



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

“PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL PREPARADAS POR MÉTODOS QUÍMICOS CON DISOLUCIONES Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS.”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

JAZMÍN YURITZI VALENZUELA LÓPEZ

TUTORA PRINCIPAL:

DRA. HAILIN ZHAO HU
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

COMITÉ TUTOR:

DR. ASIEL NEFTALÍ CORPUS MENDOZA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

DRA. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA
ENES-LEÓN

CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO, FEBRERO DE 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatorias

A mis padres, Claudia y Sergio, bastiones y pilares de mi desarrollo

A mis hermanos, Sergio y Samantha, por su incondicional apoyo

A mi pareja, Bernardo, por ser mi amor y mi alegría.

A mis amigos, por su compañía.

Agradecimientos

A los compañeros del grupo: Jaquelina, Fabián, Gabriela, Carinne, Mario, Francisco, Waldo, Wilson y Alex, les estoy muy agradecida por haberme enseñado a elaborar celdas solares desde cero, así como a caracterizarlas. Su apoyo, sus enseñanzas y su muy agradable compañía fueron invaluable, y son el vivo ejemplo de los excelentes resultados que genera el trabajo en equipo. Quiero hacer una mención especial al Dr. Mario A. Millán Franco, por haberme brindado de forma generosa su apoyo y guía en el desarrollo de este proyecto: sus enseñanzas en la optimización de los procesos de depósito y la caracterización de las películas fueron muy valiosas.

También agradezco a la M. en I. Gabriela Ábrego el haberme enseñado las técnicas de preparación de sustratos, la capacitación en depósito de películas delgadas y en el uso del espectrofotómetro, equipo facilitado por el Dr. Nair Padmanabhan, pilar del IER.

A la M. en C. María Luisa Ramón García por el análisis de XRD y al Ing. Rogelio Morán Elvira por la medición de SEM.

A los colegas de la Universidad de Sonora por el trabajo de investigación de XPS, específicamente a Roberto Mora Monroy por la medición de XPS, al Dr. Guillermo Suárez Campos por el análisis y la interpretación de los resultados de XPS, a la Dra. Mérida Sotelo Lerma por la asesoría en química de los materiales.

A la Dra. Margarita Miranda Hernández, por permitirme llevar a cabo las mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, a la M. en C. Wendy García y al Dr. Alejandro Baray, por haberme asistido en las mediciones.

A la M. en I. Jaquelina Camacho Cáceres, por las mediciones de eficiencia de las celdas solares, llevadas a cabo en el laboratorio del Dr. Xavier Mathew.

Al Dr. Fabián Arias, por la capacitación en el uso del perfilómetro.

A mi asesora de tesis, la Dra. Hailin Zhao Hu, quien me compartió su amplia experiencia y visión de las celdas solares de perovskita y de los materiales, a través de los cuales exploramos muchas posibilidades durante la realización del proyecto. Es un ejemplo de que la excelencia y la calidad humana se pueden conjugar en una persona.

Al Comité Tutor, el Dr. Asiel y la Dra. Concepción, que me brindaron su asesoría cada semestre, y con su elevado criterio me ayudaron a encauzar mis esfuerzos al cumplimiento de mis objetivos.

Al Comité de Jurado, por revisar y enriquecer esta tesis con su criterio.

Al proyecto PAPIIT-UNAM (IN104422) por el apoyo financiero para la realización de trabajos experimentales de la tesis.

Al CONAHCyT por el apoyo de la beca de maestría.

Al PCEIM por haberme brindado la oportunidad de cursar este posgrado, que se encuentra entre las experiencias más enriquecedoras y gratas de mi vida.

Al IER-UNAM, por su generosidad, ya que se me proporcionó todo lo necesario para llevar a cabo mi proyecto de maestría. "A hombros de gigantes".

Índice

	Página
Resumen	i
Abstract	ii
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1. Antecedentes: surgimiento y necesidades actuales	1
1.2. Cambio climático	2
1.3. Panorama del desarrollo tecnológico de las celdas solares	6
1.3.1. Primera generación	6
1.3.2. Segunda generación	7
1.3.3. Tercera generación	8
1.3.4. Cuarta generación.	9
1.4. Aspectos técnicos básicos de la generación y extracción de corriente en celdas solares	11
1.4.1. Semiconductores	11
1.4.2. Efecto fotovoltaico	18
1.5. Celdas solares de perovskita híbrida: estructura y composición	20
1.5.1. Las perovskitas	21
1.6. NiO_x como capa transportadora de huecos	26
1.6.1. Propiedades químicas y físicas	26
1.6.2. Obtención de NiO	28
1.6.3. Aplicaciones del NiO	29
1.6.4. Uso de NiO en celdas solares de perovskita híbrida	29
1.7. Justificación, Hipótesis y Objetivos	31
1.7.1. Justificación	31
1.7.2. Hipótesis	32
1.7.3. Objetivos	32
1.8. Referencias	35
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	47
2.1. Limpieza de sustratos	48
2.1.1. Particularidades de los sustratos, generalidades de la limpieza y procedimiento experimental.	48

2.1.2. Limpieza/activación por irradiación con UV/O ₃ : fundamento y procedimiento experimental.	52
2.2 Preparación de las soluciones precursoras	56
2.2.1. Solución NiO-MEA	57
2.2.2. Soluciones NiO-HCl	58
2.2.3. Solución NiO-EN	59
2.2.4. Solución NiO-X	59
2.3. Formación de las películas de óxido de níquel	60
2.3.1. Fundamento de la técnica de recubrimiento por rotación	60
2.3.2. Formación de la película de NiO a través del depósito de la disolución NiO-MEA	63
2.3.3. Formación de la película de NiO a través del depósito de la disolución NiO-HCl-n	63
2.3.4. Formación de la película de NiO a través del depósito de la disolución NiO-EN	63
2.3.5. Formación de la película de NiO a través del depósito de la disolución NiO-X	64
2.3.6. Recocido de las películas de NiO	65
2.4. Caracterización de las películas de óxido de níquel	66
2.4.1. Perfilometría	66
2.4.2. Microscopía óptica	67
2.4.3. Espectroscopía ultravioleta	68
2.4.4. Difracción de Rayos X	69
2.4.5. Resistividad por cuatro puntas	71
2.4.6. Técnica de Mott-Schottky	72
2.4.7. Microscopía de Barrido Electrónico	75
2.5. Fabricación de celdas solares de perovskita híbrida	76
2.5.1. Preparación del sustrato para la celda solar	78
2.5.2. Depósito de óxido de níquel	78
2.5.3. Depósito de perovskita	78
2.5.4. Depósito de PCBM y BCP	79
2.5.5. Evaporación de contactos	80
2.6. Caracterización de celdas solares de perovskita híbrida con NiO como capa transportadora de huecos	82
2.6.1. Caracterización eléctrica	82
2.6.2. Eficiencia cuántica externa	85
2.7. Referencias	86

3. RESULTADOS DE LA OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE ÓXIDO DE NÍQUEL.	89
3.1. Mecanismo de adhesión al sustrato	89
3.2. Optimización del proceso de obtención de películas delgadas de óxido de níquel	96
3.2.1. Películas de óxido de níquel obtenidas a partir de las disoluciones NiO-HCl-n	96
3.2.2. Películas de óxido de níquel obtenidas a partir de la disolución NiO-EN	97
3.2.3 Películas de óxido de níquel obtenidas a partir de la disolución NiO-X	99
3.3 Caracterización estructural de las películas de óxido de níquel.	101
3.3.1 Difracción de rayos X	102
3.3.2 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X	104
3.4 Caracterización morfológica y óptica de las de óxido de níquel	109
3.4.1 Fotografías simples	109
3.4.2 Fotografías al microscopio	109
3.4.3 Caracterización óptica	112
3.4.4 Imágenes por Microscopía de barrido electrónico	116
3.5. Caracterización eléctrica de las películas de óxido de níquel	124
3.6. Caracterización de niveles de energía de las películas de óxido de níquel	126
3.7 Celdas solares de perovskita híbrida con NiO como capa transportadora de huecos.	128
3.7.1 Eficiencia Cuántica Externa	129
3.7.2 Curvas I-V y eficiencia	130
3.7.3 Estabilidad de las celdas	133
3.7.4. Curvas de histéresis	135
3.8. Referencias	136
4. CONCLUSIONES	140
4.1 De la optimización del proceso de obtención de películas delgadas de óxido de níquel	140
4.2 De la caracterización estructural de las películas de óxido de níquel	141
4.3 De los resultados de la aplicación del NiO como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskita híbrida.	142

RESUMEN

El óxido de níquel (II), NiO, es un óxido de un metal de transición con carácter básico. Se pueden preparar películas delgadas de óxido de níquel por métodos físicos o químicos, y muestran una excelente transparencia óptica, con una brecha de energía entre 3.5 a 3.8 eV y un comportamiento semiconductor tipo p. Estas características les permiten tener diversas aplicaciones optoelectrónicas, y una de ellas es ser capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskita.

Comparando con los métodos físicos, la preparación de películas delgadas de óxido de níquel a partir de disoluciones químicas tiene la ventaja de no requerir equipos de alto vacío. Asimismo, es de gran valor conocer la gran influencia que tiene la composición de las disoluciones precursoras en las propiedades de las películas obtenidas por este método. Por lo que, con la finalidad de estudiar el efecto de estas disoluciones en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, eléctricas y fisicoquímica de superficie de las películas delgadas de óxido de níquel, en este trabajo se prepararon cinco tipos de disoluciones precursoras de níquel, que provienen de dos grupos de sales de níquel: el grupo A que consiste en acetato de níquel disuelto en 2-metoxietanol, empleando como ligante o estabilizador de iones de níquel (1) monoetanolamina, NiO-MEA, o HCl con diferentes concentraciones: (2) NiO-HCl-1 y (3) NiO-HCl-2. El grupo B emplea nitrato de níquel como fuente de níquel, y utilizó como disolvente (4) etanol, NiO-X, sin ningún estabilizador, o (5) etilenglicol con etilendiamina como ligante, NiO-EN. Los cinco tipos de películas delgadas de óxido de níquel muestran la misma estructura cristalina y propiedades ópticas similares, aunque las muestras preparadas con HCl contienen una impureza. Por otro lado, las imágenes de microscopio electrónico de barrido indican que las películas del primer grupo muestran una morfología granular no compacta, mientras que las del segundo grupo muestran granos que forman una superficie más compacta. Los resultados del análisis de la química de superficie indican que los compuestos del grupo A contienen un mayor porcentaje de las especies de hidróxidos de níquel que los del grupo B. Como consecuencia de las propiedades fisicoquímicas tanto de bulto como de superficie, las celdas solares de perovskita preparadas con las películas delgadas de óxido de níquel del segundo grupo muestran una mayor eficiencia y estabilidad que las del primer grupo.

Se concluye que las películas delgadas de óxido de níquel preparadas por métodos en solución con disoluciones precursoras de nitrato de níquel, etilenglicol y etilendiamina son más aptas para su aplicación como capas conductoras de huecos en celdas solares de perovskita.

Abstract

Nickel (II) oxide, NiO, is a basic transition metal oxide. Nickel oxide thin films can be prepared by physical or chemical methods and show excellent optical transparency with an energy gap between 3.5 to 3.8 eV and p-type semiconductor behavior. These characteristics allow them to have a variety of applications in optoelectronic devices, and one of them is to be a hole transport layer in perovskite solar cells.

Compared to physical methods, the preparation of nickel oxide thin films from chemical solutions has the advantage of not requiring high vacuum equipment, and many options of nickel precursor solutions. It is very valuable to know the influence of the composition of precursor solutions on the properties of the thin films obtained by this method. Therefore, in order to study the effect of these solutions on the structural, morphological, optical, electrical and surface physicochemical properties of nickel oxide thin films, in this work we prepare five types of nickel precursor solution from two nickel salts: group A that consists of nickel acetate dissolved in 2-methoxyethanol, and contain as a stabilizer of nickel ions: (1) monoethanolamine, NiO-MEA, or HCl with different concentrations, (2) NiO-HCl-1 and (3) NiO-HCl-2. Group B uses nickel nitrate as a nickel source, and as solvent: (4) ethanol without any stabilizer, NiO-X, or (5) ethylene glycol with ethylene diamine as a stabilizer, NiO-EN. The five types of nickel oxide thin films show the same crystal structure and similar optical properties, although the samples prepared with HCl have an impurity. On the other hand, scanning electron microscope images indicate that NiO films of the first group show a non-compact granular morphology, while those of the second group show smaller grains that form a more compact surface. Furthermore, the results of the surface chemistry analysis indicate that the compounds of the first group contain a higher percentage of nickel hydroxide species than those of the second group. As a consequence of both bulk and surface physicochemical properties, the perovskite solar cells prepared with the nickel oxide thin films of the second group show higher efficiency and stability than those of the first group.

We conclude that nickel oxide thin films prepared by solution methods with precursor solutions of nickel nitrate, ethylene glycol, and ethylene diamine are more suitable for application as hole-conductor layers in perovskite solar cells.

Capítulo 1

Introducción y Antecedentes

1.1 ANTECEDENTES: SURGIMIENTO Y NECESIDADES ACTUALES

La humanidad siempre se ha beneficiado del Sol: además de proveer la energía que requieren para vivir todos los seres vivos en el planeta, desde hace miles de años se ha desarrollado tecnología para poder aprovechar más de la energía que llega hasta la Tierra. Por ejemplo, en el siglo VII A.C. se utilizaron lentes con aumentos para producir fuego por concentración de rayos solares; en el s. III A.C. los griegos y los romanos usaron espejos para concentrar la luz del Sol y prender antorchas por motivos religiosos; entre los siglos I y XII se usó el diseño arquitectónico para calentar habitaciones, etc. Transcurrieron algunos siglos antes de que se hubiera diseñado algún otro dispositivo del que se tenga registro: hasta el año 1767, el científico Horace de Saussure inventó el primer horno solar y en 1816 el ministro escocés Robert Stirling construyó un concentrador de energía térmica al que llamó *Economizador*^{1,2}.

Las primeras celdas solares se construyeron a finales de la década de 1870 y a inicios de la década de 1880, sin embargo, para que esto tuviera lugar, fue necesario que primero se descubriera el efecto fotovoltaico en 1839 por el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel, cuando realizaba experimentos electroquímicos con electrodos de plata sumergidos en una solución conductora. A su vez, en 1873, Willoughby Smith descubrió la fotoconductividad del selenio, encontrando en sus estudios que la resistencia eléctrica del material cambiaba con respecto a la intensidad de la luz incidente. Con esta base, se desarrollaron los primeros dispositivos fotovoltaicos: los investigadores Williams Adams y Richard Day fabricaron la primera celda solar, hecha de selenio, y tenía una eficiencia de aproximadamente 0.5%. Un poco más conocido fue el dispositivo hecho por Charles Fritts, que poseía una eficiencia del doble de la magnitud recién mencionada^{3,4}.

Las eficiencias de las celdas solares mejoraron considerablemente hasta que se sustituyó al selenio por silicio, pero esto no ocurrió sino hasta 1953, cuando Daryl Chapin, un investigador de los Laboratorios Bell, buscaba desarrollar una fuente de energía alternativa a las baterías secas usadas en sistemas telefónicos en zonas húmedas remotas, ya que estas se degradaban muy rápidamente. En el proceso, al ingeniero Chapin se le unieron el químico Calvin Fuller y el físico Gerald Pearson;

en conjunto, lograron construir una celda solar de silicio con una unión p-n, alcanzando una eficiencia de aproximadamente 6%⁵. A partir de ese momento, la investigación en celdas solares creció significativamente debido a que los gobiernos y las empresas empezaron a buscar alternativas limpias de generación de energía, instigados por múltiples crisis petroleras, particularmente las de los años 70 y más recientemente por la crisis de energéticos en Europa, derivada del conflicto bélico entre Rusia y Ucrania y la pandemia de covid-19, así como por los serios efectos ambientales de la generación de energía a partir de combustibles fósiles. Aunque la crisis petrolera de la década de los años 70 quedó atrás, la crisis de energéticos en Europa sigue vigente y el impacto negativo en el medio ambiente continúa empeorando, modificando irreversiblemente todos los ecosistemas terrestres y afectando especialmente a las poblaciones humanas más desfavorecidas, a través de la contaminación, que entre sus consecuencias tiene al cambio climático.

1.2 CAMBIO CLIMÁTICO

Los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía en el planeta desde 1910, y desde 1965 más del 80% de toda la energía consumida se ha obtenido a partir de estas fuentes, y el año 2021 no fue la excepción, con un 85.5%, como se observa en **la Figura 1.1(a)**. Lo anterior se ve reflejado directamente en las emisiones de gases de efecto invernadero, que para el año 2021, el 73.2% fue atribuible al consumo de energía^{6,7}, como se puede notar en **la Figura 1.1(b)**. Es decir, que actualmente la generación de energía a partir de combustibles fósiles es responsable del 73.2% de las emisiones de gases de efecto invernadero.

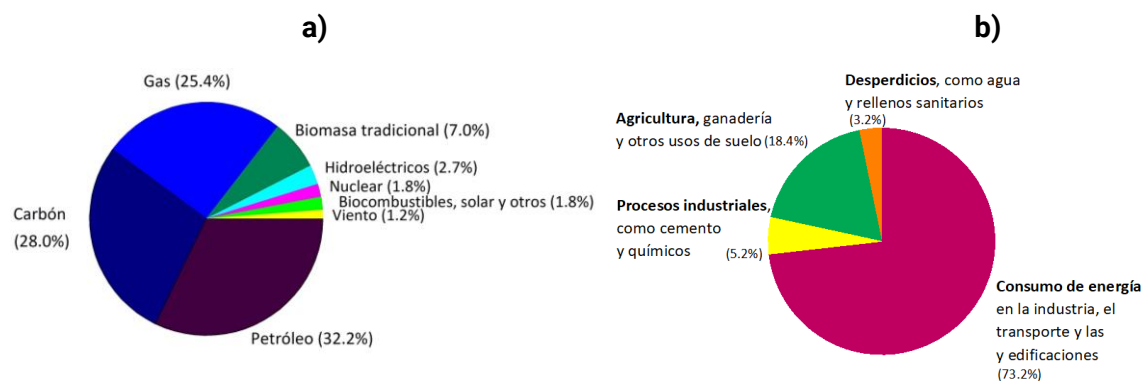


Figura 1.1. Estadísticas de consumo de energía: (a) Consumo de energía primaria a nivel mundial del año 2021, distribuido por fuente de energía. (b) Fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero. La información de ambos gráficos se obtuvo de *Our World In Data*⁷.

El monitoreo de las emisiones antropogénicas de CO₂ ha cobrado gran importancia debido a que se tiene evidencia de la relación que existe entre el incremento de CO₂ y las modificaciones en los patrones climáticos actuales. En el 6° reporte del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) de las bases físicas del cambio climático⁸ se menciona lo siguiente:

“Es indiscutible que como resultado de las actividades humanas la temperatura promedio de la atmósfera, el océano y la superficie terrestre se ha incrementado de forma medible más allá de la variabilidad natural. Un aspecto que ha permitido tener certeza del impacto humano en el sistema climático es la gran velocidad a la que el planeta se ha calentado, que no tiene precedente en los últimos 2000 años, sin embargo, parte de este calentamiento se ha enmascarado por un enfriamiento generado por aerosoles también antropogénicos, que tienen la capacidad de reflejar parte de la radiación que llega a la Tierra.

Como es sabido, el CO₂ no es el único gas de efecto invernadero que se emite a la atmósfera, también se ha incrementado de forma alarmante la cantidad de CH₄ y N₂O, y a partir del análisis de reconstrucciones paleoclimáticas se ha encontrado evidencia de que en 2019 las concentraciones de los gases mencionados fueron las más altas en los últimos 800,000 años. Asimismo, en el caso del CO₂, se sospecha que su concentración fue la más alta ¡en los últimos dos millones de años! Sorprendentemente las reconstrucciones paleoclimáticas indican que las temperaturas actuales no son las más altas de los períodos interglaciares de los últimos 800,000 y se cree que esto se debe al efecto refrigerante de los aerosoles troposféricos en gran medida y otros contaminantes como ceniza volcánica en menor medida. Sin embargo, las proyecciones para el fin del siglo XXI muestran que el promedio global de la temperatura superficial promedio del planeta se saldrá de su intervalo natural dentro de las próximas décadas si no se activan los escenarios de mitigación más fuertes.”

Adicionalmente, como retroalimentación de la información relativa al metano, se encontró en la literatura que a pesar de que el CH₄ absorbe 25 veces la energía que el dióxido de carbono, su vida media en la atmósfera es de 9-12 años^{8,9}, en contraste con el CO₂, que podrá permanecer unos 100 años^{9,10} antes de ser absorbido por las plantas o por el océano.

Continuando con lo contenido en el 6º reporte del IPCC:

“Los efectos actuales del incremento de las temperaturas promedio son el aumento del nivel del mar y la disminución del hielo de los casquetes polares. Gracias a la capacidad calorífica del agua, los océanos han absorbido por lo menos el 90% del desbalance energético causado por la exacerbación del efecto invernadero y una parte significativa del aumento del nivel del mar se debe a la expansión térmica del volumen del océano¹⁰. Se tiene una certeza del 99% acerca del calentamiento de la capa superior del océano desde los años 70 y se estimó una probabilidad mayor al 95% de que la influencia humana es la principal responsable, asimismo se estimó, con una probabilidad de 99%, que las emisiones humanas de CO₂ son el principal impulsor de la acidificación del océano.

Se sabe que muchos de los cambios debidos a las emisiones pasadas de gases de efecto invernadero serán irreversibles durante cientos hasta miles de años, especialmente los cambios en el océano, los casquetes polares y el nivel del mar. Particularmente, es muy posible que aún si las emisiones netas de CO₂ se redujeran a cero, la temperatura superficial promedio del planeta permanecerá por encima de los niveles actuales por muchos siglos.”

También se consultó el Reporte de Vulnerabilidad del IPCC¹², en el que se listan las consecuencias observadas del actual cambio climático y las proyecciones a futuro de mayor confianza a ocurrir, a decir de los posibles escenarios del deterioro ambiental, así como sus efectos. De acuerdo con el Reporte, ya hay efectos atribuibles al calentamiento global, entre los que se encuentran extremos en el clima y en el tiempo meteorológico, tales como extremos calientes tanto en tierra como en el océano, lluvias fuertes, sequías y riesgos de incendio mayores. A su vez, se menciona que el cambio climático ha tenido un efecto perceptible en la biodiversidad, ya que se ha observado la muerte de especies vegetales por sequías e incremento en la temperatura de los océanos, así como la migración de especies animales hacia los polos o hacia zonas de mayor altitud. Además de las afectaciones ecológicas, los aspectos de mayor interés de acuerdo con el Reporte de Vulnerabilidad son los relacionados con los impactos a las sociedades, que en resumen son los siguientes:

- El aumento en la frecuencia e intensidad de los extremos climáticos han reducido la seguridad alimentaria y del agua, con impactos visibles en África, Asia, América Central y Sudamérica. También han contribuido al agravar las crisis humanitarias, ya que también favorecen el desplazamiento y la migración

involuntaria de poblaciones en todas las regiones, aumentando y perpetuando su vulnerabilidad, que en general es mayor en zonas donde hay pobreza, problemas de gobernanza, limitaciones en el acceso a recursos y servicios básicos y conflictos violentos. De acuerdo con el Reporte de Vulnerabilidad, entre 2010 y 2020, la mortalidad ocasionada por inundaciones, sequías y tormentas fue 15 veces más alta en áreas vulnerables, en comparación con zonas de muy baja vulnerabilidad¹².

- El calentamiento y la acidificación oceánicos ya están afectando la producción de alimentos y también está teniendo un efecto en la salud de las personas, ya que poblaciones vulnerables han reducido su variedad alimentaria, se ha incrementado el surgimiento de enfermedades transmitidas por alimentos o por agua y enfermedades transmitidas por animales están surgiendo en otras áreas. Asimismo, los servicios de salud se han visto afectados por inundaciones¹².
- En asentamientos urbanos se han observado efectos a la salud, modo de vida e infraestructura. Sin embargo, las mayores afectaciones se han dado en los sectores más expuestos, como el turismo, las actividades productivas primarias y en general, actividades al aire libre.

La vulnerabilidad también empeora con el consumo y la producción insostenible, así como con el incremento poblacional y el uso también insostenible de la tierra, el océano y el agua.

Tal como se describió, las afectaciones presentes y futuras a los ecosistemas de todo el planeta son y continuarán siendo demasiado graves, extendidas y duraderas como para ignorarlas, así como los efectos que las poblaciones más vulnerables van a continuar enfrentando. En conjunto con la necesidad estratégica de las naciones de mantener su soberanía energética, constituyen las motivaciones actuales más fuertes para destinar recursos a la búsqueda de fuentes generadoras de energía que cubran las necesidades de todas las personas, de forma sostenible. La energía solar, como una fuente alternativa de energía, siempre ha despertado gran interés principalmente porque en la escala de vida humana es inagotable y las formas de aprovecharla no generan emisiones de gases de efecto invernadero.

La energía solar es una de las fuentes de energía renovable con gran potencial, ya que según la Revisión Estadística de Energía Mundial en su edición 71, en el año 2021 el consumo primario total de energía del planeta fue de 5.95×10^{20} Joules¹³ y en contraste, la energía absorbida por la atmósfera, los océanos y las masas terrestres es de aproximadamente 3.85×10^{24} Joules/año¹⁴. Lo anterior muestra

que la energía que viene del Sol sería suficiente para satisfacer nuestras necesidades actuales. Y gracias a este conocimiento, se continúa invirtiendo en investigación y desarrollo para obtener celdas solares cada vez más eficientes y duraderas.

1.3 PANORAMA DEL DESARROLLO TECNOLÓGICO DE LAS CELDAS SOLARES

El aspecto tecnológico del aprovechamiento de la energía solar es importante porque es el aspecto clave que permitirá aprovechar todo el potencial de esta fuente de energía renovable.

Desde su surgimiento en 1954, la investigación científica en energía solar ha dado lugar a muchas mejoras en eficiencia de potencia de salida, así como de diseño a través del uso de muchos materiales y estructuras de dispositivos. En este contexto, se tiene una gran variedad de prototipos de celdas solares, y para clasificarlas y estudiar de forma sistemática su desarrollo, se les suele dividir en tres o cuatro generaciones. A continuación, se describe la clasificación en cuatro generaciones, que se menciona en trabajos de los autores P. Kumar⁴ y N. Kant y P. Singh¹⁵.

1.3.1 Primera generación (alta eficiencia, alto costo)

- Comprende las celdas solares fabricadas con uno de los siguientes materiales: silicio monocristalino (c-Si) o silicio policristalino (Poli-c Si), siendo las de c-Si las de mayor eficiencia, entre 15-20%; en contraste, las de Poli-c-Si tienen mejor relación costo-beneficio. Algunos autores contemplan aquí al GaAs, pero en este escrito quedará ubicado en la 3^a generación, de acuerdo con la clasificación de P. Kumar, por ser celdas tipo multiunión las más producidas de este material. En la **Figura 1.2(a)** se muestra una imagen de una oblea de silicio monocristalino.
- Actualmente constituye el 90% de la producción industrial.
- Tecnología distintiva: se utilizan obleas o películas gruesas de estos materiales para construir las celdas solares, se considera tecnología de bulto. En el caso del silicio, la cristalinidad y el espesor de las obleas hace que se obtengan celdas de consideradas de alta eficiencia, pero también de alto costo. Como se muestra en la **Figura 1.2(b)**, la tecnología básica se conforma por uniones p-n.

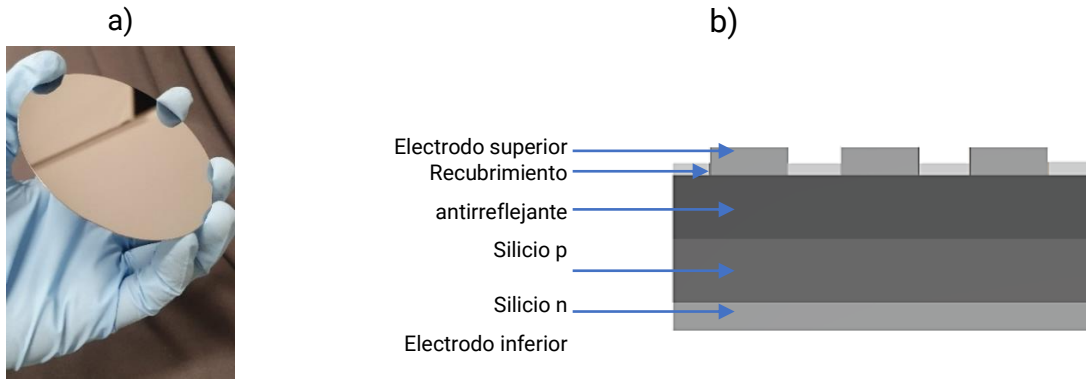


Figura 1.2. a) Oblea de silicio monocristalino pulido b) Estructura de una celda solar de silicio de unión p-n

1.3.2 Segunda generación

- En este caso se puede tener alguno de los siguientes materiales: silicio amorfo (*a-Si*), silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si}$), películas delgadas de telurio de cadmio (*CdTe*), sulfuro de cadmio (*CdS*) y selenuro de galio, indio y cobre (*CIGS*).
- Tecnología principal: películas delgadas depositadas en vidrio o plástico. Se pueden hacer depósitos en áreas grandes cuando el sustrato es plástico. Este tipo de celdas solares requieren forzosamente una estructura multicapa (como se puede observar en la **Figura 1.3**) con más niveles que la generación anterior, lo cual suele encarecer los procesos.

- Estas celdas solares se desarrollaron con el objetivo de disminuir los altos costos de la 1ª generación a través del uso de películas delgadas, y aunque esto se logró, las eficiencias disminuyeron inicialmente. Para compensar la pérdida de eficiencia, se requieren grandes áreas de paneles.

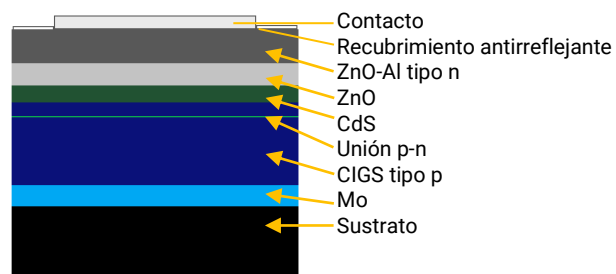


Figura 1.3. Esquema de la estructura de una celda solar CIGS⁴.

- Constituyen aproximadamente el 10% de la producción total del mercado.
- La menor eficiencia de estos materiales se debe a que las películas son de menor calidad que las de c-Si, lo cual genera mayores pérdidas por recombinación. Sin embargo, en 2015 se logró una eficiencia récord de 21.5% en una celda de CdTe, por lo que el prejuicio para estas celdas “bajo costo, baja eficiencia” puede eliminarse si se logra una buena ejecución en el diseño y la manufactura.

- Algunas desventajas importantes son la incorporación de elementos tóxicos y la degradación fotoinducida.
- De forma comercial, tienen un tiempo de vida menor que las de la 1ª generación.

1.3.3 Tercera generación

- Incluye celdas inorgánicas de múltiples capas absorbedoras y multiunión con semiconductores de los grupos III-V (*GaAs, GaSb, InP, etc.*), celdas solares sensibilizadas por colorantes (*DSSCs por sus siglas en inglés*), celdas solares orgánicas (*CSO*) y celdas solares de puntos cuánticos (*CSPC*).
- Gran parte de la tecnología de esta clase está basada en películas nanocristalinas.

- La tecnología de las celdas multiunión consiste en el apilamiento de múltiples uniones p-n, de tal forma que si los fotones no se absorbieron en una celda, sean absorbidos por la siguiente. Las de tipo biunión han alcanzado eficiencias de alrededor de 22%, y más recientemente celdas triunión han tenido eficiencias de 37% sin concentrador y hasta de 44% con concentrador. En la **Figura 1.4** se observa un esquema de un ejemplo de una celda triunión.

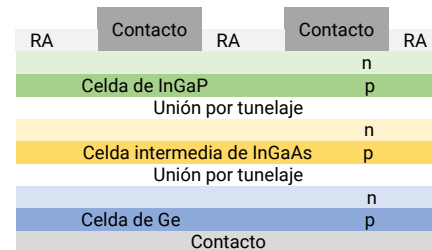


Figura 1.4. Esquema de un ejemplo de celda multiunión¹⁶. RA significa recubrimiento antirreflejante.

- Se predice que una celda con cinco o seis uniones combinadas con un concentrador podrá alcanzar 50% de eficiencia. Las celdas multiunión son las únicas de tercera generación que se comercializan, pero son excesivamente caras, por lo que casi son usadas exclusivamente en satélites. Su costo oscila alrededor de los 40,000 USD/m².
- Las Celdas Solares de Puntos Cuánticos usan semiconductores con diferentes band gaps, que se pueden ajustar gracias al tamaño de los puntos cuánticos. Las eficiencias actuales son bajas, en algunos casos menores a 10%, sin embargo, teóricamente se podría alcanzar una eficiencia de 45%. Se pueden obtener por técnicas en solución.
- Las Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes (DSSC), que también tienen tecnología basada en películas delgadas, incorpora colorantes orgánicos como medio absorbente. Son fáciles de preparar, pero hasta la fecha sus eficiencias son bajas, alrededor de 11%. Estas celdas solares dieron origen a las perovskitas.

- Las Celdas Solares Orgánicas también integran tecnología de películas delgadas con semiconductores orgánicos. Muchos semiconductores orgánicos son amorfos, aspecto que les aporta flexibilidad y no todos son polímeros. Aunque su eficiencia supera el 18%, su tiempo de vida sigue siendo bajo, por lo que por su costo siguen siendo inviables para la industria.

1.3.4 Cuarta generación

- Celdas solares inorgánicas-orgánicas o híbridas: son flexibles y de bajo costo debido a su naturaleza de compuesto orgánico, pero son más estables gracias a la presencia de las nanoestructuras inorgánicas. Sus propiedades las hacen de menor costo.
- Celdas solares de perovskita: de reciente surgimiento, son la tecnología promesa de las celdas solares, ya que la mayoría integra elementos abundantes que permiten controlar su costo. Algunos de los dispositivos de este tipo pueden prepararse en sustratos flexibles a temperatura ambiente, a través de procesos de recubrimiento por rotación a pequeña escala, mientras que se puede hacer por impresión a gran escala. A diferencia de todas las demás tecnologías, su eficiencia ha aumentado en poco tiempo, como se puede observar en las **Figuras 1.5** y **1.6**. Por ejemplo, en los gráficos mencionados se puede apreciar que las celdas solares de perovskita han alcanzado eficiencias similares a las de las celdas de silicio cristalino, con la diferencia de que las celdas de silicio llevan más de 70 años de investigación, y las de perovskita poco más de 10.

Es digno de mencionar que las celdas de perovskita con silicio superan a las tecnologías madres de forma individual, como se puede apreciar con más claridad en la **Figura 1.5**.

- Materiales para la 4ª generación: grafeno y los nanotubos de carbono.

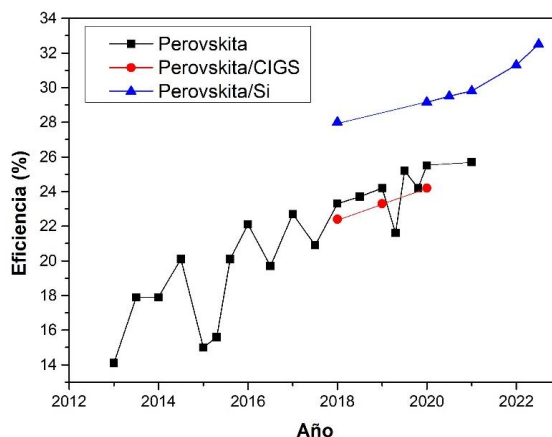


Figura 1.5. Gráfico de eficiencia de celdas de perovskita y combinaciones de la misma. Con información del NREL¹⁷.

Tal como se ha mencionado en las páginas anteriores, uno de los parámetros más importantes para las mismas es la eficiencia, por lo que en la

Figura 1.6 se presenta el gráfico “Mejores eficiencias de celdas solares en

investigación” (*Best Research-Cell Efficiencies*), en el que se muestra el incremento de la eficiencia de las celdas solares a lo largo del tiempo, identificado por cada tipo de tecnología: celdas multiunión (*morado*), Celdas de silicio cristalino (*azul*), películas delgadas (*verde*) y emergentes (*rojo*).

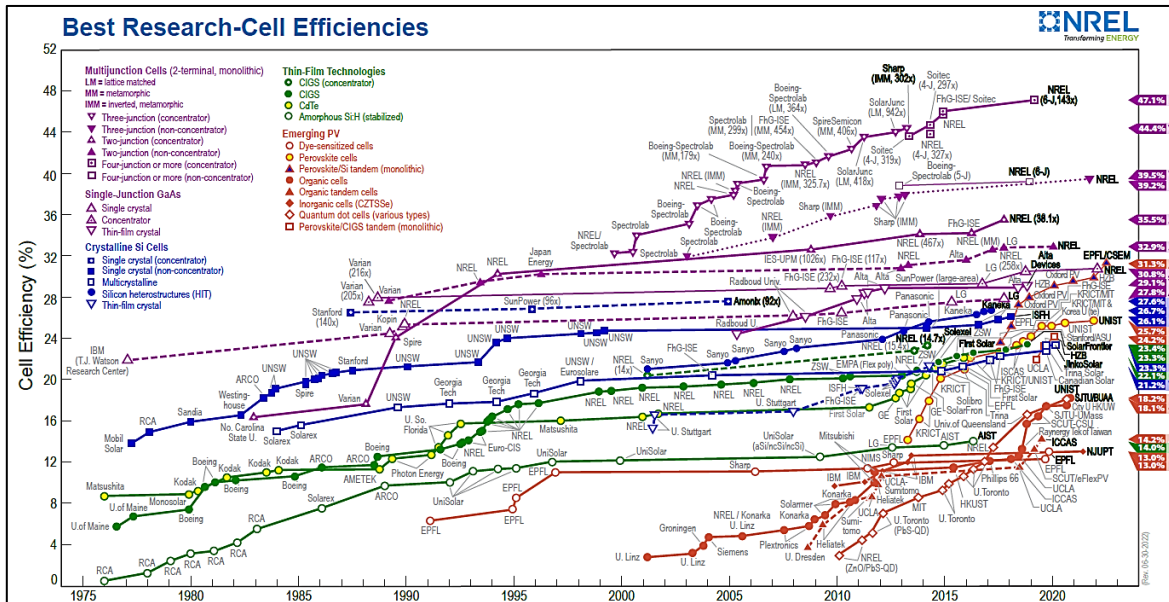


Figura 1.6. Gráfico “Best Research-Cell Efficiencies”, cortesía del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL, Golden, CO)¹⁷.

Considerando que existen muchas alternativas de generación de energía limpia y renovable, ¿qué razones podrían motivar a la selección de la generación de energía solar fotovoltaica? Se conocen las siguientes ventajas: los sistemas fotovoltaicos son muy confiables^{18,19,20,29}, de bajo costo de operación y de mantenimiento^{18,19,21,22,23}, intervenciones técnicas preventivas o correctivas poco frecuentes^{20,23}, es energía limpia^{18,19,20,22,24,25,26,27,28}, renovable¹⁸, de alta disponibilidad^{19,20,25}, los sistemas fotovoltaicos pueden instalarse cerca o en el lugar donde la energía es requerida^{18,19}, es amigable con el ambiente^{22,23,24,28}, podría coadyuvar en la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero^{22,24}, no produce ruido^{18,21,22,29}, es posible su instalación en zonas muy diversas, ya que solo se requiere que no se obstruya el paso de la luz, su costo ha disminuido y recientemente se ha experimentado con su reciclaje²⁹. Sin embargo, también se deben considerar sus desventajas, algunas de ellas son: la instalación y el reciclaje de los paneles solares es costosa^{18,19,21,23,27,29,30}, hay altibajos en la generación de energía fotovoltaica debido a la fluctuación de la intensidad de la luz solar, por lo que no se considera una fuente principal²⁹, para compensar los

altibajos en la generación de energía es necesario utilizar baterías²⁹, los paneles deben cubrir un área considerable con respecto su salida de corriente^{19,29}.

1.4 ASPECTOS TÉCNICOS BÁSICOS DE LA GENERACIÓN Y EXTRACCIÓN DE CORRIENTE EN CELDAS SOLARES

Para poder entender mejor el presente trabajo es importante conocer algunos conceptos de forma previa.

Todas las celdas solares, independientemente de su composición y estructura, comparten el mismo principio básico de funcionamiento, que es el efecto fotovoltaico. Para poder dar lugar a este efecto, es necesario que las celdas solares estén fabricadas con materiales que cumplan ciertas características, entre las cuales se encuentra que sean semiconductores.

1.4.1 Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar, de acuerdo con la magnitud de su resistividad eléctrica o de su inverso, que es la conductividad, como: aislantes, semiconductores y conductores. Los semiconductores poseen una conductividad mayor a la de los aislantes y menor que la de los conductores, aspecto que se puede apreciar en la **Figura 1.7**.

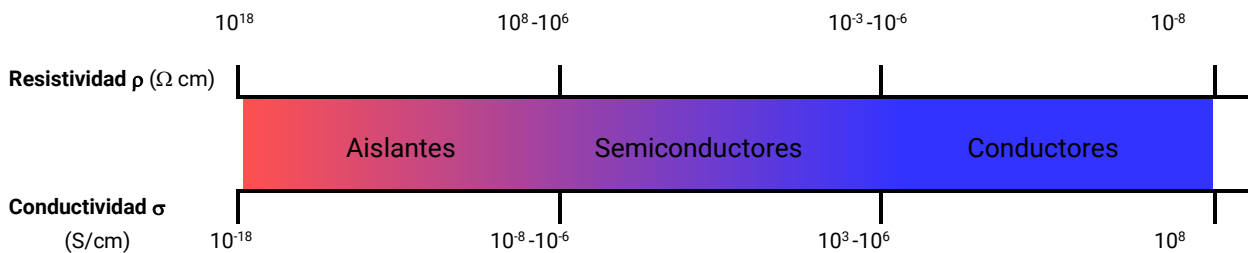


Figura 1.7. Intervalos de resistividad/conductividad de los aislantes, semiconductores y conductores^{31,32}. La imagen no está a escala.

Estructura de bandas

La estructura de bandas típica de cada tipo de material es como se observa en la **Figura 1.8**, donde se puede observar que las brechas energéticas, E_g , de los aislantes son considerablemente mayores que las de los semiconductores. Aunque no existe un límite bien definido entre las magnitudes asignadas a las

brechas energéticas, algunos autores mencionan que, para los semiconductores^{33,34} suele estar entre 0 y 4 eV.

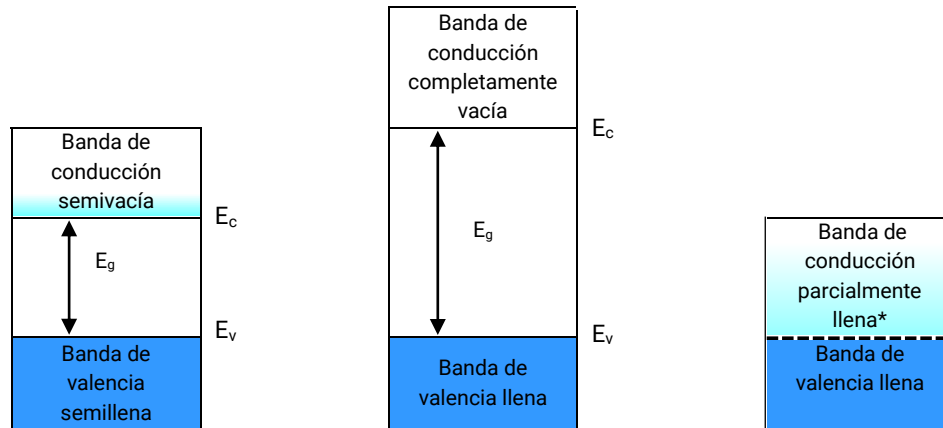


Figura 1.8. Esquemas de diagramas de bandas de energía por cada tipo de material, que representan los casos generales³³. E_c representa el estado de mínima energía de la banda de conducción y E_v la energía más alta de banda de valencia.

De acuerdo con Chenmin³³, la diferencia principal entre los aislantes y semiconductores consiste en que a los semiconductores se les puede dopar y convertir en tipo N o tipo P, para disminuir su resistividad.

Dependencia de la conductividad con la temperatura:

- La conductividad de los conductores disminuye al incrementarse la temperatura, hay algunos en los que a muy bajas temperaturas se presenta superconductividad.
- En el caso de los semiconductores, su conductividad aumenta si también se incrementa la temperatura, ya que la energía térmica les da energía a los electrones para pasar de la banda de valencia a la de conducción. Y en el cero absoluto se convierten en aislantes, ya que carecen de dicha energía.
- Los aislantes ven disminuida su resistividad al aumentar la temperatura.

Composición

Los semiconductores pueden ser:

- Elementos: principalmente Si, Ge, B, P, Ga, Ge, As, In^{34,35,36}
- Compuestos inorgánicos de elementos IV-IV, III-V, II-VI y IV-VI: óxidos metálicos (ZnO , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , MnO_2 , TaO_3 , V_2O_5 , RuO_2 , CuO_x , Bi_2O_3 , Bi_2CuO_4)^{34,35,36}, hidróxidos

($Ni(OH)_2$, etc.), carburos (SiC), nitruros (GaN), fosfuros (AlP , GaP)³⁶, calcogenuros (ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, CdS , $CdSe$, $CdTe$, PbS , $PbSe$, $PbTe$)³⁶, dicalcogenuros ($NbSe_2$, NbS_2 , TaS_2 , $NiSe_2$, ZrS_2 , $ZrSe_2$, MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 , WTe_2 , $MoTe_2$, etc.)³⁵, arsenuros ($AlAs$, $GaAs$, $InAs$), antimonuros ($AlSb$, $GaSb$, $InSb$)³⁶, así como perovskitas inorgánicas ($LaNb_2O_7$, $Ca_2Nb_3O_{10}$, $Sr_2Nb_3O_{10}$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Ca_2Ta_2TiO_{10}$, etc.) y la familia del grafeno³⁵.

- Compuestos orgánicos y mixtos, como polímeros con sistemas π -conjugados y dopados, moléculas con anillos aromáticos (*antraceno*, *tetraceno* y *polipirroles*), perovskitas híbridas (*tipo MAPbI*, *FAPbI* y sus variaciones), entre otros^{34,37,38}.
- Mezclas, como aleaciones de compuestos inorgánicos dopadas sustitucionalmente³⁶.

Aunque para la fabricación de la mayor parte celdas solares comerciales se requiere silicio de alta pureza, no quiere decir que se mantenga así en las celdas solares, ya que al silicio puro se le agregan pequeñas cantidades conocidas de otros elementos, denominadas impurezas, para mejorar su conductividad y poder fabricar los dispositivos fotovoltaicos. Las impurezas que se pueden introducir en las matrices de semiconductores se dividen en dos grupos: donadoras y aceptoras de electrones. Y dependiendo de la que se utilice, el semiconductor se conocerá como tipo n o tipo p, respectivamente.

Semiconductores tipo n

Se obtienen al dopar un semiconductor con impurezas donadoras de electrones. En este dopaje un átomo de impureza sustituye a un átomo de la red cristalina del semiconductor, pero esta impureza debe poseer un electrón de valencia más que el átomo al que sustituye, con el fin de que el electrón extra actúe como **electrón libre** en la red. Al ser un electrón libre, podrá moverse a lo largo de la red, pero dejará a la impureza donadora fija y con carga positiva, como se observa en la **Figura 1.9**.



Figura 1.9. Esquema de una red de silicio dopada con fósforo, donde a) se observa que el fósforo tiene 5 electrones de valencia, de los cuales uno queda libre y b) el átomo de fósforo queda con carga +1.

Semiconductores tipo p

Se obtienen al dopar un semiconductor con impurezasceptoras de electrones, que también sustituyen un átomo de la red cristalina del semiconductor, sin embargo, estos dopantes tienen por lo menos un electrón de valencia menos que el semiconductor de la red original y pueden aceptar un electrón que toman de dicha red, por lo que en la formación de enlaces hace falta un electrón, que la red deja como si fuera un espacio vacío al que se conoce como **hueco**. Este hueco o falta de un electrón se comporta como una *partícula con carga positiva* de igual magnitud que la del electrón, y permite la conducción de corrientes porque puede aceptar un electrón aledaño, que a su vez, deja un hueco atrás. Y así el proceso se repite a lo largo de toda la red.

El átomo impureza aceptora, al aceptar un electrón, queda fijo y con carga negativa. Lo anterior se puede observar a continuación en la **Figura 1.10**.



Figura 1.10. Esquema de una red de silicio dopada con boro, donde a) el fósforo tiene 3 electrones de valencia por lo que no puede formar los 4 enlaces de la red de silicio y un electrón de un átomo vecino cubre esa deficiencia y b) el boro queda con carga -1 por aceptar el electrón y se forma un hueco por el electrón que se movió.

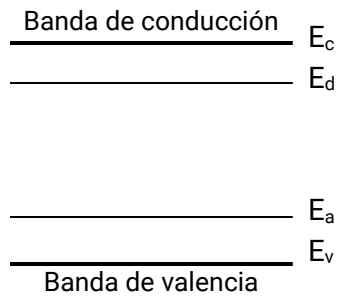


Figura 1.11. Niveles de energía introducidos por el dopaje con donadores y aceptores.

A los electrones y a los huecos se les conoce como portadores de carga. Los semiconductores tipo n tienen muchos electrones móviles y pocos huecos, por lo que también se dice que sus portadores mayoritarios son los electrones y los minoritarios son los huecos. En el caso de los semiconductores tipo p es al revés, tienen muchos huecos y pocos electrones móviles, así que sus portadores mayoritarios son los huecos y los electrones son los minoritarios.

El dopaje con aceptores o donadores introduce niveles de energía en el diagrama de bandas, como se puede observar en la **Figura 1.11**. Las diferencias

de energía entre los niveles de los dopantes son:

- $E_c - E_d$: energía de ionización del donador
- $E_a - E_v$: energía de ionización del donador

Estas energías de ionización suelen ser muy pequeñas (considerar que $kT \approx 26$ meV). Por ejemplo, en el caso de que se trate de un dopaje donador con fósforo en silicio, la energía de ionización es de 44 meV, y para el caso de un dopaje aceptor, de boro en silicio, la energía de ionización es de 45 meV³³. Al ser tan pequeñas, a temperatura ambiente existirán impurezas ionizadas y la conducción del silicio será mayor.

En un semiconductor sin dopaje o intrínseco, a temperatura ambiente, la cantidad de huecos y electrones generados térmicamente es muy pequeña, sobre todo en aquellos cuyo E_g se considera grande.

A los niveles que establecen las impurezas, que se mencionaron como E_d y E_a , también se les conoce como niveles de Fermi de los semiconductores tipo n y tipo p, respectivamente.

Nivel de Fermi

Para entender mejor cómo se distribuyen los electrones en las bandas de energía, en sólidos, se cuenta con la Función de Fermi o Estadística de Fermi-Dirac, descrita por la ecuación:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/kT}} \tag{Ec. 1.1}$$

Donde $f(E)$ es la probabilidad de encontrar un electrón en un intervalo determinado de niveles de energía permitidos en el equilibrio térmico, a la temperatura absoluta T , con k como la constante de Boltzmann, E la energía del sistema y E_F como la energía de Fermi.

De acuerdo con Nelson³⁷, a temperatura de cero Kelvin los electrones solo pueden ocupar los niveles de energía más bajos disponibles debido a que ya no tienen energía cinética. La energía del nivel máximo que alcanzan los electrones en este punto se conoce como Energía de Fermi o Nivel de Fermi, E_F .

De ese modo, los diagramas de bandas de los semiconductores se pueden replantear como se muestra en la **Figura 1.12**: (a) el nivel de Fermi de un semiconductor intrínseco se encuentra en la mitad de la brecha de banda; (b) el nivel de Fermi de un semiconductor tipo n se encuentra más cercano a la banda de conducción que a la banda de valencia, y por encima de su nivel intrínseco; (c) el nivel de Fermi de un semiconductor tipo p se encuentra más cercano a la banda de valencia, y por debajo de su nivel intrínseco.

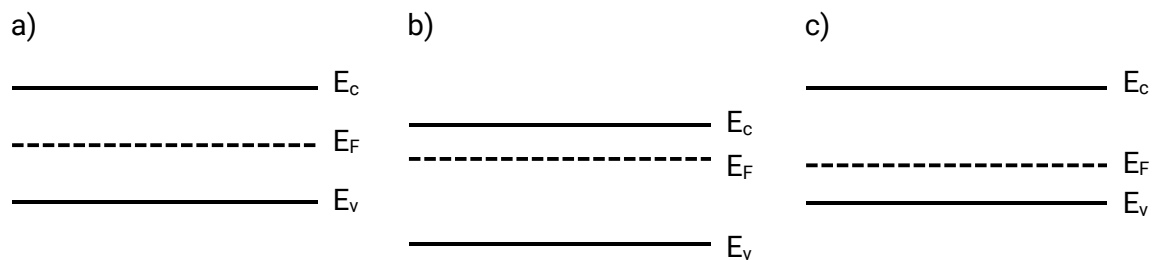


Figura 1.12. Niveles de Fermi de semiconductores a) intrínsecos, b) tipo n y c) tipo p.

Unión p-n

La unión p-n constituye la estructura básica de las celdas solares, como se puede observar en la Figura 1.13, y se obtiene al dopar regiones distintas de un mismo bloque de semiconductor, con diferentes impurezas, unas n y unas p.

Por practicidad, se explicará como si la unión p-n se diera a partir de dos bloques separados del mismo semiconductor.

Si dos piezas del mismo semiconductor, una de tipo n y una de tipo p, entran en contacto, como sugiere la **Figura 1.13a**, ocurrirán varios fenómenos:

1. Se dará una difusión de portadores mayoritarios debido a la gran diferencia de concentraciones en la unión: los huecos de la zona p migrarán hacia la zona n y los electrones de la región n migrarán hacia la región p⁴⁰.

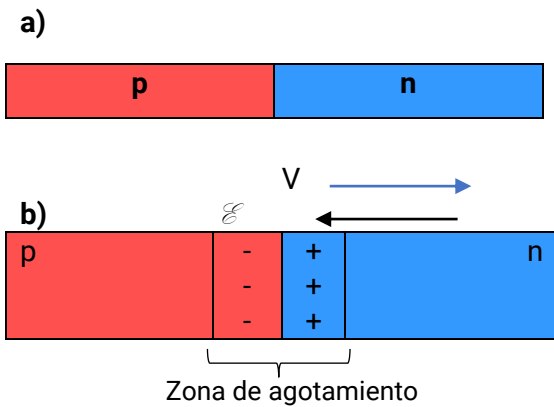


Figura 1.13. Esquema de los fenómenos que ocurren cuando se da una unión p-n: a) unión física, b) migración de portadores de carga mayoritarios.

2. Esta difusión inicial de portadores generará una corriente de difusión, y debido a los donadores y portadores ionizados y fijos ubicados en la unión (*zona de agotamiento*), se generará un campo eléctrico \mathcal{E} , que tendrá asociado un potencial V (**Figura 1.13b**) y que por el movimiento de cargas que provoca dicho campo eléctrico, surgen corrientes de arrastre o deriva que anulan las corrientes de difusión.

3. Fuera de la región de agotamiento, el campo eléctrico es nulo. La diferencia de potencial generado por la unión se conoce como potencial de contacto o potencial de *built-in*, V_{bi} .

Con respecto al diagrama de bandas, ocurre lo siguiente:

1. Por separado las regiones n y p tienen diagramas de energía con el nivel de Fermi a diferente altura con respecto a las bandas de conducción y de valencia (**Figura 1.14a**).
2. Al entrar en contacto, el nivel de Fermi se alineará, es decir, será el mismo para ambas regiones, pero debido al tipo y a las concentraciones de portadores, que son tan disimilares, habrá un doblamiento o desalineación de las bandas de valencia y de conducción que impedirá que por la barrera energética generada (qV_{bi}) los electrones y los huecos continúen pasando al otro lado (**Figura 1.14b**).

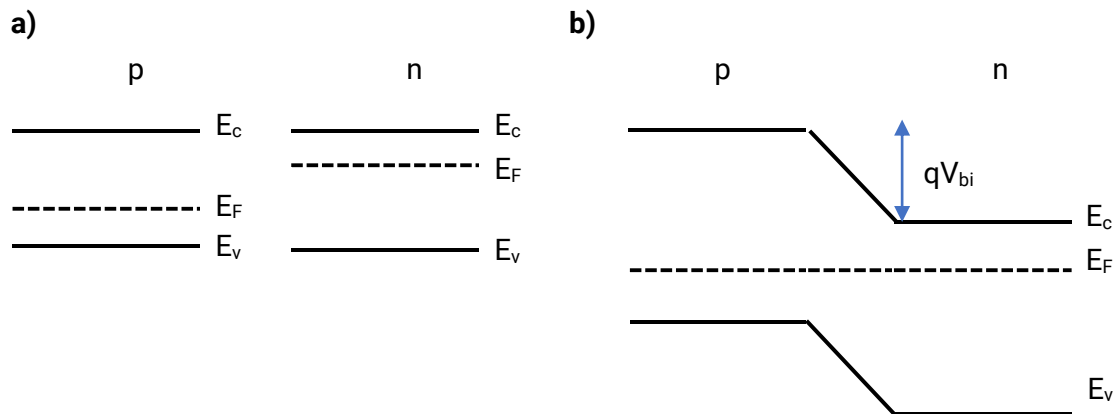


Figura 1.14. Evolución de los diagramas de energía durante la unión n-p: a) previo a la unión y b) después de la unión.

En el lado p habrá huecos en la banda de valencia, sin embargo, dado que estas partículas virtuales solo se mueven a regiones de mayor energía, en diagrama de bandas que se muestra en la **Figura 1.14b** no se podrán mover debido a que la banda de valencia de la zona n es de menor energía.

Ocurre lo mismo en el caso de los electrones, que no podrán continuar pasando hacia la zona p desde la zona n, por la barrera de energía qV_{bi} establecida debido a la región de agotamiento, ya que los electrones no tienen la energía necesaria para superar dicha barrera (*el movimiento espontáneo es hacia zonas de menor energía*).

Si se polariza de forma directa a la unión p-n, la barrera disminuirá su altura y pasará la corriente, pero si se hace de forma inversa, la corriente que pase será prácticamente nula.

1.4.2 Efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico consiste en la conversión de la radiación proveniente del Sol en forma de fotones, en energía eléctrica, que se manifiesta como una diferencia de potencial que da paso a una corriente cuando el circuito está cerrado⁴¹.

El mecanismo es el siguiente^{40,42,43}:

1. Una unión p-n es iluminada. Los fotones ceden su energía a los electrones de la zona de valencia de la zona de agotamiento y gracias a esto son capaces de llegar a uno de los niveles de energía de la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia, formando así un par electrón-hueco.

- Debido al campo eléctrico de la zona de agotamiento, habrá electrones que, repelidos por el campo, viajarán hacia la región n en lugar de recombinarse. Asimismo, también impulsados por el campo eléctrico, los huecos viajarán hacia la región p.
- En un circuito cerrado, los electrones pasarán de la zona n del semiconductor hacia el contacto metálico, por el cual regresarán a la zona p para encontrarse con sus huecos, produciendo así una corriente.

Sin embargo, no todos los fotones provocarán la formación de pares electrón-hueco. Para que el fotón pueda ser absorbido, debe tener una energía $h\nu$ igual o mayor a la brecha energética E_g del material semiconductor del que está hecha la unión p-n. Se puede relacionar la energía de la brecha interbanda del material con la de la radiación o fotones incidentes con la ecuación:

$$E = h\nu$$

donde E es la energía del fotón, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón.

La ecuación anterior permite conocer qué parte de la radiación que viene del Sol sí podrá ser absorbida efectivamente por un material. Como se observa en la **Figura 1.15**, las celdas solares no aprovechan el espectro solar en su totalidad, por lo que actualmente se está desarrollando tecnología para evitar que la parte que no se usa se disipe como calor⁴⁴.

Tal como se mencionó, el material es el factor que determina la energía necesaria para que la transición interbanda se lleve a cabo. Dependiendo de la

estructura electrónica del material, esta transición puede ser de forma directa o de forma indirecta. Se ilustra en la **Figura 1.16**.

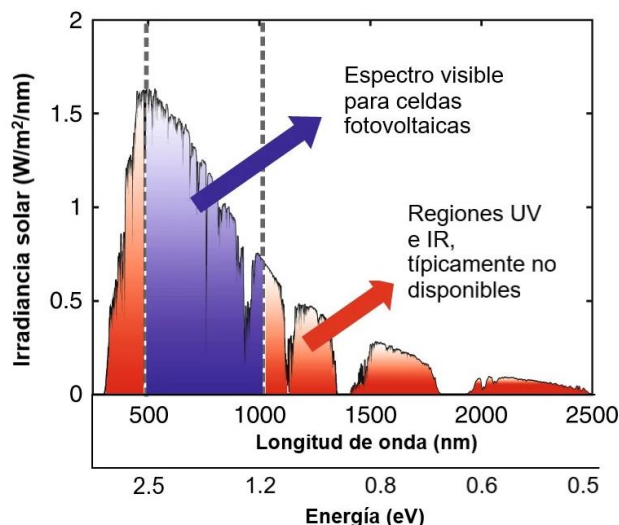


Figura 1.15. Espectro solar que queda después de atravesar la atmósfera terrestre. Se resaltó con azul la parte del espectro que los materiales de las celdas solares alcanzan a absorber. Imagen tomada de la referencia 44.

- En un material de brecha o transición directa, el máximo de la banda de valencia (BV) y el mínimo de la banda de conducción (BC) tienen lugar en el mismo vector de onda del cristal, \bar{k} , y el electrón solo necesita absorber la energía de un fotón para llevar a cabo la transición y la formación simultánea del par electrón-hueco.

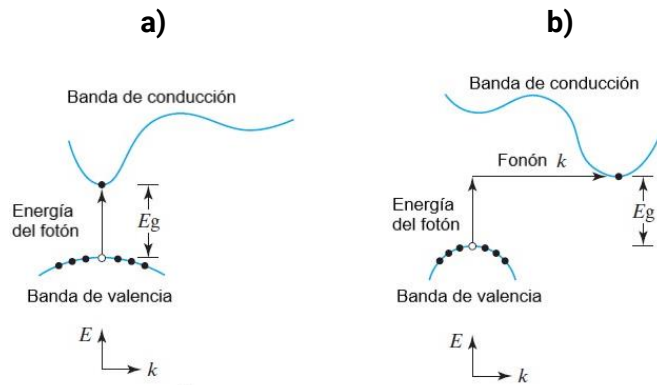


Figura 1.16. Transiciones interbanda: a) directa b) indirecta. Imagen tomada de la referencia 33.

- En un material de brecha o transición indirecta, el máximo de la BV y el mínimo de la BC no tienen el mismo vector de onda del cristal, \bar{k} , por lo que por la simple absorción de la energía de un fotón no se puede llevar a cabo esta transición, ya que el fotón tiene un momento despreciable con respecto al del electrón. Para poder llevar a cabo esta transición se requiere la participación de un fonón (vibración de la red), que sí cambia el momento del electrón^{40,45,46}.

1.5 CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA HÍBRIDA: ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN

Adicionalmente a lo mencionado en el apartado 1.3, las perovskitas tienen un gran potencial de desarrollo en el área de la generación de energía fotovoltaica por las ventajas que presentan con respecto a otros semiconductores: además de su gran eficiencia de conversión de potencia, es más sencillo y económico obtener dispositivos ligeros, delgados y flexibles⁴⁷. En el presente proyecto se utilizó como capa absorbente de fotones, por lo que a continuación se introducirán brevemente sus características principales.

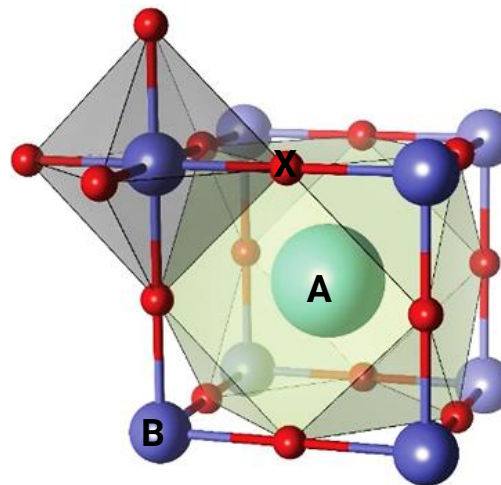


Figura 1.17. Estructura tipo perovskita. Imagen tomada de la referencia 50.

1.5.1 Las perovskitas

En el período cercano a su descubrimiento en los Montes Urales, la perovskita era solamente un mineral con fórmula química CaTiO_3 . Su composición fue determinada por el experto en mineralogía y geología Gustav Rose, junto con su hermano Heinrich. El mineral se nombró perovskita en honor del Conde ruso Lev. A. Perovski, a sugerencia del proveedor de la muestra, el mineralogo ruso A. Kämmerer. Actualmente, la perovskita ya no es solo un compuesto, sino un grupo de sustancias que tienen la misma estructura que el CaTiO_3 y que puede describirse con la fórmula ABX_3 , donde X es un anión y A y B son cationes de diferentes tamaños: A suele ser más grande que B y X coordina a B para formar un octaedro BX_6 en la red, dejando huecos donde A se ubica^{48,49,51}. En la **Figura 1.17** se observa una ilustración de la estructura.

Perovskitas híbridas

Las celdas solares de perovskita híbrida se desarrollaron como una derivación de una aplicación previa de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como sensibilizante de TiO_2 en una celda tipo DSSC que arrojó una eficiencia de conversión de potencia de 3.8%, fabricada en el año 2009 por el grupo del Dr. Tsutomu Miyasaka^{52, 53}.

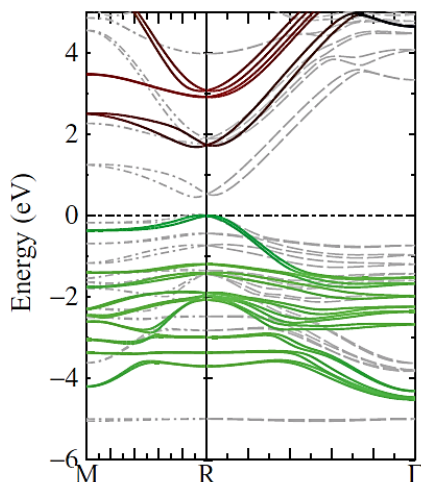


Figura 1.18. Estructura de bandas del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, obtenida a través de la Teoría de Funcionales de la Densidad, por Brivio et al^{55,56}.

Las perovskitas híbridas son estructuras cristalinas integradas por una combinación de iones orgánicos e inorgánicos. Típicamente, los cationes son orgánicos (*la posición A en la Figura 1.17*) y se confinan en un almacén inorgánico formado por los octaedros BX_6 . Los cationes orgánicos más utilizados son metilamonio (MA^+ o CH_3NH_3^+) y formamidinio (FA^+ o $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$). Los cationes inorgánicos que se ubican en la posición B pueden ser Pb^{+2} o Sn^{+2} y los cationes X suelen ser haluros (I , Cl , Br)⁵². El almacén de haluro de metal (BX_6) influye fuertemente en las propiedades optoelectrónicas de la perovskita, como se puede observar en la estructura de bandas del

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, presentado en la **Figura 1.18** en la que las líneas verdes representan las bandas 5p del yodo, las rojas corresponden al 6p del plomo y las grises

discontinuas al 6s del plomo^{55,56,57}. A su vez, el tamaño, la forma y la carga del catión A son determinantes para la estructura de la perovskita, aspecto que sí influye en las propiedades optoelectrónicas, ya que las estructuras cúbicas más simétricas son ideales para obtener las mejores propiedades electrónicas. Asimismo, mientras más grande sea el ángulo promedio entre Pb-X-Pb, menor energía de brecha tendrá el compuesto⁵⁴. De lo que se sigue que en el caso de las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, sus E_g disminuyen conforme se incrementa el número de electrones del halógeno o su radio iónico, ya que sus energías de brecha (E_g) son de 2.9, 2.35 y 1.55 eV⁵⁵, respectivamente. Algunas propiedades electrónicas importantes de las perovskitas para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos se enuncian en la **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1 Propiedades electrónicas importantes de las perovskitas. Tomado de la ref. 60.	
Propiedad	Perovskita
Energía de la brecha prohibida	1.5-2.5 eV (Ref. 60)
Coefficiente de absorción	10^5 cm^{-1} (Ref. 63)
Energía de enlace del excitón	< 10 meV (Ref. 60)
Eficiencia cuántica de fotoluminiscencia	~70% (Ref. 60)
Longitud de difusión de portadores	> $1 \mu\text{m}$ (Ref. 62, 63)
Tiempo de vida del portador	> 300 ns (Ref. 60)
Movilidad del portador	Huecos $800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Ref. 60)
Clasificación del excitón	Wannier (Ref. 60)
Densidad de estados trampa	10^{10} cm^{-3} (monocristal), $10^{15}\text{-}10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (policristal) (Ref. 60)

Perovskita MAPbI_3

De las combinaciones posibles con los iones mencionados, la perovskita híbrida más común continúa siendo el yoduro de plomo y metilamonio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, y suele doparse con cloro o bromo⁴⁹ para generar las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$. En la **Figura 1.19** se observa la estructura del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

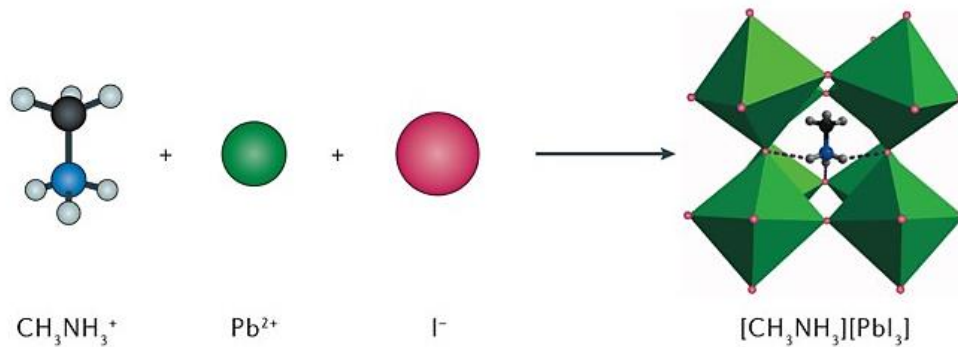


Figura 1.19. Iones y estructura de la perovskita MAPbI_3 . Imagen tomada de la referencia 48.

Fases cristalinas de la perovskita

Con respecto a su dimensionalidad, existen perovskitas 3D, 2D y 0D. En general, se pueden obtener estructuras 3D con factores de tolerancia de Goldschmidt entre 0.8 y 1⁷². Estas perovskitas son las más comunes, y se conocen tres fases cristalinas^{70,71}.

- Tetragonal, encontrada a 298 K (25°C)
- Cúbica, encontrada a 327.4 K (54°C)
- Ortorrónica, encontrada a 162.2 K (-111°C)

Tipo de transición de la brecha energética

Aunque primero se creía que la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ era de brecha directa^{48,53,54,55,56,58,69}, los últimos años ha habido un debate creciente que parece indicar que la transición es indirecta^{66,67,68} o que depende de la fase cristalina: Hutter et al. (2017) mencionan que la fase tetragonal es la que tiene transición indirecta⁵⁹. Wang et al (2017) sometieron a la perovskita a altas presiones con el fin de forzar el cambio de fase de tetragonal a ortorrónica y observan que la fase tetragonal tiene una transición de brecha indirecta debido a una división de la banda tipo Rashba. Al regresar a la fase ortorrónica la brecha vuelve a ser directa⁶⁶.

Estructura de las celdas solares de perovskita

Las perovskitas se ubican en medio de las capas transportadoras de electrones, CTE, (*semiconductores tipo n*) y las capas transportadoras de huecos, CTH,

(semiconductores tipo p). Y dependiendo de la dirección en la que la luz llega a la celda solar, se tienen dos posibles configuraciones (**Figura 1.20**):

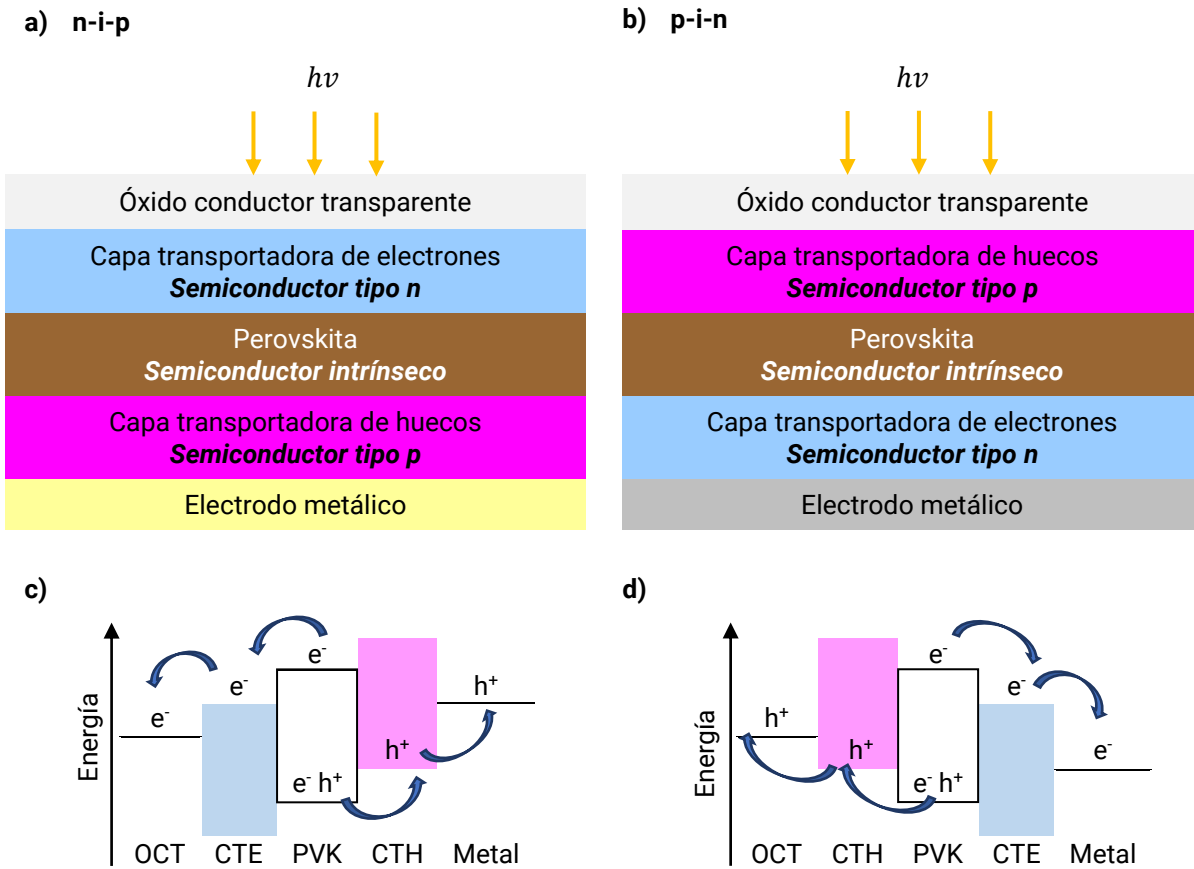


Figura 1.20. Posibles estructuras de las celdas solares de perovskita híbrida y sus niveles de energía: a) estructura convencional n-i-p, b) estructura invertida, c) niveles de energía para n-i-p y d) niveles de energía para p-i-n.

En las celdas solares de tecnología de películas delgadas cada una de las capas que conforman a la celda se depositan de forma sucesiva. Generalmente el óxido conductor transparente (*TCO por sus siglas en inglés*) se adquiere depositando sobre vidrio y se utiliza como el soporte de toda la celda. Posteriormente, se deposita la CTH o la CTE, seleccionando un material que sea transparente a la radiación solar, con el fin de permitir el paso a la mayor cantidad de la misma para que pueda ser captada por la capa absorbidora, que es la perovskita.

En este trabajo, la estructura utilizada fue la invertida.

Desventajas del uso de perovskita híbrida

La estabilidad es la desventaja más importante de este tipo de perovskita, ya que MAPbI₃ y FAPbI₃ son sensibles a la humedad, a las moléculas de superóxido y a la luz de alta intensidad. Sin embargo, en algunas investigaciones se ha observado que en aquellas perovskitas con gran tamaño de grano la estabilidad es mayor: se reporta que una perovskita monocristalina fue estable expuesta a la atmósfera por dos años; también se menciona que películas delgadas con tamaño de grano de 678 nm mostraron solo 10% de degradación, en contraste con el 85% de degradación de una perovskita con granos de 297 nm⁵⁴.

Materiales para la Capa Transportadora de Huecos (CTH) y la Capa Transportadora de Electrones (CTE)

Los materiales de CTH o CTE se seleccionan teniendo en cuenta los niveles de energía de las demás capas y considerando hacia dónde se da el movimiento de los electrones y de los huecos, así como el orden en el que se depositarán las películas. Generalmente la película que se deposita sobre el óxido conductor transparente es de naturaleza inorgánica, principalmente por su estabilidad térmica.

En la **Tabla 1.2** se presentan los materiales que más comúnmente se utilizan como CTE y CTH.

Tipo de material	Capa Transportadora de Electrones	Capa Transportadora de Huecos
Orgánicos (poliméricos o de moléculas orgánicas pequeñas)	PC ₆₀ BM ⁷⁶ , ICBA ⁹³	Spiro-MeOTAD ⁸⁰ , P3HT ⁹² , PTAA ^{78,79} , PEDOT:PSS ^{76,77} , entre otros.
Inorgánicos	TiO ₂ ^{86,89} , SnO ₂ ^{85,86,87} , ZnO ⁸⁹ , C ₆₀ ^{75,86,87}	CuSCN ⁸² , CuI ⁹¹ , CuO ⁸¹ , Cu ₂ O ⁸¹ , NiO _x ^{73,85,87,88} , MoO _x ⁸⁴ , V ₂ O ₅ ⁸³ , MoS ₂ ⁹⁰ , WO _x ⁸⁴ , entre otros.

Con respecto a los materiales orgánicos, independientemente de su aplicación, y de acuerdo con lo que muestra la **Tabla 1.3**, estos presentan inconvenientes muy significativos, de los cuales su costo y su baja estabilidad ante los múltiples tratamientos térmicos que es necesario llevar a cabo durante la fabricación de las

celdas solares de perovskita híbrida, son los que motivan a inclinarse hacia la selección de materiales inorgánicos.

Tabla 1.3. Ventajas y desventajas por tipo de material		
Tipo de material	Ventajas	Desventajas
Orgánicos (poliméricos o de moléculas orgánicas pequeñas)	<ul style="list-style-type: none"> • Baja temperatura de procesamiento⁷⁹. • Spiro-MeOTAD tiene un buen desempeño en celdas solares de perovskita, con resultados consistentes a lo largo del tiempo, desde su introducción⁸⁰. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo de reactivos y síntesis, complicaciones al depositar en áreas grandes y potencial degradación con alta humedad y temperatura ambiental⁷³. • Los materiales poliméricos requieren purificaciones complicadas, tienen baja solubilidad, su caracterización puede ser engañosa y no siempre es sencillo que penetren en materiales nanoestructurados. • Algunos permiten la difusión de cationes metálicos provenientes de los electrodos hacia la perovskita. Estos cationes reaccionan con la perovskita y la descomponen⁷⁵.
Inorgánicos	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo costo, alta estabilidad, conductividad, transparencia óptica y movilidad de los portadores de carga⁷³. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta temperatura de síntesis y sinterización⁷⁹. • Algunos disolventes usados en la síntesis de estos materiales pueden disolver a la perovskita, por lo que se vuelve problemático su depósito en celdas de estructura n-i-p⁸⁰.

1.6 NiO COMO CAPA TRANSPORTADORA DE HUECOS

1.6.1 Propiedades químicas y físicas

El óxido de níquel (II), con fórmula química NiO, es un óxido de un metal de transición, con carácter básico. Cuando se sintetiza en bulto, es de color café oscuro a negro, y en forma de película delgada tiene apariencia

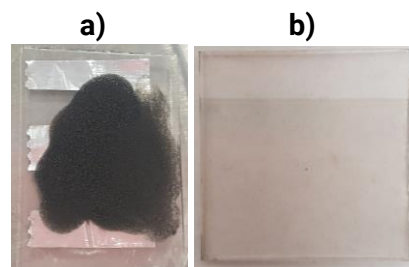


Figura 1.21. Aspecto del NiO: a) polvo de óxido de níquel sobre vidrio, y b) película delgada de óxido de níquel.

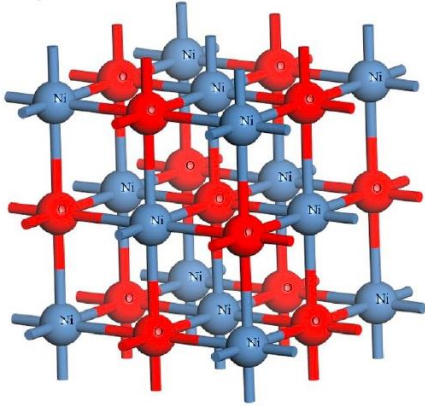


Figura 1.22. Celda unitaria del NiO. Las esferas azules representan a los átomos de níquel y las rojas a los de oxígeno. Imagen tomada de la referencia 117.

grisácea. No obstante, al observarse bajo el microscopio se observan pequeñas partículas negras. Lo anterior se muestra en la **Figura 1.21**.

En su forma estequiométrica, el NiO es un aislante eléctrico en el que el níquel tiene estado de oxidación +2. Cuando es cristalino, tiene estructura de sal de roca, es decir, cúbica centrada en las caras, como se puede observar en la **Figura 1.22**, y de acuerdo con lo encontrado en la Base de Datos Americana de Estructuras Cristalinas Mineralógicas¹¹⁹, el parámetro de red, a , es de 4.1684 Å.

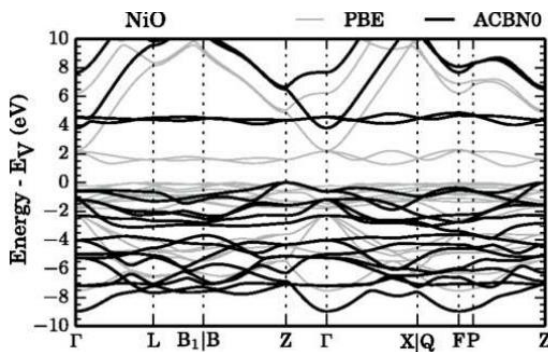
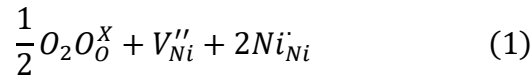


Figura 1.23. Estructura de bandas del NiO. Obtenida de la referencia 139.

En la **Figura 1.23** se observa una de las muchas estructuras de bandas propuestas para el NiO, cuya banda de valencia puede encontrarse entre -5.0 y -5.4 eV⁷⁵. Es común obtener NiO con fracciones de NiO_x, su forma no estequiométrica, que tiene una energía de brecha prohibida que oscila entre 3.4 y 4.3 eV, y es un semiconductor tipo p. Su conductividad proviene del mecanismo de autodopaje debido a

la vacancia de Ni²⁺, donde V''_{Ni} es el defecto puntual más abundante⁷⁵. El mecanismo de autodopaje se muestra a continuación:



La doble carga negativa de la vacancia del níquel se compensa por la estabilización del estado de oxidación Ni⁺³, que actúa como un aceptor de nivel superficial⁷⁵. Por lo anterior el NiO_x es de interés, ya que se espera que mejore el desempeño del dispositivo fotovoltaico.

El NiO_x se puede dopar con el fin de mejorar su conductividad y la alineación de sus niveles energéticos con las perovskitas. Asimismo, el dopaje puede ser

sustitucional, como en el caso del litio o la plata⁷⁵ o al modificar el estado de oxidación del níquel¹⁰⁶. Se ha logrado dopar al óxido de níquel, con:

- Metales alcalinos: Li¹⁰⁶, K¹¹⁴, Na¹¹³, Cs¹¹⁵.
- Metales alcalinotérrenos: Ca¹⁰⁷, Mg^{96,107}, Sr¹⁰⁷.
- Metales de transición: Ag¹⁰⁶, Zn¹⁰⁹, Cu¹¹⁰, Co¹¹¹.
- No metales: nitrato de guanidina¹¹²
- Moléculas: F6TCNNQ¹¹⁴

El dopaje permite modificar la función de trabajo del óxido de níquel, que es la diferencia entre el nivel de Fermi y el nivel de vacío, y en general influir en sus propiedades optoelectrónicas^{96,106,107}.

1.6.2 Obtención de NiO

Puede obtenerse en polvo o en películas delgadas. En el caso de las películas delgadas, hay una gran variedad de técnicas que permite obtener NiO como película, entre las cuales se encuentran:

- Depósito por pulsos láser (PLD)*⁹⁵
- Pulverización catódica (sputtering)*^{96,97}
- Evaporación térmica*⁹⁸
- Deposición física de vapor por haz de electrones (EBPVD)*⁹⁹
- Deposición de vapor químico (CVD)*¹⁰⁰
- Depósito de capa atómica (ALD)*¹⁰⁰
- Recubrimiento por giro o *spin coating*⁹⁴
- Electrodeposición^{101,103}
- Depósito por baño químico (CBD)¹⁰²
- Rocío pirolítico^{102,105}

Las técnicas marcadas con asterisco se pueden usar a nivel industrial para sintetizar películas de NiO⁷⁵, sin embargo, se podría esperar que las otras también funcionaran, siendo esta segunda opción una mejor alternativa, ya que no requerirían el uso de vacío.

Para este proyecto es de especial interés la técnica de recubrimiento por giro o *spin coating* porque permite obtener películas delgadas con gran reproducibilidad, a menor costo que las técnicas que requieren vacío y con equipos que precisan un mantenimiento menor. Asimismo, en comparación con otras técnicas que usan disoluciones, se requiere una menor cantidad de reactivos y en comparación con

técnicas como el depósito por baño químico, es posible obtener muestras más rápidamente.

En contraste, las películas obtenidas por el método de *spin coating* tienen menor nivel de calidad que las obtenidas por técnicas que requieren vacío, principalmente en los siguientes aspectos: su espesor es menos uniforme, el tamaño de grano o de partícula es menor y por lo tanto su cristalinidad disminuye. Asimismo, debido a la manipulación de las muestras, la cantidad de impurezas y de defectos es mayor, lo cual conduce a la afectación del desempeño de los dispositivos eléctricos que se elaboren con estas películas.

1.6.3 Aplicaciones del NiO

El óxido de níquel tiene las siguientes aplicaciones en el campo de la investigación, de acuerdo con Patel et al¹²⁰:

- Conversión de energía: se usa en celdas solares^{121,122}, nanogeneradores piezoeléctricos¹²³ y celdas fotoelectroquímicas¹²⁴.
- Almacenamiento de energía: baterías de ión de litio¹²⁵, baterías recargables¹²⁶ y supercapacitores¹²⁷.
- Generación de luz: dispositivos LED¹²⁸ y electroluminiscencia de lado doble¹²⁹.
- Circuitos electrónicos: capas conductoras transparentes¹³⁰, diodos transparentes¹³¹, dispositivos de almacenamiento¹³².
- Circuitos lógicos¹³³.
- Sensores: sensores de gases¹³⁴, fotodetectores multiespectrales¹³⁵ y detectores UV.

De acuerdo con Patnaik¹³⁶, en la industria se utiliza para fabricar vidrio para recubrimientos, ferritas, colorante de porcelana y como reactivo en la preparación de catalizadores. También es requerido en la industria metalúrgica.

1.6.4 Uso en celdas solares de perovskita

El NiO se ha implementado como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskita de estructura inversa, con espesores muy variables, entre 10 y 200 nm⁷³.

Gracias a que los niveles de energía de las perovskitas de haluro de plomo se pueden alinear con los del NiO, porque la banda de valencia del óxido de níquel se encuentra entre -5.0 y -5.4 eV, es posible tener ventajas como las siguientes⁷⁵:

- Altas eficiencias, mayores a 20%^{73,138}.
- Mayor estabilidad que sus contrapartes orgánicas⁷³.
- Buena alineación con perovskitas⁷⁵.
- Menor costo que las capas transportadoras de huecos poliméricas/moleculares⁷³.
- Si se obtiene una capa uniforme y continua, no habrá difusión de iones entre los contactos metálicos y la perovskita
- Se pueden obtener películas delgadas transparentes a la mayor parte del espectro solar, lo que permite que se construyan celdas solares con estructura invertida sin mayores pérdidas⁷³⁻⁷⁵.
- Alta movilidad de portadores de carga⁶¹.
- Es un material abundante en la corteza terrestre⁷³.

Algunas de sus desventajas son:

- Bajo voltaje a circuito abierto, debido a la alta recombinación que ocurre en la interfase⁷⁵.
- Se requieren altas temperaturas para obtener películas cristalinas (mayores a 300°C)⁷⁹.
- El NiO es tóxico, así como la mayoría de sus precursores¹³⁷. Se considera que los mayores riesgos a la salud se presentan durante la síntesis, mismos que pueden ser minimizados a través del uso de equipo de protección personal⁷⁵.
- Tiene muchos defectos que producen recombinación⁹⁴.
- Se ha reportado degradación de las perovskitas que usan haluros de metilamonio o de formamidinio, ya que se forma el haluro de níquel, y también hay una reacción redox entre yodo y níquel, cuando se tiene yoduro de metilamonio o de formamidinio. Tal degradación produce histéresis⁷³⁻⁷⁵.

1.7 JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE LA TESIS

1.7.1 Justificación

El proyecto actual tiene como justificación contribuir al desarrollo de celdas solares de perovskita de mayor durabilidad y menor costo, en comparación con las capas transportadoras de huecos orgánicas, cuya síntesis es complicada, llegan a costar hasta una decena de miles de pesos por gramo y son muy inestables.

Para este proyecto se utilizará la técnica de *spin coating* para depositar todas las películas que constituirán las celdas solares, ya que es una técnica que permite obtener recubrimientos a bajo costo en comparación con las técnicas que requieren vacío, y que, a su vez, tales recubrimientos son altamente reproducibles y de calidad suficiente para los dispositivos fotovoltaicos. Esto permite extender los alcances de las investigaciones por realizar, ya que la administración de recursos económicos no se vuelve un problema tan rápidamente. Por otra parte, también se busca adquirir conocimiento y experiencia en el depósito de películas delgadas de óxido de níquel a través del método de recubrimiento por rotación, utilizando disoluciones precursoras con variaciones en su composición, con el objetivo de observar los efectos de dichas variaciones en las películas.

Asimismo, la experimentación con las variaciones en la composición de las disoluciones precursoras permitirá entender mejor los factores que influyen en la morfología de las películas obtenidas por el método de recubrimiento por rotación, así como las características del material que favorezcan el transporte de portadores de carga desde la perovskita hacia el óxido de níquel y la estabilidad de las películas de óxido de níquel. Esto se logrará a través de la caracterización de las películas de óxido de níquel (II) a través de espectroscopía ultravioleta, microscopía óptica, microscopía de barrido electrónico, perfilometría, difracción de rayos X, técnica de Mott-Schottky y resistividad por cuatro puntas.

Esta caracterización es muy ambiciosa, ya que permitirá generar conocimiento acerca del material para ser aplicado en otras áreas.

Finalmente, el análisis a través de las curvas IV y de eficiencia cuántica de las celdas solares de perovskita híbrida con óxido de níquel (II) como capa transportadora de huecos, permitirán caracterizarlas en términos de sus parámetros eléctricos, tales como voltaje a circuito abierto, densidad de corriente a corto circuito, factor de forma y eficiencia de conversión de potencia.

1.7.2 Hipótesis

El óxido de níquel, dependiendo de si se encuentra en su forma estequiométrica o no estequiométrica, puede ser un aislante o un material semiconductor tipo p, respectivamente. De acuerdo con la literatura citada en este capítulo, puede utilizarse como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskita híbrida. Se espera que, debido a sus propiedades reportadas, tales como transparencia en el espectro visible, alta movilidad de portadores, energía de banda de valencia idónea para alinear con perovskitas de haluro de plomo y brecha energética ajustable, se obtendrán celdas solares de perovskita de alta eficiencia y durabilidad. Asimismo, también se espera obtener óxido de níquel no estequiométrico, que se espera favorezca un mejor desempeño de los dispositivos fotovoltaicos.

También, se utilizarán diferentes disoluciones precursoras, utilizando dos diferentes precursores de níquel (sales de níquel) en el depósito de las películas de óxido de níquel, de las que se espera generen películas con propiedades diferenciadas, y cuyo estudio permita obtener mayor información acerca de las características de las películas de níquel. Se espera que las variaciones en la composición de las disoluciones precursoras generen películas con tamaño y densidad de partículas, morfología y propiedades eléctricas diferentes entre sí.

Asimismo, se determinará la composición de las disoluciones precursoras y las condiciones experimentales que generen las películas de óxido de níquel de las celdas solares de perovskita híbrida con mejor desempeño.

1.7.3 Objetivos

Objetivos generales

1. Adaptar, optimizar y evaluar las metodologías de obtención de películas delgadas de óxido de níquel que empleen *spin coating*, encontradas en la literatura, a través de la caracterización de dichas películas por medio de las técnicas de: difracción de rayos, espectroscopía UV-VIS, perfilometría, microscopía óptica y de barrido electrónico, técnica de Mott-Schottky y resistividad por cuatro puntas. La evaluación de los resultados de la adaptación y la optimización de estas técnicas de caracterización permitirá obtener películas de óxido de níquel que sean aptas para su aplicación como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskita

híbrida, así como generar conocimiento sobre las propiedades de este material.

2. Evaluar el desempeño del óxido de níquel capa transportadora de electrones en celdas solares de perovskita híbrida con relación a las variaciones empleadas en las metodologías de obtención empleadas. La evaluación del desempeño se llevará a cabo a través del análisis de las curvas J-V y de eficiencia cuántica externa, lo que permitirá seleccionar las metodologías de síntesis que favorezcan la obtención de las películas que generen el mejor desempeño y estabilidad de las celdas solares.

Objetivos particulares

- i. Obtener películas delgadas de óxido de níquel (II) a partir de las siguientes disoluciones precursoras, de las cuales se especificará su composición en el siguiente capítulo:
 - NiO-MEA
 - NiO-HCl-n
 - NiO-EN
 - NiO-X

- ii. Caracterizar las películas delgadas obtenidas a partir de cada disolución precursora, a partir de las técnicas de:
 - Espectroscopía ultravioleta: a través de este análisis se podrá conocer si el nivel de transparencia de las películas es suficientemente bueno para ser empleadas en las celdas solares.
 - Microscopía óptica: este análisis permitirá conocer características morfológicas de las películas, así como su continuidad.
 - Microscopía de barrido electrónico: las imágenes generadas a través de esta técnica permitirán caracterizar la microestructura y la continuidad de las superficies de óxido de níquel (II).
 - Perfilometría: a través de la perfilometría se conocerá el espesor de las películas, con el fin de conocer si es suficiente para recubrir todo el sustrato.
 - Difracción de rayos X: a través de esta caracterización se identificará la fase cristalina del material.
 - Técnica de Mott-Schottky: permite caracterizar los niveles energéticos del material, y para llegar a esto se requiere una etapa de

voltamperometría cíclica y de espectroscopía de impedancia electroquímica para poder obtener el gráfico de Mott-Schottky.

- Resistividad por cuatro puntas: a través del procesamiento de la curva IV generada por este método se podrá conocer la conductividad del material obtenido por cada solución.
- iii. Analizar los resultados obtenidos de las caracterizaciones para así introducir modificaciones en las metodologías de obtención de las películas delgadas de óxido de níquel, tanto en la composición de las disoluciones precursoras como en el procedimiento experimental, que permitan llegar a las características deseadas en las películas de óxido de níquel.
- iv. Fabricar celdas solares de perovskita híbrida, con estructura invertida, utilizando cada una de las películas de óxido de níquel obtenidas por las diferentes metodologías optimizadas.
- v. Caracterizar las celdas solares obtenidas a partir de curvas JV y de eficiencia cuántica externa, para evaluar su desempeño y definir las condiciones experimentales de la síntesis de las películas de óxido de níquel que producen las películas de óxido de níquel que permiten obtener el mejor desempeño y estabilidad de las celdas solares.

1.8 REFERENCIAS

1. Ahmad, Naqvi, Jaaffri. (2021). Systematic review elucidating the generations and classifications of solar cells contributing towards environmental sustainability integration. *Rev. Inorg. Chem* 2021, 41(41), 21-39. <https://doi.org/10.1515/revic-2020-0009>
2. US Department of Energy (s.f.). The History of Solar Consultado por última vez el 21/10/2023, en: https://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar_timeline.pdf
3. Marques Lameirinhas, R.A; Torres, J. P. N. ; De Melo Cunha, J. P. A (2022). A Photovoltaic Technology Review: History, Fundamentals and Applications. *Energies*, 15(5), 1823. <https://doi.org/10.3390/en15051823>.
4. Kumar, P. (2016). *Organic solar cells: Device physics, processing, degradation, and prevention*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315370774>
5. Chodos, Alan (2009). This Month in Physics History: April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell. *APSNews* 18(4). Consultado el 21/10/2023 en: www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm#:~:text=In%201883%2C%20American%20inventor%20Charles,and%20thus%20not%20very%20practical.
6. BP plc (2022). Statistical Review of World Energy [Archivo PDF]. Consultado el 21/10/2023 en: www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf
7. Our World in Data (s.f.). Global direct primary energy consumption [Archivo Excel]. Consultado el 21/10/2023 en: <https://ourworldindata.org/grapher/global-primary-energy>
8. Intergovernmental Panel on Climate Change (2021). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, doi:10.1017/9781009157896. Tomado de: <https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-working-group-i/>. Consultado por última vez el 21/10/2023.
9. Hogue, Cheryl (2022). Atmospheric levels of methane post a record rise in 2021. *Chemical & Engineering News* 100(13). Consultado el 21/10/2023 en: <https://cen.acs.org/environment/greenhouse-gases/Atmospheric-levels-methane-post-record/100/i13>
10. IEA (2022). Methane and climate change. Global Methane Tracker 2022, IEA, Paris. Consultado el 21/10/2023 en: <https://www.iea.org/reports/global-methane-tracker-2022/methane-and-climate-change>
11. American Chemical Society (2023). ACS Climate Change Advocacy Workshop. Consultado el 09/02/2023 <https://www.acs.org/climatescience/getting-started.html>
12. Intergovernmental Panel on Climate Change (2023). Technical Summary. *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability*. Cambridge University Press,

Cambridge, UK and New York, NY, USA, pp. 37–118, doi:10.1017/9781009325844.002. Consultado el 21/10/2023 en: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg2/downloads/report/IPCC_AR6_WGII_TechnicalSummary.pdf

13. Letcher, T. M. (2018). Why Solar Energy? En A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems, 3–16. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811479-7.00001-4>
14. Jayawardena, K. D. G. I., Rozanski, L. J., Mills, C. A., Beliatis, M. J., Nismy, N. A., & Silva, S. R. P. (2013). 'Inorganics-in-Organics': recent developments and outlook for 4G polymer solar cells. *Nanoscale*, 5(18), 8411. <https://doi.org/10.1039/c3nr02733c>
15. Kant, N.; Singh, P. (2022). Review of next generation photovoltaic solar cell technology and comparative materialistic development. *Materials Today: Proceedings* 56(6), 3460-3470. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.116> (descripción de celdas solares)
16. Yamaguchi, M., Dimroth, F., Geisz, J. F., & Ekins-Daukes, N. J. (2021). Multi-junction solar cells paving the way for super high-efficiency. *Journal of Applied Physics*, 129, 240901. <https://doi.org/10.1063/5.0048653>
17. Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL por sus siglas en inglés) (2023). Archivo de eficiencias y gráfico "Best Research-Cell Efficiency Chart" de la página "Photovoltaic Research, Best Research-Cell Efficiency Chart". Consultado el 03/11/2022, en: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
18. Sampaio, P. G. V., & González, M. O. A. (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 590–601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.081>
19. Silveira, J. L., Tuna, C. E., & Lamas, W. de Q. (2013). The need of subsidy for the implementation of photovoltaic solar energy as supporting of decentralized electrical power generation in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.054>
20. Lan, Z., & Li, J. (2014). Photovoltaic technology and electricity saving strategies for fixed-velocity-measuring system. *TELKOMNIKA Indonesian Journal of Electrical Engineering*, 12(6), 4419-4426. <https://doi.org/10.11591/telkomnika.v12i6.5477>
21. Mundo-Hernández, J., de Celis Alonso, B., Hernández-Álvarez, J., & de Celis-Carrillo, B. (2014). An overview of solar photovoltaic energy in Mexico and Germany. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 639–649. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.029>
22. Hosenuzzaman, M., Rahim, N. A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Malek, A. B. M. A., & Nahar, A. (2015). Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 284–297. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.046>
23. El Char, L., Lamont, L. A., & El Zein, N. (2011). Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2165–2175. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.004>

24. Peng, J., Lu, L., & Yang, H. (2013). Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.035>
25. Bhattacharya, T., Chakraborty, A. K., & Pal, K. (2014). Effects of ambient temperature and wind speed on performance of monocrystalline solar photovoltaic module in Tripura, India. *Journal of Solar Energy*, 2014, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2014/817078>
26. Kim, H., Park, E., Kwon, S. J., Ohm, J. Y., & Chang, H. J. (2014). An integrated adoption model of solar energy technologies in South Korea. *Renewable Energy*, 66, 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.022>
27. Liu, G. (2014). Sustainable feasibility of solar photovoltaic powered street lighting systems. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 56, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2013.11.004>
28. Lewis, N. S. (2015). Introduction: Solar energy conversion. *Chemical Reviews*, 115(23), 12631–12632. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00654>
29. Jieb, Y. A., & Hossain, E. (2021). *Photovoltaic Systems: Fundamentals and Applications* (1a ed.). Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-89780-2>
30. Brabec, C. J. (2004). Organic photovoltaics: technology and market. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2–3), 273–292. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.030>
31. Los editores de la Enciclopedia Británica. (2022). Semiconductor. En *Encyclopedia Britannica*. Consultado el 22/10/2023 en: <https://www.britannica.com/science/semiconductor>
32. Balkanski, M., & Wallis, R. F. (2000). *Semiconductor Physics and Applications*. Oxford University Press. Nueva York, USA. ISBN-10: 0198517408
33. Hu, C. (2009). *Modern semiconductor devices for integrated circuits*, 1a edición. Pearson Education. Consultado el 11/03/2023 en <https://www.chu.berkeley.edu/modern-semiconductor-devices-for-integrated-circuits-chenming-calvin-hu-2010/>
34. Rodil P., Sandra (2021). *Cátedra de la Dra. Sandra Rodil Posada de la asignatura de Semiconductores del Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM, CDMX, México*.
35. Terna, A. D., Elemike, E. E., Mbonu, J. I., Osafire, O. E., & Ezeani, R. O. (2021). The future of semiconductor nanoparticles: Synthesis, properties and applications. *Materials Science & Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology*, 272(115363), 1-24. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115363>
36. Pierret, R. F. (2002). *Advanced Semiconductor Fundamentals* (2a ed.). Pearson.
37. Liu, Q., Bottle, S. E., & Sonar, P. (2020). Developments of diketopyrrolopyrrole-dye-based organic semiconductors for a wide range of applications in electronics. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 32(4), e1903882. <https://doi.org/10.1002/adma.201903882>
38. Huang, Y., Elder, D. L., Kwiram, A. L., Jenekhe, S. A., Jen, A. K. Y., Dalton, L. R., & Luscombe, C. K. (2021). *Organic semiconductors at the University of Washington*:

- Advancements in materials design and synthesis and toward industrial scale production. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 33(22), e1904239. <https://doi.org/10.1002/adma.201904239>
39. Nelson, J. (2003). *The Physics of solar cells*. Imperial College Press. London. UK.
 40. Streetman, B., & Banerjee, S. (2015). *Solid State Electronic Devices, global edition*. Pearson Higher Ed. Great Britain.
 41. *The photovoltaic effect*. (s/f). Pveducation.org. Recuperado el 13 de marzo de 2023, de <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/the-photovoltaic-effect>
 42. Lesics. (2019, enero 20). *¿Cómo funcionan las celdas solares?* Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=MgLGKmrsBX8>
 43. Departamento de Física-Universidad de Burgos. (2018, mayo 29). *EERR - T4: E solar fotovoltaica - Efecto fotovoltaico*. Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=9SVnpWChlQc>
 44. Huang, G., Wang, K., & Markides, C. N. (2021). Efficiency limits of concentrating spectral-splitting hybrid photovoltaic-thermal (PV-T) solar collectors and systems. *Light, Science & Applications*, 10(28), 1-14. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00465-1>
 45. Department of Materials Science, & Metallurgy-University of Cambridge. (s/f). *Direct and indirect band gap semiconductors*. Department of Materials Science and Metallurgy - University of Cambridge. Recuperado el 14 de marzo de 2023, de <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php>
 46. Sze, S. M. (1981). *Physics of semiconductor devices (2a ed.)*. John Wiley and Sons (WIE).
 47. Miyasaka, T. (2021). *Perovskite photovoltaics and optoelectronics - from fundamentals to advanced applications: From fundamentals to advanced applications* (Tsutomu Miyasaka, Ed.). Wiley-VCH Verlag.
 48. Li, W., Wang, Z., Deschler, F., Gao, S., Friend, R. H., & Cheetham, A. K. (2017). Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. *Nature Reviews. Materials*, 2(3), 106099, 1-18. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99>
 49. Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(7), 506–514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>
 50. Seok, S., & Guo, T. (2020). Halide perovskite materials and devices. *MRS Bulletin*, 45(6), 427-430. doi:10.1557/mrs.2020.140 <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/halide-perovskite-materials-and-devices/646755F548D0DBE817B991B252FB0BDB>
 51. Arul, N. S., & Nithya, V. D. (2020). *Revolution of Perovskite: Synthesis, properties and applications*. Springer Singapore.
 52. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>

53. Fujiwara, H. (Ed.). (2021). *Hybrid perovskite solar cells: Characteristics and operation*. Wiley-VCH. Weinheim, Germany. <https://doi.org/10.1002/9783527825851>
54. Ahmad, S. (2021). *Perovskite solar cells - materials, processes, and devices: Materials, processes, and devices* (Shahzada Ahmad, S. Kazim, & M. Gratzel, Eds.). Wiley-VCH Verlag.
55. Miyasaka, Tsutomu. (2021). *Perovskite photovoltaics and optoelectronics: From fundamentals to advanced applications*. Wiley-VCH Verlag.
56. Brivio, F., Butler, K. T., Walsh, A., & van Schilfhaarde, M. (2014). Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers. *Physical review*, *B*, *89*(15). <https://doi.org/10.1103/physrevb.89.155204>
57. Miyasaka, Tsutomu. (2018). Lead Halide perovskites in thin film photovoltaics: Background and perspectives. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *91*(7), 1058–1068. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180071>
58. Yin, W.-J., Shi, T., & Yan, Y. (2015). Superior photovoltaic properties of lead Halide perovskites: Insights from first-principles theory. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, *119*(10), 5253–5264. <https://doi.org/10.1021/jp512077m>
59. Hutter, E. M., Gélvez-Rueda, M. C., Oshero, A., Bulović, V., Grozema, F. C., Stranks, S. D., & Savenije, T. J. (2017). Direct-indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite. *Nature Materials*, *16*(1), 115–120. <https://doi.org/10.1038/nmat4765>
60. Roy, P., Kumar Sinha, N., Tiwari, S., & Khare, A. (2020). A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. *Solar Energy*, *198*, 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.080>
61. Valverde-Chávez, D. A., Ponseca, C. S., Stoumpos, C. C., Yartsev, A., Kanatzidis, M. G., Sundström, V., & Cooke, D. G. (2015). Intrinsic femtosecond charge generation dynamics in single crystal CH₃NH₃PbI₃. *Energy & Environmental Science*, *8*(12), 3700–3707. <https://doi.org/10.1039/c5ee02503f>
62. Xing, G., Mathews, N., Sun, S., Lim, S. S., Lam, Y. M., Grätzel, M., Mhaisalkar, S., & Sum, T. C. (2013). Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science*, *342*(6156), 344–347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
63. Miyata, A., Mitioglu, A., Plochocka, P., Portugall, O., Wang, J. T.-W., Stranks, S. D., Snaith, H. J., & Nicholas, R. J. (2015). Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, *11*(7), 582–587. <https://doi.org/10.1038/nphys3357>
64. Gonzalez-Pedro, V., Juarez-Perez, E. J., Arsyad, W.-S., Barea, E. M., Fabregat-Santiago, F., Mora-Sero, I., & Bisquert, J. (2014). General working principles of CH₃NH₃PbX₃ perovskite solar cells. *Nano Letters*, *14*(2), 888–893. <https://doi.org/10.1021/nl404252e>
65. Sarritzu, V., Sestu, N., Marongiu, D., Chang, X., Wang, Q., Masi, S., Colella, S., Rizzo, A., Gocalinska, A., Pelucchi, E., Mercuri, M. L., Quochi, F., Saba, M., Mura, A., &

- Bongiovanni, G. (2018). Direct or indirect bandgap in hybrid lead Halide perovskites? *Advanced Optical Materials*, 6(10), 1701254. <https://doi.org/10.1002/adom.201701254>
66. Wang, T., Daiber, B., Frost, J. M., Mann, S. A., Garnett, E. C., Walsh, A., & Ehrler, B. (2017). Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite. *Energy & Environmental Science*, 10(2), 509–515. <https://doi.org/10.1039/c6ee03474h>
 67. Zhang, X., Shen, J.-X., Wang, W., & Van de Walle, C. G. (2018). First-principles analysis of radiative recombination in lead-Halide perovskites. *ACS Energy Letters*, 3(10), 2329–2334. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01297>
 68. Miyata, K., Atallah, T. L., & Zhu, X.-Y. (2017). Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation. *Science Advances*, 3(10), e1701469. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701469>
 69. Even, J., Pedesseau, L., Jancu, J.-M., & Katan, C. (2013). Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(17), 2999–3005. <https://doi.org/10.1021/jz401532q>
 70. Zhong, M., Zeng, W., Tang, H., Wang, L.-X., Liu, F.-S., Tang, B., & Liu, Q.-J. (2019). Band structures, effective masses and exciton binding energies of perovskite polymorphs of CH₃NH₃PbI₃. *Solar Energy*, 190, 617–621. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.08.055>
 71. Poglitsch, A., & Weber, D. (1987). Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 87(11), 6373–6378. <https://doi.org/10.1063/1.453467>
 72. Collantes, C., Teixeira, W., González Pedro, V., Bañuls, M.-J., & Maquieira, Á. (2023). Designing stable lead halide perovskite nanocrystals: From a single particle to nanocomposites. *Applied Materials Today*, 31, 101775. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101775>
 73. Ma, F., Zhao, Y., Li, J., Zhang, X., Gu, H., & You, J. (2021). Nickel oxide for inverted structure perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 52, 393–411. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.027>
 74. Singh, R., Singh, P. K., Bhattacharya, B., & Rhee, H.-W. (2019). Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells. *Applied Materials Today*, 14, 175–200. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.12.011>
 75. Di Girolamo, D., Di Giacomo, F., Matteocci, F., Marrani, A. G., Dini, D., & Abate, A. (2020). Progress, highlights and perspectives on NiO in perovskite photovoltaics. *Chemical Science*, 11(30), pp. 7746–7759. <https://doi.org/10.1039/d0sc02859b>
 76. Eperon, G. E., Hörantner, M. T., & Snaith, H. J. (2017). Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics. *Nature Reviews Chemistry*, 1(12), 0095. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0095>
 77. You, J., Yang, Y. (michael), Hong, Z., Song, T.-B., Meng, L., Liu, Y., Jiang, C., Zhou, H., Chang, W.-H., Li, G., & Yang, Y. (2014). Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. *Applied physics letters*, 105(18), 183902. <https://doi.org/10.1063/1.4901510>

78. Luo, D., Yang, W., Wang, Z., Sadhanala, A., Hu, Q., Su, R., Shivanna, R., Trindade, G. F., Watts, J. F., Xu, Z., Liu, T., Chen, K., Ye, F., Wu, P., Zhao, L., Wu, J., Tu, Y., Zhang, Y., Yang, X., Zhang, W., Friend, R.H., Gong, Q., Snaith, H.J., Zhu, R. (2018). Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells. *Science (New York, N.Y.)*, *360*(6396), 1442–1446. <https://doi.org/10.1126/science.aap9282>
79. Malinkiewicz, O., Yella, A., Lee, Y. H., Espallargas, G. M., Graetzel, M., Nazeeruddin, M. K., & Bolink, H. J. (2014). Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers. *Nature Photonics*, *8*(2), 128–132. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.341>
80. Calió, L., Kazim, S., Grätzel, M., & Ahmad, S. (2016). Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, *55*(47), 14522–14545. <https://doi.org/10.1002/anie.201601757>
81. Zuo, C., & Ding, L. (2015). Solution-processed Cu₂O and CuO as hole transport materials for efficient perovskite solar cells. *Small*, *11*(41), 5528–5532. <https://doi.org/10.1002/sml.201501330>
82. Arora, N., Dar, M. I., Hinderhofer, A., Pellet, N., Schreiber, F., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2017). Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science*, *358*(6364), 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.aam5655>
83. Wang, D., Elumalai, N. K., Mahmud, M. A., Wright, M., Upama, M. B., Chan, K. H., Xu, C., Haque, F., Conibeer, G., & Uddin, A. (2018). V2O5 -PEDOT: PSS bilayer as hole transport layer for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Organic Electronics*, *53*, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.10.034>
84. Tseng, Z.-L., Chen, L.-C., Chiang, C.-H., Chang, S.-H., Chen, C.-C., & Wu, C.-G. (2016). Efficient inverted-type perovskite solar cells using UV-ozone treated MoO_x and WO_x as hole transporting layers. *Solar Energy*, *139*, 484–488. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.10.005>
85. Bush, K. A., Palmstrom, A. F., Yu, Z. J., Boccard, M., Cheacharoen, R., Mailoa, J. P., McMeekin, D. P., Hoyer, R. L. Z., Bailie, C. D., Leijtens, T., Peters, I. M., Minichetti, M. C., Rolston, N., Prasanna, R., Sofia, S., Harwood, D., Ma, W., Moghadam, F., Snaith, H. J., Buonassisi, T., Holman, Z.C., Bent, S.F., McGehee, M. D. (2017). 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability. *Nature Energy*, *2*(4), 17009. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.9>
86. Correa-Baena, J.-P., Saliba, M., Buonassisi, T., Grätzel, M., Abate, A., Tress, W., & Hagfeldt, A. (2017). Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, *358*(6364), 739–744. <https://doi.org/10.1126/science.aam6323>
87. Xu, J., Boyd, C. C., Yu, Z. J., Palmstrom, A. F., Witter, D. J., Larson, B. W., France, R. M., Werner, J., Harvey, S. P., Wolf, E. J., Weigand, W., Manzoor, S., van Hest, M. F. A. M., Berry, J. J., Luther, J. M., Holman, Z. C., & McGehee, M. D. (2020). Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems. *Science*, *367*(6482), 1097–1104. <https://doi.org/10.1126/science.aaz5074>
88. Sajid, S., Elseman, A. M., Huang, H., Ji, J., Dou, S., Jiang, H., Liu, X., Wei, D., Cui, P., & Li, M. (2018). Breakthroughs in NiO_x-HTMs towards stable, low-cost and efficient

- perovskite solar cells. *Nano Energy*, 51, 408–424. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.082>
89. Gong, J., Darling, S. B., & You, F. (2015). Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts. *Energy & environmental science*, 8(7), 1953–1968. <https://doi.org/10.1039/c5ee00615e>
90. Singh, E., Kim, K. S., Yeom, G. Y., & Nalwa, H. S. (2017). Atomically thin-layered molybdenum disulfide (MoS₂) for bulk-heterojunction solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(4), 3223–3245. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13582>
91. Nazari, P., Ansari, F., Abdollahi Nejjand, B., Ahmadi, V., Payandeh, M., & Salavati-Niasari, M. (2017). Physicochemical interface engineering of CuI/cu as advanced potential hole-transporting materials/metal contact couples in hysteresis-free ultralow-cost and large-area perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 121(40), 21935–21944. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07061>
92. Habisreutinger, S. N., Leijtens, T., Eperon, G. E., Stranks, S. D., Nicholas, R. J., & Snaith, H. J. (2014). Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano Letters*, 14(10), 5561–5568. <https://doi.org/10.1021/nl501982b>
93. Zheng, S., Wang, G., Liu, T., Lou, L., Xiao, S., & Yang, S. (2019). Materials and structures for the electron transport layer of efficient and stable perovskite solar cells. *Science China. Chemistry*, 62(7), 800–809. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9469-1>
94. Lin, Y.-J., Su, T.-H., Kuo, P.-C., & Chang, H.-C. (2022). A source of free holes in NiO thin films with different nickel content that are prepared using the sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 276(125345), 125345. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125345>
95. Qiu, Z., Gong, H., Zheng, G., Yuan, S., Zhang, H., Zhu, X., Zhou, H., & Cao, B. (2017). Enhanced physical properties of pulsed laser deposited NiO films via annealing and lithium doping for improving perovskite solar cell efficiency. *Journal of materials chemistry. C, Materials for optical and electronic devices*, 5(28), 7084–7094. <https://doi.org/10.1039/c7tc01224a>
96. Li, G., Jiang, Y., Deng, S., Tam, A., Xu, P., Wong, M., & Kwok, H.-S. (2017). Overcoming the limitations of sputtered nickel oxide for high-efficiency and large-area perovskite solar cells. *Advanced Science (Weinheim, Baden-Wurtemberg, Germany)*, 4(12), 1700463. <https://doi.org/10.1002/adv.201700463>
97. Aydin, E., Troughton, J., De Bastiani, M., Ugur, E., Sajjad, M., Alzahrani, A., Neophytou, M., Schwingenschlögl, U., Laquai, F., Baran, D., & De Wolf, S. (2018). Room-temperature-sputtered nanocrystalline nickel oxide as hole transport layer for p–i–n perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 1(11), 6227–6233. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01263>
98. Pang, S., Zhang, C., Dong, H., Chen, D., Zhu, W., Xi, H., Chang, J., Lin, Z., Zhang, J., & Hao, Y. (2019). Efficient NiO_x hole transporting layer obtained by the oxidation of metal nickel film for perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2(7), 4700–4707. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00169>

99. Abzieher, T., Moghadamzadeh, S., Schackmar, F., Eggers, H., Sutterlütli, F., Farooq, A., Kojda, D., Habicht, K., Schmager, R., Mertens, A., Azmi, R., Klohr, L., Schwenger, J. A., Hetterich, M., Lemmer, U., Richards, B. S., Powalla, M., & Paetzold, U. W. (2019). Electron-beam-evaporated nickel oxide hole transport layers for perovskite-based photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 9(12), 1802995. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802995>
100. Zhao, B., Lee, L. C., Yang, L., Pearson, A. J., Lu, H., She, X.-J., Cui, L., Zhang, K. H. L., Hoyer, R. L. Z., Karani, A., Xu, P., Sadhanala, A., Greenham, N. C., Friend, R. H., MacManus-Driscoll, J. L., & Di, D. (2018). In situ atmospheric deposition of ultrasmooth nickel oxide for efficient perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(49), 41849–41854. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15503>
101. Park, I. J., Kang, G., Park, M. A., Kim, J. S., Seo, S. W., Kim, D. H., Zhu, K., Park, T., & Kim, J. Y. (2017). Highly efficient and uniform 1 cm² Perovskite solar cells with an electrochemically deposited NiO_x hole-extraction layer. *ChemSusChem*, 10(12), 2660–2667. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700612>
102. Sun, J., Lu, J., Li, B., Jiang, L., Chesman, A. S. R., Scully, A. D., Gengenbach, T. R., Cheng, Y.-B., & Jasieniak, J. J. (2018). Inverted perovskite solar cells with high fill-factors featuring chemical bath deposited mesoporous NiO hole transporting layers. *Nano Energy*, 49, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.026>
103. Di Girolamo, D., Matteocci, F., Piccinni, M., Di Carlo, A., & Dini, D. (2020). Anodically electrodeposited NiO nanoflakes as hole selective contact in efficient air processed p-i-n perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, 205(110288), 110288. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110288>
104. Kumar, N., Lee, H. B., Hwang, S., & Kang, J.-W. (2020). Large-area, green solvent spray deposited nickel oxide films for scalable fabrication of triple-cation perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 8(6), 3357–3368. <https://doi.org/10.1039/c9ta13528f>
105. Scheideler, W. J., Rolston, N., Zhao, O., Zhang, J., & Dauskardt, R. H. (2019). Rapid aqueous spray fabrication of robust NiO_x: A simple and scalable platform for efficient perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 9(19), 1803600. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803600>
106. Niu, G., Wang, S., Li, J., Li, W., & Wang, L. (2018). Oxygen doping in nickel oxide for highly efficient planar perovskite solar cells. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 6(11), 4721–4728. <https://doi.org/10.1039/c8ta00161h>
107. Ge, B., Qiao, H. W., Lin, Z. Q., Zhou, Z. R., Chen, A. P., Yang, S., Hou, Y., & Yang, H. G. (2019). Deepening the valence band edges of NiO_x contacts by alkaline earth metal doping for efficient perovskite photovoltaics with high open-circuit voltage. *Solar RRL*, 3(8), 1900192. <https://doi.org/10.1002/solr.201900192>
108. Wei, Y., Yao, K., Wang, X., Jiang, Y., Liu, X., Zhou, N., & Li, F. (2018). Improving the efficiency and environmental stability of inverted planar perovskite solar cells

- via silver-doped nickel oxide hole-transporting layer. *Applied Surface Science*, 427, 782–790. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.184>
109. Wan, X., Jiang, Y., Qiu, Z., Zhang, H., Zhu, X., Sikandar, I., Liu, X., Chen, X., & Cao, B. (2018). Zinc as a new dopant for NiO_x-based planar perovskite solar cells with stable efficiency near 20%. *ACS Applied Energy Materials*, 1(8), 3947–3954. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00671>
110. Kim, K. H., Takahashi, C., Abe, Y., & Kawamura, M. (2014). Effects of Cu doping on nickel oxide thin film prepared by sol–gel solution process. *Optik*, 125(12), 2899–2901. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.11.074>
111. Lee, J. H., Noh, Y. W., Jin, I. S., Park, S. H., & Jung, J. W. (2019). A solution-processed cobalt-doped nickel oxide for high efficiency inverted type perovskite solar cells. *Journal of Power Sources*, 412, 425–432. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.081>
112. Zhou, P., Li, B., Fang, Z., Zhou, W., Zhang, M., Hu, W., Chen, T., Xiao, Z., & Yang, S. (2019). Nitrogen-doped nickel oxide as hole transport layer for high-efficiency inverted planar perovskite solar cells. *Solar RRL*, 3(10), 1900164. <https://doi.org/10.1002/solr.201900164>
113. Di Girolamo, D., Phung, N., Jošt, M., Al-Ashouri, A., Chistiakova, G., Li, J., Márquez, J. A., Unold, T., Korte, L., Albrecht, S., Di Carlo, A., Dini, D., & Abate, A. (2019). From bulk to surface: Sodium treatment reduces recombination at the nickel oxide/perovskite interface. *Advanced Materials Interfaces*, 6(17), 1900789. <https://doi.org/10.1002/admi.201900789>
114. Yin, X., Han, J., Zhou, Y., Gu, Y., Tai, M., Nan, H., Zhou, Y., Li, J., & Lin, H. (2019). Critical roles of potassium on charge-carrier balance and diffusion induced defects passivation for efficient inverted perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 7(10), 5666–5676. <https://doi.org/10.1039/c8ta11782a>
115. Chen, W., Liu, F.-Z., Feng, X.-Y., Djurišić, A. B., Chan, W. K., & He, Z.-B. (2017). Cesium doped NiO_x as an efficient hole extraction layer for inverted planar perovskite solar cells. *Advanced energy materials*, 7(19), 1700722. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700722>
116. Chen, W., Zhou, Y., Wang, L., Wu, Y., Tu, B., Yu, B., Liu, F., Tam, H.-W., Wang, G., Djurišić, A. B., Huang, L., & He, Z. (2018). Molecule-doped nickel oxide: Verified charge transfer and planar inverted mixed cation perovskite solar cell. *Advanced Materials*, 30(20), 1800515. <https://doi.org/10.1002/adma.201800515>
117. Sagadevan, S., Podder, J., & Mohammad, F. (Eds.). (2022). *Metal oxides for optoelectronics and optics-based medical applications*. Elsevier - Health Sciences Division.
118. Alnarabiji, M. S., Tantawi, O., Ramli, A., Mohd Zabidi, N. A., Ghanem, O. B., & Abdullah, B. (2019). Comprehensive review of structured binary Ni-NiO catalyst: Synthesis, characterization and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114(109326), 109326. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109326>
119. AMCSD Search Results. (s/f). Arizona.edu. Recuperado el 23 de marzo de 2023, de <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/minerals/Bunsenite>

120. Patel, M., Kim, H.-S., & Kim, J. (2015). All transparent metal oxide ultraviolet photodetector. *Advanced Electronic Materials*, 1(11), 1500232. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500232>
121. Jiang, F., Choy, W. C. H., Li, X., Zhang, D., & Cheng, J. (2015). Post-treatment-free solution-processed non-stoichiometric NiO(x) nanoparticles for efficient hole-transport layers of organic optoelectronic devices. *Advanced Materials*, 27(18), 2930–2937. <https://doi.org/10.1002/adma.201405391>
122. Xu, X., Liu, Z., Zuo, Z., Zhang, M., Zhao, Z., Shen, Y., Zhou, H., Chen, Q., Yang, Y., & Wang, M. (2015). Hole selective NiO contact for efficient perovskite solar cells with carbon electrode. *Nano Letters*, 15(4), 2402–2408. <https://doi.org/10.1021/nl504701y>
123. Lee, S., Yeom, B., Kim, Y., & Cho, J. (2019). Layer-by-layer assembly for ultrathin energy-harvesting films: Piezoelectric and triboelectric nanocomposite films. *Nano Energy*, 56, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.024>
124. Wang, H.-P., Sun, K., Noh, S. Y., Kargar, A., Tsai, M.-L., Huang, M.-Y., Wang, D., & He, J.-H. (2015). High-performance a-Si/c-Si heterojunction photoelectrodes for photoelectrochemical oxygen and hydrogen evolution. *Nano Letters*, 15(5), 2817–2824. <https://doi.org/10.1021/nl5041463>
125. Wang, X., Yang, Z., Sun, X., Li, X., Wang, D., Wang, P., & He, D. (2011). NiO nanocone array electrode with high capacity and rate capability for Li-ion batteries. *Journal of materials chemistry*, 21(27), 9988. <https://doi.org/10.1039/c1jm11490e>
126. Wang, Xiaowei, Li, M., Wang, Y., Chen, B., Zhu, Y., & Wu, Y. (2015). A Zn–NiO rechargeable battery with long lifespan and high energy density. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 3(16), 8280–8283. <https://doi.org/10.1039/c5ta01947h>
127. Ji, W., Ji, J., Cui, X., Chen, J., Liu, D., Deng, H., & Fu, Q. (2015). Polypyrrole encapsulation on flower-like porous NiO for advanced high-performance supercapacitors. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 51(36), 7669–7672. <https://doi.org/10.1039/c5cc00965k>
128. Zhi-Feng Shi, Yuan-Tao Zhang, Xi-Jun Cui, Shi-Wei Zhuang, Bin Wu, Jun-Yan Jiang, Xian-Wei Chu, Xin Dong, Bao-Lin Zhang and Guo-Tong Dua (2015). Epitaxial growth of vertically aligned ZnO nanowires for bidirectional direct-current driven light-emitting diodes applications. *CrystEngComm*. **17**, 40-49 <https://doi.org/10.1039/C4CE01788A>
129. Wang, J.-Y., Lee, C.-Y., Chen, Y.-T., Chen, C.-T., Chen, Y.-L., Lin, C.-F., & Chen, Y.-F. (2009). Double side electroluminescence from p-NiO/n-ZnO nanowire heterojunctions. *Applied physics letters*, 95(13), 131117. <https://doi.org/10.1063/1.3232244>
130. Yang, M., Pu, H., Zhou, Q., & Zhang, Q. (2012). Transparent p-type conducting K-doped NiO films deposited by pulsed plasma deposition. *Thin Solid Films*, 520(18), 5884–5888. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.05.005>
131. Wu, C.-C., & Yang, C.-F. (2015). Effect of annealing temperature on the characteristics of the modified spray deposited Li-doped NiO films and their applications in transparent heterojunction diode. *Solar Energy Materials and Solar*

- Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, 132, 492–498.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.09.017>
132. Lee, M.-J., Ahn, S.-E., Lee, C. B., Kim, C.-J., Jeon, S., Chung, U.-I., Yoo, I.-K., Park, G.-S., Han, S., Hwang, I. R., & Park, B.-H. (2011). A simple device unit consisting of all NiO storage and switch elements for multilevel terabit nonvolatile random access memory. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(11), 4475–4479. <https://doi.org/10.1021/am201163n>
 133. Syed Raza Ali Raza,^a Seyyed Hossein Hosseini Shokouh,^a Young Tack Lee,^a Ryong Ha,^b Heon-Jin Choib and Seongil Im (2014). NiO_x Schottky-gated ZnO nanowire metal–semiconductor field effect transistor: fast logic inverter and photo-detector. *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 4428-4435. DOI <https://doi.org/10.1039/C4TC00266K>
 134. Yu, T., Cheng, X., Zhang, X., Sui, L., Xu, Y., Gao, S., Zhao, H., & Huo, L. (2015). Highly sensitive H₂S detection sensors at low temperature based on hierarchically structured NiO porous nanowall arrays. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 3(22), 11991–11999. <https://doi.org/10.1039/c5ta00811e>
 135. Manders, J. R., Lai, T.-H., An, Y., Xu, W., Lee, J., Kim, D. Y., Bosman, G., & So, F. (2014). Low-noise multispectral photodetectors made from all solution-processed inorganic semiconductors. *Advanced Functional Materials*, 24, 7205-7210. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402094>
 136. Patnaik, P. (2002). *Handbook of inorganic chemicals*. McGraw-Hill Professional, pp. 619. New York, USA.
 137. Thermo Fisher Scientific (2021). *Safety Data Sheet for Nickel (II) oxide*. pp. 1-8. USA. Consultado el 22/10/2023 en: <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=N69100&productDescription=NICKEL+OXIDE+CERT+100GM&vendorId=VN00033897&countryCode=US&language=en>
 138. Zhang, B., Su, J., Guo, X., Zhou, L., Lin, Z., Feng, L., Zhang, J., Chang, J., & Hao, Y. (2020). NiO/perovskite heterojunction contact engineering for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Science*, 7(11), 1903044. <https://doi.org/10.1002/advs.201903044>
 139. Agapito, L. A., Curtarolo, S., & Buongiorno Nardelli, M. (2015). Reformulation of DFT+U as a pseudohybrid Hubbard density functional for accelerated materials discovery. *Physical review. X*, 5(1). <https://doi.org/10.1103/physrevx.5.011006>
 140. Haynes, W. M., Lide, D.R., Bruno, T. J. (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97th ed., p 12-84). CRC Press.

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

En este proyecto se prepararon películas delgadas de NiO a través de la técnica de spin coating, también conocida como *recubrimiento por rotación*, utilizando diferentes disoluciones precursoras. Las películas de óxido de níquel (II) se utilizaron como capas transportadoras de huecos en celdas solares de perovskita híbrida con estructura invertida. Tanto las películas de óxido de níquel (II) como las celdas solares fueron caracterizadas. A continuación, se muestran las etapas del proceso de fabricación de celdas solares, en la **Figura 2.1**:

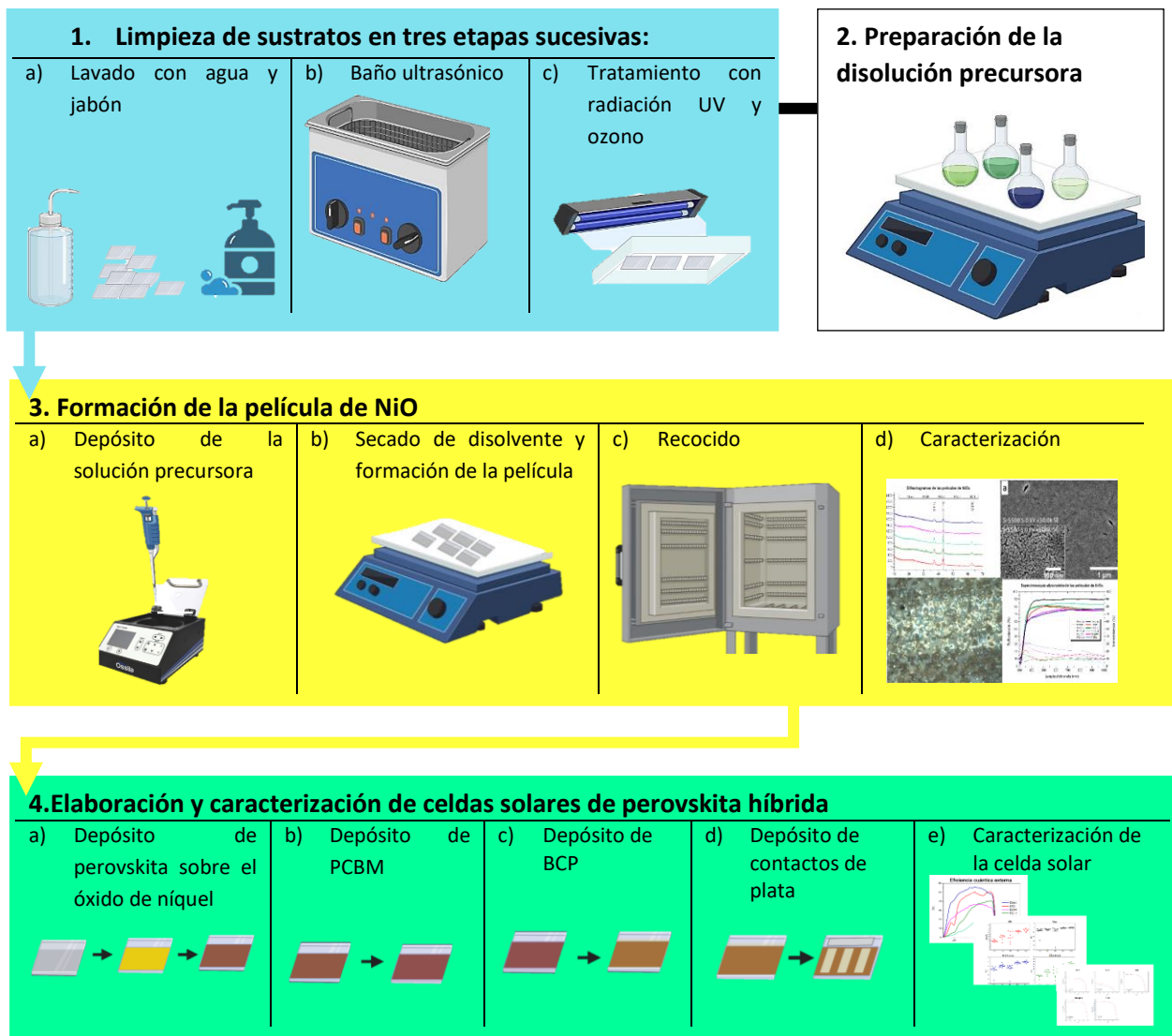


Figura 2.1 Esquema general del proceso de obtención de celdas solares de perovskita híbrida con capa transportadora de huecos de óxido de níquel (II).

Para poder utilizar al NiO como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskita híbrida se probaron diferentes disoluciones precursoras, con el fin de obtener películas delgadas con características adecuadas para su aplicación en celdas solares: principalmente se buscó una respuesta óptica muy baja en el intervalo visible del espectro electromagnético, así como la obtención de una película continua y homogénea. Las películas obtenidas se caracterizaron y posteriormente se incluyeron en los dispositivos fotovoltaicos.

En el presente capítulo se describirán los procesos de optimización de las disoluciones precursoras, caracterización de las películas de óxido de níquel, fabricación de celdas solares y caracterización de las mismas. También se dará un breve preámbulo sobre los fundamentos de cada técnica.

2.1 LIMPIEZA DE SUSTRATOS

2.1.1 Particularidades de los sustratos, generalidades de la limpieza y procedimiento experimental.

Sustratos

Son el soporte físico sobre el que se depositan las películas delgadas de NiO; generalmente son placas de vidrio de SiO₂, pero también pueden ser compuestos orgánicos o metálicos. Para el depósito de NiO se seleccionaron placas de vidrio debido a su respuesta espectral en el intervalo visible (*que con transmitancia de 90% y reflectancia de 10% se considera transparente, como se muestra en las Figuras del siguiente capítulo*), así como la resistencia a los tratamientos térmicos necesarios durante el depósito y el recocido del óxido metálico.

Como sustratos para las pruebas y modificaciones de las disoluciones precursoras de NiO se utilizaron portaobjetos de vidrio Corning®. A su vez, para la fabricación de celdas solares y la obtención de imágenes de Microscopía de Barrido Electrónico se utilizaron sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido de estaño dopado con flúor (*FTO por sus siglas en inglés*) [*FTO TEC-15, resistividad superficial de 15 Ω /cuadrado, Greatcell Solar Materials*].

Generalidades de la limpieza de sustratos

Los sustratos en donde se depositaron las películas delgadas requieren limpieza, con el fin de obtener películas de alta pureza que permita tener una estructura

cristalina sin defectos, ya que la presencia de sustancias y/o partículas extrañas pueden alterar el comportamiento del material.

La limpieza forma parte de un conjunto de procedimientos conocidos como *Preparación de la Superficie*, que contempla tratamientos o modificaciones de la superficie, que se efectúan sobre los sustratos con el objetivo de cambiar las propiedades de los mismos, y así obtener propiedades que favorezcan la adherencia y el apropiado crecimiento de la película, entre otros¹.

Es conveniente establecer de manera concreta el término limpieza, ya que debido a las dimensiones típicas de las películas delgadas, estas se vuelven muy sensibles ante la presencia de impurezas a nivel microscópico. De acuerdo con el *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*¹, se define limpieza como: “reducción de contaminación superficial hasta un nivel aceptable”. Tiene como objetivo el producir una superficie lo más homogénea posible, y es deseable porque la contaminación de superficies puede evitar la adecuada densidad de nucleación de la película que se vaya a depositar; también genera baja adhesión sobre el sustrato e impide que se genere un buen contacto eléctrico en el caso de que se trate de ese tipo de dispositivo. La limpieza debe considerar las características de la superficie del sustrato que pudieran influir en las propiedades de las películas, tales como la dirección del crecimiento de los cristales, el nivel de cristalinidad del material, los niveles energéticos del mismo, porosidad, rugosidad, etc. También puede generar defectos, tales como agujeros o producir una adherencia pobre¹.

La limpieza de los sustratos de vidrio contempla el uso de disolventes polares y apolares, jabones, abrasivos secos o mojados, agentes grabadores, limpiadores alcalinos, detergentes, aditivos, limpieza por reacción (líquido, gas o plasma), ultrasonido, etc., con el fin de remover todo tipo de suciedad y partículas que puedan estar adheridas. La selección de los agentes químicos o físicos con los que se le dará tratamiento a un sustrato depende del tipo de contaminación que se busque remover y el nivel de limpieza requerido, cuyo nivel más alto se conoce como limpieza a nivel atómico. La limpieza a nivel atómico suele hacerse al alto vacío e implica la remoción total de cualquier sustancia en su superficie, que obstaculice el desempeño sustrato para el que ha sido destinado, con una tolerancia de un porcentaje bajo de presencia en la monocapa. No siempre se requiere este tipo de limpieza, para muchas aplicaciones se contempla un nivel de limpieza de menor exigencia, en la que solo se busca una mejora leve en las propiedades de la superficie, que debe ser suficientemente buena para el procesado posterior y debe ser confiable para las aplicaciones que se le quieran

dar². Para el presente trabajo no se requiere limpieza a nivel atómico y esto representa una ventaja con respecto de otros dispositivos electrónicos, ya que implica un costo de fabricación menor.

Es importante definir un proceso de limpieza, ya que cualquier manipulación podría generar contaminación.

Procedimiento experimental de limpieza

El procedimiento que se describe a continuación incluye etapas y disolventes de uso común en el área de investigación de ciencia de materiales, reportados por grupos que fabrican películas delgadas de diversa composición. Por lo regular se menciona el lavado con agua y jabón, seguido de posteriores baños ultrasónicos en acetona y en isopropanol.

El procedimiento llevado a cabo para este proyecto es el siguiente:

1. Se cortan placas cuadradas de 2.5 cm por lado.
2. Para preparar los sustratos de FTO, se hace una remoción de dicha película en una franja lateral con área de 0.6x2.5 cm, efectuada por abrasión con zinc [*Zn en polvo, pureza 99.2%, Fermont*] y una disolución de ácido clorhídrico de concentración 3 mol/L. Posteriormente se enjuaga con agua abundante. A continuación, se muestra un esquema en la **Figura 2.2**:

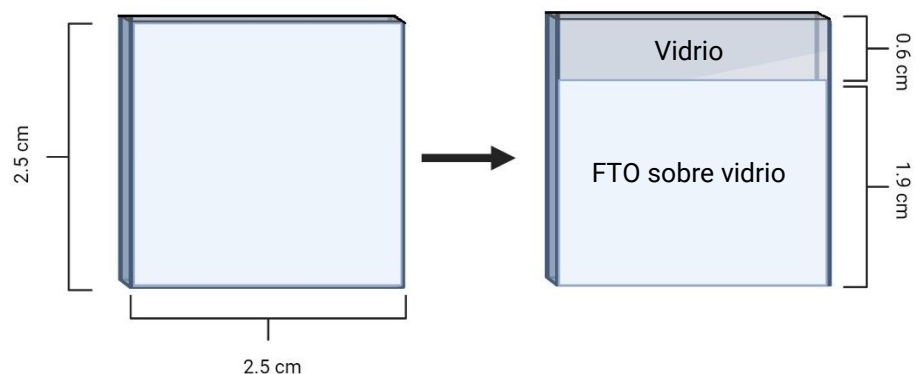


Figura 2.2. Esquema del área de sustrato a la que se le remueve la película de FTO: a) sustrato de vidrio con película de FTO sobre un área de 2.5x2.5 cm y b) Sustrato al que se le removió la película de FTO en un área de 2.5x0.6 cm.

3. La limpieza de los sustratos, tanto el FTO grabado como el Corning®, se lleva a cabo como se indica a continuación:
- i. De forma individual, cada placa se rocía con etanol, frotando la superficie. A continuación, la placa se enjuaga en vaso de precipitados con agua desionizada.
 - ii. Luego, se frota por ambos lados con una gasa impregnada con jabón [*Jabón Hyclin Plus Neutro, pH=7.00, Hycel Reactivos Químicos*] y agua desionizada [*filtrada con un Sistema de Purificación de Agua Mili-Q® Integral 10, Merck Millipore*]. El jabón se enjuaga con agua corriente y luego se baña en un segundo vaso de precipitados con agua desionizada.
 - iii. A continuación, la placa de vidrio se introduce en un tercer vaso de precipitados con agua desionizada y se deja reposando por cinco minutos.
 - iv. Después, el sustrato se sumerge en un recipiente con acetona [$\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$, CAS 67-64-1, pureza 99.53%, *Fermont*] y dicho recipiente se introduce en un baño de limpieza por ultrasonido [*Equipo Branson M1800H*], por 15 min.
 - v. Posteriormente se cambia el disolvente del recipiente donde se sumerge el sustrato en 2-propanol [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, CAS 67-63-0, pureza 99.9%, *Fermont*] y nuevamente se somete a un baño ultrasónico durante 15 minutos.
 - vi. Por último, se extrae el sustrato del recipiente con disolvente, se seca con aire caliente y se le coloca cinta adhesiva Scotch® Mágica con dimensiones de 0.6x2.5 cm en uno de los bordes, para dejar una zona de libre de depósito, tal como se observa en la **Figura 2.3**. Al secar se hace una inspección visual en busca de contaminación en forma de manchas o partículas. De estar presente algún tipo de contaminación, los sustratos encintados se pueden soplar con gas nitrógeno y en caso de que aún así no quedasen impolutos, tendría que repetirse el lavado desde el primer paso.

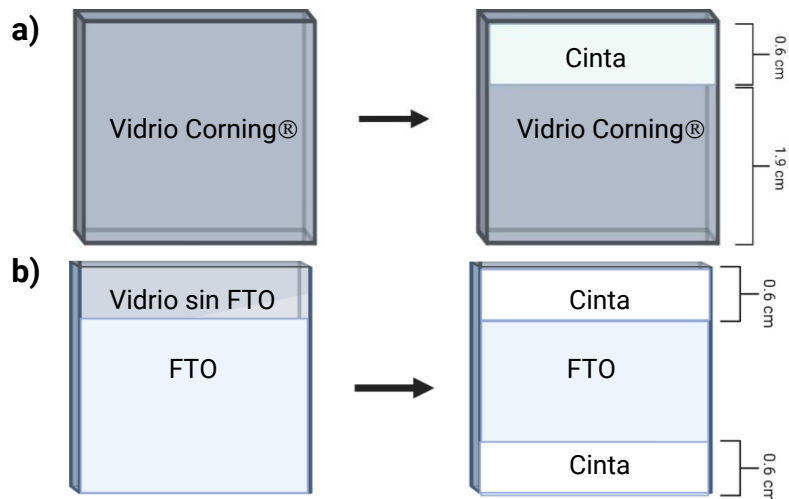


Figura 2.3. Esquemas de encintado de sustratos. a) Vidrio Corning® lavado que se cubre con cinta en una franja de 2.5x0.6 cm, b) Sustrato de vidrio con película de FTO, al que se le removió una franja de 2.5x0.6 cm, y posteriormente se cubre con cinta dicha área libre de FTO y un área equivalente en el extremo opuesto.

2.1.2 Limpieza/activación por irradiación con UV/O₃

Fundamento

Con el fin de incrementar la afinidad de la disolución por el sustrato, a este se le hace un tratamiento de irradiación con luz ultravioleta. In situ, este tratamiento genera ozono a partir del oxígeno atmosférico. Una forma de entender el mecanismo a través del cual ocurre este fenómeno, es con el Ciclo de Chapman³, que explica la formación del ozono en la tropósfera. Se muestra a continuación la primera mitad del ciclo:

1. Fotodisociación de la molécula de oxígeno, a partir de fotones del espectro ultravioleta C (entre 100 y 279 nm):



2. Formación de la molécula de ozono a partir de la colisión de un átomo de oxígeno con una molécula de oxígeno y posterior colisión de la molécula de ozono con una molécula inerte:



La segunda mitad del Ciclo de Chapman muestra la descomposición del ozono (ozonólisis) por medio de la formación del radical libre oxígeno.

En el caso de que haya presencia de agua ambiental, también se formará el radical OH, que en presencia de ozono puede formar agua y oxígeno:



Cuando la descomposición del agua por su interacción con radiación UV ocurre cerca de la superficie del sustrato, se regenera el radical OH, que puede reaccionar con la superficie, haciéndola más activa, de más alta energía⁴.

Este modelo sirve para explicar la activación del sustrato porque las moléculas de ozono con exceso de energía (O_3^*) podrían estar colisionando con la superficie y activándola de ese modo.

Por otra parte, además de disminuir el ángulo de contacto entre el sustrato y la disolución precursora, el tratamiento de UV- O_3 también sirve como parte de la limpieza del sustrato, ya que degrada moléculas orgánicas y tiene acción biocida.

La referencia 6 se tomó como ejemplo para poder desarrollar la siguiente explicación de los fenómenos de limpieza que tienen lugar durante el tratamiento con radiación UV y ozono: es posible descomponer moléculas orgánicas gracias a que el espectro de emisión de la lámpara del equipo ProCleaner tiene longitudes de onda cuya energía asociada es superior a la mayoría de las energías de disociación de enlace de los compuestos orgánicos. En la **Figura 2.5** se muestra el espectro de emisión del equipo usado, que en conjunto con las energías de enlace que se presentan en la **Tabla 2.2**, permite conocer exactamente qué tipo de enlaces se pueden romper.

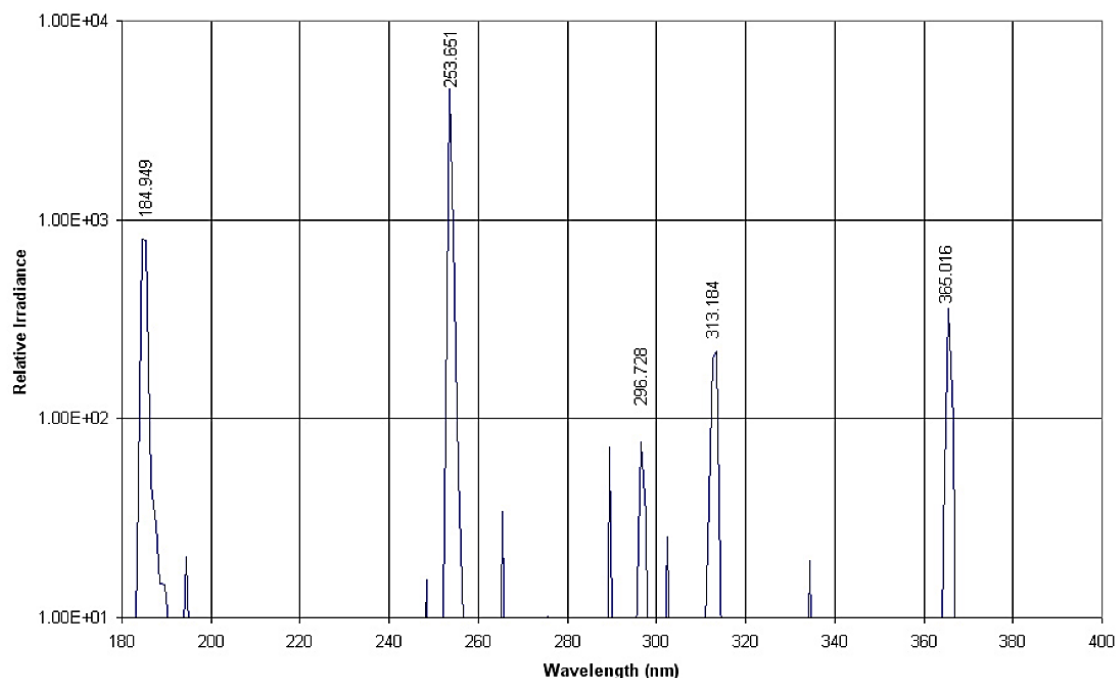


Figura 2.4. Espectro de emisión de la lámpara de mercurio del equipo ProCleaner. Imagen proporcionada por el fabricante⁵.

Las energías asociadas a cada longitud de onda se muestran en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1. Energías asociadas a longitudes de onda principales del espectro de emisión de la lámpara del equipo de UV-Ozono

Longitud de onda (nm)	Energía por mol (kJ/mol)	Energía del fotón incidente (eV)
184.949	646.79	6.70
253.651	471.61	4.89
296.728	403.14	4.18
313.184	381.96	3.96
365.016	327.72	3.40

En la **Tabla 2.2** aparecen las energías de disociación de enlace promedio, de enlaces característicos que se pueden encontrar en muchas moléculas. Es importante aclarar que tales valores son simplemente una referencia, ya que dependiendo de la molécula en específico en la que se encuentre el enlace, su energía de disociación cambiará de acuerdo con el ambiente químico de la misma y si se desea un valor exacto se deberá consultar una fuente más especializada.

Tabla 2.2. Promedio de energías de disociación de enlace. Tomada de la referencia 6.

Enlace	Energía de enlace en kJ/mol	Enlace	Energía de enlace en kJ/mol
O–O	143.8	C=C	610.6
O=O	494.4	C≡C	834.6
O–H	463.4	C=O	755.9
C–C	345.7	C–Cl	331.8
C–H	413.5	H–F	565.0
C–N	296.7	C–F	470.4
C≡N	857.7	H–Cl	431.3
C–O	355.7	N–H	363.3

Con la información de la **Figura 2.5**, la **Tabla 2.1** y la **Tabla 2.2**, se puede concluir que la energía de las longitudes de las ondas presentes en el espectro de emisión de la lámpara del equipo de UV-Ozono puede romper casi cualquier enlace presente en moléculas orgánicas. La interacción entre la radiación y las moléculas genera iones, radicales libres, moléculas excitadas e incluso moléculas neutras, que reaccionan con el radical oxígeno atómico (*producido durante la ozonólisis*), generando especies más sencillas y volátiles, como H₂O, CO₂, NO_x, N₂ y compuestos orgánicos de cadena corta, que se desorben de los sustratos con gran facilidad^{6,7}.

Con respecto al lavado, este se debe llevar a cabo de forma previa al tratamiento con luz ultravioleta, ya que en cuanto esto último se hace, es imperante efectuar el depósito de forma inmediata, de preferencia antes de que transcurra una hora de haber irradiado los sustratos, ya que con el tiempo el efecto se pierde.

Procedimiento experimental

Para la fabricación de las películas delgadas de NiO los sustratos se introducen en la cámara de UV/O₃ [UV/Ozone ProCleaner™ Plus 110, Bioforce Nanosciences], que se muestra en la **Figura 2.5**, por 10 minutos. Posteriormente se procede a depositar en los sustratos la disolución precursora.



Figura 2.5. Cámara de irradiación de UV/Ozono.

2.2 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES PRECURSORAS

Para poder fabricar las películas delgadas por la técnica de recubrimiento por rotación se requiere la preparación de disoluciones precursoras, que contengan los elementos químicos que se busca depositar, en compañía de sustancias que los estabilicen y faciliten la fabricación de películas. Esto es particularmente importante en el caso de los óxidos metálicos, ya que debido a que no existen en forma de moléculas que simplemente se adhieran a la superficie, estos se deben generar in situ con su típica estructura de red, generalmente cristalina. Así que para contar con una fuente de níquel se elaboraron las siguientes disoluciones precursoras, en las que se mantuvieron constantes los reactivos usados y se variaron las concentraciones de los mismos:

1. NiO-MEA

2. NiO-HCl

3. NiO-EN

4. NiO-X

Las disoluciones se etiquetaron de acuerdo con su composición de la siguiente forma:

NiO - ligante abreviado

Las abreviaturas de los ligantes son las siguientes:

- MEA: abreviatura de monoetanolamina
- HCl: fórmula química del ácido clorhídrico
- EN: abreviatura de la etilendiamina
- X: sin ligante

A continuación, se presenta la **Tabla 2.3**, en la que se resume la composición de todas las disoluciones precursoras preparadas, así como su concentración. Aunque se depositaron películas con disoluciones de todas las concentraciones especificadas en dicha tabla, no todas fueron aptas para la fabricación de celdas solares. La forma de obtener la concentración que se muestra en la **Tabla 2.3** es a través de la siguiente relación:

$$\frac{\text{Masa de sal de níquel (g)}}{\text{Volumen de disolvente (mL)}}$$

Tabla 2.3. Composición de las disoluciones precursoras

Disolución precursora	Fuente de níquel (A)	Disolvente	Ligante/Estabilizador (B)	Concentración (mg/mL)	Relación molar B:A
NiOx-MEA	Acetato de níquel (II) tetrahidratado	2-metoxietanol $CH_3OCH_2CH_2OH$	Monoetanolamina $NH_2CH_2CH_2OH$	300	1:1
NiOx-HCl	Acetato de níquel (II) tetrahidratado	2-metoxietanol $CH_3OCH_2CH_2OH$	Ácido clorhídrico HCl	300	1:2, 1:1 y 2:1
NiOx-EN	Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Etilenglicol (1,2- etanodiol) $OHCH_2CH_2OH$	Etilendiamina (1,2- diaminoetane) $NH_2CH_2CH_2NH_2$	291	1:1
NiOx-X	Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Etanol CH_3CH_2OH	-	29, 58, 87, 116, 145 y 291	0:1

A continuación, se describe el procedimiento experimental de la preparación de cada disolución precursora.

2.2.1 Disolución NiO-MEA

Para definir la composición de esta disolución precursora se consultaron las referencias 8, 9 y 10.

- Se pesaron en un vial 1.500 g de acetato de níquel (II) tetrahidratado [$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ con 98% de pureza, CAS 6018-89-9, Sigma Aldrich], a los que se añadió 5.00 mL de 2-metoxietanol [$CH_3-O-CH_2-CH_2-OH$ Reagent Plus, pureza de 99.0%, CAS 109-86-4, Sigma-Aldrich]. Para disolver el acetato de níquel (II) tetrahidratado, el vial se puso en una parrilla a 90°C con agitación a 500 rpm por 25 minutos, con el vial tapado con parafilm.
- Después de ese tiempo, se agregaron 363 μ L del ligante conocido como 2-aminoetanol (abreviado como ETA) o monoetanolamina (abreviado como MEA) [$NH_2CH_2CH_2OH$, pureza 99.0%, CAS 141-43-5, Fluka] y se dejó en agitación en las mismas condiciones del inciso A.
- Previo al depósito, la disolución se filtró con un filtro con tamaño de poro de 0.45 μ m [Filtro hidrofóbico no estéril, ReliaPrep™ Syringe filters, Ahlstrom].

En la **Figura 2.6a**, que se muestra a continuación, se puede apreciar el aspecto de esta disolución precursora.

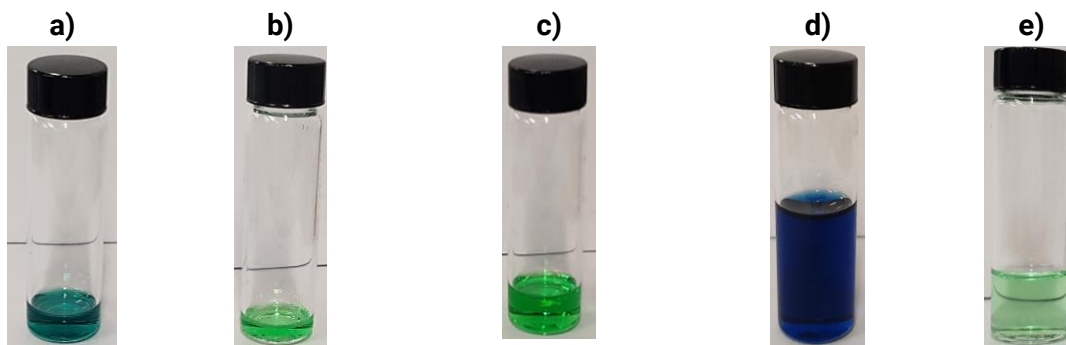


Figura 2.6. Aspecto de las disoluciones precursoras: a) NiO-MEA, b) NiO-HCl-1, c) NiO-HCl-2, d) NiO-EN y e) NiO-Etanol

2.2.2 Disoluciones NiO-HCl

Para definir la composición de esta disolución precursora se consultaron las referencias 11, 12 y 13.

Se tienen tres variaciones en la concentración de esta disolución precursora: en todas se mantiene la proporción entre la fuente de níquel y el disolvente, pero se varía la relación estequiométrica entre la fuente de níquel y el ligante. Como se indica en la **Tabla 2.4**, Las variaciones son las siguientes:

1. **HCl-0.5:** relación molar 2:1, níquel:HCl
2. **HCl-1:** relación molar 1:1, níquel:HCl Se puede observar su aspecto en la **Figura 2.6b**.
3. **HCl-2:** relación molar 1:2, níquel:HCl Se puede observar su aspecto en la **Figura 2.6c**.

Para la preparación de las tres disoluciones precursoras se llevó a cabo el mismo procedimiento, la única variación que se hizo fue el volumen de ácido clorhídrico concentrado, de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla 2.4. Volumen de HCl concentrado añadido			
Disolución precursora NiO-HCl-n	n=0.5	n=1	n=2
Volumen de HCl concentrado (µL)	250	499	998

Procedimiento

- A. Se llevaron a cabo las mismas operaciones del inciso A del apartado 2.2.1
- B. Después de la agitación, se añadió el volumen de HCl concentrado [HCl_{ac} , pureza 36.5-38%, 1.18 g/cm^3 (20°C), CAS 7647-01-0, J.T. Baker] a la disolución y se dejó en agitación en las mismas condiciones del inciso A.
- C. Se efectuó el mismo filtrado que en el apartado 2.2.1

2.2.3 Disolución NiO-EN

Para definir la composición de esta disolución precursora se consultaron las referencias 14, 15 y 16.

Se pesaron 2.908 g de nitrato de níquel (II) hexahidratado [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, CAS 13478-00-7, pureza 94.5-100%, Sigma Aldrich], a los que se les agregó 10.00 mL de etilenglicol [$OH-(CH_2)_2-OH$ Reagent Plus, CAS 107-21-1, pureza de 99%, Sigma-Aldrich]. La mezcla se puso en agitación a 500 rpm a 100°C , durante 30 min, para disolver la sal de níquel. Posteriormente se agregaron 677 μL de etilendiamina (abreviado como EN) [$NH_2CH_2CH_2NH_2$ Reagent Plus, pureza 99%, CAS 107-15-3, Sigma-Aldrich] y se mantuvieron las condiciones de agitación y temperatura de este apartado durante otros 30 minutos. Se efectuó el mismo filtrado que en el apartado 2.2.1. Se puede observar su aspecto final en la **Figura 2.6d**.

2.2.4 Disoluciones NiO-X

Para definir la composición de esta disolución precursora se consultó la referencia 17 y se depositaron películas usando disoluciones precursoras con las concentraciones indicadas en la **Tabla 2.5**.

Disolución precursora (n)	1	2	3	4	5	10
Proporción masa/volumen (g/mL)	0.029	0.058	0.087	0.116	0.145	0.291
Masa de nitrato de níquel hexahidratado (g)	0.029	0.058	0.087	0.116	0.145	0.291
Volumen de etanol (mL)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Procedimiento

Se pesó nitrato de níquel (II) hexahidratado y se le agregó etanol [CH_2CH_2OH , alcohol absoluto, CAS 64-17-5, pureza de 99.9%, Fermont]. La mezcla se puso en agitación a 500 rpm a temperatura ambiente durante 15 min.

Se efectuó el mismo filtrado que en el apartado 2.2.1. Se puede observar su aspecto final en la **Figura 2.6e**.

2.3 FORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

2.3.1 Fundamento de la técnica de recubrimiento por rotación

El *spin coating* o recubrimiento por rotación es una técnica que permite depositar películas delgadas sobre sustratos a través de la fuerza centrípeta y la tensión superficial ejercidas sobre un volumen de disolución precursora, que se deposita sobre un sustrato que se encuentra en rotación (*depósito dinámico*) o que se pondrá a rotar después de haber puesto la disolución sobre el sustrato (*depósito estático*). La fuerza centrípeta en conjunto con la tensión superficial genera que el recubrimiento, todavía líquido, sea uniforme a lo largo de toda la extensión del sustrato¹⁸.

La formación de películas por este método puede dividirse en cuatro etapas (se muestran en la **Figura 2.7**), de acuerdo con la referencia 19:

1. Dispensado de la disolución precursora: consiste en el simple depósito de disolución precursora con una pipeta. Puede ser de forma estática o dinámica.
2. Etapas de aceleración del sustrato: en esta etapa se expulsa el exceso de disolución precursora hasta que se obtiene una película plana. Al final de esta etapa el fluido y el sustrato rotan a la misma velocidad. La velocidad en conjunto con el tiempo definidos para el proceso son factores determinantes para el espesor final de la película: a mayor tiempo y/o mayor velocidad, menor espesor.
3. Rotación a velocidad constante del sustrato y adelgazamiento de la película: el adelgazamiento es gradual. Si la disolución precursora tiene un comportamiento Newtoniano y el espesor de la película húmeda es uniforme, entonces se puede esperar que continúe siendo uniforme a lo largo del tiempo.
4. Rotación constante del sustrato y evaporación del disolvente: la tasa de disminución de espesor disminuye y se vuelve preponderante la evaporación de especies volátiles. En esta etapa ocurre la gelificación y los componentes no volátiles de las disoluciones se adhieren al sustrato.

Posteriormente se procede al tratamiento térmico de la película.

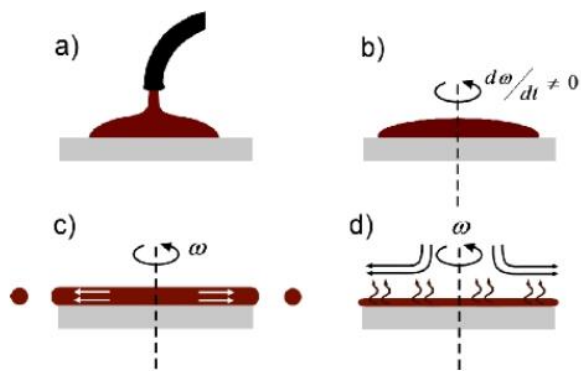


Figura 2.7. Etapas del depósito de películas delgadas por la técnica de recubrimiento por rotación:

- a) Dispensado de la disolución precursora
- b) Aceleración del sustrato
- c) Adelgazamiento de la película
- d) Evaporación del disolvente

Imagen tomada de la referencia 20.

Las variables que afectan al depósito de forma más significativa son las siguientes:

- La velocidad de rotación influye en la fuerza centrífuga aplicada a la disolución precursora.
- El espesor es resultado combinado de la fuerza aplicada para distribuir la disolución en dirección hacia los bordes del sustrato.
- La viscosidad de la disolución afecta a la velocidad de secado.

Conforme la disolución se seca, la viscosidad del material depositado se incrementa hasta que la fuerza radial ya no puede desplazar al fluido, y es cuando el espesor ya no cambia significativamente a pesar de un aumento en la velocidad de rotación, lo que explica la forma de gráfica de Espesor de la película VS. Velocidad de rotación en la **Figura 2.8**.

Se reconocen dos tipos de depósito por *spin coating*:

- a) Estático: se deposita la disolución con el sustrato fijo y después se activa la rotación.
- b) Dinámico: se deposita la rotación con el sustrato en movimiento.

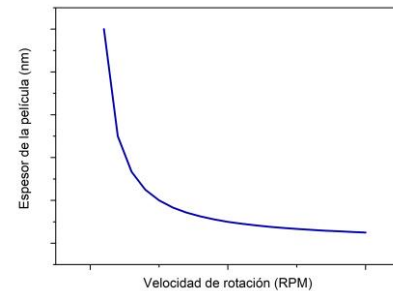


Figura 2.8. Comportamiento típico del espesor de las películas depositadas por recubrimiento por rotación cuando se varía la velocidad.

Todas las películas de óxido de níquel se obtuvieron por el método estático.

A través del recubrimiento por rotación se pueden obtener películas delgadas con espesor de decenas de nanómetros hasta micras.

Para este proyecto se utilizó un equipo para depósito de películas delgadas sin vacío y con exposición a la atmósfera, marca Ossila modelo E441, como el que se puede observar en la **Figura 2.9**:



Figura 2.9. Equipo de depósito de películas delgadas por rotación: a) vista frontal y b)

Para el depósito de óxido de níquel (II) (con todas las disoluciones precursoras) para las pruebas previas a la fabricación de celdas solares y la mayoría de las caracterizaciones (con excepción de SEM) se utilizaron sustratos de vidrio Corning®, que fueron lavados como se indica en el apartado 2.1 de este capítulo. Asimismo, se les colocó cinta adhesiva Mágica Scotch®, cubriendo un área de 2.5x0.6 cm, como se muestra a continuación en la **Figura 2.10**. Esta área se cubrió con el fin de permitir la medición de espesor por perfilometría, y en el área libre se efectuó el depósito de la película de óxido de níquel.

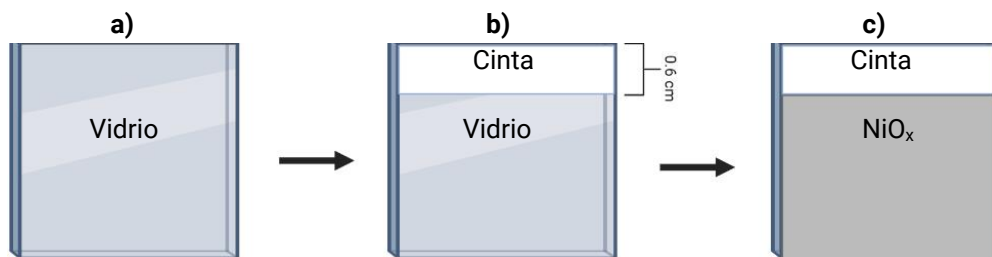


Figura 2.10. Depósito de la película de óxido de níquel (II) sobre vidrio Corning®: a) Sustrato de vidrio limpio, b) Sustrato de vidrio con cinta y c) Película de NiO_x depositado sobre el área acotada por la cinta.

Las caracterizaciones de SEM se hicieron sobre FTO debido a que esto permitió conocer cómo es el crecimiento de las películas sobre el mismo sustrato que se utilizó para las celdas solares.

A continuación, se describen los detalles de depósito de cada disolución precursora.

2.3.2 Formación de la película de NiO a través del depósito de la disolución NiO-MEA

Se coloca el sustrato encintado en el portamuestras (*chuck*) del equipo de depósito y se descargan 100 μL de la disolución precursora NiO-MEA sobre la región no encintada del sustrato, verificándose que quede completamente cubierta. A continuación se pone a girar a 2500 revoluciones por minuto (*rpm*) durante 30 segundos. Al término de este período se toma el sustrato con la película, se retira la cinta y se coloca en una parrilla a 300°C durante 10 minutos para secar el disolvente y generar in situ la película de óxido de níquel.

2.3.3 Formación de la película de NiO a través del depósito de las disoluciones NiO-HCl

Se coloca el sustrato encintado en el portamuestras del equipo de depósito y se descargan 100 μL de la disolución precursora NiO-HCl-n, sobre la región no encintada del sustrato, verificándose que quede completamente cubierta. Luego se pone a girar a 2500 revoluciones por minuto durante 30 segundos. Al término de este período se toma el sustrato con la película y se coloca en una parrilla a 100°C por 10 minutos. Durante este primer tratamiento térmico se retira la cinta. Después de este período se recoge el sustrato y se transporta a otra parrilla a 200°C, donde tiene que permanecer por 10 minutos. Por último, el sustrato se coloca en una parrilla a 300°C, donde se deja por 60 minutos.

2.3.4 Formación de la película de NiO a través del depósito de la disolución NiO-EN

Depósito 1:

Se coloca el sustrato encintado en el portamuestras del equipo de depósito y se descargan 100 μL de la disolución precursora NiO-EN sobre la región no encintada del sustrato, verificándose que quede completamente cubierta. Esta disolución precursora es muy viscosa, por lo que es necesario distribuirla con la punta de la pipeta para poder cubrir el área no protegida del sustrato. No se recomienda

incrementar el volumen de la alícuota porque en muchas ocasiones esto genera manchas en el lado posterior del sustrato. A continuación, se pone a girar a 3200 revoluciones por minuto (rpm) durante 30 segundos. Al término de este período se toma el sustrato con la película y se coloca en una parrilla a 100°C por 10 minutos. Durante este primer tratamiento térmico se retira la cinta. Después de este período se recoge el sustrato y se transporta a otra parrilla a 200°C, donde tiene que permanecer por 10 minutos. Por último, el sustrato se coloca en una parrilla a 300°C, donde se deja por 10 minutos. El sustrato se retira de la parrilla, se deja enfriar y se vuelve a colocar cinta en el área que no tiene película de óxido de níquel.

Depósito 2

Para depositar la segunda capa de óxido de níquel no es necesario darle tratamiento de UV/Ozono al sustrato que ya tiene la primera capa.

Nuevamente se coloca el sustrato encintado en el portamuestras del equipo y se descargan 100 µL de la disolución precursora NiO-EN sobre la región no encintada del sustrato, verificándose que quede completamente cubierta. Se pone a girar y a secar en las mismas condiciones del Depósito 1.

2.3.5 Formación de la película de NiO a través del depósito de la disolución NiO-X

Con este grupo de disoluciones precursoras se elaboraron películas de óxido de níquel de una y de dos capas. De una capa se prepararon con las disoluciones preparadas a temperatura ambiente con n= 1-5 y 10. De dos capas se prepararon en frío y caliente con las siguientes combinaciones:

Tabla 2.6. Configuración de capas de películas de NiO-X-n-n		
Nomenclatura	Primera capa (n)	Segunda capa (n)
1-1	1	1
1-2	1	2
2-2	2	2
3-3	3	3

A continuación, se presentan las condiciones de depósito de las películas.

A) Una capa

Se coloca el sustrato encintado en el portamuestras del equipo de depósito y se descargan 100 μL de la disolución precursora NiO-X-n sobre la región no encintada del sustrato, verificándose que quede completamente cubierta. Después se pone a girar a 3000 revoluciones por minuto (rpm) durante 30 segundos. Al término de este período se toma el sustrato con la película y se coloca en una parrilla a 100°C por 10 minutos. Durante este primer tratamiento térmico se retira la cinta. Después de este período se recoge el sustrato y se transporta a otra parrilla a 200°C, donde tiene que permanecer por 10 minutos. Por último, el sustrato se coloca en una parrilla a 300°C, donde se deja por 10 minutos.

B) Dos capas

Depósito 1: se efectúa exactamente como se indica en el inciso **A) Una capa**

El sustrato se retira de la parrilla, se deja enfriar y se vuelve a colocar cinta en el área que no tiene película de óxido de níquel.

Depósito 2

Para depositar la segunda capa de óxido de níquel no es necesario darle tratamiento de UV/Ozono al sustrato que ya tiene la primera capa.

Nuevamente se coloca el sustrato encintado en el portamuestras del equipo y se descargan 100 μL de la disolución precursora NiO-X-n sobre la región no encintada del sustrato, verificándose que quede completamente cubierta. Luego se pone a girar y a secar en las mismas condiciones del Depósito 1.

2.3.6 Recocido de las películas de NiO

Con el fin de disminuir la cantidad de defectos y posibles tensiones en la red cristalina de todas las películas de óxido de níquel, se llevó cabo un tratamiento térmico de recocido. Para todas las películas se llevó a cabo el mismo tratamiento: el mismo día en que se depositaron, después del secado de disolvente y generación in situ de la película de NiO, se sometieron a un tratamiento de recocido en una mufla [Industrias Sola Basic, Lindberg] a 400° con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

Se caracterizaron las propiedades morfológicas de las películas se a través de las técnicas de perfilometría, microscopía óptica y microscopía de barrido electrónico (SEM). También se caracterizaron las propiedades ópticas, con la técnica de espectroscopía ultravioleta.

Se describió el comportamiento electroquímico con la Técnica de Mott-Schottky, y el comportamiento eléctrico con la técnica de resistividad por cuatro puntas. Por último, la caracterización estructural se llevó a cabo por difracción de rayos X.

2.4.1 Perfilometría

La perfilometría es una de las técnicas que permite caracterizar la morfología de las superficies. Un tipo de perfilometría es la perfilometría mecánica o perfilometría de aguja, que permite medir la rugosidad y el espesor de los materiales a través de una sonda que recorre la superficie del material. Dicha sonda se conoce como stylus o aguja, que se mueve a lo largo del eje X, alineada de forma perpendicular, midiendo los cambios de altura (eje Z) de la superficie. Se utilizó un equipo modelo XP-200 Stylus Profilometer con punta de diamante, fabricado por Ambios Technology Inc. Se muestra a continuación en la **Figura 2.11**.

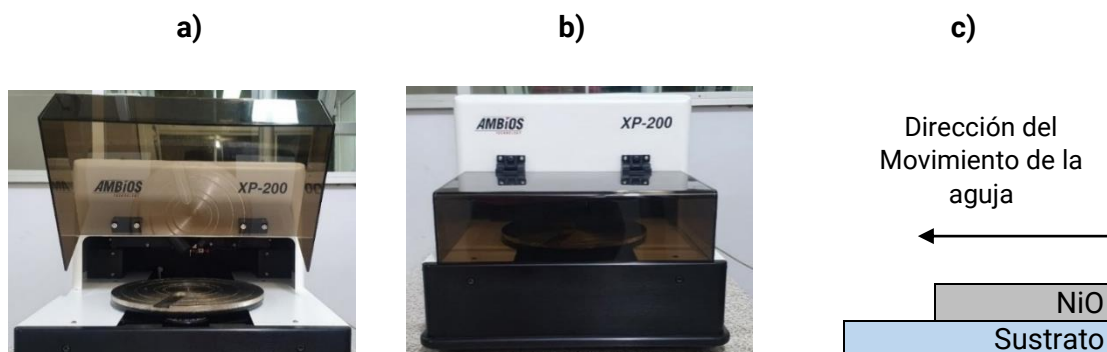


Figura 2.11. Perfilómetro. a) y b) son fotografías del perfilómetro usado para medir espesores, c) Esquema de la película en forma de escalón y la dirección del movimiento de la aguja con respecto a la ubicación de la región sin película.

Debido a que no fue posible retirar las películas sin dañar el sustrato de vidrio y con esto afectar la confiabilidad de la medición, la medición del espesor se llevó a cabo en forma de escalón, es decir, midiendo desde la película hacia el sustrato limpio, como se observa en la **Figura 2.11c**.

Cada película requirió condiciones de medición diferentes, como se muestra a continuación en la **Tabla 2.7**.

Tabla 2.7. Condiciones de medición de espesor en perfilómetro para películas de óxido de níquel obtenidas por el método de recubrimiento por rotación con diferentes disoluciones precursoras.

Película	Fuerza (mg)	Velocidad (mm/s)
NiO-MEA	2.00	0.10
NiO-HCl-1	0.50	0.10
NiO- HCl-2	0.50*	0.05-0.10
NiO-EN-1D	0.08-5.00	0.07-0.10
NiO-EN-2D	2.00-10.00**	0.07-0.15
NiO-X-0.1/0.2	0.80-2.00	0.07

*En algunas ocasiones se rayó la película

**A menor espesor, menor fuerza

2.4.2 Microscopía óptica

Otra caracterización de la morfología de las películas fue a través de fotografías de la superficie, utilizando un microscopio óptico Olympus BX51, con objetivos de 10x, 20x, 40x y 100x. Se muestra en la **Figura 2.12a**.

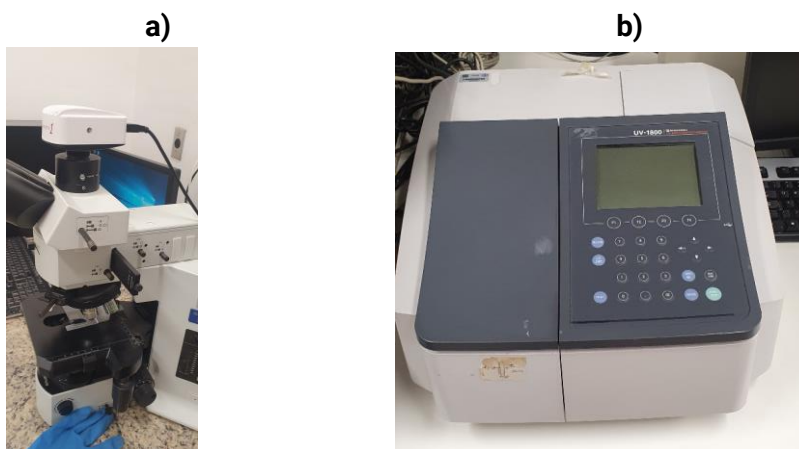


Figura 2.12. Equipos de caracterización óptica: a) Microscopio óptico BX51, b) Espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu 1800

2.4.3 Espectroscopía ultravioleta

La técnica de espectroscopía UV-VIS, como todas las espectroscopías, consiste en un barrido de la muestra con un haz cuya longitud de onda varía en un intervalo establecido, con el fin de medir la interacción de la muestra con la radiación incidente. Los barridos se hicieron en un Espectrofotómetro Shimadzu 1800, como el que se aprecia en la **Figura 2.12b**, en el intervalo de longitudes de onda de los 300 a los 1000 nm, con un tamaño de paso entre 1 y 2 nm, Cabe mencionar que de 300 a 380 nm las longitudes de onda corresponden a la fracción ultravioleta, entre 380 y 780 nm se encuentra el intervalo visible, y de 780 a 1000 nm corresponde a una parte del espectro infrarrojo. Lo cual implica que en cada región se podría esperar tener respuestas ópticas diferentes, ya que la energía asociada a cada longitud de onda será diferente, tal como se observa en la **Figura 2.13**.

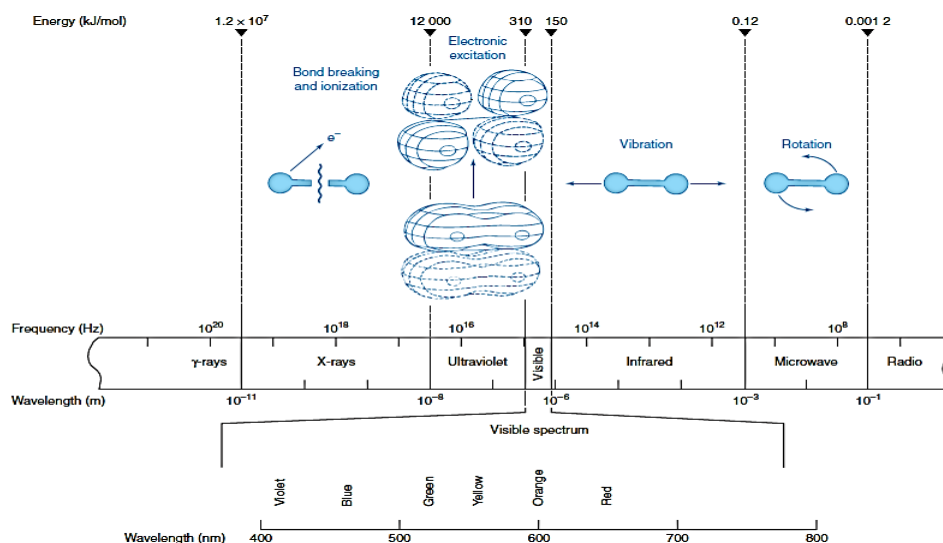


Figura 2.13. Representación del espectro electromagnético donde se muestran respuestas típicas de la interacción de moléculas con intervalos específicos, así como energías asociadas. Tomada del libro *Quantitative Chemical Analysis*²¹.

En todos los casos se midieron transmitancia y reflectancia. Estos análisis, en conjunto con el espesor de las películas, permitieron la obtención del coeficiente de absorción como función de la longitud de onda y la energía, y posteriormente se obtuvo la curva de Tauc, con la que se calculó el band gap del óxido de níquel. La ecuación que permite relacionar los espectros de transmitancia y reflectancia con el coeficiente de absorción, para películas semitransparentes, es la siguiente²²:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

α = coeficiente de absorción

d = espesor de la película

R = reflectancia

T = transmitancia

El método de Tauc requiere que se obtengan gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs. $A(h\nu - E_g)$, en los que la abscisa al origen es el *band gap* del material. Dependiendo del tipo de transición, el valor del exponente n será uno de los mostrados en la **Tabla 2.8**, que aparece a continuación^{23,24}.

Tabla 2.8. Valor de n de acuerdo con la transición interbanda			
Transición directa		Transición indirecta	
Permitida	Prohibida	Permitida	Prohibida
$n = 1/2$	$n = 3/2$	$n = 2$	$n = 3$

La gráfica obtenida debe tener una apariencia similar a la de la **Figura 2.14**:

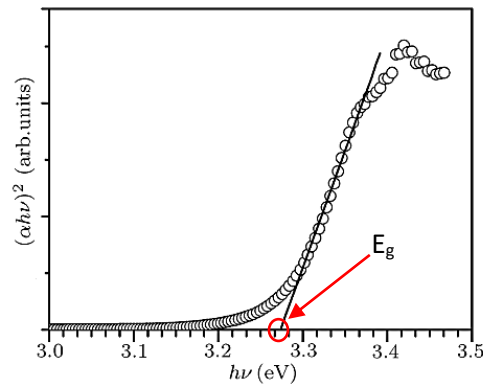


Figura 2.14. Curva de Tauc que muestra el *band gap* óptico del óxido de zinc. Imagen tomada de la referencia 25.

2.4.4 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X permite conocer si un material es cristalino y adicionalmente, identificarlo.

Así como en el caso de la espectroscopía ultravioleta, la difracción de rayos X es una forma en la que la materia interactúa con la radiación, aunque en este caso la

longitud de onda es menor, de entre 0.01 y 10 nm; por consecuencia la energía asociada será mayor y producirá fenómenos diferentes a los observados con otras regiones del espectro electromagnético.

El fenómeno de interés para explicar la difracción de rayos X es la dispersión elástica de los rayos X, que ocurre cuando se hace incidir una onda sobre un átomo que la absorbe y después la reemite con la misma longitud de onda, frecuencia y ángulo. Para poder aprovechar este fenómeno se utiliza la ley de Bragg (Ec. 2.2), que modela a los cristales como superficies reflejantes semitransparentes, formados por muchas capas o planos, que reflejan las ondas incidentes.

Ecuación de la Ley de Bragg

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda$$

Ec. 2.2

Donde:

d = distancia entre planos cristalinos paralelos

θ = ángulo de incidencia del haz de rayos X

n = número entero que representa el orden de la difracción

λ = longitud de onda del haz

Considerando el esquema presentado en la **Figura 2.15**, se va a presentar el fenómeno de difracción de rayos X cuando un material tenga una estructura cristalina, en la que en su estructura ordenada idealmente todos los planos cristalinos existentes serán geoméricamente paralelos (como las líneas A y B de la **Figura 2.15**), lo cual permitirá que al reflejarse los haces de rayos X de forma elástica, entre ellos habrá interferencia constructiva y generará haces que podrán ser medidos por un detector y con esta información interpretada se podrá proponer una estructura o seleccionar una previamente identificada.

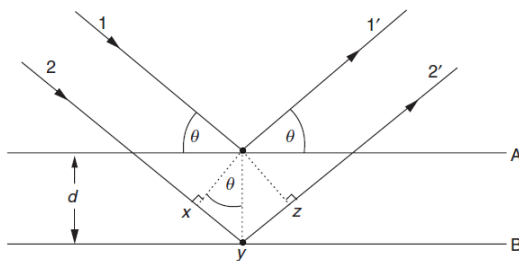


Figura 2.15. Esquema de la difracción de rayos X. Las líneas A y B representan planos cristalinos, la letra d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia de las ondas 1 y 2. Se observa la dispersión elástica de las ondas 1 y 2. Imagen tomada de la referencia 26.

Para la identificación de la fase cristalina del óxido de níquel se prepararon películas delgadas del mismo, sobre sustratos de vidrio Corning®. El análisis se realizó en un equipo Rigaku DMAX 2200, con una fuente $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, por la técnica de haz rasante con ángulo de incidencia 0.5° , de 10° a 70° en escala de 2θ , con tamaño de paso de 0.020.

2.4.5 Resistividad por cuatro puntas

La resistividad de un material se puede definir como la oposición al flujo de una corriente por unidad de longitud, y es importante conocerla porque contribuye a la resistencia en serie, capacitancia, voltaje de umbral y demás propiedades eléctricas de los dispositivos. Con respecto a los semiconductores, la resistividad (ρ) depende de la concentración y movilidad de huecos (p, μ_p) y electrones (n, μ_n), respectivamente, de acuerdo a la Ecuación 2.3, donde q es la carga elemental²²:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad \text{Ec. 2.3}$$

La técnica de cuatro puntas (o de sonda de cuatro puntas) permite medir la resistencia laminar, también conocida como resistividad de superficie, que se expresa en unidades de $\Omega/\text{cuadrado}$. La resistencia laminar es una medida de la resistencia lateral a lo largo de un cuadrado delgado de un material. Entre las ventajas del uso de este parámetro se encuentran las siguientes: es una propiedad que se mantiene constante con respecto al tamaño de la película cuadrada (mientras se mantenga esa geometría) y no es necesario que el material tenga contactos metálicos que favorezcan la extracción de carga. La ecuación de la resistencia laminar es la siguiente:

$$R_S = \frac{\text{Resistividad}}{\text{Espesor}} \quad \text{Ec. 2.4a}$$

$$R_S = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} \quad \text{Ec. 2.4b}$$

Donde: R_S es la resistencia laminar, ΔV es el cambio en el voltaje medido entre las puntas 2 y 3, I es la corriente aplicada.

La ecuación anterior solo es válida cuando el espesor del material no supera el 40% de la distancia entre las puntas y cuando los bordes de la película miden más de cuatro veces la distancia entre las puntas. Cuando esto no se cumple, es necesario aplicar factores de corrección geométricos²⁸.

En la técnica de cuatro puntas se hace pasar una corriente, inyectada por la punta 1 y recogida por la punta 4, mientras que las puntas 2 y 3 miden la diferencia de potencial²⁸. En la **Figura 2.16** se muestra el esquema del sistema, en el que se observa que las puntas están equidistantemente dispuestas, y en la **Figura 2.17** se observa el equipo utilizado.

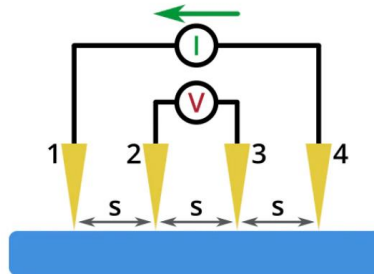


Figura 2.16. Esquema del sistema de cuatro puntas, tomado de la referencia 28.

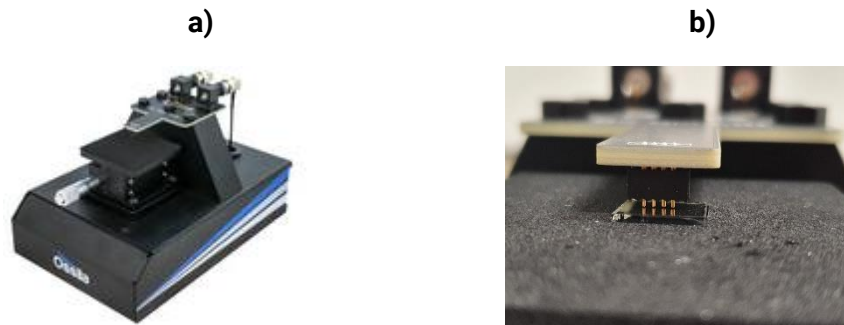


Figura 2.17. Equipo de 4 puntas de la marca Ossila: a) Equipo de cuatro puntas (imagen tomada de la página del fabricante²⁷) y b) acercamiento al contacto entre las cuatro puntas y un sustrato con película delgada.

El equipo se conecta a una computadora que tiene un software proporcionado por el fabricante, que calcula la resistencia laminar, la resistividad y la conductividad del material, para lo que se necesita conocer el espesor, el área de la película y la geometría del área. Se debe establecer una corriente objetivo, misma que se puede definir de forma empírica durante la medición.

2.4.6 Técnica de Mott-Schotky

La técnica de Mott-Schotky es una de las herramientas que permite caracterizar los niveles de energía de los materiales. Su correcto planteamiento permite determinar el potencial de banda plana v_{fb} de un material, así como estimar la concentración de portadores de carga mayoritarios, sean huecos o electrones.

Es de interés del presente proyecto la obtención de v_{fb} del NiO, para que en conjunto con la energía de brecha prohibida E_g , obtenida por espectrofotometría UV-VIS y el método de Tauc o el gráfico de coeficiente de absorción, sea posible obtener un esquema de los niveles de energía del óxido de níquel.

Fundamento de la técnica

El sistema de interés se compone por una celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo, en la que el electrodo de trabajo se fabrica del material que se desea estudiar.

El fenómeno que permite obtener el potencial de banda plana tiene lugar cuando el electrodo de trabajo se sumerge en el electrolito de la celda, las sustancias llegan al equilibrio electrónico y derivado de esto se produce una doble capa eléctrica en la interfaz electrolito-semiconductor, que genera una capacitancia²⁹.

Con respecto al semiconductor, ya sea tipo n o tipo p, sus niveles de energía pueden tener tres posibles estados con respecto a su contacto con un electrolito:

1. Sin potencial aplicado, niveles de Fermi sin alinear: ocurre cuando entran en contacto el semiconductor y la disolución electrolítica. Hay un doblamiento de banda debida a la diferencia de potenciales de los materiales³⁰. En el caso de los semiconductores tipo p, se plantea que este doblamiento es hacia arriba y en los tipos n es hacia abajo³¹, que corresponde a una capa de enriquecimiento de portadores de carga en ambos casos³².
2. Sin potencial aplicado, niveles de Fermi alineados: ocurre cuando llegan al equilibrio los niveles de Fermi del electrodo de trabajo y el par rédox del electrolito^{30,32}.
3. Con potencial aplicado, niveles de Fermi sin alinear: al aplicar un potencial, nuevamente se desfazan los niveles de Fermi del sistema sin que haya doblamiento de banda^{30,32}.

Al tercer caso, en el que al aplicar una diferencia de potencial no hay doblamiento de la banda ni agotamiento de carga, se conoce como estado de banda plana o *flat band*, V_{fb} . Bajo estas condiciones se puede utilizar la ecuación de Mott-Schottky para determinar el potencial de banda plana del semiconductor³⁰.

La ecuación de Mott-Schottky se deriva de la disolución de la ecuación de Poisson, utilizando la distribución de Boltzmann para describir la distribución de carga en el espacio, así como la Ley de Gauss, que relaciona el campo eléctrico en la interfase con la carga contenida en esa área. Así, se obtiene:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde:

C es la capacitancia interfacial, ε_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, ε es la permitividad del material, A es el área, N_D es el número de portadores de carga

mayoritarios, V es el voltaje aplicado, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y e es la carga del electrón³⁰.

En el planteamiento, el potencial de banda plana obtenido será equivalente a la energía del nivel de Fermi del semiconductor, que en el caso de los semiconductores tipo n, se encuentra a pocos kT de la banda de conducción y en los semiconductores de tipo p, está a pocos kT de la banda de valencia²⁹.

Procedimiento experimental

Para poder obtener el potencial de banda plana a través de la ecuación de Mott-Schottky es necesario llevar a cabo los siguientes análisis:

1. Voltamperometría cíclica (*CV por sus siglas en inglés*).
2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIS por sus siglas en inglés*)
3. Gráfico de la ecuación Mott-Schottky

Se construye una celda electroquímica tal como se describe en la **Figura 2.18**:

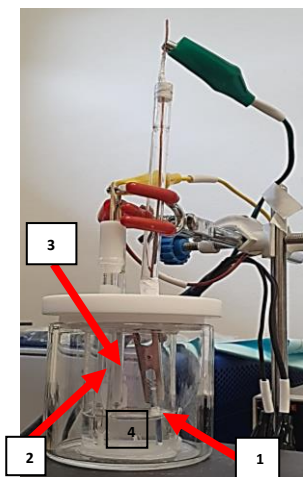


Figura 2.18.

Partes de la celda electroquímica:

1. Película de óxido de níquel sobre FTO (electrodo de trabajo).
2. Electrodo de referencia (Ag/AgCl).
3. Electrodo auxiliar (malla de platino).
4. Electrolito.

1. Fabricación del electrodo con óxido de níquel (electrodo de trabajo): por cada disolución precursora se depositó una película de óxido de níquel sobre sustratos de FTO sin grabar, de dimensiones 2x1 cm. El área cubierta por NiOx fue de 1x1 cm y en el borde de la película se colocó cinta teflón para aislar del electrolito el área de FTO.
2. El electrodo de trabajo se sujeta con un caimán y se sumerge en una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio [CAS 3109-63-5, pureza 98%, Sigma-Aldrich] en acetonitrilo [CAS 75-05-8, pureza 99.5%, Sigma-Aldrich] con concentración de 0.1 mol/L, que es el electrolito, cuidando que este no llegue a tocar la película de FTO. Esta disolución fue desgasificada a través del

burbujeo con N_2 . Electrodo de referencia es de Ag/AgCl, y el electrodo auxiliar o contra-electrodo es una malla de platino.

3. Se sumergen en el electrolito el electrodo de referencia y se conectan también con caimanes.
4. Todos los caimanes se conectan a la fuente de poder [VoltaLab PG 301 Dinamic EIS Voltammetry].

Voltamperometría Cíclica

Se abre el programa VoltaMaster4 y se efectúa un análisis de VC entre 0 y 2 Volts para determinar la ventana de medición.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Se hace un barrido de frecuencias desde 1 hasta 100,000 Hz, con el fin de encontrar la frecuencia adecuada para la siguiente etapa. La frecuencia se debe seleccionar en la región aledaña a la intersección del desfase. En este caso se seleccionó una frecuencia de 48.53 Hz. De este análisis se obtiene la capacitancia de superficie, que es necesaria para el siguiente paso.

Gráfico de Mott-Schottky

Se obtiene al graficar $\frac{1}{C^2}$ VS. *Potencial (vs. Ag/AgCl)*. Para semiconductores tipo n se obtendrá una gráfica con una recta de pendiente positiva y en el caso de los semiconductores tipo p, la recta tendrá pendiente negativa.

Independientemente del caso, este gráfico permite obtener la concentración de portadores de carga a través de la pendiente y la permitividad eléctrica del material, si se cuenta con ella. Para obtener este dato es necesario conocer el área expuesta al electrolito.

2.4.7 Microscopía de Barrido Electrónico

La Microscopía de Barrido Electrónico o SEM por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscopy*) es una forma de caracterización que pertenece al grupo de técnicas de haz de electrones.

Los electrones pueden interactuar con la materia de diferentes formas: un haz de electrones incidentes puede ser absorbido, reemitido, reflejado o transmitido: en el caso de SEM, se trata de una reflexión.

Fundamentalmente, un microscopio electrónico genera una imagen magnificada de una muestra a través de un haz de electrones (*e-beam*). La energía típica de los electrones varía entre 10 y 30 keV. Con respecto a los microscopios ópticos, existen ventajas en el uso de electrones: una de ellas es que se pueden hacer magnificaciones más grandes porque las longitudes de onda de los electrones son menores que las de los fotones. Por ejemplo, para un voltaje de aceleración de 10,000 V, la longitud de onda del electrón corresponde a 0.12 Å, magnitud que resulta considerablemente pequeña en comparación del espectro visible²².

Las imágenes se construyen en SEM al hacer barridos de la muestra con un haz de electrones, que al reflejarse produce lo que se conoce como electrones secundarios y retrodispersados. La magnificación o aumento se obtiene al mapear la muestra teniendo en cuenta el cociente entre la longitud del haz producido y la longitud de la muestra.

Asimismo, es importante considerar que las tonalidades de las imágenes de SEM dependen de varios factores, entre los que se encuentran los siguientes²²:

- Se observará un contraste en una muestra compuesta por diferentes materiales, cuando la imagen sea obtenida por electrones retrodispersados, debido a que el coeficiente de retrodispersión incrementa con el número atómico. En el caso de los electrones secundarios esta misma propiedad no produce contraste significativo.
- Las condiciones de superficie y los campos eléctricos locales influyen en el contraste de las imágenes.
- El principal factor que incrementa el contraste en una imagen de SEM es la topografía de la muestra, ya que los electrones secundarios son emitidos desde los últimos 10 nm de la superficie de la muestra

Las imágenes de SEM se obtuvieron en un equipo Hitachi FE-5500.

2.5 FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA HÍBRIDA

Se fabricaron celdas solares de perovskita híbrida para evaluar al NiO como capa transportadora de huecos. Tal como se muestra en la primera página de este capítulo, el orden de depósito de las películas delgadas que conformarán a la celda solar es el siguiente:

1. Óxido de níquel sobre FTO
2. Perovskita sobre NiO

3. PC₆₁BM sobre perovskita
4. BCP sobre PC₆₁BM
5. Tres contactos metálicos de plata sobre BCP y uno sobre FTO

La estructura de la celda queda como se muestra a continuación en la **Figura 2.19**.

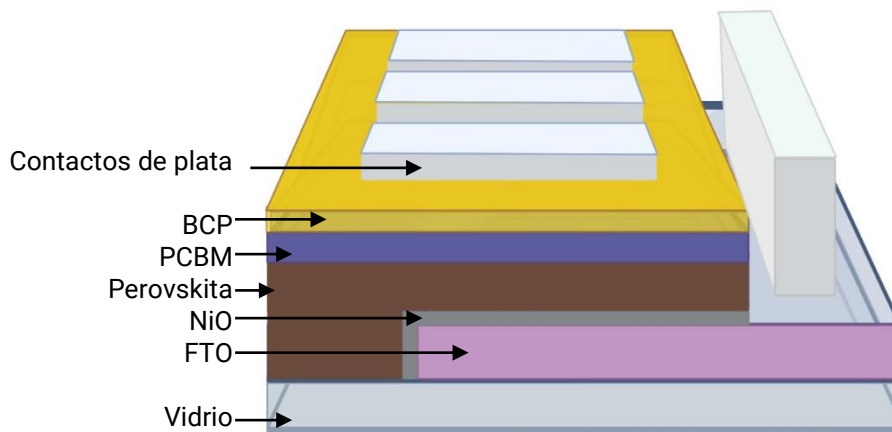


Figura 2.19.
Estructura de las celdas solares de perovskita híbrida fabricadas.

2.5.1 Preparación del sustrato para la celda solar

Grabado y limpieza del sustrato (se describe en el apartado 2.1), que es una placa de vidrio con una película de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Se observa la geometría del sustrato y el área grabada en la **Figura 2.20**:

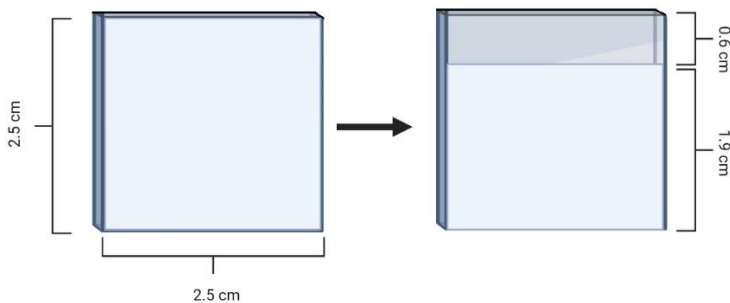


Figura 2.20. Grabado del sustrato de FTO en un área de 2.5x0.6 cm.

2.5.2 epósito de óxido de níquel

Depósito de óxido de níquel (II) sobre la película de FTO, en el área central, que mide 2.5x1.3 cm. Se acota con cinta, como se muestra en la **Figura 2.21**:

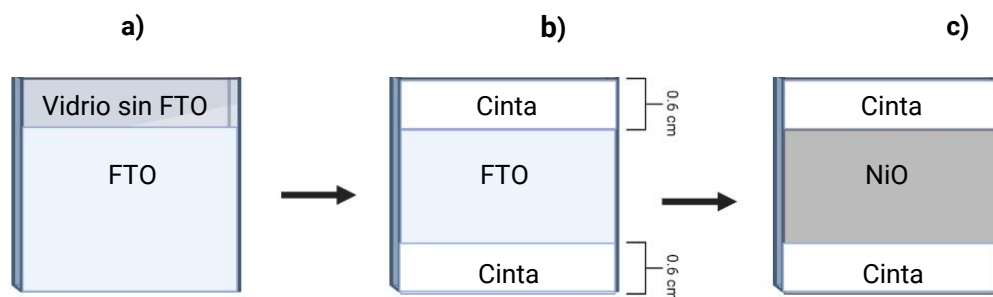


Figura 2.21. Área de depósito de la película de NiO: a) Sustrato de vidrio con película de FTO con área grabada, b) Sustrato con cinta que cubre la región grabada y una región equivalente de FTO y c) Depósito de NiO sobre FTO en la región acotada por la cinta adhesiva.

Se hicieron celdas con cinco disoluciones precursoras: NiO-MEA, NiO-HCl-1, NiO-HCl-2, NiO-EN y NiO-X.

2.5.3 Depósito de perovskita

Se efectuó el depósito de la perovskita híbrida yoduro de metilamonio y plomo, dopada con cloro ($\text{CH}_3\text{NH}_4\text{Pb}_{3-x}\text{Cl}_x$), cubriendo la película de óxido de níquel y el área grabada (**Figuras 2.22a y 2.22b**), por el método de recubrimiento por rotación. Las referencias consultadas en la selección de la perovskita que se depositó fueron 33 y 34.

Preparación de las disoluciones precursoras

- Perovskita:** se disolvieron 159 mg de Yoduro de metilamonio [Lumtech, pureza 99.5%], 3.8 mg de cloruro de metilamonio [pureza 99.5%, Lumtech], 461 mg de yoduro de plomo (II) [pureza 99.999%, Lumtech] y 78 mg de dimetilsulfóxido anhidro (DMSO) [pureza 99.9%, Sigma - Aldrich] en 600 mg del disolvente N,N-dimetilformamida (DMF) anhidra extraída con una jeringa y purgando con N_2 [pureza 99.8%, Sigma-Aldrich]. Para disolver por completo la disolución se dejó en agitación a 500 rpm por 12 horas a temperatura ambiente.
- Antisolvente:** se pesó el tensoactivo [pureza 97.9%, CEDROSA] y se disolvió en acetato de etilo (etanoato de etilo) anhidro [pureza 99.8%, Sigma-Aldrich]. Se puso en baño sónico durante 10 min a temperatura ambiente.

Depósito

Se depositan 75 μL de la disolución de perovskita, por el método estático, a 5000 rpm por 20 segundos. Transcurridos 6 segundos de rotación se depositan 140 μL de la disolución de antidisolvente. Cuando se detiene la rotación de la película, ésta se coloca en una parrilla a 100°C por dos minutos.

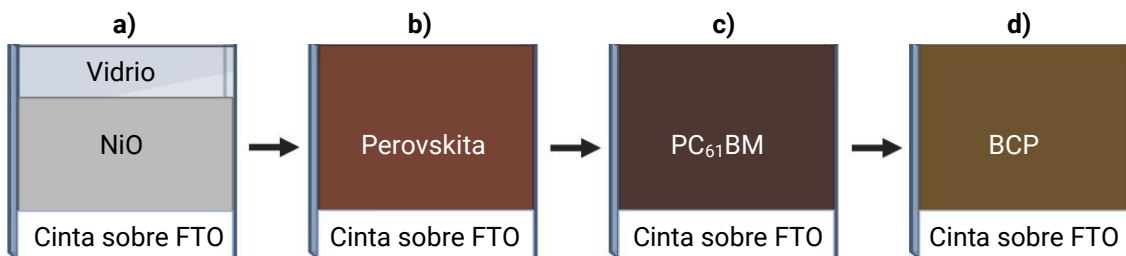


Figura 2.22. Películas delgadas que se depositan sobre el óxido de níquel: a) Sustrato con película de NiO ya depositada y con cinta cubriendo la región con FTO, b) Película de perovskita cubriendo el NiO y vidrio, c) Película de PC₆₁BM sobre perovskita y d) Película de BCP sobre PC₆₁BM.

2.5.4 Depósito de PCBM y BCP

La capa transportadora de electrones también se depositó por el método de spin coating en dos etapas: primero el depósito de la película de PC₆₁BM y sobre esta, el de BCP.

- **PCBM ([6,6]fenil-C61-ácido butírico metil ester)**

Disolución

Se preparó una disolución de PC₆₁BM en clorobenceno, de concentración 20 mg/mL, que requirió agitación de 500 rpm a temperatura ambiente durante una hora.

Depósito

Este depósito se hace inmediatamente después de haber depositado la película de perovskita, solo se debe esperar a que se enfríe. Se muestra en la **Figura 2.22c**.

Por sustrato se depositaron 80 microlitros de la disolución de PC₆₁BM sobre la perovskita, por el método de spin coating con una velocidad de 6000 rpm durante 40 segundos, fue un depósito dinámico a los 10 segundos de iniciada la rotación. Posteriormente, el sustrato se secó en una parrilla a 100°C por 10 minutos y se procedió a dejar enfriar para poder depositar la siguiente capa.

- **BCP (batocuproína o 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)**

Tal como se muestra en la **Figura 2.22d**, esta película se deposita sobre el PC₆₁BM.

Preparación de la disolución precursora

Se preparó una disolución de batocuproína en isopropanol, con una concentración de 0.5 mg/mL. Se agitó a 500 rpm, a 70°C durante 1 hora.

Depósito

Este depósito se hace inmediatamente después de haber depositado la película de PC₆₁BM, solo se debe esperar a que se enfríe.

Por cada sustrato se depositaron 80 microlitros de la disolución de batocuproína, por el método dinámico, a 6000 rpm durante 40 segundos. La descarga de la disolución se hace a los 10 segundos de empezado el giro. Los sustratos se secaron a 100°C durante 10 minutos.

2.5.5 Evaporación de contactos

Fundamento teórico

La técnica de evaporación térmica al alto vacío consiste en la evaporación o sublimación de un material, que puede ser un metal, un polímero o un vidrio (*entre otros*) para depositar en forma de película. Esto se hace en un sistema con vacío, que puede ser alto vacío o ultra alto vacío, cuya función es impedir la oxidación del material a depositar y/o evitar la presencia de impurezas. En el caso de este trabajo, la fuente de evaporación es por calentamiento resistivo (*aunque existen otras*), en la que se hace pasar una corriente directa de considerable magnitud por un crisol, que aunque es conductivo, por el efecto Joule se calienta³⁵,
³⁶.



Figura 2.23. Sistema de Evaporación al Alto Vacío Intercovamex TE12.

En el caso de la plata, se trata de una evaporación, ya que se observa que del estado sólido pasa al líquido y luego al vapor.

Condiciones de depósito

Para la extracción de carga de la celda solar se depositaron contactos de plata sobre la película de batocuproína y sobre el FTO, a través de la técnica de evaporación térmica al alto vacío en un equipo Intercovamex TE12 (**Figura 2.23.**).

Para efectuar el depósito de contactos se retira la cinta que cubre el FTO y se limpia la superficie del mismo con acetona, cuidando de no remover las películas depositadas. Una vez limpio, al dispositivo se le coloca una mascarilla con la que se deposita plata formando un patrón definido, que constituirá los contactos metálicos. En la **Figura 2.24** se muestra el patrón.

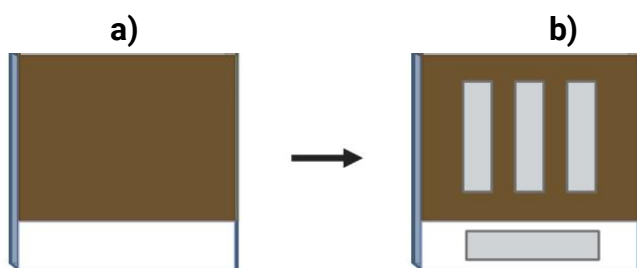


Figura 2.24. Esquema de celda solar: a) Dispositivo previo al depósito de contactos y b) Celda solar obtenida, con contactos de plata de 3 mm de ancho y 9 mm de largo.

Se utilizó un crisol de tungsteno, donde se colocaron 400 mg de plata; en conjunto se les dio un tratamiento de limpieza con UV-Ozono por 20 minutos. La evaporación se llevó a cabo con una presión de 5×10^{-5} torr, y para conseguir una evaporación adecuada, se siguieron las condiciones establecidas en la **Tabla 2.9**, en la que se observa que se empieza con una tasa de depósito baja. Lo anterior es muy importante porque en caso contrario los átomos de plata podrían atravesar las películas.

Tabla 2.9. Condiciones de evaporación de plata		
Espesor (kÅ)	Intensidad de corriente (A)	Tasa de depósito (Å/s)
0.000 - 0.050	83	0.1
0.051 - 0.200	93	1
0.201 - 1.500	101	3

La intensidad de corriente aplicada para obtener los espesores que se detallan en la **Tabla 2.9** puede variar de acuerdo con el crisol utilizado, en aquellos casos en los que se reutilice un crisol, puede incrementarse ligeramente (*y viceversa*). Mientras se lleve a cabo la evaporación se debe monitorear el incremento del espesor que indica el equipo y eso será lo que indicará cuando se requiera

incrementar la intensidad de corriente. El espesor de los contactos de plata es de 150.0 nanómetros, de acuerdo con el equipo de evaporación.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA HÍBRIDA CON NiO COMO CAPA TRANSPORTADORA DE HUECOS

Con el objetivo de evaluar y comparar el desempeño del NiO en su función como capa transportadora de huecos se caracterizaron a las celdas solares a través de dos técnicas:

1. Caracterización eléctrica a través de la curva I-V
2. Eficiencia Cuántica Externa

2.6.1 Caracterización eléctrica

Esta caracterización incluye la Curva I-V, que permite conocer el tipo de diodo que es el dispositivo eléctrico (*es decir, si su comportamiento es ideal o qué tanto se acerca*), tomando como referencia la Ley del diodo ideal, que de acuerdo con la referencia 37, corresponde a la siguiente ecuación:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde:

I es la corriente,

I_0 es la corriente de saturación (*corriente de fuga del diodo en ausencia de luz*)

V es el voltaje aplicado

q es la carga del electrón

k es la constante de Boltzmann

T es la temperatura absoluta en Kelvin

n es el factor de idealidad del diodo

Las celdas solares sin iluminación se pueden describir con la ecuación de la Ley del diodo ideal, que tiene una gráfica como la que se observa en la **Figura 2.25a**. Sin embargo, al iluminar la celda, el modelo matemático aplicable es el siguiente:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde I_L es la corriente generada por la luz y tiene gráficos similares al de la **Figura 2.25b**. Sin embargo, por comodidad, se usa la siguiente versión de la ecuación anterior, que produce gráficos como el de la **Figura 2.25c**:

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

Ec. 2.8

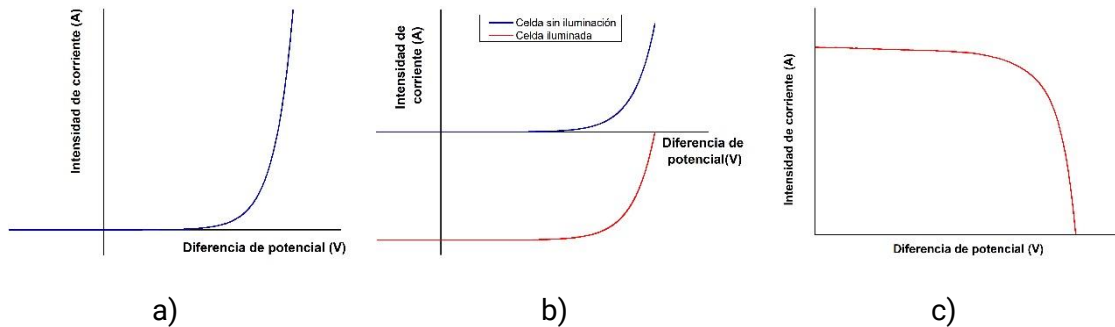


Figura 2.25. Curvas I-V: a) Curva I-V de un diodo ideal, que también representa la forma de una curva I-V de una celda sin iluminación, b) Curvas I-V de una celda sin iluminar (azul) y una iluminada (roja) y c) Curva I-V de una celda solar bajo iluminación, invertida para ubicarla en el cuadrante I.

De la curva I-V de una celda solar iluminada se pueden obtener los siguientes parámetros que caracterizan a las celdas solares:

- **Corriente de corto circuito (I_{sc}):** es la corriente de mayor magnitud que puede producir la celda solar, medido al unir las dos terminales de un mismo dispositivo, sin cargas en el circuito (*circuito cerrado*). Su valor corresponde a la intersección del eje "y" con la curva I-V con el eje y^{37,38}.
- **Punto de Máxima Potencia (P_{max}):** corresponde a la coordenada de la curva I-V en la que se produce la máxima potencia eléctrica, misma que por definición se puede obtener al efectuar el producto de la corriente por el voltaje^{37,38}.
- **Potencial de circuito abierto (V_{oc}):** es el voltaje más alto que puede producir la celda solar. Se mide aplicando una carga de resistencia infinita, es decir, a circuito abierto. Se obtiene de la intersección entre el eje "x" y la curva I-V^{37,38}.
- **Factor de forma (FF):** se obtiene del cociente del punto de máxima potencia y la potencia obtenida del producto $I_{sc} \cdot V_{oc}$, como se observa en la siguiente ecuación:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}}$$

Ec. 2.9

Mientras más similares sean I_{sc} a I_{mp} y V_{oc} a V_{mp} , el FF será más grande. Asimismo, su valor se incrementa de forma proporcional a la resistencia en paralelo y es inversamente proporcional a la resistencia en serie^{37,38}. De forma cualitativa se puede expresar que el *Fill Factor* o Factor de Forma es una magnitud que “mide” qué tan cercana es la forma de la curva I-V a la forma de un rectángulo de área $I_{sc} \cdot V_{oc}$, lo cual representaría un factor de forma del 100% y la eficiencia de la celda sería máxima.

- **Resistencia en serie (R_s):** se genera por diversos motivos, entre los que se encuentran la resistividad óhmica de los contactos metálicos colocados en la parte superior de la celda, así como la resistividad intrínseca de los materiales, un posible mal contacto entre las interfases, la conexión al equipo de medición, etc. El mejor desempeño de una celda se obtiene cuando este parámetro es mínimo^{37,38}.
 - **Resistencia en paralelo (R_{sc} o R_{shunt}):** se debe a la fuga de corriente en los bordes de la celda. Impacta principalmente en la corriente, ya que si esta se incrementa, la corriente de salida de la celda también lo hará. Por lo que se busca que su valor sea lo más grande posible. No afecta significativamente a la diferencia de potencial^{37,38}.
 - **Eficiencia de conversión de potencia (PCE):** es el parámetro de mayor interés y se define como el cociente de la potencia de salida de la celda entre la potencia de la radiación incidente:

$$\eta_{PCE} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_m V_m}{P_s} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_s} \quad \text{Ec. 2.10}$$

El J_{sc} , V_{oc} , FF y η son los parámetros clave de desempeño de las celdas solares, y deben ser determinados en condiciones de iluminación definidas. Las Condiciones de Evaluación Estándar (*STC en inglés*) son el Espectro de Masa de Aire 1.5, una densidad de potencia incidente de luz de 1000 Wm^{-2} y una temperatura de 25°C , condiciones que se denominan como “1 Sol”.

La eficiencia es directamente proporcional a la I_{sc} y al V_{oc} , pero también depende del punto de máxima potencia^{37,39}.

Para obtener las curvas I-V de las celdas solares se utilizó un simulador solar Oriol 81174, clase AAA, equipado con una fuente Keithley 2400, siguiendo condiciones estándar de AM 1.5. El simulador se calibró con un estándar de silicio monocristalino y el área que se irradió fue de 0.105 cm^2 .

2.6.2 Eficiencia Cuántica Externa

Se define como el cociente que existe entre el número de portadores de carga utilizados para producir una fotocorriente, con respecto al número de fotones incidentes de una longitud de onda en específico, que generaron a dichos portadores. Esta proporción suele ser menor al cien por ciento⁴⁰.

La eficiencia cuántica externa de una celda se determina por la brecha prohibida de la celda. De acuerdo con el cálculo del límite la eficiencia máxima, hecho por Shockley y Queisser en 1961, el mayor aprovechamiento de la radiación solar solo puede lograrse con capas absorbentes cuyas brechas interbanda sean de 1.0 a 1.6 eV³⁷. También depende de otros parámetros, como la geometría del dispositivo, reflectancia, transmisión y absorción de cada una de las diferentes capas del dispositivo⁴⁰.

Para llevar a cabo este análisis, se utilizó un sistema Oriel QEPVSI-B, equipado con un fotodetector Newport 71889. El intervalo de longitudes de onda utilizado fue de 300 a 900 nm.

2.7 REFERENCIAS

1. Martin, P. M. (2009). *Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, applications and technology* (3a ed.). William Andrew Publishing.
2. Pulker, H. K. (1999). *Coatings on Glass* (2a ed.). Elsevier Science.
3. Schmitz, K. S. (2016). *Physical chemistry: Concepts and theory*. Elsevier Science Publishing.
4. *UV ozone cleaner*. (s/f). Ossila. Recuperado el 17 de noviembre de 2022, de <https://www.ossila.com/products/uv-ozone-cleaner>
5. Comunicación privada con el fabricante Bioforce Nanosciences.
6. Kohli, R., & Mittal, K. L. (Eds.). (2014). *Developments in surface contamination and cleaning, volume 8: Cleaning techniques*. William Andrew Publishing
7. Vig, J. R. (1985). UV/ozone cleaning of surfaces. *Journal of vacuum science & technology. A, Vacuum, surfaces, and films: an official journal of the American Vacuum Society*, 3(3), 1027–1034. <https://doi.org/10.1116/1.573115>
8. Imran, M., Coskun, H., Khan, N. A., & Ouyang, J. (2021). Role of annealing temperature of nickel oxide (NiOx) as hole transport layer in work function alignment with perovskite. *Applied Physics. A, Materials Science & Processing*, 127(2). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04283-5>
9. Kim, J., Lee, H. R., Kim, H. P., Lin, T., Kanwat, A., Mohd Yusoff, A. R. B., & Jang, J. (2016). Effects of UV-ozone irradiation on copper doped nickel acetate and its applicability to perovskite solar cells. *Nanoscale*, 8(17), 9284–9292. <https://doi.org/10.1039/c6nr01308b>
10. Rodríguez C., Carlos Alberto (2022). Comunicación privada, Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IER, UNAM. Morelos, México.
11. Kim, K. H., Takahashi, C., Abe, Y., & Kawamura, M. (2014). Effects of Cu doping on nickel oxide thin film prepared by sol-gel solution process. *Optik*, 125(12), 2899–2901. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.11.074>
12. He, Z., Ji, Z., Zhao, S., Wang, C., Liu, K., & Ye, Z. (2006). Characterization and electrochromic properties of $Cu_xNi_{1-x}O$ films prepared by sol-gel dip-coating. *Solar Energy (Phoenix, Ariz.)*, 80(2), 226–230. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.02.007>
13. Purushothaman, K. K., Joseph Antony, S., & Muralidharan, G. (2011). Optical, structural and electrochromic properties of nickel oxide films produced by sol-gel technique. *Solar Energy (Phoenix, Ariz.)*, 85(5), 978–984. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.02.012>
14. Wei, Y., Yao, K., Wang, X., Jiang, Y., Liu, X., Zhou, N., & Li, F. (2018). Improving the efficiency and environmental stability of inverted planar perovskite solar cells via silver-doped nickel oxide hole-transporting layer. *Applied Surface Science*, 427, 782–790. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.184>
15. Wan, X., Jiang, Y., Qiu, Z., Zhang, H., Zhu, X., Sikandar, I., Liu, X., Chen, X., & Cao, B. (2018). Zinc as a new dopant for NiOx-based planar perovskite solar cells with stable efficiency near 20%. *ACS Applied Energy Materials*, 1(8), 3947–3954. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00671>

16. Islam, R., Chen, G., Ramesh, P., Suh, J., Fuchigami, N., Lee, D., Littau, K. A., Weiner, K., Collins, R. T., & Saraswat, K. C. (2017). Investigation of the changes in electronic properties of nickel oxide (NiOx) due to UV/ozone treatment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(20), 17201–17207. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01629>
17. Yin, X., Yao, Z., Luo, Q., Dai, X., Zhou, Y., Zhang, Y., Zhou, Y., Luo, S., Li, J., Wang, N., & Lin, H. (2017). High efficiency inverted planar perovskite solar cells with solution-processed NiOx hole contact. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(3), 2439–2448. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13372>
18. *Spin coating: Complete guide to theory and techniques*. (s/f). Ossila. Recuperado el 14 de agosto de 2022, de <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
19. Tyona, M. D. (2013). A theoretical study on spin coating technique. *Advances in materials Research*, 2(4), 195–208. <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>
20. Professor Robert B. Laughlin, department of physics, Stanford university. (s/f). Stanford.edu. Recuperado el 23 de noviembre de 2022, de <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>
21. Harris, D. C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis* (8a ed.). W. H. Freeman.
22. Schroder, D. K. (2006). *Semiconductor material and device characterization: Schroder/semiconductor material and device characterization, third edition* (3a ed.). Wiley-Blackwell. P. 587.
23. Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie, D. P., III. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system (Phys. Status Solidi B 8/2015). *Physica Status Solidi. B, Basic Research*, 252(8). <https://doi.org/10.1002/pssb.201570351>
24. Hu, H.Z. (2022). Cátedra de la asignatura de Celdas Solares, Optativa de la Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM. Morelos, México.
25. M. D. Wang, D. Y. Zhu, Y. Liu, L. Zhang, C. X. Zheng, Z. H. He, D. H. Chen, and L. S. Wen, Determination of thickness and optical constants of ZnO thin films prepared by filtered cathode vacuum arc deposition, *Chin. Phys. Lett.* 25, 743–746 (2008).
26. West, A. R. (2022). *Solid State Chemistry and its Applications* (2a ed.). John Wiley & Sons, pp. 239.
27. Ossila (2022). Imagen del equipo de cuatro puntas para medir resistividad. Tomada el 17 de noviembre de 2022 de <https://www.ossila.com/products/four-point-probe-system>.
28. Ossila (2022). Imagen del esquema de funcionamiento del equipo de dos puntas. Tomada el 17 de noviembre de 2022 de <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory>
29. Hankin, A., Bedoya-Lora, F. E., Alexander, J. C., Regoutz, A., & Kelsall, G. H. (2019). Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 7(45), 26162–26176. <https://doi.org/10.1039/c9ta09569a>

30. Gelderman, K., Lee, L., & Donne, S. W. (2007). Flat-band potential of a semiconductor: Using the Mott–Schottky equation. *Journal of Chemical Education*, 84(4), 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>
31. Semiconductor-electrolyte interface: Basic notions and definitions. (s/f). Princeton.edu. Recuperado el 26 de junio de 2023, de <http://assets.press.princeton.edu/chapters/s8343.pdf>
32. Schmickler, W., & Santos, E. (2010). *Interfacial electrochemistry* (2a ed.). Springer.
33. Arias-Ramos, C. F., Kumar, Y., Abrego-Martínez, P. G., & Hu, H. (2020). Efficient and stable hybrid perovskite prepared at 60% relative humidity with a hydrophobic additive in anti-solvent. *Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, 215(110625), 110625. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110625>
34. Camacho C., J. (2022). Comunicación personal. Tesis de doctorado en Ingeniería (Energía), IER-UNAM. Morelos, México.
35. Hasmi, S. (ed.) (2014). *Comprehensive Materials Processing*. Elsevier. Pp. 1111. Italy
36. Awan, T. I., Bashir, A., & Tehseen, A. (2020). *Chemistry of nanomaterials: Fundamentals and applications*. Elsevier Science Publishing. P. 79.
37. Wenham, S. R., Green, M. A., Watt, M. E., Corkish, R., & Sproul, A. (Eds.) (2011). *Applied Photovoltaics* (3a ed.). Earthscan.
38. Wenham, S. R., Green, M. A., Watt, M. E., Corkish, R., & Sproul, A. (Eds.) (2011). *Applied Photovoltaics* (3a ed.). Earthscan.
39. Jieb, Y. A., & Hossain, E. (2021b). *Photovoltaic systems: Fundamentals and applications*. Springer Singapore.
40. Nelson, J. (2003). *The Physics of solar cells*. Imperial College Press. London, UK.
41. Dhoble, S. J., Thejo Thejo Kalyani, N., Vengadaesvaran, B., & Arof, A. K. K. (2021). *Energy materials: Fundamentals to applications*. Elsevier.

Capítulo 3

Resultados de la obtención, caracterización y aplicación de películas de óxido de níquel.

Se buscaron las condiciones de depósito y composición de las disoluciones precursoras que permitieran la obtención de películas que tuvieran propiedades optoelectrónicas, estructurales y morfológicas adecuadas para su uso como capas transportadoras de huecos en celdas solares: se requirió que las películas fueran transparentes en el intervalo visible del espectro, cristalinas, continuas, compactas, de espesor considerable (*para poder cubrir el sustrato de FTO*), con brecha prohibida que se acoplara a los niveles energéticos del sistema electrónico y cuya resistividad fuera adecuada.

Por cada disolución se llegó a un conjunto de condiciones y de concentraciones de las disoluciones precursoras que permitiera obtener películas de óxido de níquel con las propiedades deseadas. En la sección 3.1 se propone un mecanismo de formación de las películas de NiO. En la sección 3.2 se presenta el camino que se siguió para optimizar el depósito de las películas de NiO con cada disolución precursora. En las secciones 3.3 a 3.7 se presentan, de forma comparativa, los resultados de las caracterizaciones de las películas de óxido de níquel. En la sección 3.8 se presentan los resultados de las celdas solares de perovskita híbrida empleando las películas de óxido de níquel como capas transportadoras de huecos y se hace un análisis sobre el efecto de diferentes disoluciones precursoras de óxido de níquel en las propiedades fotovoltaicas y la estabilidad de las celdas solares correspondientes.

3.1 MECANISMO DE ADHESIÓN AL SUSTRATO

Con el fin de explicar de una mejor forma la importancia de todas las etapas del procedimiento experimental de depósito de películas delgadas de níquel, a continuación se presentará un esbozo del mecanismo de adhesión al sustrato, presentando de manera previa información que permitirá visualizarlo con más claridad.

Estructura de los sustratos

Como se mencionó en el Capítulo 2, los sustratos de las celdas fueron placas de vidrio con una película de óxido de estaño (IV) dopado con flúor, $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$, con espesor de 346 ± 33 nm, obtenido por perfilometría. En el trabajo de Millán *et al*¹ se caracterizaron estos sustratos, encontrándose que la película de óxido conductor está compuesta por dos fases cristalinas: SnO_2 en forma de casiterita y SnO como romarchita o romachita, estando en mayor proporción la casiterita. En el trabajo mencionado se indica que después de un tratamiento térmico a 550°C , la romarchita desaparece, por una probable interconversión a casiterita. Para efectos de las explicaciones que se darán a continuación, se considerará como si la romarchita no estuviese presente.

Se sabe que la casiterita tiene una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo^{1,2,3}, y su celda unitaria, que se muestra en la **Figura 3.1**, se reprodujo para presentar la superficie con la orientación del plano (100), con el fin de visualizar el plano predominante del sólido.

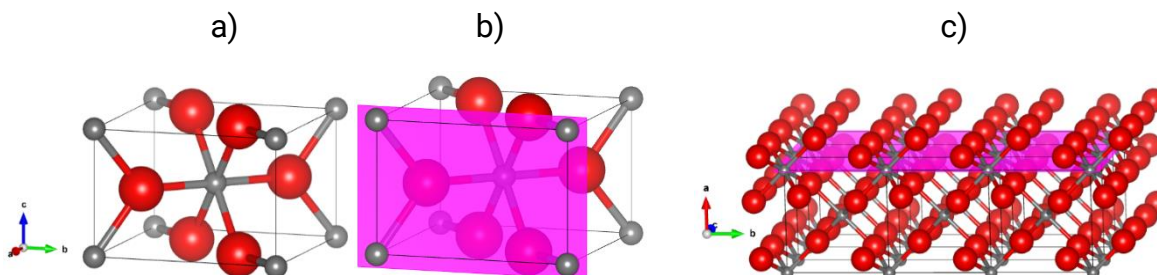


Figura 3.1. Estructura cristalina del SnO_2 : a) Celda unitaria del SnO_2 , b) celda unitaria de SnO_2 con plano cristalino (100) resaltado y c) representación de una superficie de SnO_2 con plano (100) resaltado.

Como se puede observar en la **Figura 3.1c**, el plano destacado tiene los átomos de oxígeno expuestos, por lo que se facilita la adherencia del níquel para formar NiO .

Estructura de los compuestos que componen a las disoluciones precursoras

En la mayoría de los casos la preparación de las disoluciones precursoras implica la síntesis o la modificación de un compuesto de coordinación, utilizando ligantes que coadyuvan en la formación de nanopartículas. Las disoluciones precursoras utilizadas en este proyecto no son la excepción, por lo que a continuación se presentan los compuestos de coordinación que se forman en cada caso.

- Disoluciones NiO-MEA y NiO-HCl-n

Estas disoluciones emplean como disolvente metoxietanol y como fuente de níquel al acetato de níquel tetrahidratado, que tienen las moléculas de agua de hidratación coordinados al níquel, como se observa en la **Figura 3.2**.

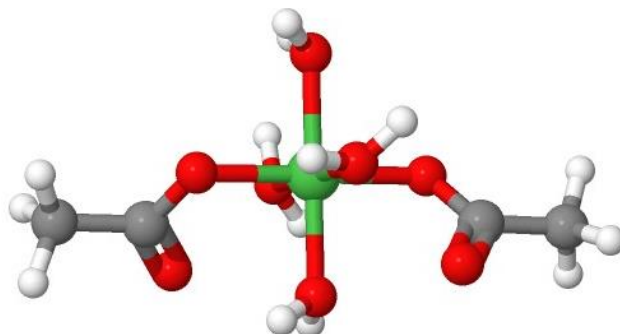


Figura 3.2. Geometría del $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: la esfera verde representa al níquel, las grises al carbono, las rojas al oxígeno y las blancas al hidrógeno. Imagen tomada de la referencia 4.

En el caso de la disolución NiO-MEA, se utiliza monoetanolamina, con relación estequiométrica Ni:MEA 1:1. Es decir, que por cada átomo de níquel hay una molécula de monoetanolamina, pero al ser un ligante monodentado, desplazará una de las moléculas de agua.

- Disoluciones NiO-EN y NiO-X

En estos casos se parte de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que tiene las aguas de hidratación coordinadas y a los aniones nitrato solo como contraiones, como se observa en la **Figura 3.3**.

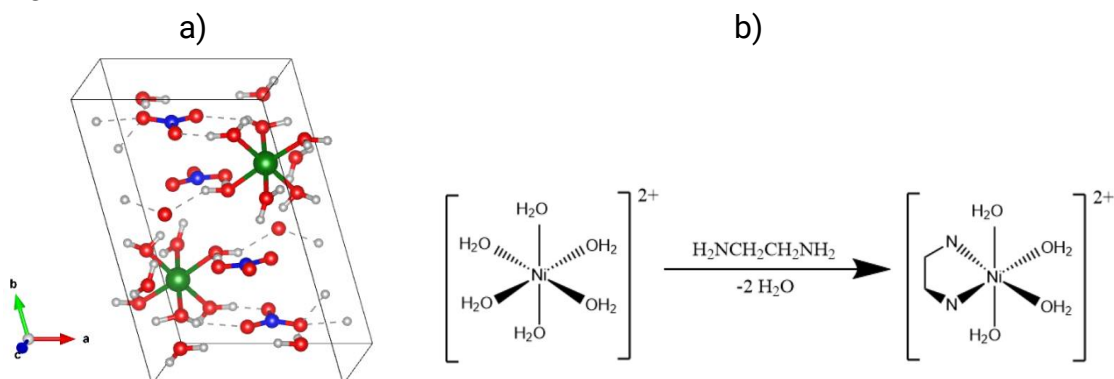


Figura 3.3. a) Celda unitaria del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$, b) Sustitución de dos ligantes acuo por una molécula de etilendiamina (imagen tomada de la referencia 5).

Al preparar la disolución precursora de NiO-X, la estructura hexacoordinada del níquel se conserva; lo único que ocurre en este caso es que la sal se disuelve en etanol. Sin embargo, el caso de la disolución para NiO-EN es diferente porque la etilendiamina sí se va a coordinar al níquel, y al ser un ligante bidentado, sustituye dos de las moléculas de agua coordinadas, como se observa en la estructura de la **Figura 3.3b**.

Los seis enlaces de coordinación del ion complejo hexaacuoníquel(II) son ligeramente disimilares. De acuerdo con lo que se observa en la **Figura 3.4**, tienen ligeras diferencias en sus distancias de enlace⁶, y por lo tanto en su fuerza. De ahí que los sitios de coordinación más probables sean aquellos de los enlaces de mayor distancia.

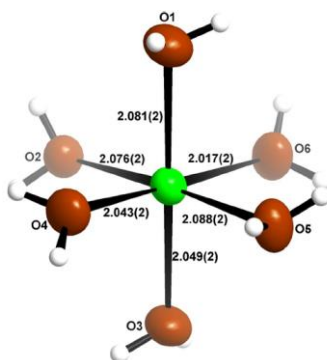


Figura 3.4. Ion complejo hexaacuoníquel(II) con distancias de enlace. Imagen tomada de la referencia 6.

Efecto del contraíón

Los contraíones de las sales metálicas usadas en las disoluciones precursoras tienen una influencia importante en la formación de las películas, así como en su morfología y tamaño, como se podrá apreciar más adelante. De forma general es importante considerar que contraíones pequeños pero con gran carga promueven la coagulación de los soles. Asimismo, la adsorción de los aniones sobre los diferentes planos cristalinos modifica el hábito cristalino del material, de modo que se puede afirmar que las partículas que se formen dependerán del contraíón. Cuando son muy electronegativos permanecen como contraíones, pero si son buenos donadores de electrones se podrán coordinar al metal

Mecanismo

Se activa la superficie a través de la irradiación con UV/Ozono: en este proceso se destruyen sustancias orgánicas, transformándose en sustancias inorgánicas

simples que se volatilizan; se genera ozono de alta energía a partir del oxígeno atmosférico, que a su vez, activa/transfiere la energía hacia otras moléculas, por ejemplo, se genera el radical OH (*a partir de la humedad del ambiente depositada sobre el sustrato*), que podría actuar como intermediario para formar enlaces Ni-O-Sn. Todo lo anterior se explicó con mayor detalle en el Capítulo 2.

Es posible que haya grupos OH quimisorbidos o fisisorbidos a la superficie. Asimismo, la radiación con longitudes de onda de mayor energía podría romper algunos enlaces Sn-O, por lo que los oxígenos en la superficie podrían formar enlaces con otras especies químicas, a decir, con el níquel.

Los oxígenos ubicados en el plano expuesto favorecen la formación de enlaces Ni-O que anclen al mismo al sustrato, pero habrá cierta dependencia de esto con respecto a la composición de la disolución precursora, ya que es probable que el contenido de OH tanto en el etanol como en el etilenglicol favorezca la adhesión del níquel al sustrato.

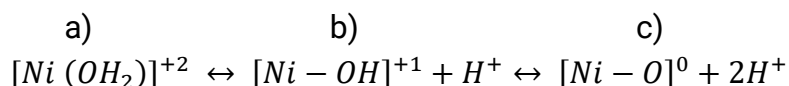
Durante el proceso de secado, se eliminan los disolventes y los ligantes por efecto de la temperatura, como se describe en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Eliminación de disolventes por etapas del tratamiento térmico.			
Disolución / T(°C)	100°C	200°C	300°C
NiO-MEA	-	Se evapora el metoxietanol (124°C) y la monoetanolamina (170°C).	Se van algunas aguas de hidratación y se forma el NiO.
NiO-HCl-n	Se evapora cierta cantidad de agua y se concentra el HCl remanente.	Se evapora el metoxietanol (124°C) y el remanente de	Se van algunas aguas de hidratación y se forma el NiO.
NiO-EN	-	Se evapora el etilenglicol y la etilendiamina	Se van algunas aguas de hidratación y se forma el NiO.
NiO-X	Se evapora el etanol (78.3°C)	-	Se van algunas aguas de hidratación y se forma el NiO.

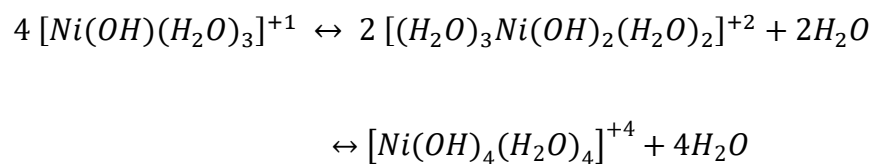
La síntesis química a través de la cual se obtuvieron las películas se conoce como sol-gel y en este caso está adaptada al *spin coating*. Esta síntesis consiste en la formación de una suspensión coloidal o sol, que posteriormente se convierte en un gel, y finalmente en un sólido.

Las disoluciones precursoras con el envejecimiento se convierten en coloides, ya que los compuestos de coordinación se aglomeran para formar partículas. En principio y para este caso, el tamaño de estas partículas dependerá de la solubilidad del complejo de níquel y de la tasa de crecimiento de la partícula. A mayor solubilidad, menor tamaño de partícula. Asimismo, las partículas coloidales tienden a adquirir carga por ionización o por adsorción de especies cargadas (*como los contraiones*), por lo que cuando esto ocurre, dichas partículas se volverán más estables y su crecimiento o agregación será más difícil debido a la repulsión generada entre una y otra. Después de la formación de las partículas se llevará a cabo la condensación e hidrólisis, en el que se puede conducir o no a la formación del óxido⁷.

Cuando se trata solo del complejo de níquel hidratado, el mecanismo es el siguiente:



En principio, en (a) se tiene a los átomos de níquel con las moléculas de agua coordinadas. Conforme el carácter electropositivo de los metales tenga tendencia a incrementar, se observará que la mayor parte de los metales hidratados tenderá hacia la disociación ácida (b), y posteriormente se llevará a cabo la remoción del protón (c), que en este caso es promovida por el tratamiento térmico⁷. La remoción del protón se facilita cuando hay una gran carga formal sobre el ion metálico, y en menor medida, por un bajo número de coordinación. Lo cual explica la necesidad del tratamiento térmico a 300°C y el recocido a 400°C. En la literatura incluso se habla de metales para los cuales no es posible la remoción del protón de la tercera etapa, ni en medio muy básico, por lo que habría hidróxidos metálicos mezclados con los óxidos⁷. En el caso del níquel, de acuerdo con la referencia 7, ocurre lo siguiente:



El tetrámero anterior tiene una estructura como la siguiente:

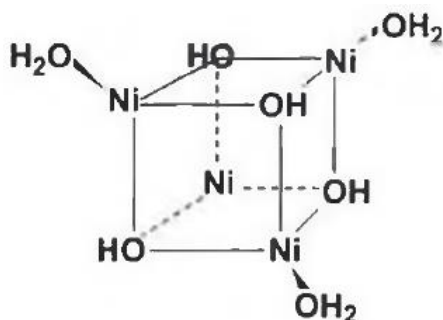


Figura 3.5. Estructura del tetrámero de níquel. Imagen tomada de la referencia 7.

En el caso de los complejos de níquel que tienen ligantes diferentes al agua (o *adicionales*), se espera que la polimerización permita generar cadenas más largas e interconectadas, lo cual dirige hacia un tamaño de partícula mayor, aspecto que se observa con la metanolamina pero no con la etilendiamina. Y en el caso del cloro, que podría estar actuando como contraión, su carácter de ion favorece la coagulación de las partículas.

Posterior a la condensación e hidrólisis, tiene lugar la gelación, que se da cuando se forman uniones entre las partículas coloidales, y esto le da gran viscosidad al sistema porque las partículas crecen y se forman redes. Si se le da tiempo de formar estas uniones (*envejecimiento*) se llegará a un punto en el que se encogerá la red formada. En este proyecto no se envejecieron las disoluciones, ya que en los casos de NiO-MEA y NiO-HCl-n se observó que eran inestables, ya que después de un tiempo se generaba un gel y un sobrenadante. Con respecto a la presencia de partículas en las disoluciones, se cree que sí se encuentran presentes y la activación de los sustratos favorece su adherencia. Es posible que tales partículas ya hayan pasado por un proceso de condensación e hidrólisis. Posteriormente, de forma espontánea se deberían expulsar a los disolventes del gel, sin embargo, en este proceso, así como la formación del óxido de níquel, se aceleran con el tratamiento térmico en las parrillas, y a través del recocido se favorece la eliminación de defectos en la red y densifica el material.

3.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

Se obtuvieron películas delgadas de óxido de níquel (II) que cumplieron con las condiciones de transparencia, uniformidad, espesor, morfología y estructura a través de la técnica de *spin coating*, utilizando las disoluciones NiO-MEA, NiO-HCl-n, NiO-EN y NiO-X.

La disolución precursora NiO-MEA fue desarrollada por el Dr. Carlos Alberto Rodríguez en el IER, a cargo de la Dra. Hailin Zhao Hu, y se utilizó como referencia para las demás disoluciones precursoras.

A continuación, se describe la metodología que se siguió en la optimización de los procesos de obtención de las películas de NiO con las disoluciones NiO-HCl-n, NiO-EN y NiO-X.

3.2.1 Películas de óxido de níquel obtenidas a partir de las disoluciones NiO-HCl-n

Tomando como referencia la disolución precursora NiO-MEA, con la cual se pueden obtener películas delgadas transparentes, cristalinas, de espesor suficiente y con cierto grado de continuidad, se decidió cambiar el ligante monoetanolamina por cloro, ya que este último presenta algunas ventajas con respecto al primero: a pesar de que sus precursores en forma de ácido son corrosivos, el manejo de sus desechos es más sencillo, es más fácil de conservar, de adquirir y la exposición al mismo no tiene los mismos efectos a largo plazo en la salud.

Se probaron tres concentraciones basadas en la relación estequiométrica entre el ligante y el níquel, que fueron 1:2 ($n=0.5$), 1:1 ($n=1$) y 2:1 ($n=2$). Para obtener películas a partir de la disolución NiO-HCl-n se utilizaron las mismas condiciones experimentales que se requieren para la disolución NiOx-MEA, sin embargo, las películas obtenidas no tenían el mismo grado de transparencia, ya que eran opacas y predominaba el color blanco. Para resolver este problema se experimentó con variaciones en la calidad de los reactivos: se utilizaron acetato de níquel y metoxietanol secos, sin observarse que esto impidiera que las películas de óxido de níquel se tornaran blanquecinas y opacas al retirarlas de las parrillas. Por lo que posteriormente se procedió a probar variaciones en el tiempo del tratamiento térmico a 300°C: además de mantener un control de 10 min, también

se probaron tiempos de 30, 60 y 120 minutos. Los resultados se presentan en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Observaciones sobre el aspecto de las películas de NiOx-HCl-1 y NiOx-HCl-2 con diferentes tiempos de tratamiento térmico a 300°C.			
Tiempo de tratamiento (min)	¿Es transparente?	Observaciones	Estabilidad a lo largo del tiempo
10	No	La película empieza siendo transparente, pero después de retirarla de la mufla se hace opaca	No se estudió
30	No		No se estudió
45	No		No se estudió
60	Sí	Se mantiene transparente al enfriarse, sin embargo aquellas películas situadas en zonas de la parrilla que tuvieran gradientes térmicos, mostraban zonas blancas opacas.	Se mantiene transparente
120	Sí	Se mantiene transparente al enfriarse, sin embargo, aquellas películas situadas en zonas de la parrilla que tuvieran gradientes térmicos, mostraban zonas blancas opacas. Recién sintetizadas, estas películas mostraron el mejor aspecto.	Después de una semana se observó la aparición de pequeñas partículas blancas en el seno de la película

Inicialmente, dado que en el momento de su obtención fueron las películas que visualmente tenían mejor aspecto en términos de transparencia, la duración del tratamiento térmico seleccionada fue de 2 horas, sin embargo, al revisar las películas después de una semana, se observó que habían aparecido pequeñas partículas blancas en el interior de la película, por lo que para la fabricación de celdas solares se decidió continuar con la duración del tratamiento térmico de 1 hora.

3.2.2 Películas de óxido de níquel obtenidas a partir de la disolución NiO-EN

La optimización del depósito de películas de NiO con la disolución precursora que contenía etilenglicol, nitrato de níquel y etilendiamina se llevó a cabo en dos etapas, que se describen a continuación:

1. Se depositaron películas con la disolución precursora de 291 mg/mL, que en apariencia generaba películas continuas. Dado que teóricamente el espesor obtenido permitía cubrir el sustrato de FTO, se hicieron imágenes por SEM, sin embargo, se descubrió a través de esta técnica que no se estaban obteniendo películas continuas y tampoco se estaba cubriendo la totalidad del sustrato.
2. Para aumentar el espesor de la película se decidió incrementar el número de capas depositadas. Se consideró que, dado el espesor estimado por perfilometría, con dos capas era suficiente, además de que incrementar el número de depósitos implicaba una complicación adicional al proceso. Nuevamente se hicieron imágenes por SEM, en las cuales se observó que sí se recubre el sustrato a través de una película conformada por nanopartículas que coalescieron para formar una capa compacta. Estas películas se utilizaron para hacer celdas solares.
3. Como una alternativa al depósito de dos capas, se prepararon películas con disoluciones precursoras más concentradas, con el doble (2x) y el triple (3x) de la cantidad de nitrato de níquel y etilendiamina, con respecto a la disolución utilizada en las películas de las etapas anteriores. Se midieron los espesores de tales películas, y de acuerdo con los resultados reportados en la **Tabla 3.3**, la disolución 3x y la 2x a 2500 revoluciones podrían ser buenas candidatas para fabricar películas de una sola capa, en lugar de dos. Dado que no se hicieron más caracterizaciones de estas películas y se obtuvieron de forma posterior a las películas de doble depósito, no se utilizaron en celdas solares.

Tabla 3.3. Espesores de películas de óxido de níquel con disolución NiO-EN más concentrada.

Etiqueta	Concentración	Velocidad de rotación (RPM)	Espesor (nm)
2x	582 mg/mL	2500	124 ± 34
2x	582 mg/mL	3000	65 ± 24
3x	873 mg/mL	2500	182 ± 39
3x	873 mg/mL	3000	142 ± 27

3.2.3 Películas de óxido de níquel obtenidas a partir de la disolución NiO-X

La obtención de películas de óxido de níquel a partir de la disolución precursora de composición más sencilla representó el reto más atractivo debido a los riesgos a la salud y al medio ambiente que implica el uso de reactivos tóxicos. La disolución NiO-X, al estar compuesta únicamente por etanol y nitrato de níquel hexahidratado resulta de interés por las siguientes razones:

- El etanol no tiene el mismo nivel de toxicidad ni de dificultad en su manejo de residuos que el metoxietanol y el etilenglicol, y también es de menor costo.
- No se requiere un ligante, aspecto que también disminuye la toxicidad de la disolución y sus residuos, por lo que también representa un decremento en su precio, en comparación con las otras disoluciones precursoras.

Por otra parte, la ausencia de un ligante y el uso de un disolvente con una viscosidad tan baja, en comparación con las otras formulaciones, conllevan ciertas dificultades en el depósito de películas delgadas a través de la disolución precursora NiO-X:

- La adherencia a los sustratos es considerablemente menor, especialmente en el caso de los sustratos de vidrio.
- El espesor de las películas era bajo.

Por lo que esta disolución requirió un proceso más largo para su optimización. A continuación, se detalla dicho proceso:

1. Se fabricaron películas de NiO con concentración de 29, 145 y 291 g/mL. Se observó que las películas de mayor concentración generaban recubrimientos opacos, porosos y discontinuos, por lo que se continuó únicamente con la concentración de 29 mg/mL.
2. Con el fin de incrementar el espesor de las películas se buscó aumentar la concentración de las disoluciones precursoras: considerando que en la etapa anterior se observó que a mayor concentración las películas dejan de ser transparentes, se definieron concentraciones entre 29 y 145 mg/mL, ya que la primera genera recubrimientos transparentes y la segunda blancos, por lo que se buscó una concentración mayor a 29 mg/mL que no genere recubrimientos opacos y no transparentes. En todos los casos se hicieron disoluciones cuya

preparación incluyó agitación a 50°C, sin embargo, no se observaron cambios significativos con respecto a las versiones con agitación a temperatura ambiente. En la **Tabla 3.4.** se presenta lo observado en las películas obtenidas.

Tabla 3.4. Aspecto de las películas elaboradas con disoluciones precursoras de concentraciones entre 29 y 154 mg/mL.					
Concentración (mg/mL)	29	58	87	116	145
¿Son transparentes?	Sí	Sí/No	No	No	No

Se observa que solo las películas de las concentraciones de 29 y 58 mg/mL son idóneas en cuestión de transparencia, sin embargo, no se logró incrementar el espesor lo suficiente para cubrir por completo los sustratos de FTO. En el caso particular de la disolución de 58 mg/mL en algunas ocasiones se obtenían películas opacas, no obstante, no se experimentó lo suficiente con esta concentración en particular como para encontrar la explicación a este fenómeno, pero este aspecto puede ser explorando en trabajos futuros.

3. Con el fin de incrementar el espesor sin comprometer la transparencia por la concentración, se recurrió a la estrategia de la obtención de la película de óxido de níquel a través del depósito de múltiples capas. Se hicieron las combinaciones que se describen en la **Tabla 3.5,** que se muestra a continuación:

Tabla 3.5. Transparencia de películas de óxido de níquel de dos capas.		
Concentración del depósito 1 (mg/mL)	Concentración del depósito 2 (mg/mL)	¿Es transparente?
29	29	Sí
29	58	Sí
29	87	No
58	58	No
58	87	No

El mayor espesor de película de óxido de níquel transparente se obtuvo con un primer depósito de disolución de 29 mg/mL y un segundo depósito de 58 mg/mL. Estas condiciones de depósito fueron las que se utilizaron para hacer celdas solares.

3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL II

Con el fin de facilitar la identificación de películas de óxido de níquel, con relación a sus condiciones de síntesis optimizadas, se presentan en la **Tabla 3.6** los aspectos principales del procedimiento de obtención, por disolución precursora.

Tabla 3.6. Resumen de los 5 tipos de disoluciones precursoras para el depósito de películas delgadas de óxido de níquel.

Nombre	Fuente de níquel (A)	Disolvente	Estabilizador o ligante (B)	Conc. A en disolvente (mg/mL)	Ratio molar B:A	Tiempo de tratamiento térmico en parrilla
NiO-MEA	Acetato de níquel	2-metoxietanol	Monoetanolamina (MEA)	300	1:1	10 min – 300°
NiO-HCl-1			HCl (Ni:Cl = 1:1)	300	1:1	10 min – 100° 10 min – 200° 60 min – 300°
			HCl (Ni:Cl = 1:2)	300	2:1	10 min – 100° 10 min – 200° 60 min – 300°
NiO-X (Etanol)	Nitrato de níquel	Etanol	-	29 y 58	-	10 min – 100° 10 min – 200° 10 min – 300°
NiO-EN (etilenglicol)		Etilenglicol	Etilendiamina (EN)	291	1:1	10 min – 100° + 10 min – 200° + 10 min – 300°

3.3.1 Difracción de rayos X

Para identificar las posibles fases cristalinas, se hizo difracción de rayos X a las películas de NiO obtenidas con las disoluciones precursoras NiO-MEA, NiO-HCl-1, NiO-HCl-2, NiO-X y NiO-EN. En la **Figura 3.6** se muestran los difractogramas de las películas obtenidas con cada disolución. A través del patrón de difracción se identificó la fase cristalina del material: en todos los casos se obtuvo óxido de níquel (II), específicamente la fase conocida como bunsenita. En todos los patrones de difracción se observan tres picos correspondientes a los planos (111), (200) y (220), que coinciden con los que reporta la Tarjeta de identificación #47-1049. La estructura cristalina correspondiente es cúbica, con parámetro de red de $4.1776 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ (*parámetro de la red \pm desviación estándar*).

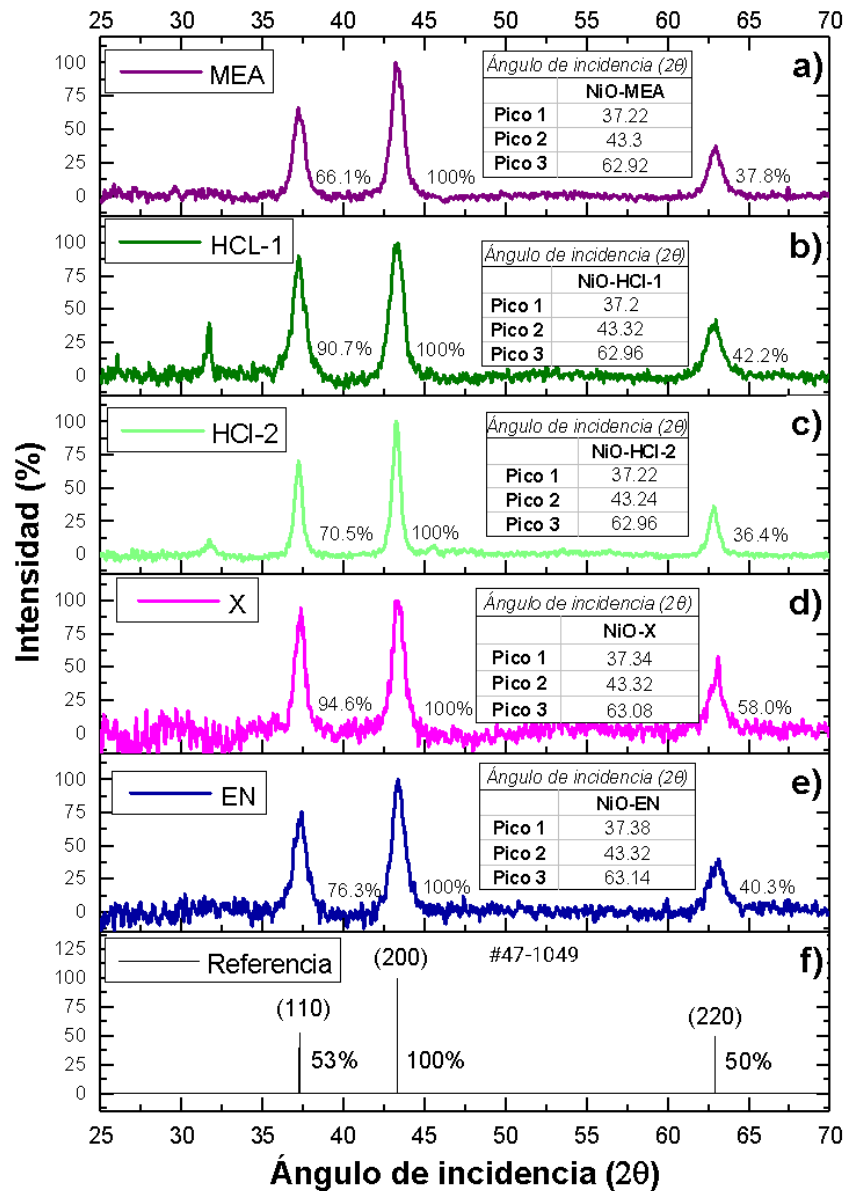


Figura 3.6. Difractogramas de las películas de óxido de níquel obtenidas con las disoluciones precursoras: a) NiOx-MEA, b) NiO-HCL-1, c) NiO-HCL-2, d) NiO-X, e) NiO-EN y f) Tarjeta 47-1049 con las reflexiones que aparecen entre 25-70 2θ .

A pesar de que en todos los casos se identificó positivamente la fase bunsenita, el crecimiento del cristal no se presenta exactamente en las mismas proporciones que en la tarjeta de identificación #47-1049. En la **Figura 3.7** se muestran los principales planos cristalinos del óxido de níquel (II) fase bunsenita: (a) la celda

unitaria, (b) la celda con plano (110) resaltado y (c) celda con plano (200) resaltado. El plano principal, que se ilustra en la **Figura 3.7c**, sigue siendo (200), sin embargo, con respecto a los planos (110) y (220) hay variaciones. De forma generalizada se observa un incremento en la intensidad del plano (110), ilustrado en la **Figura 3.7b**, así como la disminución de las cuentas del plano (220). Asimismo, los picos de los difractogramas de las películas delgadas obtenidas tienen una base ancha, que es una señal del tamaño de grano pequeño presente en las películas, y que es congruente con el hecho de que el material esté en forma de película. Su baja cristalinidad es una consecuencia del método de depósito y la duración del tratamiento térmico. Sin embargo, aunque el incrementar el tamaño de grano y la disminución de los defectos de red tiene ventajas muy significativas, se busca evitar tratamientos térmicos de larga duración o muy altas temperaturas, ya que esto podría encarecer la fabricación de este material.

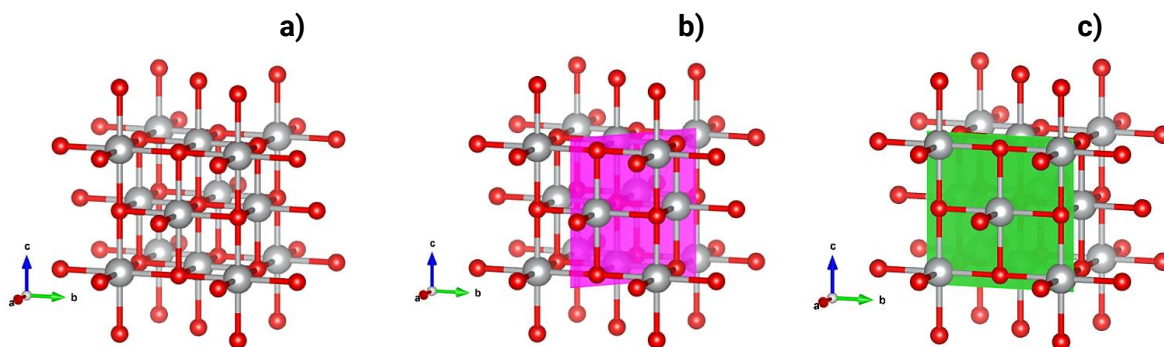


Figura 3.7. Principales planos cristalinos del óxido de níquel (II), fase bunsenita: a) celda unitaria, b) celda con plano (110) resaltado y c) celda con plano (200) resaltado.

En el caso de las películas NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2, en el difractograma de la **Figura 3.7 (b) y (c)** se observan señales de menor intensidad, adicionales a las correspondientes al NiO, lo cual implica la presencia de impurezas en tales películas. Lo más probable es que la impureza sea NiCl₂, sin embargo, en este trabajo no se identificó.

3.3.2 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

En colaboración con los Dres. Guillermo Suárez Campos y Mérida Sotelo Lerma de la Universidad de Sonora, se caracterizaron las películas de óxido de níquel con Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (*XPS, por sus siglas en inglés*). Se utilizó

un equipo *Perkin Elmer PHI 5100 XPS instrument* instrumentado con una fuente de Rayos-X non-monocromático Mg K α (1253.6 eV). El analizador hemisférico fue operado a un paso constante de energía de 15 eV. La escala de la energía de enlace (*binding energy*) fue calibrada y relacionada con O 1s, asociado con las muestras de NiO localizado en 129.5 eV. El proceso de ajuste se llevó a cabo con el software AAnalyzer® (*referencia 8*) para determinar la posición, ancho y área de picos. La composición química de cada muestra fue obtenida usando el área completa de las bandas de Ni 2p and O 1s correspondiente al óxido metálico NiO⁹⁻¹¹.

La técnica de XPS se emplea para analizar el ambiente químico de átomos que se encuentran en una superficie, con masas molares mayores que la del cloro. La profundidad de penetración de esta técnica oscila alrededor de 5 a 10 nanómetros. La química de superficie de las películas de óxido de níquel es muy importante para su aplicación en celdas solares de perovskita. Dependiendo de los estados de oxidación de los átomos de NiO, estos podrían reaccionar con la capa de perovskita, formando productos eléctricamente aislantes que originaría una baja eficiencia de conversión de las celdas. Por tal motivo, se hicieron análisis de las superficies de los cinco tipos de películas de óxido de níquel con la técnica de XPS para obtener la información sobre los posibles estados de oxidación que tienen los átomos de níquel y oxígeno en cada muestra.

En la **Figura 3.8(a)** están los espectros de XPS de alta resolución de las cinco muestras en la zona de energía de enlace de Ni 2p_{3/2}. Los datos originales son aquellas curvas punteadas de color negro que pueden dividirse en dos bandas: la principal que está entre 851 a 859 eV y la satelital (*color verde olivo*) entre 858 y 865 eV. En el caso de la banda principal, esta puede ser ajustada por dos sub-bandas a través de la deconvolución¹²⁻¹⁵: (1) la banda negra de línea continua en 854.2 eV se asocia con el estado final de *c3d⁹L* del octaedro coordinado NiO₆, correspondiente al NiO estequiométrico. Aquí *c* representa a un hueco en el nivel núcleo de Ni 2p, y es un hueco en la banda de ligante. (2) El hombro de NiO centrado en ~856 eV se desconvoluciona en dos picos, uno en 855.9 eV (*azul*) y otro en 857.5 eV (*rojo*). Estas dos señales están asociadas con las vacancias de oxígeno del cluster piramidal de NiO₅ y también con NiOOH en ~856.1 eV y Ni³⁺ en ~857.4 eV^{14,15}. Como se observa en la **Figura 3.8(a)**, las cinco muestras de óxido de níquel contienen el pico principal del NiO estequiométrico en 854.3 eV (*bandas negras*). Además, el uso de diferentes disolventes y/o ligantes tiene un impacto directo en las intensidades relativas de las bandas principales (*negro, azul y rojo*).

En la Figura 3.8(b) están los espectros originales de XPS de alta resolución en la región de O 1s de las cinco muestras de óxido de níquel, representados por curvas punteadas de color negro. Estos espectros se pueden ajustar con 4 sub-bandas relacionadas con diferentes especies de oxígeno: 529.4 eV (azul), 530.7 eV (rojo), 531.1 eV (verde olivo) y 532.4 eV (rojo vino). En literatura se reporta que los cristales de NiO estequiométrico dan una banda fuerte y pronunciada en 529.4 eV y otra débil en 531.1 eV, que puede estar relacionadas con los sitios defectuosos dentro del cristal¹². Por otro lado, el compuesto Ni(OH)₂ muestra una banda angosta en la energía de enlace alrededor de ~530.9 eV o ~530.5 eV^{12,15,16}, NiOOH muestra una energía de enlace en 531.0-531.5 eV. Finalmente, la banda en 532.4 eV se podría asociar con agua u O₂ adsorbido¹², o a compuestos de níquel (III) no estequiométrico (Ni³⁺) dan una energía de enlace en ~533 eV¹².

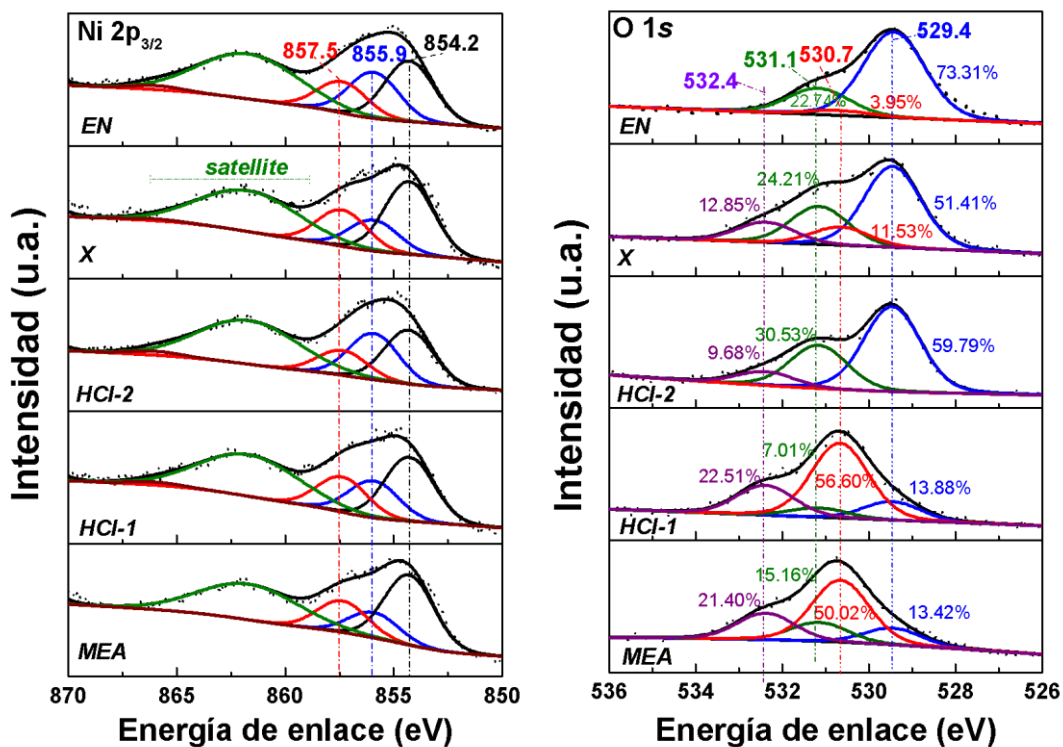


Figura 3.8. Espectros XPS de alta resolución en la región de (a) Ni 2p_{3/2} and (b) O 1s de las cinco películas de óxido de níquel: MEA, HCl-1, HCl-2, X y EN.

Las intensidades relativas de las cuatro bandas de oxígeno O 1s en la **Figura 3.8(b)** dependen en gran medida de la composición de las disoluciones precursoras, a partir de las cuales se formaron las películas de óxido de níquel. Entre las cinco muestras, la NiO-EN muestra la más alta intensidad relativa en 529.4 eV (73.31%),

lo cual sugiere que el compuesto sintetizado a partir de la disolución de nitrato de níquel con etilenglicol como disolvente y etilendiamina como ligante, permite obtener el NiO más estequiométrico. Las muestras NiO-HCl-2 y NiO-X muestran una intensidad intermedia en esta banda, 59.79% y 51.41%, respectivamente. Las muestras NiO-MEA y NiO-HCl-1 son las que tienen menos porcentaje del NiO estequiométrico en la superficie, dando un porcentaje de la banda de 529.4 eV solo de alrededor de 13%.

En cuanto a la intensidad relativa de la banda de 530.7 eV, es muy alta en las muestras de NiO-MEA y NiO-HCl-1, 50.02% y 56.60%, respectivamente. Su intensidad es más baja en NiO-X (11.53%), muy baja en la muestra de NiO-EN (3.95%) y casi nula en NiO-HCl-2. Si consideramos que se empleó un exceso de HCl para preparar la muestra de NiO-HCl-2, y en esta muestra no se observa la banda de 530.7 eV, podríamos asumir que la banda de 530.7 eV podría relacionarse con las especies defectuosas de hidróxidos de níquel en la superficie de las películas de óxido de níquel, así como la impureza detectada. Esto sugiere que debería de haber una mayor proporción de especies de hidróxidos en las muestras de NiO-MEA y NiO-HCl-1.

Por otro lado, la banda en 531.1 eV que se asocia a sitios defectuosos dentro del cristal de NiO es amplia y débil en comparación con la de 529.4 eV¹⁷. Una mayor concentración relativa en la banda de 531.1 eV sugiere la posible coexistencia de sitios defectuosos de NiO y especies de NiOH¹² en la superficie de todas las películas de NiO. Se puede observar en la Figura 3.9 que el NiO-EN da la relación más alta y la muestra NiO-MEA, la más baja. Lo que sugiere que NiO-EN contiene la menor concentración de NiOOH y NiO-MEA la mayor. La banda de 530.7 eV solo está ausente en la muestra de NiO-HCl-2. Por lo tanto, se puede suponer que esta banda está relacionada con especies defectuosas en la superficie de las películas delgadas de NiO.

Finalmente, debido a que todas las muestras de NiO fueron preparadas y analizadas bajo las mismas condiciones ambientales, la banda en 532.4 eV no debería considerarse como la presencia de las moléculas de agua u O₂ adsorbidas o absorbidas en la superficie de las muestras, por lo que atribuirla a especies de NiOOH sería más razonable.

Las altas intensidades relativas de las bandas 532.4 eV se observan en las muestras NiO-MEA (21.40%) y NiO-HCl-1 (22.51%), que es congruente con las

intensidades en las bandas de 530.7 eV, pues tienen un origen similar. Las muestras que presentan menor intensidad en esta banda son NiO-X (12.85%) y NiO-HCl-2 (9.68%). En la muestra NiO-EN esta banda está ausente.

En resumen, los resultados de XPS indican que en la superficie de las películas de óxido de níquel existen no solamente el óxido de níquel estequiométrico, NiO, sino que también podrían estar presentes el hidróxido de níquel o la especie hidroxioxido de níquel. Las muestras NiO-MEA, NiO-HCl-1 son las que tienen un mayor porcentaje de estas sustancias, seguidas por NiO-HCl-2 y NiO-X. La muestra NiO-EN es la que presenta el mayor porcentaje de la fase NiO y la menor proporción de otras especies de níquel. En la **Figura 3.9** muestran los porcentajes atómicos de oxígeno y níquel en la superficie de cada una de las cinco muestras de óxido de níquel, determinados por la técnica de XPS. Se observa que las muestras de NiO-MEA y NiO-HCl-2 contienen una menor cantidad de átomos de oxígeno, cuyo O/Ni cociente es de 0.92 ± 0.10 . Para las muestras de NiO-HCl-1 y NiO-X, este cociente es de 1.19 ± 0.12 y 1.22 ± 0.12 , respectivamente, mostrando un exceso de oxígeno en la superficie. De entre las cinco muestras de óxido de níquel, la muestra NiO-EN tiene el cociente de O/Ni más cercano a 1, que es de 1.10 ± 0.11 .

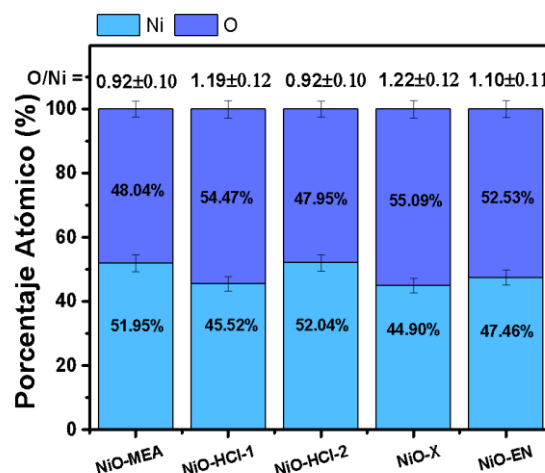


Figura 3.9. Cociente atómico de oxígeno vs. Níquel (O/Ni) en la superficie de las muestras de óxido de níquel.

3.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ÓPTICA DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

3.4.1 Fotografías simples

Se mencionó que uno de los requisitos más importantes de las películas delgadas de óxido de níquel era su transparencia y uniformidad, por lo que en la **Figura 3.9** se presentan fotografías donde se aprecia la uniformidad y transparencia del material. En las fotografías se observan sustratos cuadrados con un recubrimiento grisáceo, del cual se dejó una franja rectangular sin recubrir, que se encuentra en la parte de abajo. Como se menciona, se aprecia la transparencia del recubrimiento porque es posible observar el fondo blanco.

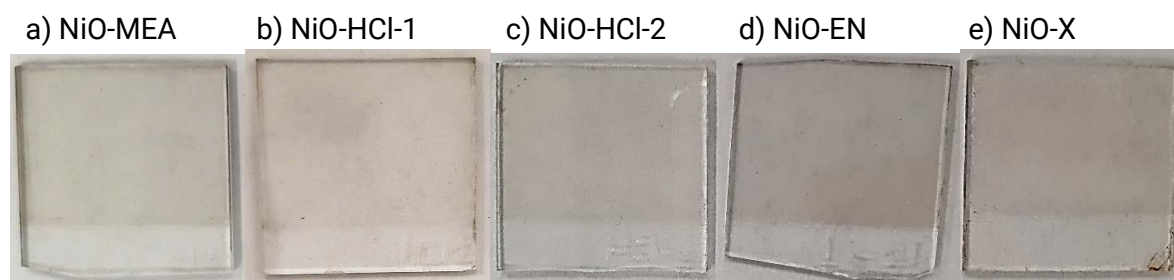


Figura 3.10. Fotografías simples de las películas de óxido de níquel (II) obtenidas con diferentes disoluciones precursoras.

En las fotografías de la **Figura 3.10** se aprecia que, en todos los casos, independientemente de la disolución precursora utilizada, se obtienen películas delgadas transparentes de color gris. Lamentablemente en tales fotografías no se logró captar la iridiscencia de las películas por el ángulo en el que fueron tomadas, sin embargo si se observan en ángulos menores a 90° e puede percibir lo siguiente: en el caso de NiO-MEA y NiO-HCl-n estas películas tenían una iridiscencia verde-amarillenta y en algunos casos, azul claro. En el caso de las películas NiO-EN y NiO-X era plateada-blanquecina.

Al buscar que el material sea una ventana transparente para el espectro visible, se consideró válida a la opacidad como un primer criterio de descarte, por lo que si alguna de las películas se volvía opaca o se apreciaba la presencia de partículas incluidas en el seno del material, se descartaba.

3.4.2 Fotografías al microscopio

También se tomaron fotografías con aumento, haciendo uso del microscopio BX50, que se presentan a continuación en la **Figura 3.12**.

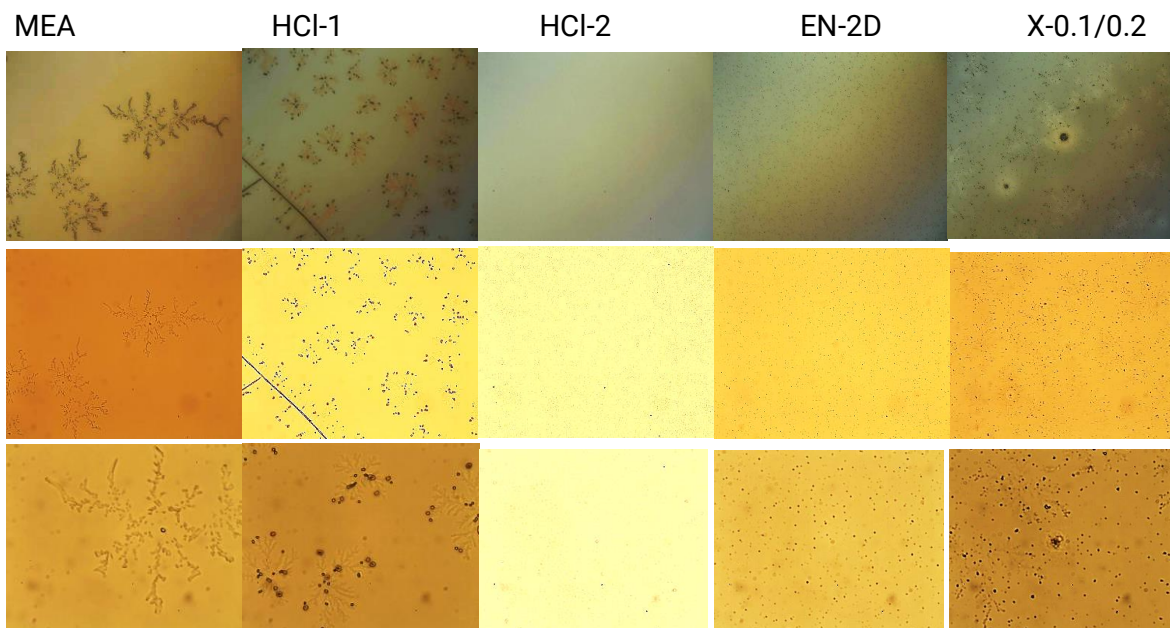


Figura 3.11. Imágenes tomadas con microscopio óptico. La primera y la segunda fila corresponden a 40 aumentos, y la tercera a 100 aumentos. La primera y la segunda fila de imágenes tienen iluminación inferior y la tercera, superior.

En el caso de las películas NiO-MEA y HCl-1, a pesar de que a simple vista parecían ser transparentes, ante el microscopio fue posible apreciar pequeñas partículas de color oscuro (*primera fila de imágenes de la Figura 3.11*), con apariencia dendrítica y que eran de mayor tamaño en NiO-MEA. En este caso se observa un contraste entre películas NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2, en las que la primera tuvo un tratamiento térmico corto de formación de película, y la segunda tuvo un tratamiento de 1 h, y se observa que, en el segundo caso, las partículas son de menor tamaño y no se aprecia crecimiento ramificado de las partículas.

El aspecto de las películas NiO-EN y NiO-X es muy similar tanto en tamaño como en distribución de las partículas, sin embargo, se aprecia una mayor uniformidad en el caso de NiO-EN. En el caso de estas películas, esta mayor uniformidad en comparación con NiO-MEA y NiO-HCl-1 se puede atribuir tanto a su doble tratamiento térmico (*porque por cada capa se requirió un tratamiento de secado y formación de película en parrillas*), como a la composición de las disoluciones precursoras.

En la **Figura 3.12** se presentan imágenes al microscopio de películas anómalas: una película NiO-MEA transparente, pero con partículas blancas y una película NiO-HCl-2 opaca blanquecina. En el caso de NiO-MEA se hizo enfoque en una de las partículas que a simple vista era blanca, y se observa de color oscuro bajo el

microscopio, asimismo se puede notar que su morfología no es esférica-elipsoidal como se aprecia a simple vista, sino que es una ramificación del material. Esto es indeseable porque al representar una rugosidad de la superficie, favorece la reflexión de la radiación en múltiples direcciones, en lugar de permitir que la misma simplemente la atraviese como la ventana espectral que se esperaba obtener.

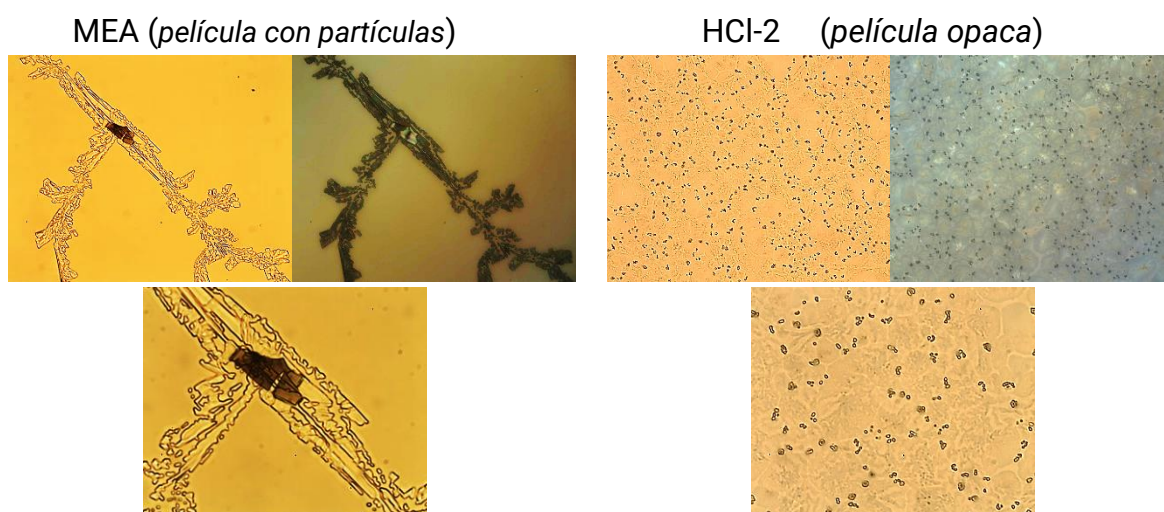


Figura 3.12. Imágenes de películas con defectos, tomadas con microscopio óptico. En la primera fila se trata de micrografías de 40 aumentos y en la segunda fila, de 100 aumentos.

En el caso de NiO-HCl-2, aunque no se observan partículas individuales, se trataba de una película opaca y blanquecina, y que bajo el microscopio mostraba una gran densidad de partículas oscuras interconectadas por surcos. Esta descripción de un material texturado nuevamente describe una superficie de morfología indeseada.

En el caso de la película NiO-MEA con partículas inmersas en su seno, se elaboró en una atmósfera con humedad relativa superior al 60%, por lo que la formación de Ni(OH)₂ a partir de agua atmosférica debe ser un factor a considerarse con respecto a la morfología que se desee obtener y que en el caso de este proyecto, es un factor preponderante, al afectar directamente la cantidad de radiación que se podrá convertir en energía eléctrica.

Por otra parte, la película NiO-HCl-1 opaca fue obtenida con un tratamiento térmico de formación de película en parrilla, de duración menor a 60 minutos, lo cual permite especular que durante ese intervalo la red cristalina es suficientemente plástica y dinámica como para reacomodarse y no generar estructuras porosas o irregulares.

3.4.3 Caracterización óptica

Se hicieron análisis por espectroscopía UV-VIS a las películas de óxido de níquel (II). Los espectros de reflectancia y transmitancia óptica de las películas de óxido de níquel se presentan en la **Figura 3.13**.

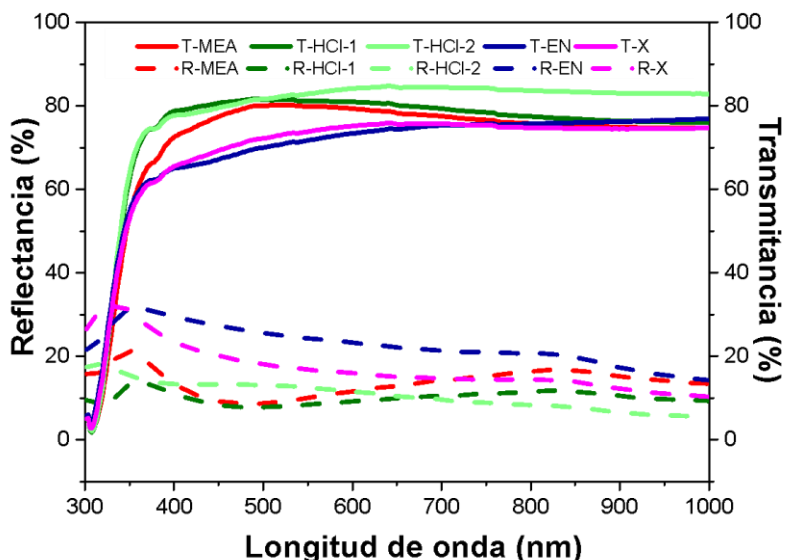


Figura 3.13. Espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de NiO obtenidas con cada una de las disoluciones precursoras estudiadas.

En el caso de los espectros de transmitancia, que corresponden a las líneas continuas, se observa que, en su zona de mayor transparencia, la transmitancia de todas las películas ronda el 80%, siendo la más transparente NiO-HCl-2. Este es el rasgo que demuestra la transparencia del material de forma más contundente. Entre aproximadamente 650 y 1000 nm, el resto de las películas tiene casi el mismo comportamiento, una transmitancia mayor al 75%. Este hecho es particularmente afortunado porque el 47.2% de la radiación solar incidente corresponde al espectro visible, ubicado entre 400 y 700 nm, y el 45.6% al infrarrojo cercano, cubre entre 700 y 4000 nm⁴, zonas que de acuerdo a lo que muestra la **Figura 3.13**, son de una alta transparencia en las películas, especialmente el infrarrojo cercano, por lo que este espectro permite demostrar el gran potencial de las películas de óxido de níquel para su aplicación como capa transportadora de huecos en la estructura invertida de las celdas solares de perovskita híbrida.

Adicionalmente, en longitudes de onda de ~ 650 nm, NiO-MEA y NiO-HCl-1 incrementan su transmitancia hasta rebasar el 80%. Contrastantemente, aproximadamente en la misma longitud de onda en la que NiO-MEA y NiO-HCl-1 incrementan su transmitancia, NiO-EN y NiO-X la disminuyen. Los espectros de transmitancia de todas las películas muestran un "hombro" que se dibuja entre ~ 410 y ~ 380 nm, donde se aprecia una caída muy pronunciada a 380 nm, seguida por una pequeña meseta, y una caída a partir de ~ 376 nm, a partir de la cual la transparencia espectral se pierde, por la entrada a una zona de absorción muy intensa, particular de la energía de la brecha interbanda. Este comportamiento de ventana espectral en el visible es típico de algunos grupos de sustancias inorgánicas, como algunos óxidos, ya que los fotones de las longitudes de onda del espectro visible no tienen energías suficientes para producir absorciones. En contraste con muchas sustancias orgánicas, que presentan interacciones con la radiación visible, debido a sus enlaces que son preponderantemente de menor energía.

Con respecto a los espectros de reflectancia, se puede apreciar que conforme se disminuye la longitud de onda y se incrementa la energía asociada, la reflectancia se incrementa. Se pueden apreciar dos picos muy suaves para todos los espectros, uno en ~ 950 nm y otro en ~ 340 nm.

A partir de los espectros de transmitancia y reflectancia se obtuvieron los gráficos de coeficiente de absorción del material en función de la longitud de onda y de su energía asociada, se presentan en la **Figura 3.14**. Estos gráficos, de forma concordante con lo observado en los espectros UV-VIS, muestran absorciones cercanas a cero en casi toda la zona analizada, con excepción de la región donde se ubica la energía de brecha, ya en la región ultravioleta, donde se aprecia un pico muy pronunciado, que crece a partir de ~ 3.5 eV o ~ 350 nm.

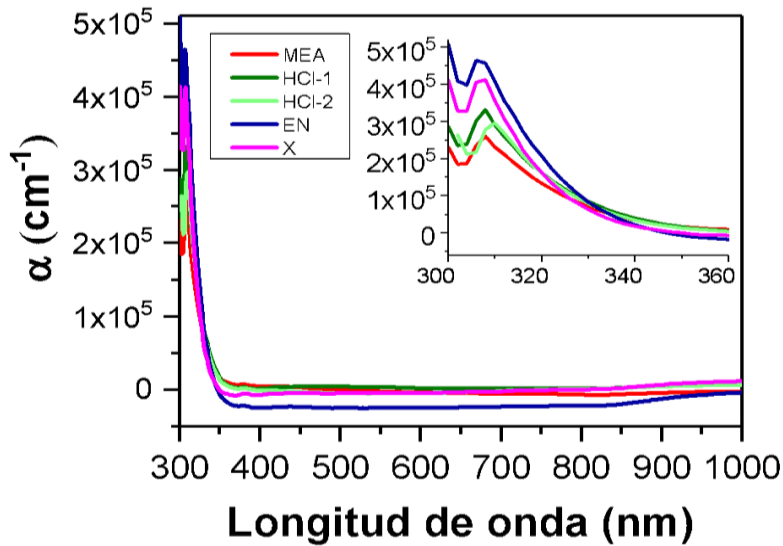


Figura 3.14. Coeficiente de absorción las películas de óxido de níquel (II) en función de la longitud de onda.

Con el objetivo de obtener la brecha energética óptica o *band gap* óptico de las diferentes películas de óxido de níquel, se hizo una regresión lineal de la recta ubicada en la zona en la que empieza la absorción óptica del material. Estas regresiones lineales se presentan a continuación, en la **Figura 3.15**. Se observa en esta figura algo muy similar a lo presentado en los espectros ultravioleta-visible, que es la transparencia del óxido de níquel en el intervalo visible.

Con relación al cálculo de la brecha energética interbanda, existen muchos trabajos en la literatura que utilizan el método de Tauc para calcularla. Para este trabajo también se llevó a cabo dicho cálculo, sin embargo, aunque la mayoría de los investigadores se decanta por obtener la brecha del NiO con transición directa^{18,19,20,21}, algunos otros lo hacen con la indirecta^{22,23,24} sin justificarlo en ninguno de los dos casos. Independientemente de ello, la obtención de la brecha por este método arroja valores relativamente alejados de los obtenidos a través del gráfico de coeficiente de absorción, como se observa en la **Tabla 3.7**.

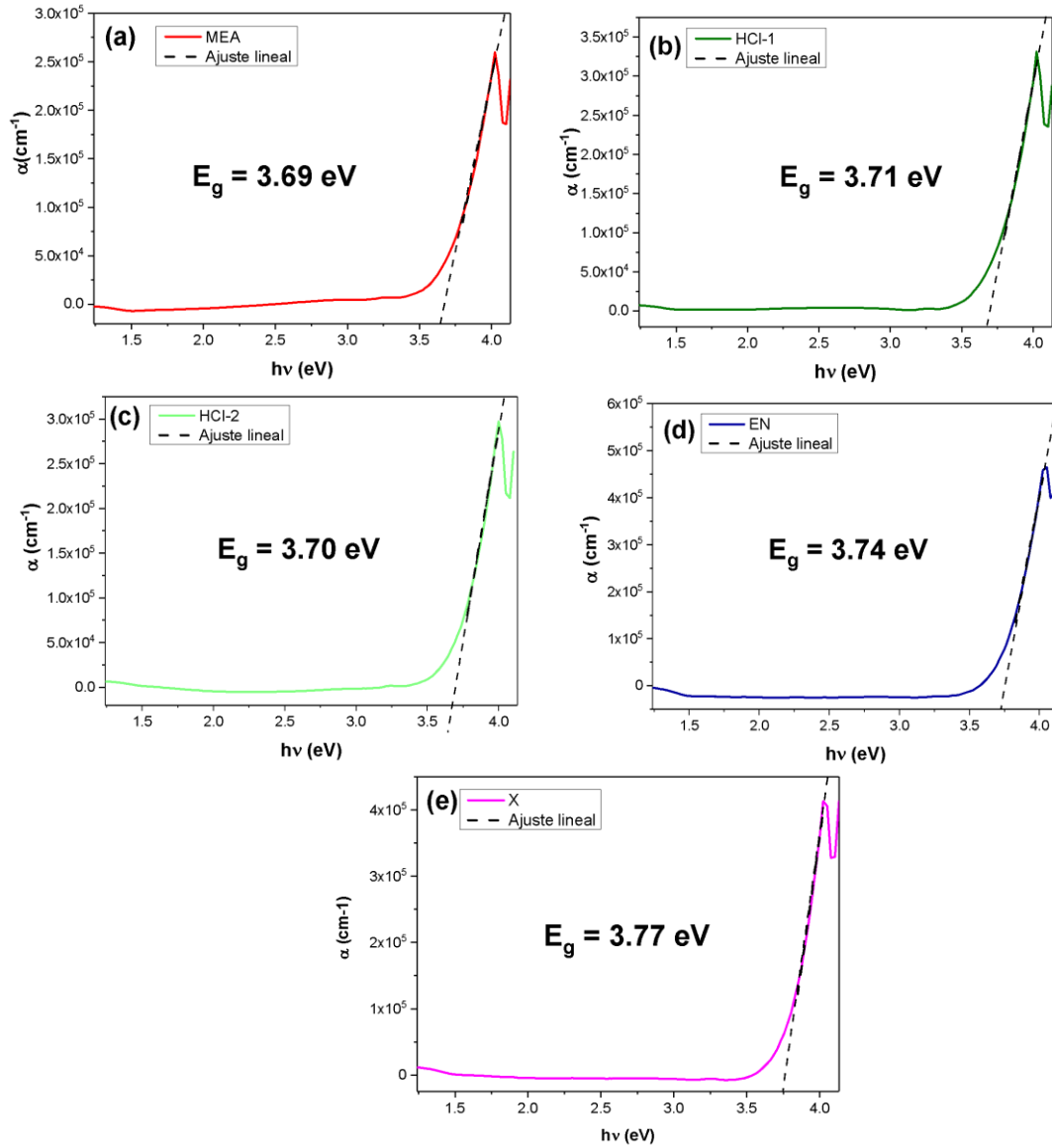


Figura 3.15. Gráficos de coeficiente de absorción en función de la energía para las películas de óxido de níquel, con su correspondiente valor de brecha: a) NiO-MEA, b) NiO-HCl-1, c) HCl-2, d) NiO-EN y e) NiO-X.

Tabla 3.7. Valores de E_g de acuerdo al método de obtención			
Película	E_g por gráfico de coeficiente de absorción (eV)	E_g por método de Tauc, transición directa (eV)	E_g por método de Tauc, transición indirecta (eV)
NiO-MEA	3.69	3.82	3.45
NiO-HCl-1	3.71	3.86	3.50
NiO-HCl-2	3.70	3.86	3.44
NiO-EN	3.74	3.88	3.56
NiO-X	3.77	3.89	3.60

3.4.4 Imágenes por Microscopía de barrido electrónico (SEM)

Habiendo obtenido la fase cristalina deseada, así como una apariencia aceptable, se hicieron imágenes de la superficie y de corte transversal de la película de óxido de níquel, por SEM.

A continuación, se hace una comparación entre las imágenes obtenidas con las disoluciones precursoras NiO-MEA y NiO-HCl-n, ya que al tener en común el disolvente metoxietanol y el acetato de níquel tetrahidratado, las películas se forman a partir de nanopartículas que comparten la misma geometría, pero que en términos de calidad de las películas, hay variaciones. Posteriormente se compararán las películas obtenidas a partir de disoluciones preparadas con nitrato de níquel hexahidratado, NiO-EN y NiO-X.

La **Figura 3.16** está integrada por imágenes de la superficie de las películas NiO-MEA y NiO-HCl-n. Como se mencionó antes y como se puede observar en la tercera fila de imágenes de la **Figura 3.16**, que tiene escala de 100 nm, las nanopartículas que forman las películas NiO-MEA y NiO-HCl-2 comparten la misma morfología. En la tercera fila la principal diferencia entre cada película radica en el tamaño de las partículas, que crecen conforme se incrementa la cantidad de cloruro y es muy similar en el caso en el que la relación estequiométrica estabilizador : níquel es 1:1, es decir, en las películas NiO-MEA y NiO-HCl-1. Por otra parte, regresando a la cantidad incremental de cloruro, se observa que las nanopartículas más pequeñas corresponden a la película NiO-HCl-0.5 y las más grandes a NiO-HCl-2. Desde esta segunda fila se aprecia que en la superficie de NiO-MEA hay pequeñas grietas y en las superficies de NiO-HCl-n, no. Estas grietas se pueden atribuir al tratamiento térmico de rampa 100/200/300 efectuado para obtener NiO-HCl-n, que no comparte NiO-MEA, ya que pasó de temperatura

ambiente a la última etapa, a 300°C, impidiendo que la liberación y descomposición de componentes orgánicos se llevara a cabo de forma gradual y propiciando la aparición de huecos y grietas. Esta diferencia en el tratamiento se debió a que se quería observar el efecto de la rampa de temperatura. Por último, en la 1ª fila se aprecia que las superficies tienen un patrón de oscuridad/luz como si fueran manchas, y que conforme se incrementa la cantidad de cloruro en la disolución precursora, las regiones de una misma tonalidad se van haciendo más grandes y esto se puede interpretar como uniformidad del material.

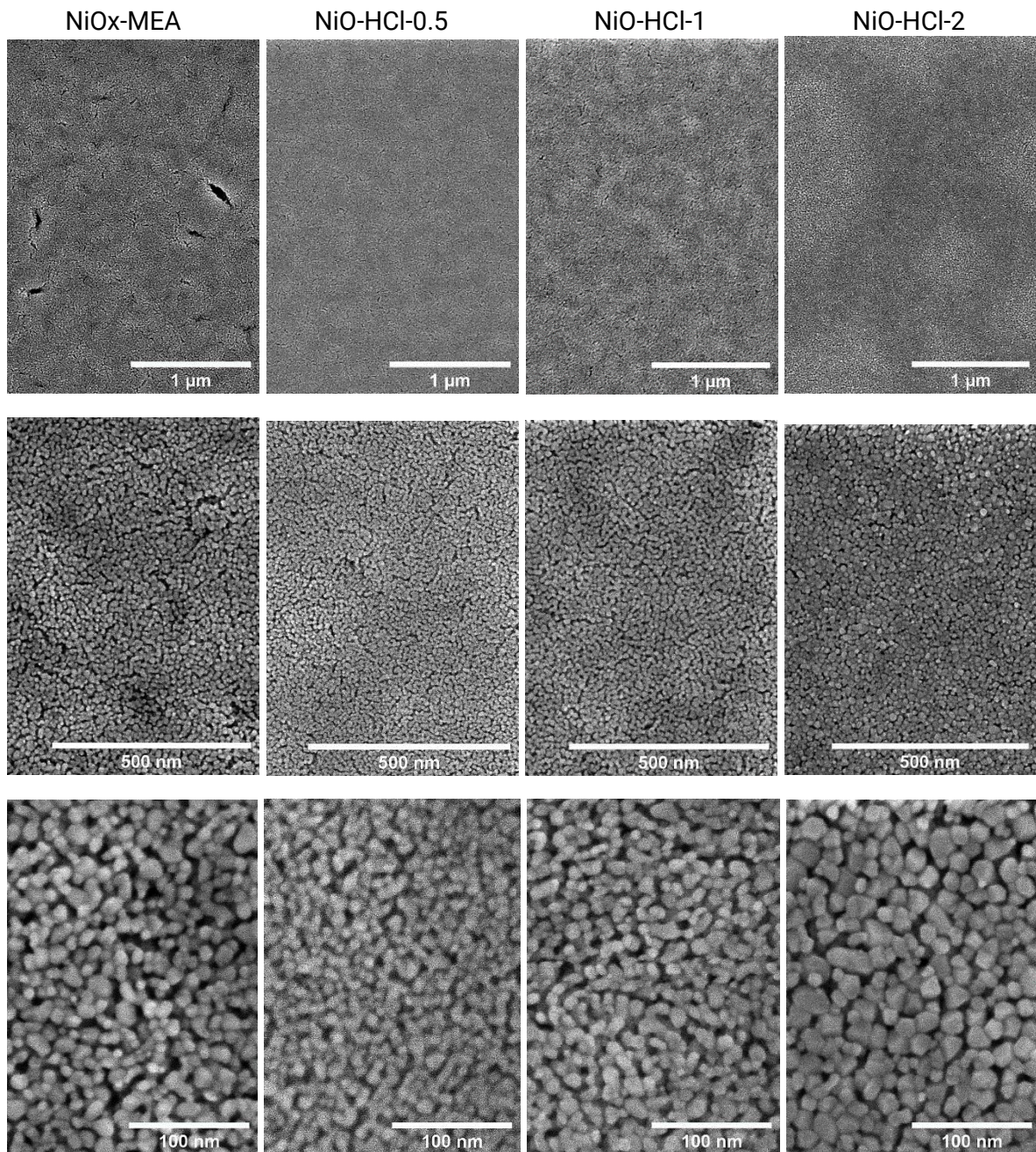


Figura 3.16. Imágenes SEM de la superficie de las películas de óxido de níquel obtenidas con las disoluciones NiO-MEA y NiO-HCl-*n*, con magnificaciones de 30 000x (1ª fila), 100 000x (2ª fila) y c) 300 000x (3ª fila). Todas las imágenes se obtuvieron por electrones secundarios de 5000 V.

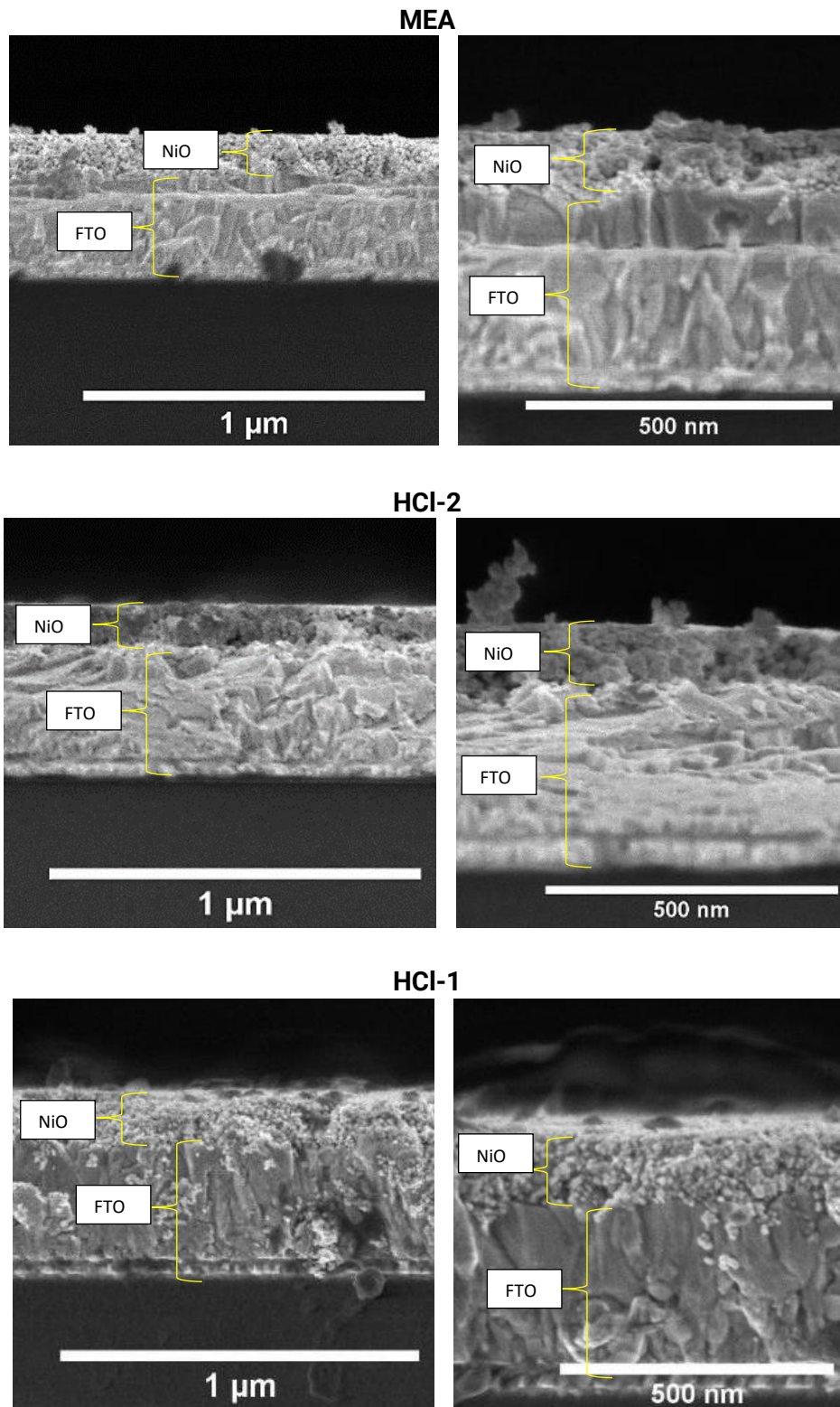


Figura 3.17(a). Imágenes SEM de corte transversal de las películas de óxido de níquel NiO-MEA y NiO-HCl-n, con diferentes magnificaciones: 50 000x, correspondientes a 1 μ m, y 100 000x de 500 nm. Todas las imágenes se obtuvieron por electrones secundarios de 1000 V.

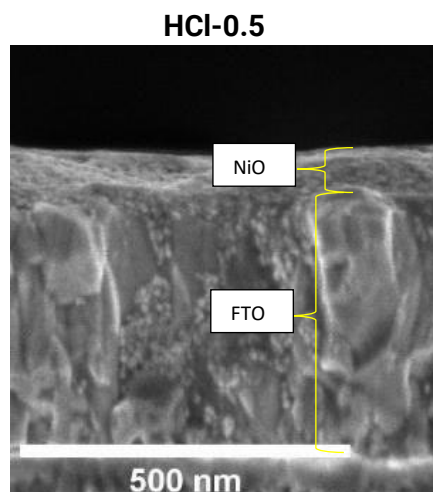


Figura 3.17(b). Imagen SEM de corte transversal de la película de óxido de níquel NiO-HCl-0.5, con magnificación de 100 000x. Se obtuvo por electrones secundarios de 1000 V.

También se tomaron imágenes de corte transversal de las películas, que se observa en la **Figura 3.17**. Sobre todo, en la 2ª fila, donde la escala es de 500 nm, se observa que conforme se utiliza una mayor cantidad de cloruro, la película se vuelve más compacta y de un espesor más constante. En el caso de NiO-HCl-0.5 no se considera que se tenga una película como tal, sino solamente nanopartículas depositadas sobre el FTO, ya que están muy dispersas sobre la superficie y no forman un bloque único. La película NiO-HCl-1 sí alcanzó cierto grado de compactación, aunque es considerablemente menor que NiO-MEA.

Por otra parte, aunque las partículas que forman NiO-MEA son de aproximadamente la mitad del tamaño que las de NiO-HCl-2, se observa que también alcanzan a formar un bloque continuo de material, casi tan eficientemente como NiO-HCl-2. Por lo que en este punto, se puede afirmar que la calidad de la película de NiO-HCl-2 en este aspecto es mejor que la de NiO-MEA, por lo que se cumple con el objetivo de sustituir el ligante monoetanolamina. En el caso de NiO-HCl-2 se observa que existe un crecimiento de la película en forma de columnas. Para comparar el espesor de las películas depositadas se muestra a continuación el espesor obtenido por SEM, en la **Tabla 3.8**.

Tabla 3.8. *Espesor de las películas, obtenido a través de las imágenes de SEM.*

Disolución	Espesor \pm desviación estándar (nm)
MEA	95 \pm 12
HCl-0.5	84 \pm 18
HCl-1	113 \pm 27
HCl-2	116 \pm 20

La película obtenida con la disolución NiOx-HCl-0.5 se descartó para su aplicación en celdas solares por las siguientes razones: se puede observar que el recubrimiento tiene una superficie con aspecto ondulado, lo que implica que el espesor es variable; esta es una característica indeseable porque podría haber zonas con presencia de huecos. Por otra parte, en las imágenes de SEM se aprecia que no se logró obtener una película con la misma cohesión que las demás, ya que parece que las nanopartículas se están derramando por la superficie, a diferencia de lo que se observa en los otros casos, donde las películas tienen la apariencia de un bloque.

En las películas cuya fuente de níquel fue el nitrato de níquel hexahidratado, se observa lo siguiente: en la primera columna de la **Figura 3.18** se muestra NiO-EN-1D (*óxido de níquel preparado con la disolución EN, una capa*). En este caso se observa un tamaño de grano muy considerable que fue identificado como FTO, también se aprecia que sobre los enormes granos de FTO hay unas esferas depositadas, que son NiO.

En la 2ª columna se encuentra NiO-EN-2D (*óxido de níquel preparado con la disolución EN, dos capas*), que fue la siguiente etapa de la 1ª columna, al incorporar una segunda capa del material. El cambio con respecto a la 1ª etapa es muy radical, ya que ahora sí se observa un aglomerado muy compacto de nanopartículas, de diferentes alturas. Es decir, esto se aprecia como una superficie rugosa.

Por último, en la 3ª columna se aprecia al NiO-X, que también incorpora dos capas de material y que exhibe una mejora en cuanto a la superficie de NiO-EN, ya que se aprecia una superficie compuesta por una sola capa, que tiene algunas grietas.

En ese segundo comparativo se puede deducir que la primera capa depositada se comporta como agente de nucleación, permitiendo que la segunda capa se deposite efectivamente y sí forme una película.

En el caso de la imagen de los perfiles de NiO-EN-2D, mostradas en la **Figura 3.18**, las películas sufrieron daño que no permitió observar bien su espesor.

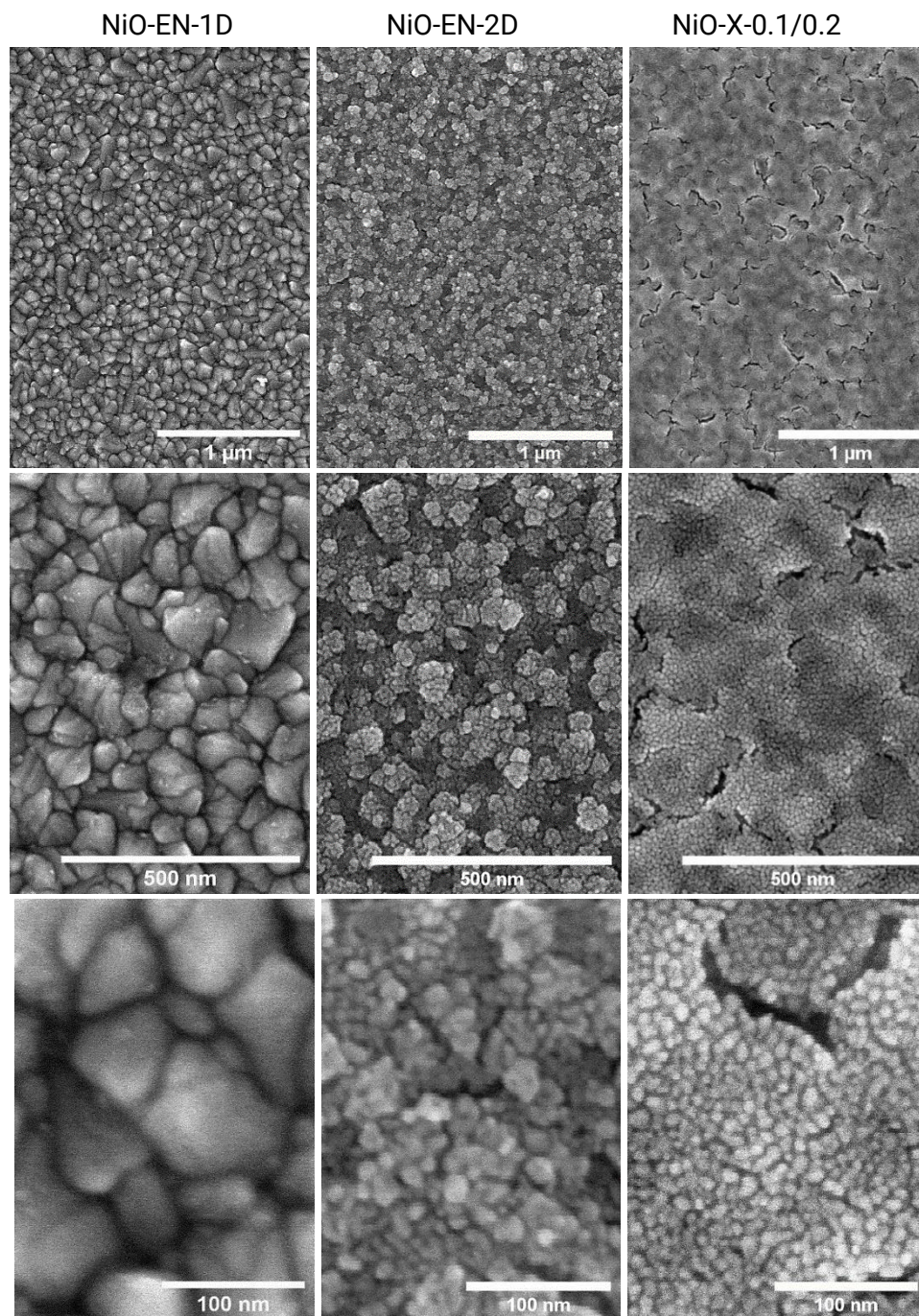


Figura 3.18. Imágenes SEM de la superficie de las películas de óxido de níquel obtenidas con las disoluciones NiO-EN y NiO-X, con magnificaciones de 30 000x (1ª fila), 100 000x (2ª fila) y c) 300 000x (3ª fila). Todas las imágenes se obtuvieron por electrones secundarios de 5000 V.

Como se mencionó anteriormente, la idoneidad de las películas para ser utilizadas en celdas solares también incluye el espesor ya que este debe ser suficiente para rellenar la rugosidad del FTO y encima formar una película de espesor constante.

Previo a la generación de imágenes de SEM para NiO-EN, se contó con la medición de los espesores de estas películas. En el caso de la **Figura 3.20a**, hubo confusión porque dado su espesor, se esperaba que cubriera al FTO, y al observar por SEM, se llegó a la realización de que no ocurría así. Probablemente durante las mediciones por perfilometría se arrastraron nanopartículas del material, dando la impresión de que sí había una película, cuando en realidad no era así. La **Figura 3.20b** en contraste, con dos depósitos tiene espesores menores a los de un depósito, por lo que se confirma la anomalía de la **Figura 3.20a**.

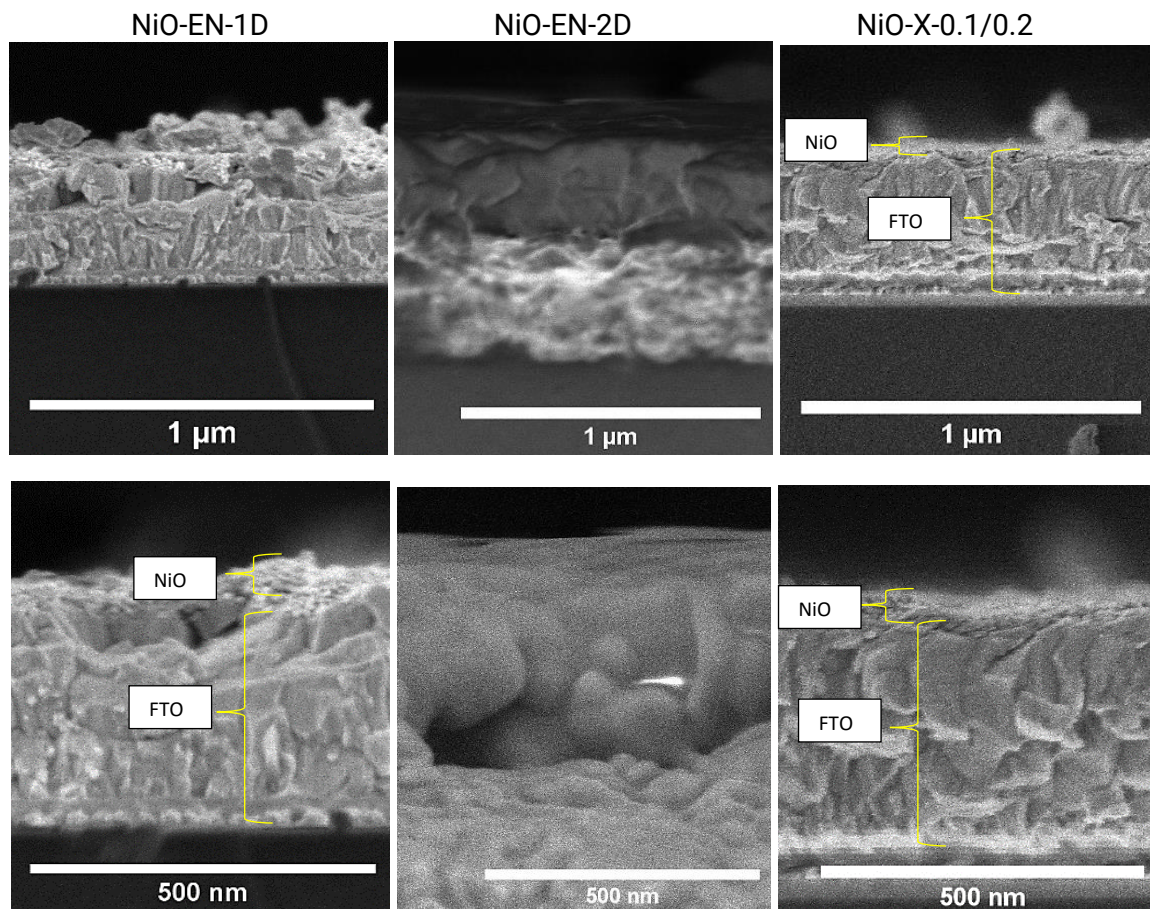


Figura 3.19. Imágenes SEM de corte transversal de las películas de óxido de níquel EN-1x-1D, EN-1x-2D NiO-X-0.1/0.2, con diferentes magnificaciones: 50 000x en la primera fila y 100 000x en la 2ª fila. Todas las imágenes se obtuvieron por electrones secundarios de 1000 V.

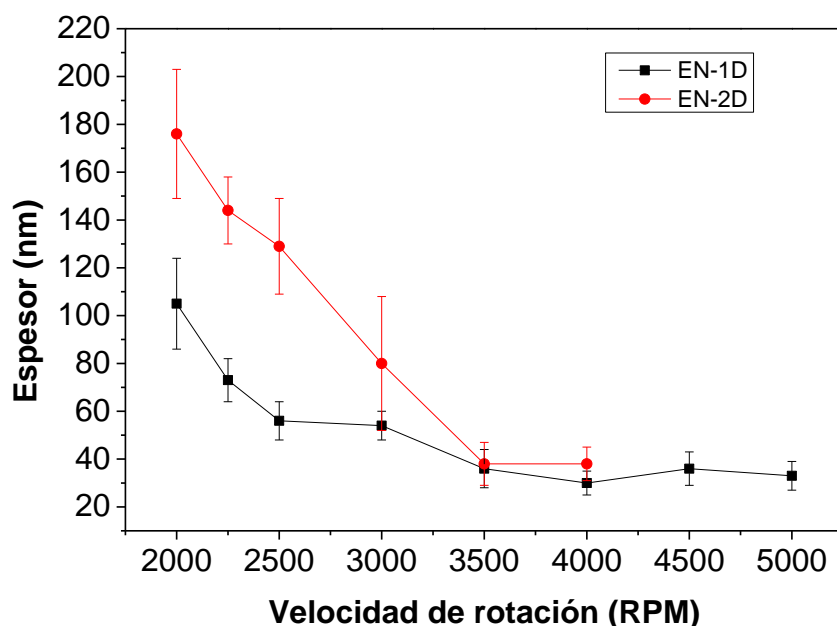


Figura 3.20. Gráficos de espesor vs. Velocidad de rotación, para las películas obtenidas a partir de la disolución precursora NiO-EN (etilenglicol/etilendiamna): a) de una capa sobre vidrio y b) de dos capas sobre vidrio.

Tabla 3.9. Espesor de las películas formadas con las disoluciones NiO_x-EN, obtenidas a través de las imágenes de SEM.

Disolución	Espesor ± desviación estándar (nm)
EN-1 capa	44 ± 12
EN-2 capas	58 ± 14
Etanol-2 capas	72 ± 19

El espesor de la gráfica de la **Figura 3.20b**, obtenido por el perfilómetro, es congruente con lo que se reporta en la **Tabla 3.9**, obtenido por el perfil de las imágenes de SEM.

3.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

Al tratarse de un material semiconductor que se busca emplear en un dispositivo eléctrico, resulta conveniente buscar la caracterización eléctrica. Las curvas I-V

generadas por la técnica de cuatro puntas se presentan a continuación, en la **Figura 3.21**, como una forma de presentar la parte lineal de la gráfica I-V, recordando que esto representa la región donde un material presenta conductividad. En este caso, dicha magnitud (9 a 80 *nanoampers*) es muy pequeña debido a las dimensiones de las películas.

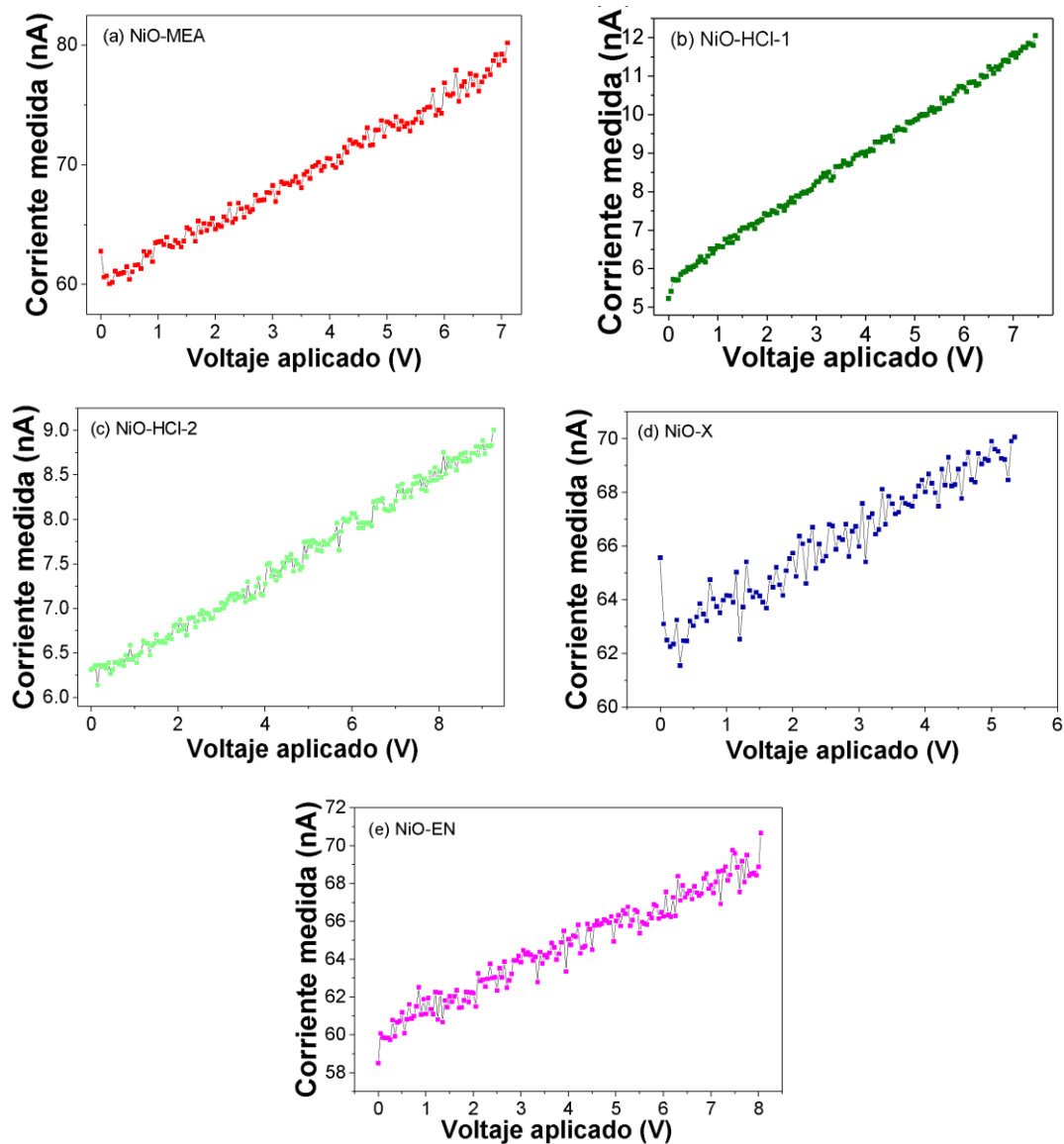


Figura 3.21. Curvas IV de las películas de óxido de níquel (II): a) NiO-MEA, b) NiO-HCl-1, c) HCl-2, d) NiO-EN y e) NiO-X.

Sin embargo, con respecto a las clasificaciones generales de semiconductores, en las cuales las resistividades típicas pueden ser mayores a 10^{-5} - $10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ y menores que 10^4 - $10^6 \Omega\cdot\text{m}$, el NiO se encuentra cómodamente dentro de este intervalo,

considerando los valores reportados en la **Tabla 3.10**, donde las resistividades obtenidas se encuentran entre 4.53 y 10.64 Ω -m.

En la **Tabla 3.10** se aprecia que las fases que en el análisis por XPS se mostraron más estequiométricas (*NiO-EN* y *NiO-X*), son las que tienen mayor resistividad.

Tabla 3.10. Parámetros eléctricos de las películas de óxido de níquel (II)

Película	Resistividad superficial (M Ω /cuadrado)	Resistividad (Ω m)	Conductividad (mS/m)
NiO-MEA	81.22±1.71	10.64±0.22	94.02±2.00
NiO-HCl-1	81.22±1.71	10.64±0.22	94.02±2.00
NiO-HCl-2	35.42±9.41	4.53±1.20	253.6±171.2
NiO-EN	108.51±4.83	7.70±0.34	130.1±5.7
NiO-X	115.30±4.65	8.42±0.34	119.0±4.8

3.6 CARACTERIZACIÓN DE NIVELES DE ENERGÍA DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

El nivel de Fermi (E_F) de cada una de las películas de óxido de níquel se determinó con la técnica de Mott-Schottky. Primero se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.4.6 del Capítulo 2. Se midió el voltaje de banda plana, relativo al electrodo de referencia Ag/AgCl, en la curva de C^{-2} versus voltaje aplicado (**Figura 3.23**), $V_{FB(Ag/AgCl)}$ o simplemente V_{FB} , para cada muestra de óxido de níquel. Dicha curva también se llama curva de Mott-Schottky. Una vez teniendo los valores de V_{FB} , se calculan los valores de niveles de Fermi E_F con la siguiente ecuación¹⁷:

$$E_F = - 5.1 - eV_{FB(Fc/Fc+)} = - 5.1 - e(V_{FB(Ag/AgCl)} - 0.85) = - 4.25 - eV_{FB(Ag/AgCl)}$$

Los valores de E_F de las cinco películas de óxido de níquel se muestran en la **Tabla 3.11**. Debido a que el nivel de Fermi de un semiconductor representa el potencial químico del material cuando esté en contacto con su alrededor, el valor de E_F refleja las propiedades en bulto de cada película de NiO. Los valores de energía de

nivel de Fermi obtenidos para las muestras NiO-MEA, NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2 fueron considerablemente elevados: -6.19 , -6.10 y -6.03 eV, respectivamente. En cambio, para las muestras NiO-X y NiO-EN se obtuvieron valores menores: -5.38 y -5.52 eV, respectivamente. Estos resultados sugieren que las últimas dos muestras son semiconductores más intrínsecos que las primeras tres, considerando que todos son semiconductores tipo p con E_F más cercano a la banda de valencia.

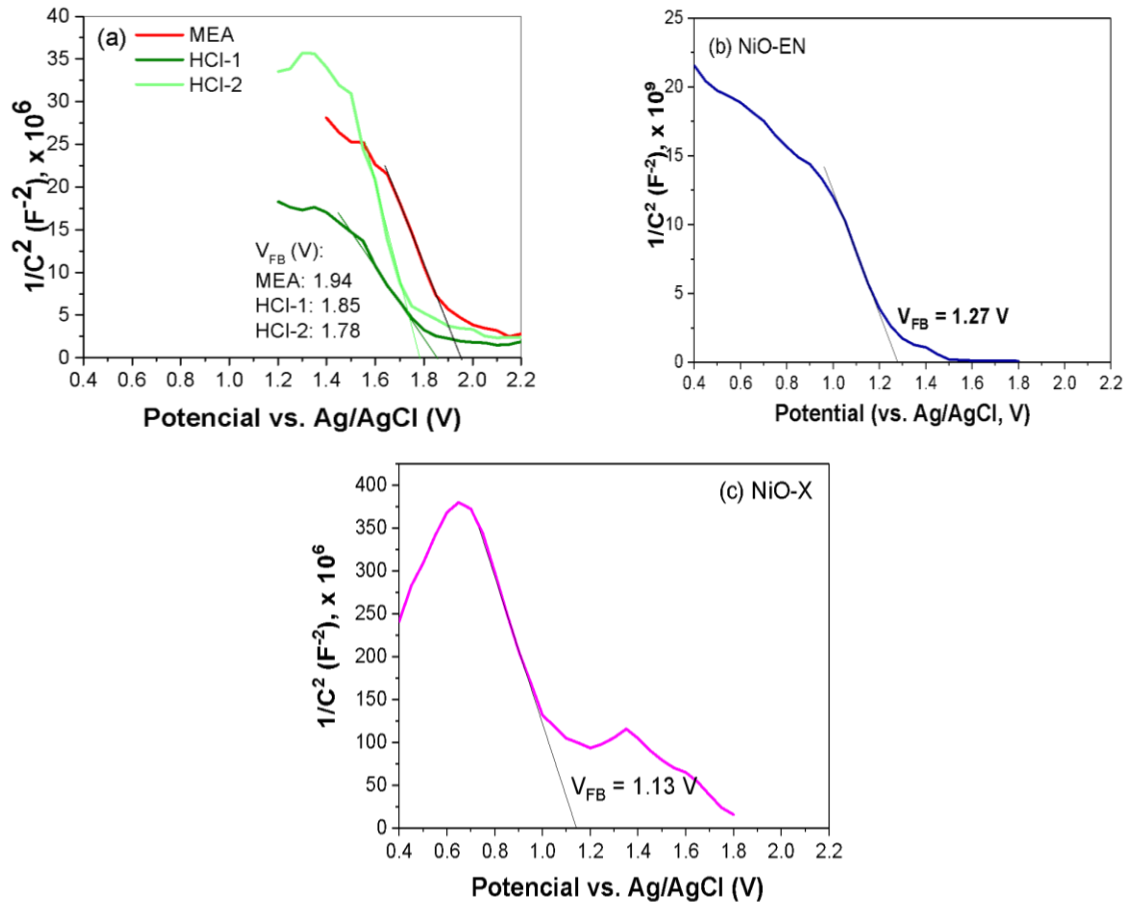


Figure 3.22. Curvas de Mott-Schottky de las películas delgadas de NiO con sus potenciales de banda plana (V_{FB}): (a) MEA, HCl-1 y HCl-2, (b) EN y (c) X.

Tabla 3.11. Voltaje de la banda plana (V_{FB}) y Nivel de Fermi (E_F) de películas delgadas de NiO.		
Película de NiO	V_{FB} (V)	E_F (eV)
MEA	1.94	-6.19
HCl-1	1.85	-6.10
HCl-2	1.78	-6.03
X	1.13	-5.38
EN	1.27	-5.52

3.7 CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA HÍBRIDA CON NiO COMO CAPA TRANSPORTADORA DE HUECOS.

Para visualizar el posible mecanismo de transferencia de portadores de carga, se construyó el diagrama de niveles energéticos de las celdas solares fabricadas, con los valores de los niveles de energía de todas las capas: FTO, NiO, perovskita, PCBM, BCP y Ag, como se muestra en la **Figura 3.23**. El diagrama de niveles energéticos en una celda solar describe las direcciones de transferencia de electrones y huecos bajo condiciones óptimas. Cuando la luz incide sobre el lado del vidrio conductor FTO, los fotones atraviesan diferentes capas de la celda para ser absorbidos. Los fotones absorbidos por la celda se pueden convertir en excitones, y estos a su vez, podrían ser disociados para ser electrones y huecos libres de poder ser transportados y eventualmente llegarían a los electrodos correspondientes. En particular para este caso, los electrones libres fotogenerados dentro de las celdas PSCs que se desarrollaron en este trabajo, viajan de la capa de perovskita hacia la capa de PCBM y salen por el contacto metálico (Ag). En cambio, los huecos libres viajan hacia la capa de óxido de níquel para llegar a la capa FTO. El éxito de la salida de los electrones y huecos fuera de la celda depende de los niveles de Fermi de la capa de NiO, que debería de estar entre la función de trabajo del FTO (-4.7 eV) y el HOMO o banda de valencia de la perovskita (-5.3 eV). Las muestras NiO-X y NiO-EN tienen valores de E_F de - 5.38 y - 5.59 eV, que son adecuados para la transferencia de huecos. Por otro lado, las muestras NiO-MEA, NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2 tienen valores de E_F muy grandes (-6.19 a -6.03 eV) que podrían causar baja probabilidad de transferencia de huecos hacia FTO.

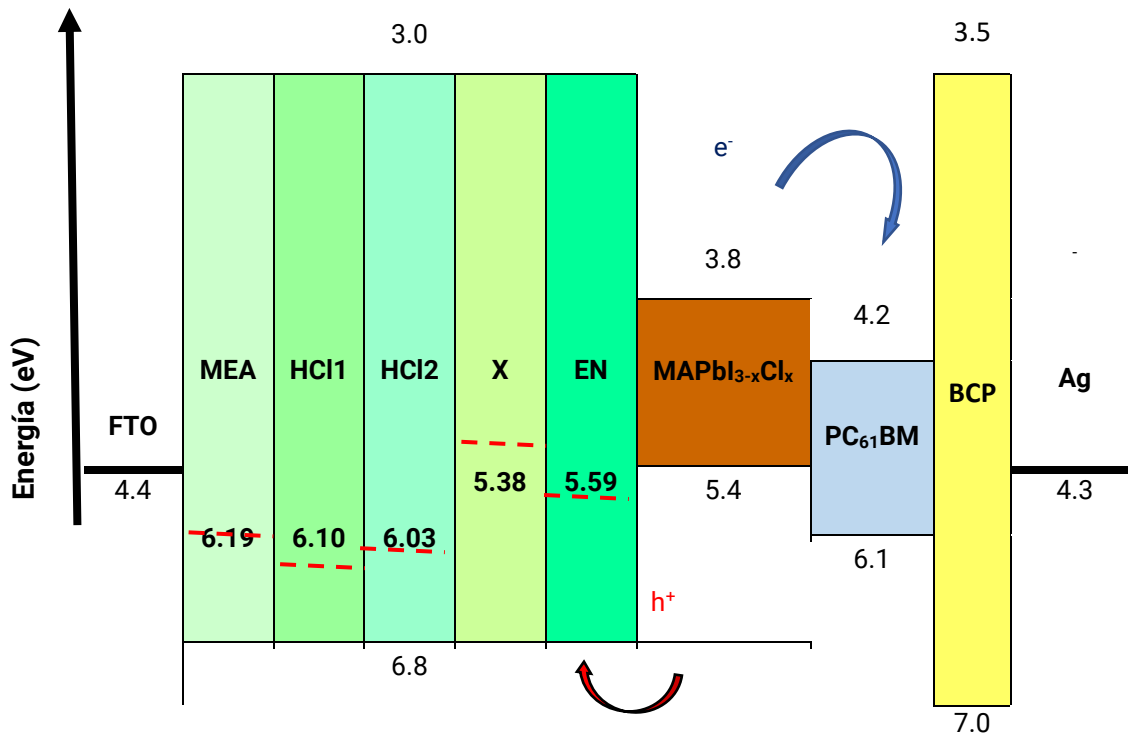


Figura 3.23. Diagrama de niveles de energía de la celda solar

3.7.1 Eficiencia Cuántica Externa (EQE)

Cuando la luz incide sobre el sustrato de FTO, los fotones entran por el lado de las películas de NiO y serán absorbidos por diferentes capas de la celda. Los fotones “azules”, que tienen una longitud de onda entre 300 y 500 nm, deberían ser absorbidos en la región de perovskita cercana a las capas de NiO. Al mismo tiempo, los fotones “rojos” de longitudes de onda entre 500 y 800 nm viajarían más hacia el centro y la zona cercana a la capa conductoras de huecos (*PCBM*) y serán absorbidos en esa zona. Para observar qué tan eficiente la celda es para fotones de diferentes longitudes de onda, se determinó la eficiencia cuántica externa (*EQE*) de las celdas fabricadas con diferentes capas de NiO y las curvas normalizadas se muestran en la **Figura 3.24**. En la zona de longitudes de onda entre 300 y 600 nm se puede apreciar que las celdas con capa transportadora de huecos de NiO-HCl-1 y NiO-NiO-HCl-2 tienen eficiencias cuánticas muy bajas, seguidas por la de NiO-MEA, y la de NiO-X. La celda que tiene mejor EQE es la de NiO-EN. Las bajas eficiencias cuánticas en la zona de bajas longitudes de onda en las celdas indican que hay alta tasa de recombinación de portadores de carga en la zona cercana a la capa de NiO. Debido a que los cationes de níquel con estado de oxidación +3

pueden reaccionar con el compuesto de la perovskita para descomponerlo en PbI_2 ³⁰, se cree que el alto porcentaje de las especies de hidróxido de níquel en la superficie de las muestras NiO-MEA y NiO-HCl-1 podrían causar este tipo de reacciones ácido-base, causando una baja eficiencia cuántica. Por otro lado, la presencia de las sales de NaCl en el bulto de las muestras NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2, detectadas por la difracción de rayos-X, podrían también causar alta tasa de recombinación de portadores de carga en estas impurezas.

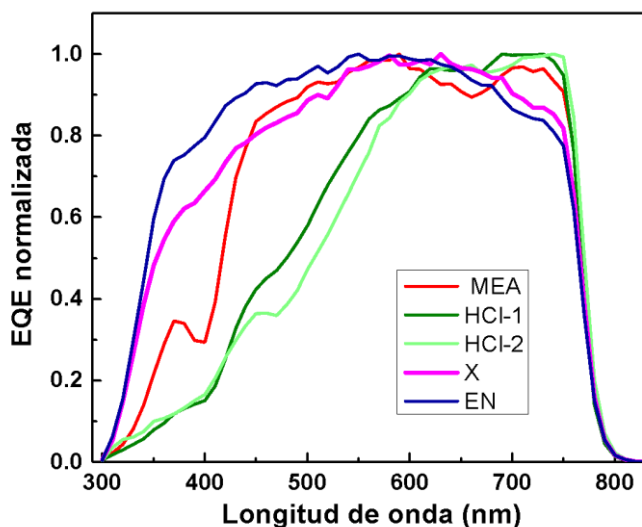


Figura 3.24. Gráfico de Eficiencia Cuántica Externa.

3.7.2 Curvas I-V y eficiencia

Con cada uno de los cinco tipos de óxido de níquel se hicieron 9 celdas solares para poder contar con datos estadísticos de las eficiencias de conversión de dichas celdas. En la **Figura 3.25** están cinco curvas de densidad de corriente versus el voltaje aplicado bajo iluminación, cada una representa la mejor curva de cada tipo de celdas solares de perovskita. En la **Figura 3.26** se presentan las estadísticas de los cuatro parámetros fotovoltaicos de todas las celdas solares de perovskita preparadas con los cinco tipos de óxido de níquel: (a) densidad de corriente a corto circuito (J_{sc}), (b) voltaje a circuito abierto (V_{oc}), (c) factor de forma (FF) y (d) eficiencia de conversión (PCE). En la **Tabla 3.12** se encuentran los datos de promedio, desviación estándares y los valores máximos de las estadísticas mostradas en la **Figura 3.26**.

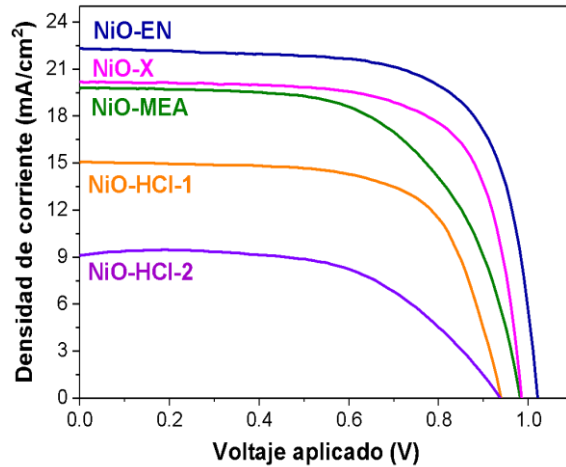


Figura 3.25 Las mejores curvas de densidad de corriente vs. voltaje aplicado bajo iluminación de celdas solares de perovskita con diferentes películas de NiO.

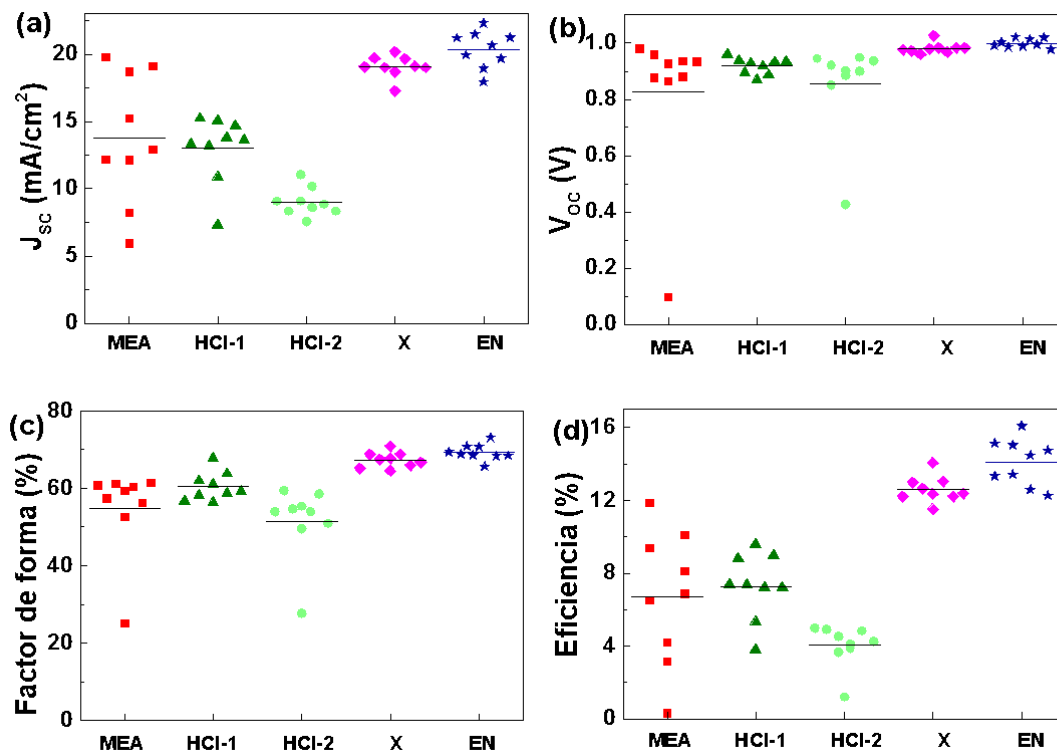


Figura 3.26. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita con cinco tipos de óxido de níquel: (a) densidad de corriente a corto circuito (J_{sc}), (b) voltaje a circuito abierto (V_{oc}), (c) factor de forma (FF) y (d) eficiencia.

Tabla 3.12. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares que usan películas delgadas de NiO como capa transportadora de huecos.				
Película de NiO	V_{oc} (V) (Máximo)	J_{sc} (mA/cm²) (Máximo)	FF (Máximo)	PCE (%) (Máximo)
MEA	0.83 ±0.28	13.79 ±4.86	0.55 ±0.12	6.72 ±3.65
	0.98	19.76	0.61	(11.87)
HCl-1	0.92 ±0.03	13.00 ±2.50	0.60 ±0.04	7.28 ±1.82
	0.96	15.22	0.68	(9.57)
HCl-2	0.86 ±0.16	8.99 ±1.04	0.51 ±0.09	4.03 ±1.16
	0.95	11.03	0.59	(4.97)
X	0.98 ±0.02	19.07 ±0.81	0.67 ±0.02	12.59 ±0.71
	1.03	20.18	0.71	(14.06)
EN	1.00 ±0.02	20.37 ±1.38	0.69 ±0.02	14.11±1.28
	1.02	22.29	0.73	(16.08)

Las celdas con CTH de NiO-X y NiO-EN tienen el mejor desempeño presentado por los parámetros fotovoltaicos, mientras que las celdas con NiO-HCl-2 muestran eficiencias muy bajas. La notable diferencia entre los cinco tipos de celdas se observa en el parámetro J_{sc}. Las celdas de NiO-X y NiO-EN tienen valores promedios de J_{sc} de 19.07 y 20.37 mA/cm², respectivamente, mientras que las celdas de NiO-MEA y NiO-HCl-1 dan valores de 13.79 y 13.00 mA/cm², respectivamente. El valor promedio de J_{sc} de NiO-HCl-2 es la más baja, sólo de 8.99 mA/cm². En cuanto a los valores promedios de V_{oc}, se observa que las celdas basadas en NiO-MEA; NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2 muestran los valores más bajos (0.83 ~0.92 V) en comparación con las celdas con NiO-X y NiO-EN (0.98 ~1.00 V). Y los valores promedio de FF de los cinco tipos de celdas muestran una tendencia similar a los promedios de V_{oc}. Combinando los valores promedios de J_{sc}, V_{oc} y FF, la tendencia de las eficiencias promedias de conversión (PCE) es muy parecida a la de J_{sc} de los cinco tipos de celdas. La eficiencia promedio de las con NiO-EN es la mejor de las cinco, 14.11±1.28%, y su eficiencia máxima es de 16.08%. La segunda mejor es el grupo que incluye NiO-X, con una eficiencia de conversión promedio de 12.59 ±0.71%, cuya máxima eficiencia es de 14.06%. La tercera mejor celda es de NiO-HCl-1, con una eficiencia promedio de 7.28 ±1.8%. Las celdas con

los desempeños más bajos son las que incluyen NiO-MEA-1 y NiO-HCl-2, con eficiencias promedio de 6.72 ± 3.65 y 4.03 ± 1.16 %, respectivamente.

El origen de la diferencia en el desempeño fotovoltaico de las celdas solares de perovskita basadas en distintas películas de NiO vendría de las diferencias en las estructuras microscópicas y en la química de superficie de los óxidos de níquel, preparados con diferentes disoluciones precursoras. Primero, la morfología granular de las películas de NiO-MEA, NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2 (**Figura 3.16**) podría originar una mayor corriente de fuga, y un mayor nivel de Fermi (**Tabla 3.9**) podría reducir el proceso de transferencia de huecos de perovskita a NiO. En conjunto, ambos factores conducen a un valor menor de J_{SC} , como se observa en la **Tabla 3.10**. Adicionalmente y debido a su morfología granular, las películas de NiO-MEA, NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2 se depositaron de forma que tuvieran un espesor alrededor de 100 nm o mayor (*de 98 a 116 nm*) que las de NiO-X y NiO-EN (*de 58 a 72 nm*) para tapar los poros del FTO, ya que es muy rugoso, como se puede apreciar en las imágenes obtenidas por SEM. Un mayor espesor de NiO también contribuye a que la resistencia en serie de las celdas sea mayor, y por consiguiente la J_{SC} y el FF sean menores. En cuanto a los valores de V_{OC} , se han reportado en la literatura que las películas de NiO preparadas por la técnica de pulverización catódica o *sputtering*, contienen cationes trivalentes de níquel, los cuales participan en una reacción con la disolución precursora de perovskita, originando una disminución en el valor de V_{OC} de 0.89 ± 0.02 V¹⁶. De acuerdo con los resultados de XPS, las películas de NiO-MEA, NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2 tienen mayor concentración de las especies de hidrógeno-óxido de níquel (*estado de oxidación +3*), por lo que es razonable suponer una reacción similar en estas celdas. Además, la presencia de NaCl en las últimas dos muestras de NiO, de acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X también origina un desempeño fotovoltaico pobre.

3.7.3 Estabilidad de las celdas

Además de la eficiencia, la estabilidad de las celdas solares de perovskita es un parámetro muy importante que reportar, debido a la inherente inestabilidad de los compuestos de perovskita y de las interfases de NiO/perovskita. En la **Figura 3.27** se muestran cómo cambian los parámetros fotovoltaicos con el tiempo de almacenamiento de las celdas solares de perovskita con distintas capas de óxido de níquel, guardadas en oscuridad bajo condiciones ambientales. En un trabajo previo se había reportado que las celdas solares de perovskita con la configuración de FTO/TiO₂/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au habían conservado un

85% de su valor inicial después de 2000 h (83 días) de almacenamiento en oscuridad bajo condiciones ambientales²⁵. Es importante tomar en cuenta que la interfase TiO_2 /perovskita en general es más estable que la interface NiO /perovskita. En este trabajo se compara la estabilidad entre las celdas basadas en diferentes tipos de NiO . De lo anterior se encontró que después de 2000 h de almacenamiento (83 días), las celdas con mayores eficiencias, las de NiO-EN (y seguida por NiO-X) son las más estables relativamente; ellas mantienen entre 50 y 60 % de los valores iniciales, mientras que las celdas basadas en NiO-MEA , NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2 sólo conservan 25 a 35% de los valores originales. La mayor compatibilidad de las películas de óxido de níquel preparadas con las disoluciones de etilenglicol-etilendiamina (*EN*) y etanol (*X*) sugiere que composición de las disoluciones precursoras de níquel impactan en la estructura microscópica y la química de superficie de las películas de óxido de níquel que, a su vez, influyen tanto en las eficiencias como en la estabilidad de las celdas correspondientes.

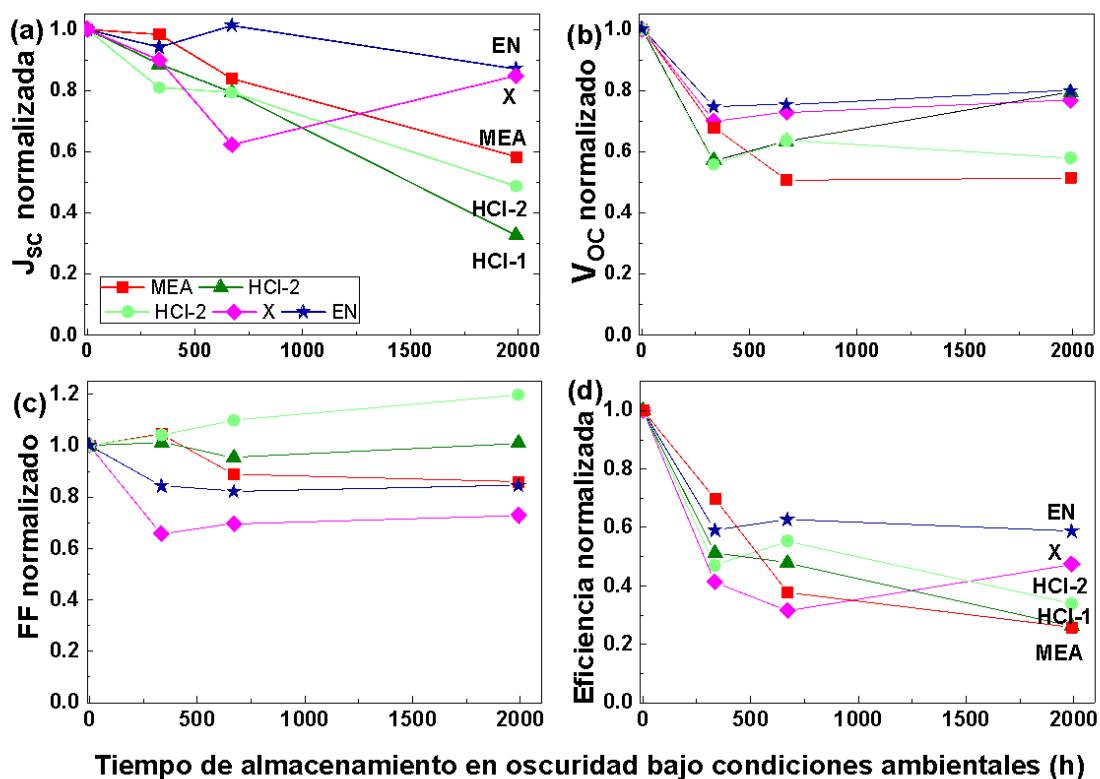


Figura 3.27. Cambios en los parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita con distintas capas de óxido de níquel con el tiempo de almacenamiento en oscuridad bajo condiciones ambientales: (a) J_{sc} , (b) V_{oc} , (c) FF y (d) eficiencia, todos normalizados a valores iniciales.

3.7.4 Histéresis

Las eficiencias de las celdas solares de perovskita basadas en óxido de níquel obtenidas en este trabajo son más bajas en comparación con las de las celdas solares de perovskita basadas en TiO_2 . Sin embargo, en estas celdas existe el fenómeno de histéresis, es decir, las curvas de la densidad de corriente versus el voltaje aplicado no son exactamente las mismas con respecto al signo de la polarización, y por consiguiente, las eficiencias de las celdas dependen de la dirección del barrido de voltaje: de 0 a 1.1 V (*dirección hacia adelante*) o de 1.1 a 0 V (*dirección reversa*). Este fenómeno tiene que ver con la presencia de defectos en las películas de perovskita, que podría reducirse con la optimización de los procesos de preparación de perovskita, por ejemplo, la adición de yoduro de potasio como aditivo en la disolución precursora de perovskita^{26,27}. En casos de las celdas con óxido de níquel, el fenómeno de histéresis no es notorio a pesar de la moderada eficiencia de las celdas, como se puede ver en los cinco tipos de las celdas en este trabajo (**Figura 3.30**) y en la literatura^{28,29}.

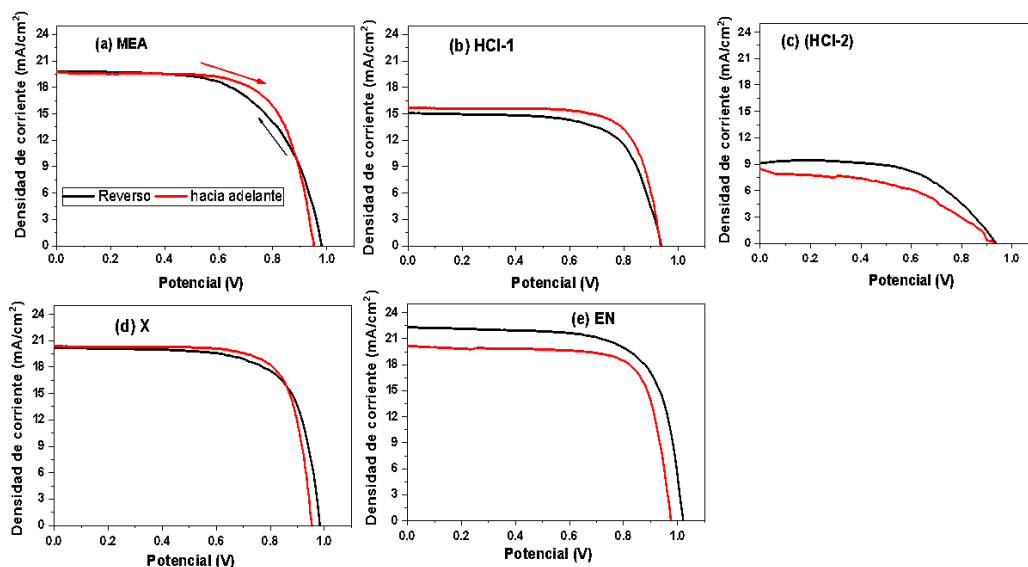


Figura 3.30. Curvas de densidad de corriente contra el potencial aplicado de las celdas solares de perovskita con diferentes capas de óxido de níquel, medidas en dos direcciones: de 0 a 1.1 V (curvas rojas, dirección hacia adelante) y de 1.1 a 0 V (curvas negras, dirección reversa).

3.8 REFERENCIAS

1. Millán-Franco, M. A., Rodríguez-Castañeda, C. A., Moreno-Romero, P. M., Prias-Barragán, J. J., Jaramillo-Quintero, O. A., & Hu, H. (2023). A direct correlation between structural and morphological defects of TiO₂ thin films on FTO substrates and photovoltaic performance of planar perovskite solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 161(107452), 107452. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107452>
2. Batzill, M., & Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79(2-4), 47-154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
3. Wyckoff, R.W.G. (1963). *Crystal Structures: v. 1 (2a ed.)* (pp. 239-244). Interscience Publishers / John Wiley & Sons Inc. ISBN 10: 0470968605 ISBN 13: 9780470968604
4. Saint Olaf College, Chemistry Department (s.f.). [Imagen del complejo diacetato de tetracuoníquel(II), generada con el Molecular Structure Toolkit]. Imagen recuperada el 12 de noviembre de 2023, de <https://chemapps.stolaf.edu/jmol/jmol.php?model=O%3DC%28C%29O%5BNi-4%5D%28OC%28C%29%3DO%29%28%5BO%2BH2%5D%29%28%5BO%2BH2%5D%29%28%5BO%2BH2%5D%29%5BO%2BH2%5D>
5. Experiment 1: Coordination Chemistry – Nickel Complexes (s.f.). Libre Texts Chemistry. Recuperado el 12 de noviembre de 2023, de https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Laboratory_Experiments/Wet_Lab_Experiments/MIT_Labs/Lab_1%3A_Chemical_Equilibrium/Experiment_1%3A_Coordination_Chemistry_-_Nickel_Complexes
6. Breternitz, J., Farrugia, L. J., Godula-Jopek, A., Saremi-Yarahmadi, S., Malka, I. E., Hoang, T. K. A., & Gregory, D. H. (2015). Reaction of [Ni(H₂O)₆](NO₃)₂ with gaseous NH₃; crystal growth via in-situ solvation. *Journal of Crystal Growth*, 412, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.11.021>
7. Wright, J. D., & Nico A J. (2000). *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. Taylor & Francis. pp. 55.
8. Herrera-Gomez, A. (2009). AAnalyzer®, a software for XPS-data peak-fitting.
9. Herrera-Gomez, A. (2020). Uncertainties in photoemission peak fitting accounting for the covariance with background parameters, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 38 (033211), 033211. <https://doi.org/10.1116/1.5143132>.
10. Cabrera-German, D., Gomez-Sosa, G., Herrera-Gomez, A. (2016). Accurate peak fitting and subsequent quantitative composition analysis of the

- spectrum of Co 2p obtained with Al K α radiation: I: cobalt spinel. *Surf. Interface Anal.* 48, 252–256. <https://doi.org/10.1002/sia.5933>.
11. Yeh, J.J., Lindau, I. (1985). Copyright © 1985 by Academic Press, Inc., *At. Data Nucl. Data Tables.* 32, 1–155. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(85\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0092-640X(85)90016-6).
 12. Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L.W.M. , Gerson, A., Smart, R.St.C. (2009). X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickelmetal, oxide and hydroxide systems, *Surf. Interface Anal.*, 41, 324–332, <http://doi.org/10.1002/sia.3026>
 13. Peck, M.A., Langell, M.A. (2012). Comparison of nanoscaled and bulk NiO structural and environmental characteristics by XRD, XAFS, and XPS, *Chem. Mater.* 24, 4483–4490. <https://doi.org/10.1021/cm300739y>.
 14. Preda, I., Mossaneck, R.J.O. , Abbate, M., Alvarez, L., Méndez, J., Gutiérrez, A., Soriano, L. (2012). Surface contributions to the XPS spectra of nanostructured NiO deposited on HOPG, *Surf. Sci.* 606, 1426–1430. <http://doi.org/10.1016/j.susc.2012.05.005>
 15. Martínez-Gil, M., Pintor-Monroy, M.I., Cota-Leal, M., Cabrera-German, D., Garzon-Fontecha, A., Quevedo-López, M.A., Sotelo-Lerma, M. (2017). Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films grown by chemical bath deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 72, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.021>.
 16. Boyd, C. C., Shallcross, C., Moot, T., Kerner, R., Bertoluzzi, L., Onno, A., Kavadiya, S., Chosy, C., Wolf, E. J., Werner, J., Raiford, J. A., de Paula, C., Palmstrom, A. F., Yu, Z. J., Berry, J. J., Bent, S. F., Holman, Z. C., Luther, J. M., Ratcliff, E. L., Armstrong, N. R., McGehee, M. D. (2020). Overcoming Redox Reactions at Perovskite-Nickel Oxide Interfaces to Boost Voltages in Perovskite Solar Cells, *Joule* 4 (August 19) 1759–1775, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.06.004>
 17. M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R. St, C. Smart (2009). X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickelmetal, oxide and hydroxide systems, *Surf. Interface Anal.* 41, 324–332, <https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
 18. Hashem, M., Saion, E., Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Shaari, A. H., Talib, Z. A., Paiman, S. B., & Kamarudeen, M. A. (2016). Fabrication and characterization of semiconductor nickel oxide (NiO) nanoparticles manufactured using a facile thermal treatment. *Results in Physics*, 6, 1024–1030. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.031>
 19. Purushothaman, K. K., Joseph Antony, S., & Muralidharan, G. (2011). Optical, structural and electrochromic properties of nickel oxide films produced by

- sol-gel technique. *Solar Energy (Phoenix, Ariz.)*, 85(5), 978–984.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.02.012>
20. Aivalioti, C., Papadakis, A., Manidakis, E., Kayambaki, M., Androulidaki, M., Tsagaraki, K., Pelekanos, N. T., Stoumpos, C., Modreanu, M., Crăciun, G., Romanitan, C., & Aperathitis, E. (2021). Transparent all-oxide hybrid NiO:N/TiO₂ heterostructure for optoelectronic applications. *Electronics*, 10(9), 988.
<https://doi.org/10.3390/electronics10090988>
21. Sen, T., Biswas, A., Rout, T. K., Thangavel, R., & Nair, U. G. (2021). Comparative study of morphological, optical and conductive properties between low and heavily zinc doped nickel oxide thin films as hole transporting material. *Journal of Alloys and Compounds*, 889(161613), 161613. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161613>
22. Saini, A., Kashyap, R., Rani, J., & Sharma, R. K. (2023). Electrical energy of the order of 24 W/m² from water splitting using nickel oxide: Effect of synthesis process on power output. *Results in Chemistry*, 5(100911), 100911.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100911>
23. D'Amario, L., Föhlinger, J., Boschloo, G., & Hammarström, L. (2018). Unveiling hole trapping and surface dynamics of NiO nanoparticles. *Chemical Science (Royal Society of Chemistry: 2010)*, 9(1), 223–230. <https://doi.org/10.1039/c7sc03442c>
24. Yousaf, S., Zulfiqar, S., Shahi, M. N., Warsi, M. F., Al-Khalli, N. F., Aly Aboud, M. F., & Shakir, I. (2020). Tuning the structural, optical and electrical properties of NiO nanoparticles prepared by wet chemical route. *Ceramics International*, 46(3), 3750–3758.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.097>
25. Baray-Calderón, A., Acevedo-Peña, P., Castelo-González, O.A., Martínez-Alonso, C., Sotelo-Lerma, M., Arenas-Arrocena, M.C., Hu, H. (2019), Cationic and anionic modification of CdS thin films by surface chemical treatment, *Applied Surface Science* 475, 676–683,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.201>
26. Arias-Ramos, C. F., Kumar, Y., Abrego-Martínez, P.G., Hu, H. (2020), Efficient and stable hybrid perovskite prepared at 60% relative humidity with a hydrophobic additive in anti-solvent, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 215, 110625 (9 páginas), <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110625>
27. Son, D.Y., Kim, S.G., Seo, J.Y., Lee, S.H., Shin, H., Lee, D., Park, N.-G. (2018). Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 1358–1364, DOI: 10.1021/jacs.7b10430

28. Kang, D.-H., Park, N.-G. (2019). On the Current–Voltage Hysteresis in Perovskite Solar Cells: Dependence on Perovskite Composition and Methods to Remove Hysteresis, *Adv. Mater.* 31, 1805214, DOI: 10.1002/adma.201805214
29. Cui, X., Jin, J., Zou, J., Tang, Q., Ai, Y., Zhang, X., Wang, Z., Zhou, Y., Zhu, Z., Tang, G., Cao, Q., Liu, S., Liu, X., Tai, Q. (2022). NiOx Nanocrystals with Tunable Size and Energy Levels for Efficient and UV Stable Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 32, 2203049, DOI: 10.1002/adfm.202203049.
30. Jiang, Q., Tong, J., Xian, Y., Kerner, R. A., Dunfield, S. P., Xiao, C., Scheidt, R. A., Kuciauskas, D., Wang, X., Hautzinger, M. P., Tirawat, R., Beard, M. C., Fenning, D. P., Berry, J.J., Larson, B. W., Yan, Y., Zhu, K. (2022), Surface reaction for efficient and stable inverted perovskite solar cells, *Nature* 611 (issue 10) 278-283 <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05268-x>

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se logró preparar cinco tipos de películas delgadas de óxido de níquel a partir de diferentes disoluciones precursoras, que se pueden dividir en dos grupos de acuerdo con la sal fuente de níquel utilizada en cada disolución:

- A. Grupo 1: en las disoluciones de esta clasificación se empleó acetato de níquel como fuente de níquel y 2-metoxietanol como disolvente, y como estabilizadores o ligantes se tuvieron a los dos siguientes:
 - (a) monoetanolamina (MEA), cuyas películas de óxido de níquel se identificaron como NiO-MEA;
 - (b) HCl; se hizo con dos diferentes concentraciones, y las muestras se etiquetaron como NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2.
- B. Grupo 2: para este grupo se empleó al nitrato de níquel como fuente de níquel. En este grupo, y para la preparación de las disoluciones precursoras se hicieron variaciones en el disolvente y en el estabilizador:
 - (c) Se empleó etanol como disolvente y ningún estabilizador. A las películas obtenidas con esta disolución se les etiquetó como NiO-X.
 - (d) Se utilizó etilenglicol como disolvente y etilendiamina como estabilizador o ligante, y a las películas se les identificó como NiO-EN.

Para ambos grupos se mantuvo constante el contraíón: el Grupo 1 con acetato y el Grupo 2 con nitrato. Gracias a las variaciones de estabilizador/ligante en el Grupo 1, y de disolvente y estabilizador/ligante en el Grupo 2, se puede apreciar el rol preponderante del contraíón en la morfología y el tamaño de las nanopartículas que componen las películas. En todo el Grupo 1 se obtuvo la misma morfología y tamaño similar de partícula. De igual manera, en todo el Grupo 2 se tiene la misma morfología y tamaño de partícula.

4.1 De la optimización del proceso de obtención de películas delgadas de óxido de níquel

- Se observó la influencia de la composición de las disoluciones precursoras en la morfología de las películas delgadas. Las muestras del grupo 1 forman películas delgadas con una morfología granular. En particular, el incremento de la concentración del ligante HCl favoreció el aumento del tamaño y la densidad de nanopartículas que componían las películas. Desde el punto de vista de aplicación, la morfología granular y poco

compacta no es adecuada para la capa conductora de hueco en las celdas solares de perovskita. Por lo que se tendría que preparar películas de NiO preparadas a partir de las disoluciones precursoras del grupo 1 con espesores cercanos a 100 nm para garantizar que las disoluciones precursoras de perovskita no traspasaran las películas y llegaran hasta los sustratos del vidrio conductor.

- Se observa que una gran desventaja del empleo de HCl como estabilizador de iones níquel es la formación de la impureza NaCl en las películas de NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2. Estas impurezas son centros de recombinación de portadores de carga en las celdas solares de perovskita que conducen a bajas eficiencias de conversión y baja estabilidad de las mismas.
- Otro aspecto observado durante la optimización del proceso de síntesis de NiO-HCl-n fue que el tratamiento térmico influye en las propiedades ópticas y morfológicas de un material. Esto fue particularmente observado con respecto a la ausencia de grietas en NiO-HCl-2 con respecto a NiO-MEA.
- En el grupo 2 de muestras, la morfología de las películas de óxido de níquel es mucho menos granular; los tamaños de granos son más pequeños que forman películas continuas. Por lo que no se necesitan formar películas gruesas para aplicaciones en celdas solares de perovskita, que les favoreció en las eficiencias de conversión. El hecho de que ambos tipos de películas muestran morfologías similares nos sugiere que el tipo de la sal de níquel (nitrato de níquel) tiene un efecto importante en el tamaño y morfología de las nanopartículas, ya que entre las dos recetas de NiO-X y NiO-EN solo tienen en común la sal de níquel.
- La disolución precursora NiO-X que no tiene ningún tipo de ligante es un poco más difícil de controlar la morfología de las películas salientes por una cinética de reacción menos controlada.
- Es importante controlar la humedad relativa durante la síntesis de óxido de níquel: las grandes variaciones en la humedad tendrán efectos perceptibles en la morfología y en el comportamiento óptico de las películas delgadas del material.

4.2 De la caracterización estructural de las películas de óxido de níquel

- A pesar de que hay una diferencia en la morfología de los dos grupos de películas de óxido de níquel, la estructura cristalina bunsenita y las

propiedades ópticas de los cinco tipos de películas de óxido de níquel son similares. Todas muestran una estructura cristalina cúbica con una brecha de energía óptica entre 3.7 y 3.8 eV. El valor de la brecha de energía permite que se puede emplear estas películas como ventanas transparentes ante la luz visible y en cierta parte del ultravioleta, y por consecuencia, en celdas de perovskita híbrida como capa transportadora de huecos.

- Del análisis de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) se determinó la composición química de la superficie de cada tipo de óxido de níquel, que depende en gran medida de las recetas de las disoluciones precursora de níquel. Las muestras del grupo 1 muestran un mayor porcentaje de las especies de hidróxidos de níquel que el estequiométrico NiO. En cambio, la superficie de las muestras de NiO-EN muestran una mayor concentración de la fase estequiométrica NiO con un cociente molar de O/Ni 1.10 ± 0.10 , que es el más cercano a uno entre las cinco muestras.
- Se determinó el nivel de Fermi de cada tipo de películas delgadas de óxido de níquel por el método de Mott-Schottky. Se observó que los tres tipos de películas delgadas de óxido de níquel del grupo 1 muestran mayores valores del nivel de Fermi (-6.03 a 6.19 eV) que las del grupo 2 (-5.38 a -5.52 eV). Por ser materiales semiconductores tipo p, estos valores sugieren que las muestras del grupo 1 (NiO-MEA, NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2) tienen el nivel de Fermi más cercano a la banda de valencia de NiO, mientras que las muestras del grupo 2 (NiO-X y NiO-EN) son semiconductores más intrínsecos.

4.3 De los resultados de la aplicación del NiO como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskita híbrida.

- Las celdas solares de mayor eficiencia fueron aquellas en las que se utilizó NiO-EN y NiO-X como capa transportadora de huecos, debido a que presentaron la mejor alineación de sus niveles de energía con el resto de las capas de la celda solar, también aportando una menor resistividad eléctrica al circuito de la celda, por tener películas de óxido de níquel con un menor espesor, y por presentar una mayor densidad de partículas y con ello una menor porosidad, lo cual contribuyó a una menor cantidad de centros de recombinación.
- También se cree que la morfología de las películas NiO-MEA, NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2 al ser más porosa podrían inducir una corriente de fuga, reduciendo la densidad de corriente a corto circuito y el voltaje a circuito

abierto. Además, al tener mayor espesor, estas películas también podrían estar introduciendo una mayor resistencia eléctrica en las celdas, reduciendo tanto la densidad de corriente a corto circuito como el factor de forma, reduciendo las eficiencias finales de las celdas.

- Las bajas eficiencias cuánticas externas en la zona de baja longitudes de onda de las celdas solares de perovskita basadas en las películas de óxido de níquel del grupo 1 (NiO-MEA, NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2) sugieren que hay una mayor recombinación de portadores de carga en la parte de perovskita cercada a la capa NiO. El origen de estas recombinaciones podría ser una mayor proporción de la reacción química entre las películas de NiO que tienen en su superficie una mayor concentración de níquel de valencia 3+ que inducen una reacción con la perovskita, generando sitios de impurezas, centros de recombinación de portadores de carga. Por otro lado, la presencia de NaCl en las películas de NiO-HCl-n también es una fuente de centros de recombinación de portadores de carga, reduciendo las eficiencias de las celdas.
- La tendencia de la estabilidad de las celdas solares de perovskita basadas en diferentes tipos de películas de óxido de níquel es similar que la tendencia de las eficiencias de las mismas. Después de 83 días de almacenamiento, las celdas basadas en NiO-x y NiO-EN conservan un 50-60% de su eficiencia original, mientras que las celdas basadas en NiO-MEA, NiO-HCl-1 y NiO-HCl-2 sólo conservan entre 25 a 35% de su valor original.

4.4 Perspectiva hacia trabajos futuros.

Desde el punto de vista de aplicación para celdas solares de perovskita, la disolución precursora NiO-EN es la mejor entre las cinco. Un camino que se recomienda seguir para su optimización sería combinando etanol y etilenglicol como disolventes mixtos para lograr una viscosidad más adecuada de la disolución precursora de níquel.

Por otro lado, tomando en cuenta los resultados reportados en la literatura, se podría realizar un tratamiento de la superficie de las películas de NiO-EN para eliminar las especies de Ni³⁺ y de esta manera aumentar la eficiencia y estabilidad de las celdas solares de perovskita basada en óxido de níquel.