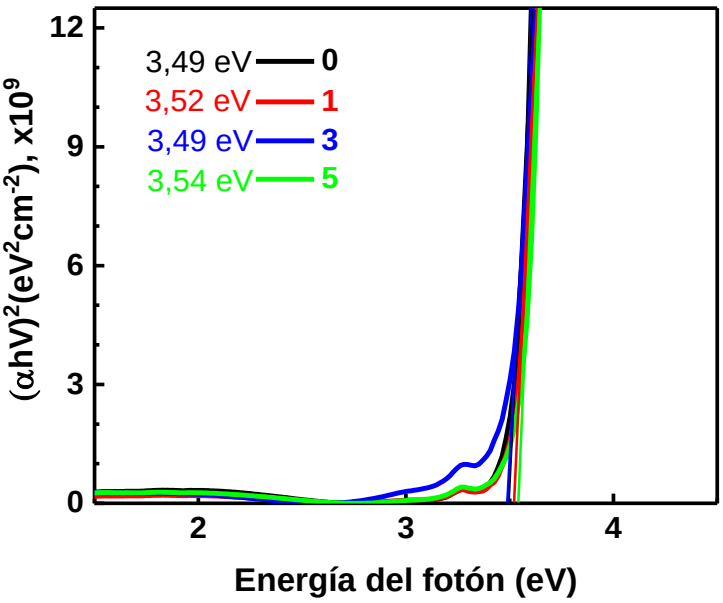


Figura LXVIII. Se muestra la gráfica de Tauc de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

6) Análisis eléctrico

En esta sección se mide las propiedades eléctricas de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. Se mide la fotoconductividad, la conductividad transversal bajo tensión de polarización directa. Además, la resistividad se determina usando la técnica de las 4 puntas.

a) Fotoconductividad

Al medir la fotoconductividad se tiene una configuración horizontal donde la corriente fluye a través de la superficie de la película. Se mide el cambio de la resistencia de la película con respecto a la luz, usando el método de medición de foto respuesta bajo la técnica eléctrica de dos puntas. Luego de censar la resistencia, se calcula la conductividad basados en las dimensiones de área y espesor de la película.

La figura LXIX muestra la fotoconductividad eléctrica transitoria de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%. Se mide a un voltaje de polarización de 10 V en condiciones sin iluminación durante los primeros 20 s, luego con iluminación durante otros

20 s y sin iluminación una vez más durante los últimos 20 s. Se observa que la fotoconductividad de las películas con dopaje se incrementa notablemente con respecto al NiO_x sin dopar. La película que demuestra mayor fotoconductividad es la de NiO_x:Ag al 3 wt%, acorde a la tabla VII es la película con mayor cantidad de iones de plata, seguido por la película de NiO_x:Ag al 1 wt% y por debajo está el de NiO_x:Ag al 5 wt%. A parte del dopaje se debe tener en cuenta que hay factores como el espesor que influyen en la caracterización.

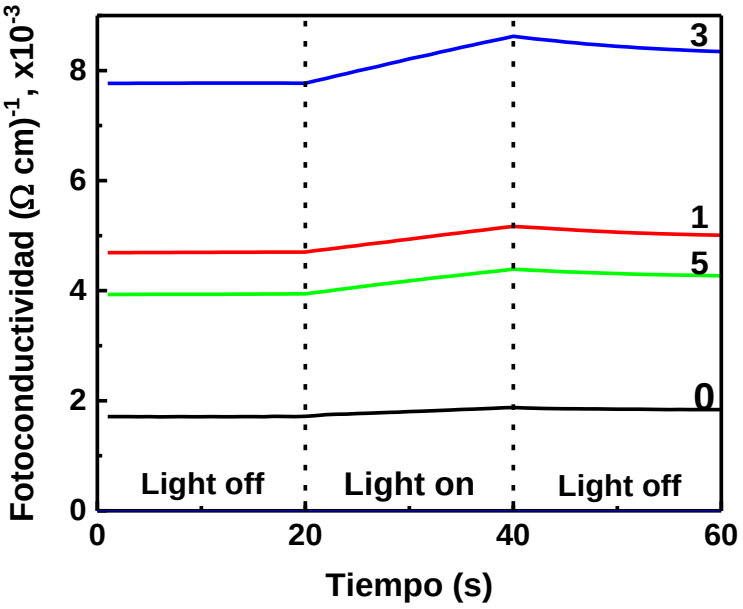


Figura LXIX. Se muestra la fotoconductividad de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt% de colores negro, rojo, azul y verde respectivamente.

En la tabla VIII se presenta la conductividad de las películas a partir de la fotoconductividad, se observa que las películas dopadas incrementan su conductividad.

Tabla VIII

Conductividad de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

NiO_x:Ag (wt%)	**$\sigma_{oscuridad}$ (10^{-3} S/cm)**	**σ_{luz} (10^{-3} S/cm)**
0	1,71	1,90
1	4,70	5,24
3	7,77	8,60
5	3,94	4,38

b) Conductividad transversal

La conductividad transversal mide la resistencia eléctrica diferencial a lo largo del espesor de la película. En la figura LXX se observa cómo cambia el comportamiento de la película de NiO_x al ser dopado o impurificado con plata. La resistencia eléctrica diferencial se obtiene a partir de la pendiente de las curvas I-V de las películas de NiO_x:Ag al 1, 3 y 5 wt%, representadas por las líneas rojo, azul y verde, respectivamente. Además, como referencia se incluye la curva *I-V* de la capa de FTO, línea fucia. La resistencia de la película de NiO_x muestra una curva *I-V* con un comportamiento no lineal, similar a los de un diodo Schottky no ideal, se puede ver la curva de color negro.

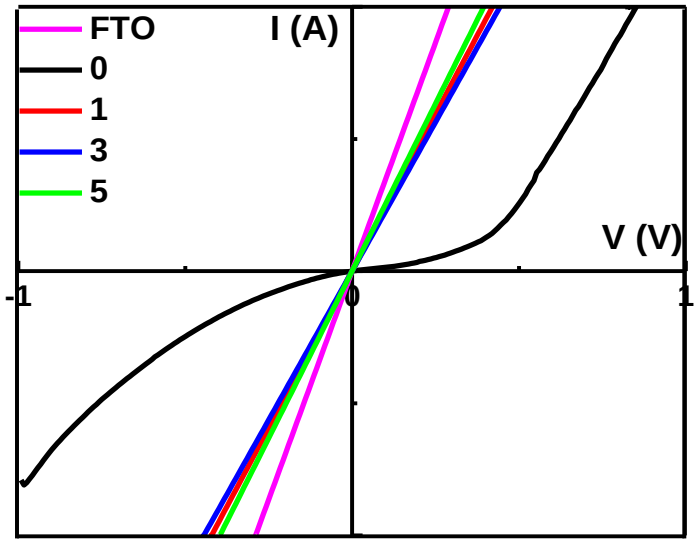


Figura LXX. Se presenta la conductividad transversal de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt% de colores negro, rojo, azul y verde, respectivamente.

En la tabla IX se presenta las resistencias de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, obtenidas por el método de 4 puntas. Se observa que la película de NiO_x sin dopar, cuya curva I-V presenta un comportamiento similar al de un diodo, es la de menor resistividad. La película de NiO_x:Ag al 5 wt% es la de mayor resistividad, seguida por NiO_x:Ag al 3 wt% y NiO_x:Ag al 1 wt%, lo cual es congruente con la tabla VIII donde se presentan la conductividad.

Tabla IX

Resistencia de cuadro y resistividad de las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

NiO_x:Ag (%wt)	**Resistencia de cuadro (10^7 Ω /square)**	**$\rho_{4puntas}$ (10^2 Ω·cm)**
0	3,31	3,64
1	4,08	5,02
3	2,99	4,49
5	3,77	5,24

En general a partir de los resultados de conductividad transversal y fotoconductividad podemos observar que se mejora la conductividad de la película de NiO_x al doparlo con plata.

C. Caracterización de las PSCs

En esta sección se presenta los resultados de las eficiencias de las PSCs elaboradas donde se analiza la conversión de energía de las PSCs con HTL de NiO_x:Ag. Con la caracterización *I-V* se halla la PCE de las celdas lo que permite comparar dichas celdas, además, permite analizar los factores que llevan a una celda a tener una buena performance. Otra forma de medir la eficiencia de una celda es hallando la EQE, esta caracterización permite conocer la eficiencia de conversión de energía por longitud de onda, donde por cada fotón incidente sobre la celda se genera una corriente de electrones.

1) Eficiencia de las PSCs

A partir de la caracterización *I-V* de las PSCs se analiza los factores que llevan a la celda a tener una buena PCE. Para poder obtener un grupo de celdas más eficientes se tienen en cuenta parámetros que hacen que el experimento sea más eficiente y controlado. Este trabajo fue diseñado para realizar el experimento a condiciones ambientales normales, es decir que no se requiera de cámara de guantes. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la humedad y la temperatura son factores que afectan la formación y degradación de los cristales de perovskita. En la tabla X se muestra las PCEs de las p-i-n PSCs elaboradas bajo condiciones ambientales en un laboratorio en Temixco, México en el mes de junio.

Tabla X

PCE de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

Grupo	PCE (%)			
	NiO_x	**NiO_x:Ag al 1 wt%**	**NiO_x:Ag al 3 wt%**	**NiO_x:Ag al 5 wt%**
1	8,50	1,93	5,55	1,75
	6,31	1,75	6,14	1,55
	7,51	1,56	8,40	3,31
2	4,31	2,87	7,44	8,22
	4,33	3,07	8,49	8,65
	5,01	4,32	8,57	8,41
3	8,11	9,70	7,46	9,05
	5,87	9,47	9,11	8,41
	8,77	9,11	9,30	8,89

Se presenta las gráficas de dispersión de la PCE en la figura LXXI para los cuatro tipos de celdas con las películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, dado que se hizo varias celdas. En la tabla X se presenta en grupos de 3, esto debido a que las condiciones ambientales de elaboración varían. En la elaboración del primer grupo de celdas las condiciones ambientales registradas fueron de 27,20°C y 44 %RH, se repite el mismo procedimiento para el segundo grupo de celdas elaboradas bajo las condiciones ambientales de 30,50°C y 37 %HR y para el tercer grupo de celdas elaboradas en el mismo laboratorio se registró 26°C y 36 %HR. Se observa en la gráfica de dispersión en la figura LXXI que el grupo de celdas elaboradas con mayor humedad son las que mayor dispersión presentan.

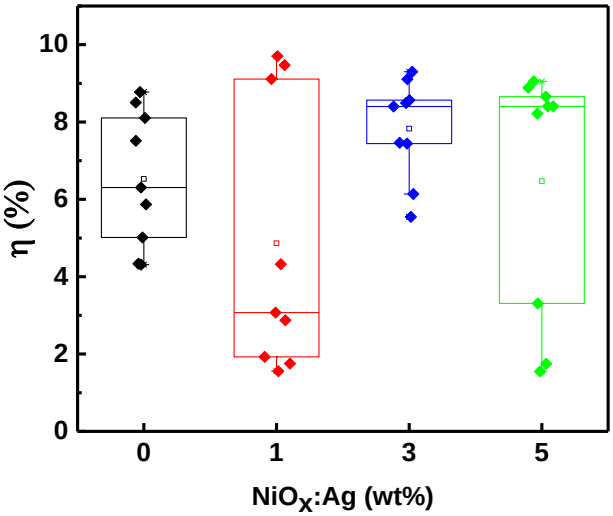


Figura LXXI. Dispersión de la PCE de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

Las celdas del grupo 2 y 3 tienen las condiciones de 36 %RH y 37 %RH, se puede decir que fueron realizadas bajo las mismas condiciones de humedad. En la figura LXXII se presenta la gráfica de dispersión de la PCE de las p-i-n PSCs elaboradas bajo las mismas condiciones de humedad relativa.

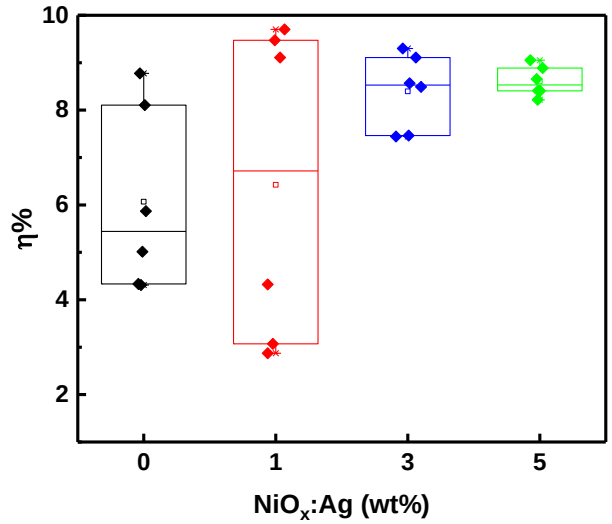


Figura LXXII. Dispersión de la PCE de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, realizadas bajo las mismas condiciones de humedad relativa.

EL mejor grupo de celdas fue la elaborada bajo las condiciones ambientales de 26°C y 36 %RH. El la figura LXXIII se presenta las gráficas de dispersión de la PCE, *FF*, J_{SC} y V_{OC} de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, realizadas bajo las mismas condiciones ambientales y velocidad de cristalización.

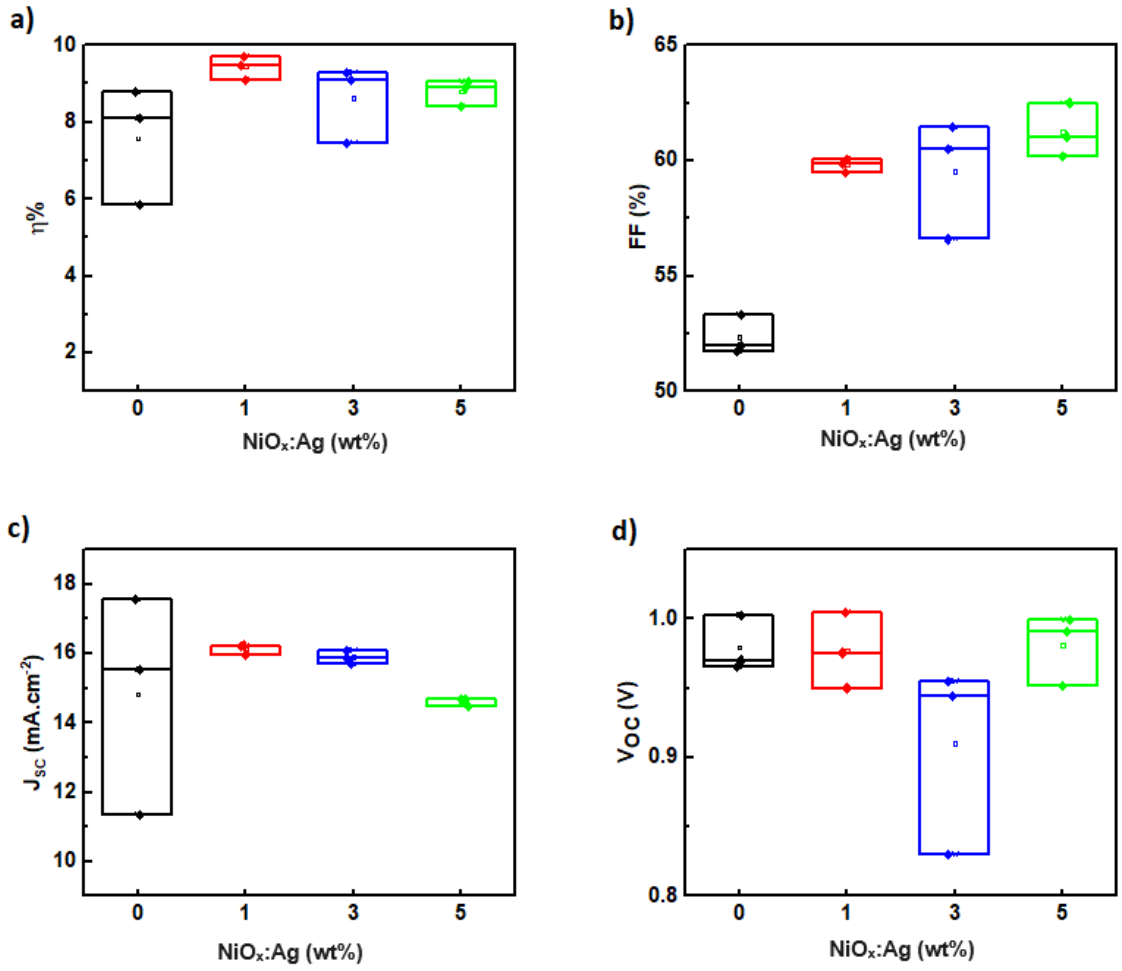


Figura LXXIII. Dispersión de la PCE en a), *FF* en b), J_{SC} en c) y V_{OC} en d) de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, realizadas bajo las mismas condiciones ambientales y velocidad de cristalización.

A partir de la figura LXXIII se obtiene la tabla XI donde se presenta los promedios de los resultados del mejor grupo de celdas que fueron elaboradas bajo las mismas condiciones ambientales.

Tabla XI

Promedio de los resultados de parámetros de celda del mejor grupo de p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, realizadas bajo las mismas condiciones ambientales.

NiO_x:Ag (wt%)	V_{oc} (V)	J_{SC} (mA·cm^{-2})	FF (%)	η (%)
0	0,98 ± 0,02	14,82 ± 3,18	52,35 ± 0,86	7,58 ± 1,52
1	0,98 ± 0,03	16,14 ± 0,16	59,80 ± 0,30	9,43 ± 0,30
3	0,91 ± 0,07	15,89 ± 0,20	59,52 ± 2,57	8,62 ± 1,01
5	0,98 ± 0,03	14,62 ± 0,11	61,25 ± 1,17	8,78 ± 0,33

a) Curvas características de densidad de corriente-voltaje

En la figura LXXIV se presenta las curvas características de *J-V* de las mejores p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

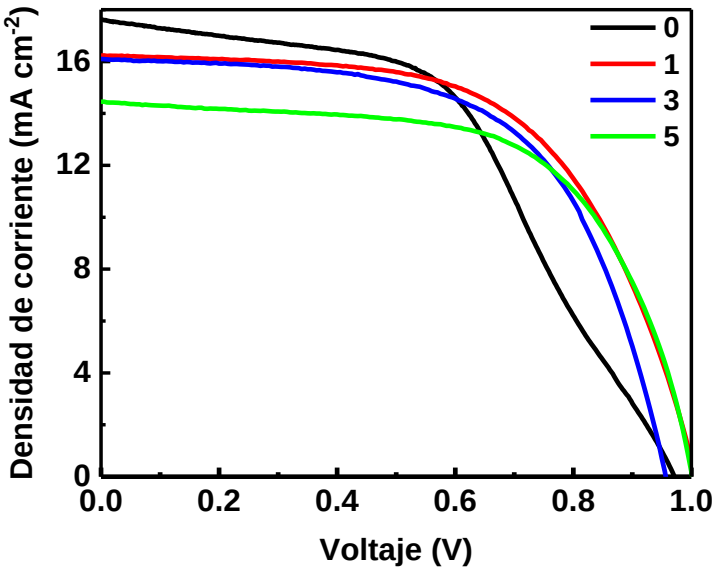


Figura LXXIV. Se muestra las curvas *J-V* de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

A partir de los resultados de *J-V* se tiene la tabla XII, se observa que la J_{SC} disminuye, mientras que el *FF* aumenta al incrementar el porcentaje de plata en las películas. En consecuencia, la p-i-n PSC que mejore su conductividad sin afectar el *FF* es la que tiene mejor PCE, en este caso es la celda de FTO/ NiO_x:Ag al 1 wt% /perovskita/PCBM/PCB/Au.

Tabla XII

Se muestra la variación de V_{oc}, J_{SC}, *FF* y PCE de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

NiO_x:Ag (wt%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA·cm^{-2})	FF (%)	η (%)
0	0,97	17,57	51,74	8,77
1	1,00	16,23	59,48	9,70
3	0,96	16,10	60,50	9,30
5	1,00	14,49	62,50	9,05

b) Análisis de la histéresis de las PSCs

Las PSCs exhiben un efecto de histéresis en las curvas de *J-V*, el origen de este fenómeno puede ser generado por diversos factores, siendo la arquitectura de los dispositivos un factor determinante. Uno de los principales factores son los estados trampa para las cargas, generados por defectos en la película de perovskita o en su interfaz. Otro factor es la propiedad ferroeléctrica de la película de perovskita, que puede causar una polarización lenta del material en función del campo aplicado. Además, el exceso de iones intersticiales en la película de perovskita puede contribuir al efecto de histéresis, ya que estos iones pueden migrar a cualquier lado de la película. Estos son parámetros clave para discriminar entre los posibles orígenes del fenómeno [9].

Las especies iónicas móviles son responsables, ya que, bajo la aplicación de un campo eléctrico, los iones negativos migran hacia un electrodo y los iones positivos hacia el otro en polarización directa. Esto da como resultado un contacto favorable para la extracción de carga, mientras que, en polarización inversa, se genera un contacto desfavorable. En el caso de una arquitectura invertida, donde la capa de tipo n, derivada del fullereno, se deposita sobre la capa de perovskita, generalmente existe una baja histéresis. Esto se debe a que el fullereno tiende a infiltrarse en los límites de los granos de perovskita, lo que conduce a una pasivación significativa de los defectos en la película [81].

Por lo explicado anteriormente, la influencia de la HTL en la variación del efecto de histéresis está en su interfaz con la capa de perovskita. Por ello, la formación de los cristales de perovskita y la morfología de la HTL influyen en la histéresis. En la figura LXXV

se presenta los resultados de la caracterización *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x. A partir de los resultados, se calcula el índice de histéresis (*hys*) utilizando la ecuación 22, obteniéndose un valor de *hys* = -1,62, lo cual se considera alto. Además, se observa que el *FF* de la curva de barrido en sentido directo es del 118%, mientras que la J_{SC} es de 7,15 $mA \cdot cm^{-2}$, un valor muy bajo, por lo que la eficiencia es mayor en el sentido de barrido inverso [83].

$$hys = \frac{J_{RS}(0{,}8V_{OC}) - J_{FS}(0{,}8V_{OC})}{J_{FS}(0{,}8V_{OC})}$$

$$hys = \frac{J_{RS}(0{,}776) - J_{FS}(0{,}8)}{J_{FS}(0{,}776)}$$

$$hys = \frac{7{,}186 - 9{,}659}{7{,}186}$$

$$hys = -1{,}62$$

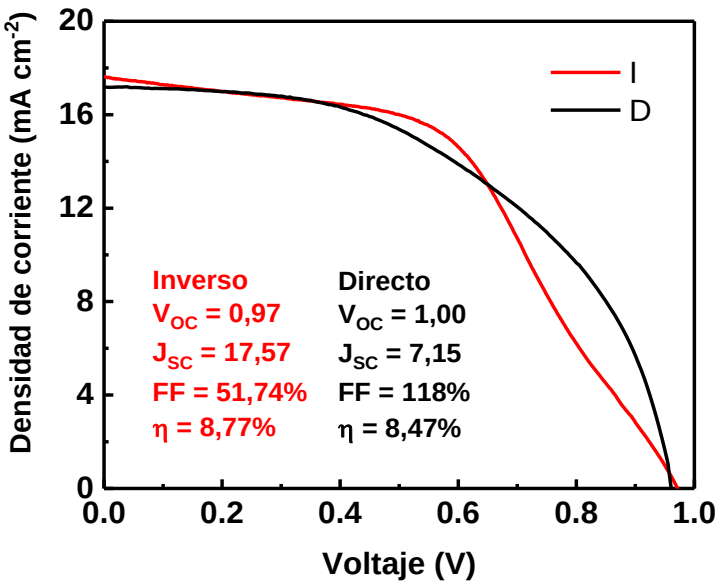


Figura LXXV. Se muestran las curvas *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x, con el barrido en sentido directo representado en color negro y el barrido inverso en color rojo.

En la figura LXXVI se presenta los resultados de la caracterización *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 1 wt%. A partir de las curvas resultantes en el barrido en sentido inverso y directo, se calcula el *hys* que es -0,002, un resultado que sugiere una histéresis insignificante. Adema, se observa que el *FF* en las mediciones de barrido en sentido inverso y directo son aproximados.

$$hys = \frac{J_{RS}(0{,}76) - J_{FS}(0{,}784)}{J_{RS}(0{,}76)}$$

$$hys = \frac{11{,}263 - 11{,}291}{11{,}263}$$

$$hys = -0{,}002$$

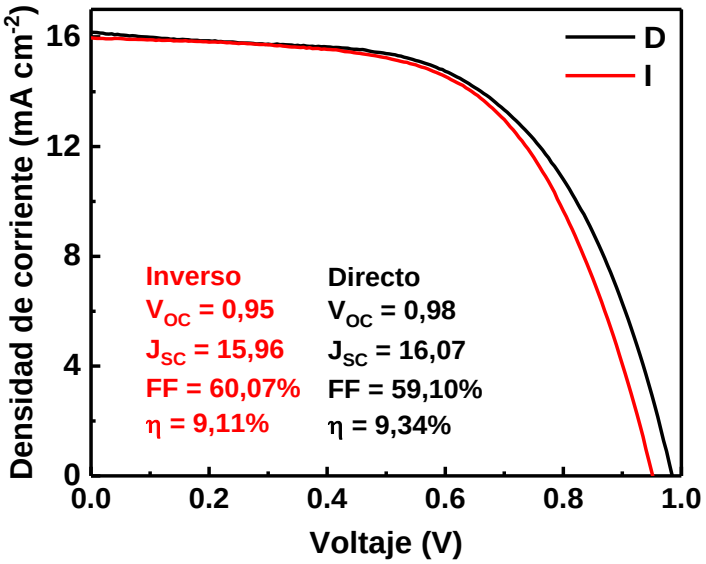


Figura LXXVI. Se muestran las curvas *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 1 wt%, con el barrido en sentido directo representado en color negro y el barrido inverso en color rojo.

En la figura LXXVII se presenta los resultados de la caracterización *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 3 al wt%. A partir de las curvas resultantes en el barrido en sentido inverso y directo, se calcula el *hys* que es 0,30. Dicho resultado es bastante alto, a pesar de que las J_{SC} son aproximadas, se observa que en el *FF* existe una diferencia importante.

$$hys = \frac{J_{RS}(0{,}77) - J_{FS}(0{,}74)}{J_{RS}(0{,}77)}$$

$$hys = \frac{11{,}63 - 8{,}109}{11{,}63}$$

$$hys = 0{,}30$$

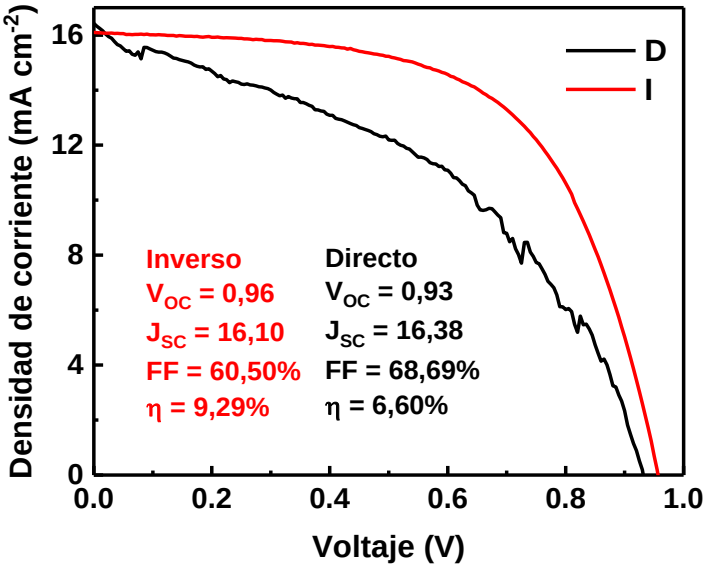


Figura LXXVII. Se muestran las curvas *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 3 wt%, con el barrido en sentido directo representado en color negro y el barrido inverso en color rojo.

En la figura LXXVIII se presenta los resultados de la caracterización *J-V* de la p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 5 al wt%, a partir de las curvas resultantes en el barrido en sentido inverso y directo, se calcula el *hys* que es -0,05, lo que significa poca histéresis. Además, se observa que las J_{SC} son aproximadas y que los *FF* solo se diferencian en 1,21%.

$$hys = \frac{J_{RS}(0{,}8) - J_{FS}(0{,}78)}{J_{RS}(0{,}8)}$$

$$hys = \frac{11{,}039 - 11{,}59}{11{,}039}$$

$$hys = -0{,}05$$

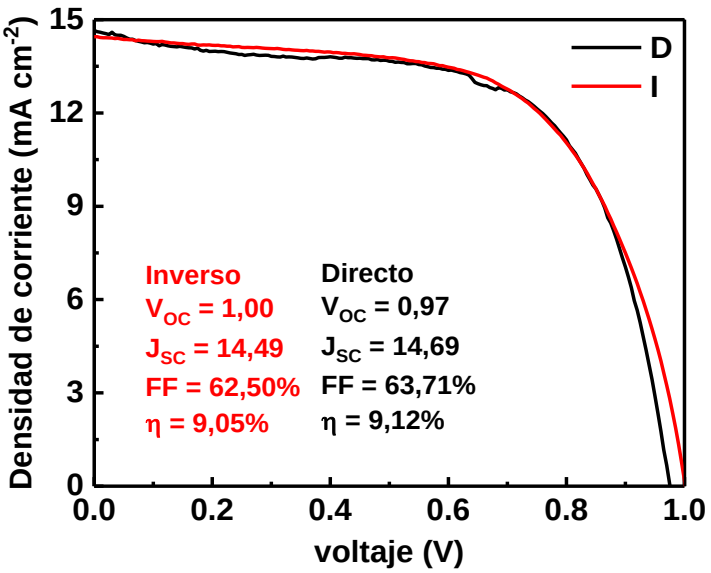


Figura LXXVIII. Se muestran las curvas *J-V* de p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 5 wt%, con el barrido en sentido directo representado en color negro y el barrido inverso en color rojo.

De las observaciones anteriores se puede decir que al dopar el NiO_x con plata se mejora la corriente de cargas, sin embargo, esto no siempre es favorable ya que al aumentar el dopaje también aumenta el factor de forma. Por lo que se puede deducir que al aumentar el dopaje se aumenta la histéresis, debido al aumento de cargas en los electrodos.

2) Eficiencia cuántica externa (EQE)

Esta caracterización presenta la eficiencia de conversión de cada fotón incidente a electrón que se genera en la PSC, para cada longitud de onda en el espectro de luz visible y espectros cercanos UV e IR. En la figura LXXIX se muestra las curvas de EQE por longitud de onda para las mejores PSCs de los cuatro tipos de HTL de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

Se observa que la curva de color negro que representa al NiO_x sin dopar tiene un crecimiento pronunciado en el rango de 390 a 589 nm, llega a un máximo de 76% de EQE, aproximadamente. Luego hay un pequeño decaimiento hasta 67% de EQE en 663 nm, se mantiene relativamente constante hasta 738 nm, aproximadamente. Es superior a las p-i-n PSCs con HTLs dopadas con plata en el rango de 452 a 636 nm, aproximadamente. Esto

lo atribuimos a que el NiO_x sin dopar tiene mejor transmitancia y las películas dopadas con plata tienen mayor reflectancia.

Las p-i-n PSCs con HTLs dopadas con plata muestran un crecimiento uniforme hasta llegar a 66% de EQE en 557 nm. Las PSCs con HTL de NiO_x:Ag al 1, 3 y 5 wt% llegan a un máximo de 71,3% a 670 nm, 69% a 670 nm y 69,7% de EQE a 669 nm, respectivamente. La p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 3 wt% muestra una curva de EQE cuadrada y es la p-i-n PSC con HTL dopado con mayor EQE en la mayor parte del espectro. La p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 1 wt% muestra un crecimiento constante hasta llegar a un pico de 71,30% de EQE en 670 nm y en el rango de 636 a 703 nm es superior a las otras PSCs muestreadas.

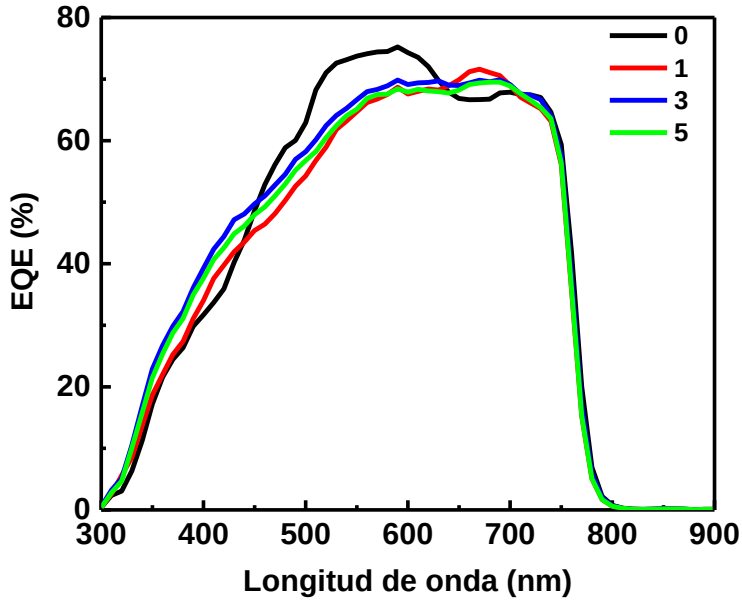


Figura LXXIX. Se muestran las curvas de EQE para *λ* del espectro de luz visible de las p-i-n PSCs con HTLs de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%.

En la figura LXXX se presenta la curva de eficiencia cuántica externa de la PSC con HTL de NiO_x:Ag al 1 wt%, a partir de los resultados de la caracterización se halla la curva de densidad de fotocorriente integrada y se halla J_{SC} igual a 11,08 $mA \cdot cm^{-2}$. En comparación con los resultados de la curva *J-V* que fue de 16,23 $mA \cdot cm^{-2}$ es mucho menor.

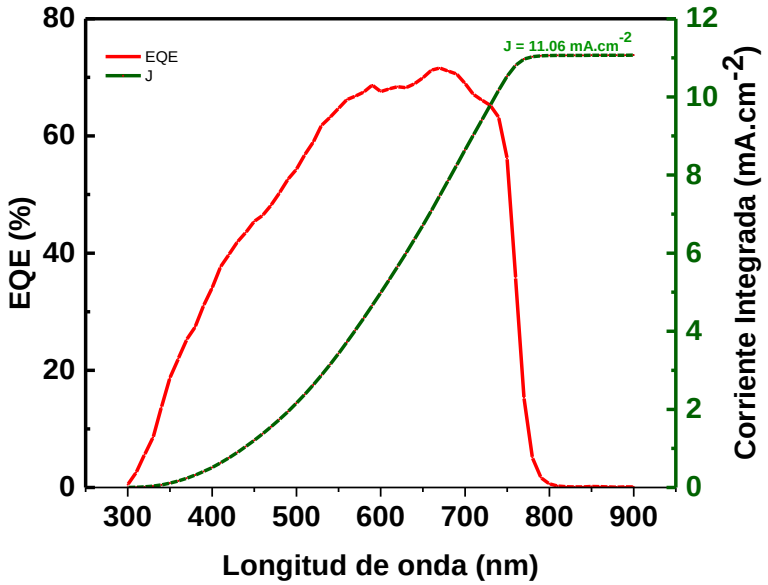


Figura LXXX. Se muestra la curva de EQE de la mejor p-i-n PSC, representada por la curva roja y la curva verde es la densidad de corriente.

V. Conclusiones

Se fabricaron celdas solares de perovskita de arquitectura invertida (p-i-n PSCs) con películas delgadas de óxido de níquel (NiO_x) dopados con iones de plata (NiO_x:Ag) el cual se usó como capa transportadora de huecos (HTL). Se usó un proceso de fabricación bastante simplificado usando la técnica de *spin coating* (SC), además de ser elaborados en condiciones ambientales sin la necesidad de usar cámaras de guantes.

Se elaboraron películas delgadas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt% para lo cual se sintetizaron precursores sol-gel y se depositaron mediante la técnica SC. Se utilizó NiO_x sin dopar como referencia para comparar y observar los cambios de propiedades cuando las películas son dopadas con plata.

Se caracterizaron las películas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt%, el análisis estructural mostró que al dopar o impurificar el NiO_x no modifica la estructura cristalina. A pesar de ligeras variaciones en los espesores, el análisis morfológico de las películas evidenció una superficie uniforme, sin aglomeraciones ni defectos. El análisis óptico demostró que la transmitancia disminuye con el porcentaje de dopaje. Sin embargo, las películas conservaron buena transmitancia debido a la baja concentración de plata. En el rango de longitud de onda de 500 a 800 nm, el NiO_x sin dopar mostró una transmitancia de aproximadamente 83,36%, mientras que las películas de NiO_x:Ag al 1, 3 y 5 wt% presentaron transmitancias de aproximadamente 83%, 80,16% y 81,15%, respectivamente. Por otro lado, se determinó que la banda prohibida de los cuatro tipos de películas se aproxima a 3,50 eV.

El análisis eléctrico concluye que la conductividad eléctrica de las películas delgadas mejora sustancialmente con el dopaje de plata. A partir de la caracterización de fotoconductividad, se observa que las películas de NiO_x:Ag al 1, 3 y 5 wt% incrementan su conductividad de 1,90 a 5,24, 8,60 y 4,38 $mS \cdot cm^{-1}$, respectivamente. Además, se determinó la resistividad de las películas de NiO_x:Ag al 0, 1, 3 y 5 wt% utilizando el método de las cuatro puntas. Se observó que la película de NiO_x sin dopar presenta una resistividad

de 3,64 x 10^2 Ω·cm; sin embargo, la curva I-V muestra un comportamiento similar al de un diodo. Por el contrario, las películas de NiO_x:Ag al 1, 3 y 5 wt% muestra una curva I-V lineal y tienen resistividades de 5, 02 x 10^2, 4,49 x 10^2 y 5,24 x 10^2 Ω·cm, respectivamente.

Una vez caracterizadas las películas usadas como HTLs, se depositaron las películas de perovskita usando la técnica de dos pasos, que consiste en depositar primero una capa de PbI_2 y luego una mixtura de MAI y MACl para formar la película de perovskita de $MAPbI_{3-x}Cl_x$ como capa fotoactiva.

Se caracterizó la película de perovskita para comprobar que no presentara defectos significativos que influyan en la eficiencia de la PSC. Está película presentó una buena cristalinidad, tamaños de granos uniformes y pequeños, así como una excelente absorbancia y una banda prohibida de aproximadamente 1,60 eV.

Luego de depositar la capa fotoactiva se depositó PCBM como capa transportadora de electrones (ETL) y BCP como capa bloqueadora (*blocking layer*) usando la técnica de SC, y como contacto metálico se depositó Ag por evaporación térmica.

Una vez fabricadas las PSCs con la arquitectura FTO/NiO_x:Ag/$MAPbI_{3-x}Cl_x$/PCBM/PCB/Ag, se caracterizaron para analizar la eficiencia de conversión de energía (PCE) y la eficiencia cuántica externa (EQE). Se concluyó que el dopaje mejoró la PCE de las celdas p-i-n PSCs, siendo la mejor la p-i-n PSC con HTL de NiO_x:Ag al 1 wt%, cuyo PCE incrementó en un 10%, pasando de 8,77% a 9,70%. Además, la p-i-n PSC presentó una histéresis insignificante y una EQE que alcanzó hasta el 71,30%.

VI. Referencias bibliográficas

[1] NREL, “Best Research-Cell Efficiencies: Rev. 20-06-2024,” *Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL*, 2024. [Online]. Available: https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

[2] H. Kim, K. G. Lim, and T. W. Lee, “Planar heterojunction organometal halide perovskite solar cells: Roles of interfacial layers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 12–30, 2016.

[3] M. T, K. A, T. K, and S. Y, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–1, 2009.

[4] J. Y. Jeng *et al.*, “CH3NH3PbI3 perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 27, pp. 3727–3732, 2013.

[5] J. Ali *et al.*, “Interfacial and structural modifications in perovskite solar cells,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 10, pp. 5719–5745, 2020.

[6] N. Phung and A. Abate, “The Impact of Nano- and Microstructure on the Stability of Perovskite Solar Cells,” *Small*, vol. 14, no. 46, pp. 1–11, 2018.

[7] Y. Zhao *et al.*, “Mobile-Ion-Induced Degradation of Organic Hole-Selective Layers in Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 27, pp. 14517–14523, 2017.

[8] M. V. Khenkin, K. M. Anoop, E. A. Katz, and I. Visoly-Fisher, “Bias-dependent degradation of various solar cells: Lessons for stability of perovskite photovoltaics,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 550–558, 2019.

[9] H. J. Snaith *et al.*, “Anomalous hysteresis in perovskite solar cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 1511–1515, 2014.

[10] H. S. Kim *et al.*, “Control of I-V Hysteresis in CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cell,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 22, pp. 4633–4639, 2015.

[11] J. You *et al.*, “Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 1, pp. 75–81, 2016.

[12] T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, and Q. Gong, “Inverted Perovskite Solar Cells:

Progresses and Perspectives," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 17, 2016.

[13] D. Saranin *et al.*, "Hysteresis-free perovskite solar cells with compact and nanoparticle NiO for indoor application," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 227, no. March, p. 111095, 2021.

[14] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, "Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH3NH3PbI3 planar heterojunction solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–7, 2014.

[15] L. Xu *et al.*, "Nano Energy Inverted perovskite solar cells employing doped NiO hole transport layers : A review," *Nano Energy*, vol. 63, no. June, p. 103860, 2019.

[16] T. A. N. Peiris *et al.*, "Enhancement of the hole conducting effect of NiO by a N2 blow drying method in printable perovskite solar cells with low-temperature carbon as the counter electrode," *Nanoscale*, vol. 9, no. 17, pp. 5475–5482, 2017.

[17] D. Hou *et al.*, "Pb and Li co-doped NiOx for efficient inverted planar perovskite solar cells," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 559, pp. 29–38, 2020.

[18] Y. Wei *et al.*, "Improving the efficiency and environmental stability of inverted planar perovskite solar cells via silver-doped nickel oxide hole-transporting layer," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 782–790, 2018.

[19] W. Krewitt, S. Simon, W. Graus, S. Teske, A. Zervos, and O. Schäfer, "The 2 °C scenario-A sustainable world energy perspective," *Energy Policy*, vol. 35, no. 10, pp. 4969–4980, 2007.

[20] S. Vijayavenkataraman, S. Iniyan, and R. Goic, "A review of climate change, mitigation and adaptation," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 878–897, 2012.

[21] C. Amador-Bedolla, "Durabilidad humana y la educación química," *Educ. Quim.*, vol. 24, no. 2, pp. 193–198, 2013.

[22] C. Bordons, F. García-Torres, and L. Valverde, "Gestión Óptima de la Energía en Microrredes con Generación Renovable," *RIAI - Rev. Iberoam. Autom. e Inform. Ind.*, vol. 12, no. 2, pp. 117–132, 2015.

[23] F. O. Rourke, F. Boyle, and A. Reynolds, “Marine current energy devices: Current status and possible future applications in Ireland,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 3, pp. 1026–1036, 2010.

[24] J. Liu, R.-S., Zhang, L., Sun, X., Liu, H., & Zhang, *Lithium Ion Rechargeable Batteries High Energy Density Lithium Batteries Nanostructured Materials in Electrochemistry Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells Advanced Lithium-Ion Batteries*. 2011.

[25] S. Sharma, K. K. Jain, and A. Sharma, “Solar Cells: In Research and Applications—A Review,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 06, no. 12, pp. 1145–1155, 2015.

[26] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, and H. Han, “Full printable processed mesoscopic CH3 NH3 PbI 3 /TiO2 heterojunction solar cells with carbon counter electrode,” *Sci. Rep.*, vol. 3, 2013.

[27] R. Janssen, “Introduction to polymer solar cells,” *Zolingen M Van Sanden R Janssen Sol. Cells*, pp. 1–21, 2005.

[28] S. Mozaffari, M. R. Nateghi, and M. B. Zarandi, “An overview of the Challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, no. November 2015, pp. 675–686, 2017.

[29] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park, and N. G. Park, “6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4088–4093, 2011.

[30] N. G. Park, “Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 15, pp. 2423–2429, 2013.

[31] N. Peilis, G. Mizuta, H. Kanda, T. Nishina, S. Ito, and H. Segawa, “Fully printable mesoscopic perovskite solar cells; Effect of NiO layer on the device performance,” *Proc. AM-FPD 2016 - 23rd Int. Work. Act. Flatpanel Displays Devices TFT Technol. FPD Mater.*, pp. 249–250, 2016.

[32] F. Ma, Y. Zhao, J. Li, X. Zhang, H. Gu, and J. You, “Nickel oxide for inverted structure perovskite solar cells,” *J. Energy Chem.*, vol. 52, pp. 393–411, 2020.

[33] S. Liu *et al.*, “17% efficient printable mesoscopic PIN metal oxide framework perovskite solar cells using cesium-containing triple cation perovskite,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 44, pp. 22952–22958, 2017.

[34] T. Salim, S. Sun, Y. Abe, A. Krishna, A. C. Grimsdale, and Y. M. Lam, “Perovskite-based solar cells: Impact of morphology and device architecture on device performance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 8943–8969, 2015.

[35] H. S. Kim *et al.*, “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%,” *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–7, 2012.

[36] H. Azimi *et al.*, “A universal interface layer based on an amine-functionalized fullerene derivative with dual functionality for efficient solution processed organic and perovskite solar cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 8, pp. 6–11, 2015.

[37] L. Meng, J. You, T. F. Guo, and Y. Yang, “Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 155–165, 2016.

[38] K. C. Wang *et al.*, “P-type mesoscopic nickel oxide/organometallic perovskite heterojunction solar cells,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–8, 2014.

[39] W. Chen *et al.*, “Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers,” *Science (80-.).*, vol. 350, no. 6263, pp. 944–948, 2015.

[40] J. H. Park *et al.*, “Efficient CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured p-Type NiO Electrode Formed by a Pulsed Laser Deposition,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 27, pp. 4013–4019, 2015.

[41] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, and H. J. Snaith, “Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1739–1743, 2013.

[42] L. Etgar *et al.*, “Mesoscopic CH 3NH 3PbI 3/TiO 2 heterojunction solar cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 42, pp. 17396–17399, 2012.

[43] P. M. Moreno-Romero *et al.*, “Roughness and structural modification of PbI2 thin films by isopropanol treatment to improve methylammonium lead halide formation

and solar cell efficiency," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 18, pp. 17491–17503, 2019.

[44] C. A. Rodríguez-Castañeda *et al.*, "Impact of PC 71 BM layer on the performance of perovskite solar cells prepared at high moisture conditions using a low temperature annealed ZnO thin film as the electron transport layer."

[45] D. M. Torres-Herrera, P. M. Moreno-Romero, D. Cabrera-German, H. J. Cortina-Marrero, M. Sotelo-Lerma, and H. Hu, "Thermal co-evaporated MoOx:Au thin films and its application as anode modifier in perovskite solar cells," *Sol. Energy*, vol. 206, no. May, pp. 136–144, 2020.

[46] C. F. Arias-Ramos, Y. Kumar, P. G. Abrego-Martínez, and H. Hu, "Efficient and stable hybrid perovskite prepared at 60% relative humidity with a hydrophobic additive in anti-solvent," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 215, no. March, 2020.

[47] P. M. Moreno-Romero, D. M. Torres-Herrera, C. A. Rodriguez-Castaneda, A. N. Corpus-Mendoza, J. J. Prias-Barragan, and H. Hu, "Voltage Scanning Speed Determination and Current-Voltage Curves of Different Types of Perovskite Solar Cells," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 12, no. 2, pp. 611–617, 2022.

[48] V. Martinez Rojas, "Evaluación energética de celdas solares de provskita: caracterización estructural, morfológica y eléctrica," Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), 2020.

[49] C. J. Vinatea Chávez, "Fabricación y caracterización de celdas solares de perovskita CH3NH3PbI3 obtenidas por tratamiento antisolvente," Universidad Nacional de Ingeniería, 2018.

[50] P. Para, D. Fibra, P. Para, and D. Fibra, "Estudio de los efectos de Temperatura y Humedad durante la Cristalización de Perovskita Hibrida (CH3NH3PBI3) para aplicaciones en Celdas Solares," *Tesis*, 2017.

[51] P. W. and U. Wüefel, *Physics of Solar Cells*, Third. Wiley-VCH, 2016.

[52] C. Hu and R. M. White, "Solar cells: from basic to advanced systems," *Sol. Cells*, p. 298, 1983.

[53] M. Horn, “Radiación térmica y radiación solar,” *Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciiencias*. [Online]. Available: http://fc.uni.edu.pe/mhorn/Ingenieria Solar I 2011-01.htm.

[54] M. Horn, “Interacción de la radiación con la materia: Materiales ópticos,” *Universidad nacional de Ingenieria, Facultad de ciencias*, 2019. [Online]. Available: http://fc.uni.edu.pe/mhorn/Ingenieria Solar I 2011-01.htm.

[55] C. S. Solanki, *Solar Photovoltaics Fundamentals, Technologies and Applications*, 2nd ed. PHI Learning Private Lited, 2011.

[56] M. Horn, “Conversión fotovoltaica de la energía solar; paneles solares,” *Universidad nacional de Ingenieria, Facultad de ciencias*, 2011. [Online]. Available: http://fc.uni.edu.pe/mhorn/IF 442 2011/IF 442 clase 6 fotovoltaico.pdf.

[57] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.

[58] A. Mohammad Bagher, “Types of Solar Cells and Application,” *Am. J. Opt. Photonics*, vol. 3, no. 5, p. 94, 2015.

[59] S. Baskoutas and A. F. Terzis, “Size-dependent band gap of colloidal quantum dots,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 1, pp. 1–5, 2006.

[60] E. H. Sargent, “Infrared quantum dots,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 515–522, 2005.

[61] A. K. and H. Ässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. WiLwy-VCH, 2015.

[62] E. K. Solak and E. Irmak, “Advances in organic photovoltaic cells: a comprehensive review of materials, technologies, and performance,” *RSC Adv.*, vol. 13, no. 18, pp. 12244–12269, 2023.

[63] D. Kishore Kumar *et al.*, “Functionalized metal oxide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs): A review,” *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 3, pp. 472–481, 2020.

[64] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, and M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells: A brief

overview," *Sol. Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 1172–1178, 2011.

[65] M. Shahbazi and H. Wang, "Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells," *Sol. Energy*, vol. 123, pp. 74–87, 2016.

[66] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, "Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–8, 2013.

[67] J. Burschka *et al.*, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells," *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, 2013.

[68] M. Petrović, V. Chellappan, and S. Ramakrishna, "Perovskites: Solar cells & engineering applications - materials and device developments," *Sol. Energy*, vol. 122, pp. 678–699, 2015.

[69] D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen, "A thin film approach to engineering functionality into oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 8, pp. 2429–2454, 2008.

[70] M. Kim *et al.*, "Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells," *Joule*, vol. 3, no. 9, pp. 2179–2192, 2019.

[71] T. Leijtens, B. Lauber, G. E. Eperon, S. D. Stranks, and H. J. Snaith, "The importance of perovskite pore filling in organometal mixed halide sensitized TiO2-based solar cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1096–1102, 2014.

[72] M. Hu, L. Liu, A. Mei, Y. Yang, T. Liu, and H. Han, "Efficient hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cells with a broad light harvester NH2CH=NH2PbI3," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 40, pp. 17115–17121, 2014.

[73] H. Zhang, K. Song, L. Zhu, and Q. Meng, "Back-interface regulation for carbon-based perovskite solar cells," *Carbon N. Y.*, vol. 168, pp. 372–391, 2020.

[74] I. Montoya De Los Santos *et al.*, "Optimization of CH3NH3PbI3 perovskite solar cells: A theoretical and experimental study," *Sol. Energy*, vol. 199, no. February, pp. 198–205, 2020.

[75] H. Zhou *et al.*, "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,"

Science (80-.)., vol. 345, no. 6196, pp. 542–546, 2014.

[76] Y. Zheng *et al.*, “Spray coating of the PCBM electron transport layer significantly improves the efficiency of p-i-n planar perovskite solar cells,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 24, pp. 11342–11348, 2018.

[77] E. Arkan *et al.*, “Performance enhancement of inverted perovskite solar cells through interface engineering by TPD based bidentate self-assembled monolayers,” *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 105, no. March, p. 109910, 2020.

[78] P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, “Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–6, 2013.

[79] Q. Wang, Y. Shao, Q. Dong, Z. Xiao, Y. Yuan, and J. Huang, “Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 2359–2365, 2014.

[80] J. Sun *et al.*, “Inverted perovskite solar cells with high fill-factors featuring chemical bath deposited mesoporous NiO hole transporting layers,” *Nano Energy*, vol. 49, pp. 163–171, 2018.

[81] S. D. Stranks and H. J. Snaith, “Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 391–402, 2015.

[82] J. Liu *et al.*, “Influence of Hole Transport Layers/Perovskite Interfaces on the Hysteresis Behavior of Inverted Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 6391–6399, 2020.

[83] H. S. Kim and N. G. Park, “Parameters affecting I-V hysteresis of CH3NH3PbI3 perovskite solar cells: Effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO2 layer,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 17, pp. 2927–2934, 2014.

[84] U. Schubert, “Sol-Gel Processing of Metal Compounds,” *Compr. Coord. Chem. II*, vol. 7, pp. 629–656, 2004.

[85] S. R. Nalage, M. A. Chougule, S. Sen, P. B. Joshi, and V. B. Patil, “Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no.

15, pp. 4835–4840, 2012.

[86] J. R. Manders *et al.*, “Solution-processed nickel oxide hole transport layers in high efficiency polymer photovoltaic cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 23, pp. 2993–3001, 2013.

[87] P. Salunkhe, A. V. Muhammed Ali, and D. Kekuda, “Investigation on tailoring physical properties of Nickel Oxide thin films grown by dc magnetron sputtering,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, 2020.

[88] N. Stevens, “Spin Coater User Manual.” pp. 1–4, 2014.

[89] M. D. Tyona, “A theoritical study on spin coating technique,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 195–208, 2013.

[90] R. J. Martín-Palma and A. Lakhtakia, *Vapor-Deposition Techniques*. Elsevier Inc., 2013.

[91] C. A. Rodríguez-Castañeda *et al.*, “Impact of PC71BM layer on the performance of perovskite solar cells prepared at high moisture conditions using a low temperature annealed ZnO thin film as the electron transport layer,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 1, pp. 265–276, 2021.

[92] L. Martínez-de-Olcoz, “Caracterización física y funcional de recubrimientos en capa fina depositados por PVD para aplicaciones avanzadas,” p. 246, 2014.

[93] Sergio Espel de Oliveira, “Desenvolvimento e maquinagem em compósito com fibra curta de carbono Development and machining of composites with short carbon fiber reinforced,” Universidade de Coimbra, 2018.

[94] J. William D. Callister, *Materials Science and Enginering*, vol. 26, no. 14. 2006.

[95] D. K. SCHRODER, *MATERIAL AND DEVICE SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE Third Edition*, 3rd ed. .

[96] C. Calderón, G. Gordillo, E. Banguero, P. Bartolo-Pérez, and M. Botero, “Estudio de propiedades fotoeléctricas de películas delgadas de SnS y SnS: Bi,” *Rev. Mex. Fis.*, vol. 62, no. 5, pp. 484–488, 2016.

[97] R. S. Crandall, *Chapter 8 Photoconductivity*, vol. 21, no. PB. 1984.

[98] M. Kaliva and M. Vamvakaki, *Nanomaterials characterization*. Elsevier Inc., 2020.

[99] Erin Wilson and Michael Davidson, “Education in Microscopy and Digital Imaging.” [Online]. Available: https://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/reflected.html.

[100] D. B. Murphy, *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*, vol. 83, no. 991. 2001.

[101] Y. Leng, *Materials Characterization*, Second. 2013.

[102] G. Oncins and J. Diaz, “La microscopia de fuerzas atómicas,” *Introd. a las técnicas Instrum. Caracter. y análisis I*, no. October, pp. 27–37, 2014.

[103] A. Billah, “Investigation of multiferroic and photocatalytic properties of Li doped BiFeO3 nanoparticles prepared by ultrasonication,” no. July, 2017.

[104] P. D. Ngo, “Energy Dispersive Spectroscopy,” *Fail. Anal. Integr. Circuits*, pp. 205–215, 1999.

[105] C. O. Colpan, Y. Nalbant, and M. Ercelik, “Fundamentals of Fuel Cell Technologies,” *Compr. Energy Syst.*, vol. 4–5, pp. 1107–1130, 2018.

[106] “Dyenamo, IPCE operation manual.,” *Thorlabs*, vol. 100, no. January, pp. 1–40, 2019.

[107] T. Oku, “Crystal Structures of CH3 NH3PbI3 and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells,” *Intech*, vol. 11, no. tourism, p. 13, 2015.

[108] Y. Yang *et al.*, “Annealing induced re-crystallization in CH3NH3PbI3-xClx for high performance perovskite solar cells,” *Sci. Rep.*, vol. 7, pp. 1–9, 2017.

[109] D. V. Amasev *et al.*, “The effect of the air environment and prolonged illumination on conductivity and photoconductivity of organic-inorganic perovskite CH3NH3PbI3 films,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1611, no. 1, 2020.

[110] H. P. Hsu, L. C. Li, M. Shellaiah, and K. W. Sun, “Structural, Photophysical, and Electronic Properties of CH3NH3PbCl3 Single Crystals,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–15, 2019.

[111] S. Ruan *et al.*, “Raman Spectroscopy of Formamidinium-Based Lead Halide

Perovskite Single Crystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 4, pp. 2265–2272, 2020.

[112] H. L. Chen and Y. S. Yang, "Effect of crystallographic orientations on electrical properties of sputter-deposited nickel oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5590–5596, 2008.

[113] S.-Y. Han, D.-H. Lee, Y.-J. Chang, S.-O. Ryu, T.-J. Lee, and C.-H. Chang, "The Growth Mechanism of Nickel Oxide Thin Films by Room-Temperature Chemical Bath Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 6, p. C382, 2006.

Anexos

Anexo 1: Ficha de especificaciones del Acetato de Níquel (II) tetrahidratado 1

Anexo 2: Ficha de especificaciones del Acetato de Plata 1

Anexo 3: Ficha de especificaciones del 2-Metoxiestanol 2

Anexo 4: Ficha de especificaciones de etanolamina 2

Anexo 5: Ficha de especificaciones del 2-Propanol 3

Anexo 6: Ficha de especificaciones de N-N-Dimetilformamida 3

Anexo 7: Ficha de especificaciones de Yoduro de Plomo (II) 4

Anexo 8: Ficha de especificaciones de Yoduro de Metilamonio 4

Anexo 9. Ficha de especificaciones de Cloruro de Metilamonio 5

Anexo 10: Ficha de especificaciones del PCBM 5

Anexo 11: Ficha de especificaciones de PCB 6

Anexo 1: Ficha de especificaciones del Acetato de Níquel (II) tetrahidratado

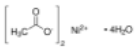
SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Nickel(II) acetate tetrahydrate – 98%



Product Number:	**244066**
CAS Number:	6018-89-9
MDL:	MFCD00066973
Formula:	C4H6NiO4 · 4H2O
Formula Weight:	248.84 g/mol

TEST	Specification
Appearance (Color)	Blue-Green
Appearance (Form)	Powder
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Titration with EDTA	22.9 - 24.2 %
% Ni	

Specification: PRD.1.ZQ5.10000034598

Anexo 2: Ficha de especificaciones del Acetato de Plata

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Silver acetate – ReagentPlus®, 99%

Product Number:	**216674**
CAS Number:	563-63-3
MDL:	MFCD00012446
Formula:	C2H3AgO2
Formula Weight:	166.91 g/mol

TEST	Specification
Appearance (Color)	Conforms to Requirements
White to Off-White or Grey	
Appearance (Form)	Powder or Chunks
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure
Titration by KSCN (% Ag)	63.7 - 65.5 %

Specification: PRD.0.ZQ5.10000022974

Anexo 3: Ficha de especificaciones del 2-Metoxiestanol

SIGMA-ALDRICH® sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
2-Methoxyethanol – ReagentPlus®, ≥99.0%, contains 50 ppm BHT as stabilizer

Product Number:	**185469**
CAS Number:	109-86-4
MDL:	MFCD00002867
Formula:	C3H8O2
Formula Weight:	76.09 g/mol

$CH_3OCH_2CH_2OH$

TEST	Specification
Appearance (Color)	Colorless to Very Faint Yellow
Appearance (Form)	Liquid
Refractive index at 20 ° C	1.400 - 1.404
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Color Test	≤ 50 APHA
Purity (GC)	≥ 99.00 %
BHT as Stabilizer Specification: Approximately 50 ppm	
Recommended Retest Period 4 years	----------

Specification: PRD.2.ZQ5.10000023708

Anexo 4: Ficha de especificaciones de etanolamina

Sigma-Aldrich® www.sigmaaldrich.com

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Versión 6.2
Fecha de revisión 10.02.2020
Fecha de impresión 07.06.2022
GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Etanolamina

Referencia : 15014
Marca : Aldrich
No. Indice : 603-030-00-8
REACH No. : 01-2119486455-28-XXXX
No. CAS : 141-43-5

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich Inc.
3050 SPRUCE ST
ST. LOUIS MO 63103
UNITED STATES

Teléfono : +1 314 771-5765
Fax : +1 800 325-5052

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : 800-424-9300 CHEMTREC (USA) +1-703-527-3887 CHEMTREC (International) 24 Hours/day; 7 Days/week

Anexo 5: Ficha de especificaciones del 2-Propanol

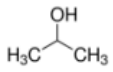
SIGMA-ALDRICH® sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
2-Propanol - ACS reagent, ≥99.5%

Product Number:	**190764**
CAS Number:	67-63-0
MDL:	MFCD00011674
Formula:	C3H8O
Formula Weight:	60.10 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Colorless
Appearance (Form)	Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Purity (GC)	≥ 99.50 %
Acetone	≤ 0.002 %
Carbonyl compounds as Propionaldehyde	≤ 0.002 %
Water (by Karl Fischer)	≤ 0.2 %
Residue on Evaporation	≤ 0.001 %
Color Test	≤ 10 APHA
Solubility	Pass
Titratable Acid or Base	≤ 0.0001 meq
Meets ACS Requirements	Current ACS Specification
Recommended Retest Period 2 Years	----------

Specification: PRD.2.ZQ5.10000003947

Anexo 6: Ficha de especificaciones de N-N-Dimetilformamida

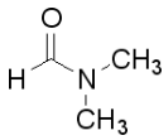
SIGMA-ALDRICH® sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
N,N-Dimethylformamide - anhydrous, 99.8%

Product Number:	**227056**
CAS Number:	68-12-2
MDL:	MFCD00003284
Formula:	C3H7NO
Formula Weight:	73.09 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Clarity)	Clear
Appearance (Color)	Colorless
Appearance (Form)	Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Purity (GC)	≥ 99.75 %
Water (by Karl Fischer)	≤ 0.005 %
Residue on Evaporation	≤ 0.0005 %

Specification: PRD.5.ZQ5.10000004536

Anexo 7: Ficha de especificaciones de Yoduro de Plomo (II)

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Lead(II) iodide – 99.999% trace metals basis, perovskite grade

Product Number: **900168**
CAS Number: 10101-63-0

Formula: PbI2
Formula Weight: 461.01 g/mol

PbI_2

TEST	Specification
Appearance (Color)	Light Brown to Very Dark Brown to Very Dark Orange
Appearance (Form)	Powder or Beads
Complexiometric EDTA % Pb	44.1 - 45.8 %
Turbidity 1M solution in DMF	≤ 12.5 NTU
Solubility (Color)	Very Faint Green-Yellow to Green-Yellow to Yellow
ICP Major Analysis Confirms Lead Component	Confirmed
Purity 99.999% Based On Trace Metals Analysis	Meets Requirements
Trace Metal Analysis	≤ 15.0 ppm

Specification: PRD.0.ZQ5.10000072224

Anexo 8: Ficha de especificaciones de Yoduro de Metilamonio

Product No. :	LT-S9126
Product Name :	MAI
Chemical Name :	Methylammonium iodide
CAS No. :	14965-49-2
Grade :	>99.5% , recrystallized 4 times
Formula :	CH_6IN
M.W. :	158.97 g/mole
Availability :	In Stock
Reference :	1.Hysteresis-less inverted CH3NH3PbI3 planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency, J. H. Heo et al., Energ. Environ. Sci., 8, 602-1608 (2015); DOI: 10.1039/C5EE00120J. 2.A [2,2]paracyclophane triarylamine-based hole-transporting material for high performance perovskite solar cells, S Park et al., J. Mater. Chem. A., 3, 24215-24220 (2015); DOI: 10.1039/C5TA08417B. 3.Enhanced optopelectronic quality of perovskite thin films with hydrophosphorous acid for planar heterojunction solar cells, W. Zhang et al., Nat. Commun., 6, 10030 (2015); doi:10.1038/ncomms10030.

Anexo 9. Ficha de especificaciones de Cloruro de Metilamonio

Product No. :	LT-S9151
Product Name :	MACl
Chemical Name :	Methylammonium chloride
CAS No. :	593-51-1
Grade :	>99.5% ,recrystallized 4 times
Formula :	CH_6ClN
M.W. :	67.52 g/mole
Availability :	In Stock
Reference :	MAPbI3-xClx Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties, Chem. Mater. 2013, 25, 22, 4613–4618 ; DOI:10.1021/cm402919x

Anexo 10: Ficha de especificaciones del PCBM

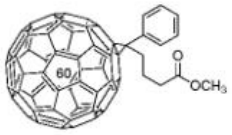
SIGMA-ALDRICH® sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
[6,6]-Phenyl C_{61} butyric acid methyl ester - >99%

Product Number:	**684430**
CAS Number:	160848-22-6
MDL:	MFCD07784544
Formula:	C72H14O2
Formula Weight:	910.88 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Brown to Black
Appearance (Form)	Powder
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Purity (HPLC)	≥ 99.0 %

Specification: PRD.0.ZQ5.10000021208

Anexo 11: Ficha de especificaciones de PCB

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Versión 6.1
Fecha de revisión 12.04.2021
Fecha de impresión 07.06.2022
GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto	:	PCB 28
Referencia	:	35601
Marca	:	Sigma-Aldrich
No. Indice	:	602-039-00-4
REACH No.	:	Un número de registro no está disponible para esta sustancia, ya que la sustancia o sus usos están exentos del registro, el tonelaje anual no requiere registro o dicho registro está previsto para una fecha posterior
No. CAS	:	7012-37-5

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados	:	Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía	:	Sigma-Aldrich Inc. 3050 SPRUCE ST ST. LOUIS MO 63103 UNITED STATES
Teléfono	:	+1 314 771-5765
Fax	:	+1 800 325-5052

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia	:	800-424-9300 CHEMTREC (USA) +1-703-527-3887 CHEMTREC (International) 24 Hours/day; 7 Days/week