



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES  
SOLAR-FOTOVOLTAICO

PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO DEPOSITADAS POR MÉTODOS DE SOLUCIÓN  
COMO CAPAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES EN  
CELDA SOLARES DE PEROVSKITA HÍBRIDA

## TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA EN ENERGÍA

PRESENTA:

M.I. CARLOS ALBERTO RODRÍGUEZ CASTAÑEDA

TUTOR:

DRA. HAILIN ZHAO HU (IER-UNAM)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM (IER-UNAM)

DR. XAVIER MATHEW (IER-UNAM)

DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA (UNISON)

DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ (CIICAP-UAEM)

TEMIXCO, MORELOS, MÉXICO, MAYO 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## **Jurado asignado:**

Presidente: Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastian.

Secretario: Dr. Mathew Xavier.

1<sup>er</sup> vocal: Dra. Zhao Hu Hailin.

2<sup>do</sup> vocal: Dra. Sotelo Lerma Mérida.

3<sup>er</sup> vocal: Dra. Nicho Díaz María Elena.

## **Lugar donde se realizó la tesis**

Instituto de Energías Renovables, UNAM.

Temixco. Morelos.

## **TUTOR DE TESIS:**

DRA. HAILIN ZHAO HU

---

**Firma**

## **Dedicatorias**

### **A Dios**

*Por crearme, cuidarme y permitirme continuar  
a lo largo de estos años el camino de  
la investigación y llegar hasta este momento tan especial.*

### **A mis padres: Florencia y Fidel**

*Madre, por tu amor, guía y apoyo durante toda mi vida,  
por inculcarme disciplina, esperanza, y que con la sabiduría de Dios  
me has educado, gracias por llevarme en tus oraciones.*

*Padre, por brindarme un legado de  
espacio, tiempo e identidad, mi padre en la eternidad.*

### **A mis hermanos: José Alberto, Salvador, Mario, José Fidel**

*Por enseñarme a ser responsable, y razonable,  
por su apoyo y experiencia, me han hecho fuerte. Los quiero.*

## **Agradecimientos**

*A Dios que ilumina mi camino. A mi familia, por apoyarme entre triunfos y tropiezos, en mis errores y en mis aciertos, siempre los he tenido a mi lado.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México con sede el Instituto de Energías Renovables, por ser una institución de prestigio a nivel nacional e internacional y por la gran razón de ser UNAM por convicción.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), SENER-CONACyT/Sustentabilidad Energética, el apoyo económico para realizar los estudios de doctorado en la modalidad de tiempo completo.*

*Agradezco a los proyectos financiados durante el desarrollo de la tesis: CONACyT-"Mantenimiento del Laboratorio de Innovación Fotovoltaica y Caracterización de Celdas Solares (LIFYCS)", SENER-CONACYT CeMIE-Sol, SENER-CONACyT Sustentabilidad Energética-Frontera No. 245754, CONACyT Fronteras de la Ciencia 2016 No.2024, así como a los proyectos del PAPIIT-UNAM (IN106416 e IN102619).*

*Agradezco a mi director de tesis, Dra. Hailin Zhao Hu, por su continua orientación académica y personal. A la Dra. Mérida Sotelo Lerma y Dra. Margarita Miranda Hernández, el apoyo de sus respectivos laboratorios.*

*Al M.I. Paola Marcela Moreno Romero, M.C. Mario Alejandro Millán Franco y Dr. Asiel N. Corpus Mendoza, sus aportaciones especiales para el desarrollo de éste trabajo favorecieron la obtención de un mejor producto.*

*A la M.C. María Luisa Ramón García por el apoyo técnico en las mediciones de Rayos-X, al M.I. Gildardo Casarrubias Segura por el apoyo técnico en el simulador solar, y al Ing. Rogelio Morán Elvira por el apoyo técnico en las mediciones SEM.*

*Agradezco a todos los que de alguna forma contribuyeron para la realización de éste trabajo e involuntariamente no estén incluidos en estas palabras.*

**Muchas gracias a todos**

## Índice

<b>Abstract</b> .....	6
<b>Resumen</b> .....	7
<b>Índice de tablas</b> .....	8
<b>Índice de figuras</b> .....	9
<b>Prefacio</b> .....	14
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	16
1.1 El principio de funcionamiento de la celda solar.....	16
1.1.1 <i>Tipo y generación de celdas solares</i> .....	20
1.2 Caracterización de la celda solar.....	20
1.3 Celdas solares de perovskita: Descripción general.....	27
1.4 Capas de transporte de electrones en celdas solares de perovskita: Materiales más comunes y propiedades.....	33
1.5 Modificaciones superficiales para inhibir el proceso de desprotonación en la interfaz ZnO/perovskita: Descripción general.....	37
1.6 Objetivos de la tesis.....	39
<b>Justificación</b> .....	39
<b>Hipótesis</b> .....	39
<b>Objetivo general</b> .....	40
<b>Objetivos específicos</b> .....	40
<b>Capítulo 2. Desarrollo experimental</b> .....	41
2.1 Preparación de la solución precursora de zinc o zinc-Al <sup>3+</sup> .....	41
2.1.1 <i>Soluciones precursoras para películas de ZnO procesadas a alta temperatura</i> .....	41
2.1.2 <i>Soluciones precursoras para películas de ZnO procesadas a baja temperatura</i> .....	41
2.2 Metodología de grabado y limpieza de sustratos por ultrasonido.....	42
2.3 Metodología de depósito de soluciones precursoras de zinc o zinc-Al <sup>3+</sup> .....	43
2.4 Metodología de secado asistido por irradiación UV y su tratamiento térmico posterior.....	44
2.5 Evaporación térmica de aluminio metálico (Al) y posterior sinterizado.....	45

2.5.1 Preparación de películas de PC <sub>71</sub> BM como modificador interfacial. ....	48
2.6 Fabricación de celdas solares de perovskita. ....	49
2.7 Técnicas de caracterización para películas delgadas basadas en ZnO.....	51
2.8 Técnicas de caracterización para celdas solares.....	53
<b>Capítulo 3. Caracterización de películas delgadas basadas en ZnO con o sin modificador interfacial AlO<sub>x</sub>.....</b>	<b>54</b>
3.1 Control de calidad de las películas delgadas de ZnO. ....	54
3.2 Estados de oxidación del zinc y el aluminio en películas de ZnO. ....	59
3.3 Propiedades ópticas y morfológicas de películas de ZnO.....	63
3.4 Propiedades eléctricas de las películas de ZnO. ....	66
3.4.1 Efecto de la velocidad de enfriamiento en el proceso de tratamiento térmico de ZnO. ....	71
3.5 Energía superficial de las películas de ZnO con o sin modificador interfacial AlO <sub>x</sub> . ....	77
3.6 Reconstrucción de estructuras cristalinas de las muestras ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO <sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> mediante simulación. ....	82
<b>Capítulo 4. Celdas solares de perovskita basadas en ZnO.....</b>	<b>91</b>
4.1 Estabilidad química de las interfaces ZnO/perovskita.....	91
4.2 Celdas solares de perovskita con AlO <sub>x</sub> como modificador superficial de ZnO. ....	97
4.3 Celdas solares de perovskita con PC <sub>71</sub> BM como modificador superficial de ZnO. ....	105
<b>Capítulo 5. Conclusiones.....</b>	<b>111</b>
<b>Producción académica.....</b>	<b>117</b>
<b>Anexo. ....</b>	<b>119</b>
<i>Estimación de los niveles energéticos de superficie de las películas de ZnO.....</i>	<i>119</i>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>123</b>

## **Abstract.**

The acid-base chemistry at the interface of zinc oxide (ZnO) and methylammonium lead tri-iodide (perovskite) leads to a proton transfer reaction that results in perovskite degradation. In perovskite solar cells (PSCs), this reaction produces low efficiency and reduces the long-term stability. In this work, an aluminum (Al) layer of 1-2 nm thickness is thermally evaporated on top of ZnO or Al<sup>3+</sup>-doped ZnO (ZnO:Al) thin films and then annealed at 450 °C for 30 min. Thermal annealing converts the surface aluminum film into a transparent and approximately 2 nm thick aluminum oxide (AlO<sub>x</sub>) layer. Likewise, a larger concentration of oxygen vacancies is obtained by the annealing of Al and attributed to the diffusion of Al into the ZnO surface, and the ZnO underlayer results in a more conductive material. As a result, the chemical stability of perovskite coatings on top of AlO<sub>x</sub>-coated ZnO films is significantly enhanced, and the flat-band level of ZnO shifts 0.09 eV upwards, which improves the energetic level alignment in PSCs. This allows us to obtain ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>-based planar PSCs that exhibit a maximum efficiency of 16.56% with the perovskite layer prepared in ambient conditions under a relative humidity of 40-50%. After continuous illumination of about 30 min in air, ZnO-based PSCs without AlO<sub>x</sub> layer retain only 34.5% of their original efficiency, whereas those with AlO<sub>x</sub> retain about 92.5%. It is demonstrated that thermal evaporation-oxidation is an efficient method to modify the surface properties of inorganic semiconductor thin films and improves both the performance and stability of PSCs.



## Resumen.

La química ácido-base en la interfaz del óxido de zinc (ZnO) y el tri-yoduro de metilamonio y plomo (perovskita) conduce a una reacción de transferencia de protones que da como resultado la degradación de la perovskita. En las celdas solares de perovskita (PSCs), esta reacción produce una baja eficiencia y reduce la estabilidad a largo plazo. En este trabajo, una capa de aluminio (Al) de 1-2 nm de espesor se evapora térmicamente sobre películas delgadas de ZnO o ZnO:Al (impurificado volumétricamente con  $\text{Al}^{3+}$ ) y posteriormente se trata a 450 °C durante 30 minutos. El tratamiento térmico convierte la película de aluminio de la superficie en una capa transparente de óxido de aluminio ( $\text{AlO}_x$ ) de aproximadamente 2 nm de espesor. Así mismo, una mayor concentración de vacantes de oxígeno es obtenida mediante el sinterizado de Al, y se atribuye a la difusión de Al en la superficie del ZnO, dando como resultado un material más conductor. En consecuencia, la estabilidad química de los recubrimientos de perovskita depositados sobre la parte superior de las películas de ZnO recubiertas con  $\text{AlO}_x$  se mejora significativamente, y el nivel de banda plana de ZnO se desplaza 0.09 eV hacia arriba, lo que mejora la alineación del nivel energético en las PSCs. Esto permite obtener PSCs planares basadas en ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$  que muestran una eficiencia máxima del 16.56% con la capa de perovskita preparada en condiciones ambientales bajo una humedad relativa (HR) del 40-50%. Después de iluminar continuamente por alrededor de 30 minutos bajo condiciones ambientales, las PSCs basadas en ZnO sin la capa de  $\text{AlO}_x$  solo retienen el 34.5% de su eficiencia original, mientras que con  $\text{AlO}_x$  retienen aproximadamente un 92.5%. Se demuestra que la evaporación-oxidación térmica es un método eficaz para modificar las propiedades superficiales de las películas delgadas de semiconductores inorgánicos y mejora tanto el rendimiento como la estabilidad de los PSCs.

## Índice de tablas.

Tabla 1. Conductividad en bulto o laminar y resistencia diferencial de cuatro tipos de películas de ZnO. ....	68
Tabla 2. Valores de fotoconductividad de muestras (27a) Enfriadas rápidamente e impurificadas con Al <sup>3+</sup> (27b) Enfriadas lentamente e impurificadas con Al <sup>3+</sup> (27c) Enfriadas lentamente, impurificadas con Al <sup>3+</sup> y modificadas superficialmente con una capa ultra-delgada de AlO <sub>x</sub> .....	73
Tabla 3. Diferencia entre las energías de trampa <i>E</i> indicadas por las mediciones de fotoconductividad (27d) a diferentes frecuencias. ....	76
Tabla 4. Banda plana, concentración de portadores de carga y niveles electrónicos de películas de ZnO, ZnO/AlO <sub>x</sub> , ZnO:Al y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> . ....	82
Tabla 5. Parámetros de red y volumen de celda unitaria de películas de ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO <sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> depositadas sobre FTO.....	86
Tabla 6. Desajuste del sistema de estructuras FTO/ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO <sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> . ....	89
Tabla 7. Mediciones de absorbancia de perovskita depositada sobre las muestras intrínseca e impurificadas volumétricamente con Al <sup>3+</sup> .....	92
Tabla 8. Mediciones de absorbancia de perovskita depositada sobre las muestras modificadas superficialmente con una capa de AlO <sub>x</sub> .....	94
Tabla 9. Parámetros fotovoltaicos y resistencias eléctricas de los PSCs basados en las cuatro películas de ZnO; estadísticas de 5 muestras de celda: Media ± desviación estándar (máxima).....	99
Tabla 10. Parámetros fotovoltaicos y resistencias eléctricas de los PSCs basados en cuatro películas de ZnO/PC <sub>71</sub> BM diferentes; estadísticas de 5 muestras de celdas: Media ± desviación estándar (máxima).....	106

## Índice de figuras.

Figura 1. (a) Absorción de un fotón en un semiconductor con banda prohibida $E_g$ . El fotón con energía $E_{ph} = h\nu$ , excita un electrón de $E_i$ a $E_f$ . En $E_i$ se crea un hueco. (b) Si $E_{ph} > E_g$ , una parte de la energía se termaliza. ....	16
Figura 2. Modelo simple de celda solar. (a) La absorción de un fotón conduce a la generación de un par electrón-hueco. (b) Por lo general, los electrones y los huecos se recombinan. (c) Entre las interfaces, los electrones y los huecos se pueden separar. (d) Los electrones separados recorren un circuito eléctrico. (e) Después de que los electrones atraviesen el circuito eléctrico, se recombinarán con huecos. ....	18
Figura 3. Espectro solar AM0 y AM1.5. ....	21
Figura 4. Curva $I$ - $V$ característica de una celda solar. Se muestra la densidad de corriente de corto-circuito ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente y voltaje a máxima potencia ( $J_{max}$ y $V_{max}$ respectivamente), punto de máxima potencia ( $P_{max}$ ) y factor de llenado ( $FF$ ). ....	22
Figura 5. Circuito equivalente de una celda solar, los símbolos corresponden a los símbolos en la ecuación (5) del diodo Shockley modificado. ....	26
Figura 6. Estructura cristalina del yoduro de metilamonio y plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ). Las esferas grises representan el plomo, las esferas púrpuras el yodo. ....	28
Figura 7. Estructuras de dispositivos PSCs (a) Convencional (b) Inversa. ....	30
Figura 8. Esquemas (a) Estructura mesoporosa (b) Estructura planar. ....	31
Figura 9. Grabado parcial de FTO. Las zonas en color blanco corresponden al vidrio, el área azul corresponde al FTO (expresiones de longitud en mm). ....	42
Figura 10. (a) Lavado de sustratos mediante ultrasonido (b) Secado de sustratos. ....	43
Figura 11. Depósito de solución precursora de ZnO vía spin-coating. ....	44
Figura 12. (a) Secado asistido por irradiación UV (b) Tratamiento térmico posterior al secado UV. ....	44
Figura 13. Evaporación térmica de aluminio metálico. ....	46

Figura 14. Tratamiento térmico de películas ZnO y ZnO:Al con recubrimiento de Al por evaporación térmica.....	47
Figura 15. Evaporación térmica y sinterizado para preparar una capa de AlO <sub>x</sub> sobre películas delgadas de ZnO. Se obtienen cuatro tipos de muestras: ZnO, ZnO/AlO <sub>x</sub> , ZnO:Al y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> .....	48
Figura 16. Esquemas de la estructura geométrica de las celdas solares de perovskita con ZnO como capa transportadora de electrones y dos tipos de modificadores interfaciales: (a) AlO <sub>x</sub> y (b) PC <sub>71</sub> BM. ....	50
Figura 17. Orientación del crecimiento de cristales de películas de ZnO: (a) El <i>c</i> -axis crece perpendicularmente al sustrato para formar una estructura de columnas; (b) El <i>c</i> -axis tiene crecimiento paralelo al sustrato para formar una estructura piramidal; (c) El <i>c</i> -axis tiene un crecimiento paralelo al sustrato para formar una estructura poligonal.....	55
Figura 18. Exposición de las películas de ZnO o ZnO:Al a irradiación UV durante el proceso de secado a 150 °C, proceso anterior al tratamiento térmico en mufla. ..	56
Figura 19. Solución precursora de ZnO (a) Mezcla conjunta de precursores de zinc y aluminio (b) Mezcla separada de precursores de zinc y aluminio (c) Solución precursora afectada por alto %HR y exposición continua a condiciones de luz no controlada en el laboratorio (d) Mecanismo de degradación de la MEA en presencia de CO <sub>2</sub> .....	58
Figura 20. (a) Película de Al sobre la ETL basada en ZnO antes de sinterizado, (b) Película AlO <sub>x</sub> sobre la ETL basada en ZnO posterior a sinterizado. ....	59
Figura 21. Espectros XPS de alta resolución en (a) Zn 2 <i>p</i> <sub>3/2</sub> y (b) Regiones de energía de enlace Al 2 <i>p</i> de la superficie de las cuatro películas de ZnO. ....	60
Figura 22. Espectros de fotoemisión de rayos-X en la región de energía de enlace de O 1 <i>s</i> de los cuatro tipos de películas delgadas de ZnO: (a) ZnO, (b) ZnO:Al, (c) ZnO/AlO <sub>x</sub> y (d) ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> .....	62
Figura 23. Imágenes SEM: (a) Superficie de ZnO:Al, (recuadro: distribución del tamaño de partícula) y (b) Capa de AlO <sub>x</sub> sobre de la película de ZnO:Al. (c) Gráficos de Tauc en escala logarítmica de cuatro tipos de películas de ZnO. (d) Espectros de fotoluminiscencia de cuatro tipos de películas de ZnO en regiones de 350 a 600 nm y de 380 a 410 nm (recuadro). ....	63

Figura 24. (a) Patrones XRD de películas de ZnO:Al y ZnO:Al/AIO <sub>x</sub> . (b) Espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) de los cuatro tipos de películas de ZnO. Espectros de fotoluminiscencia de películas delgadas de (c) ZnO y (d) ZnO:Al. Sustratos: Vidrio. ....	65
Figura 25. (a) Conductividad eléctrica transitoria en bulto o laminar y (b) Curvas transversales de corriente-voltaje ( <i>I-V</i> en oscuridad) de cuatro tipos de películas de ZnO. Recuadros: esquemas de medición. ....	67
Figura 26. (a) Diagramas de Bode de muestras ZnO y ZnO:Al. (b) Diagramas de Bode de muestras ZnO/AIO <sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO <sub>x</sub> . Todas las muestras medidas a 0 V en condiciones de oscuridad. Recuadro interno (a): Resistencia eléctrica de películas ZnO o ZnO:Al. Recuadro interno (b): Circuito equivalente para la interfaz ZnO/AIO <sub>x</sub> o ZnO:Al/AIO <sub>x</sub> . ....	70
Figura 27. Fotoconductividad de muestras de ZnO y ZnO:Al enfriadas (a) Rápidamente y (b) Lentamente. (c) Fotoconductividad de ZnO y ZnO:Al enfriadas lentamente y modificadas con AIO <sub>x</sub> y (d) Comparativa de ZnO:Al 2% con enfriamiento rápido, lento y ZnO:Al con AIO <sub>x</sub> . (e) Coeficiente Seebeck, <i>S</i> (μV K <sup>-1</sup> ) vs temperatura (K) de las películas ZnO, ZnO/AIO <sub>x</sub> , ZnO:Al, y ZnO:Al/AIO <sub>x</sub> . ....	72
Figura 28. Sistema electroquímico para el experimento de Mott-Schottky.....	77
Figura 29. Curvas de voltametría cíclica (CV) de las cuatro muestras de ZnO en un electrolito de 0.1 M (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N(PF <sub>6</sub> ) en acetonitrilo. ....	78
Figura 30. Mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de las cuatro muestras de ZnO.....	79
Figura 31. (a) Gráficos de Mott-Schottky de películas de ZnO (medido a 11 Hz), ZnO:Al (11 Hz), ZnO/AIO <sub>x</sub> (69 Hz) y ZnO:Al/AIO <sub>x</sub> (74 Hz). (b) Niveles energéticos y sección transversal esquemática (recuadro) en celdas solares planares de perovskita basadas en ZnO. <b>PVK</b> : Perovskita.....	80
Figura 32. Reflexión de la ley de Bragg. Los rayos-X difractados exhiben interferencia constructiva cuando la distancia entre los caminos ABC y A'B'C' difiere en un número entero de longitudes de onda (λ).....	83
Figura 33. Parámetros XRD de películas de ZnO, ZnO:Al, ZnO/AIO <sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO <sub>x</sub> . ....	85
Figura 34. (a) Parámetros de red “a” y “c” (b) Ajuste gaussiano (FWMH) de muestras basadas en ZnO.....	87

Figura 35. Sistema de estructuras FTO/ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO <sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> . ..	88
Figura 36. Representación de un límite de torsión producido por la red cruzada de materiales con dislocaciones de tornillo. ....	89
Figura 37. Espectros de absorbancia óptica y fotografías de recubrimientos de perovskita sobre ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO <sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> , después de sinterizado a 100 °C durante (a) 17 min y (b) 35 min. <b>PVK</b> : Perovskita. (c) Espectros de fotoluminiscencia de multicapas de ZnO/PVK sinterizadas a 100 °C durante 10 min, medidos con luz incidente en el lado de la perovskita. Sustratos: Vidrio. ....	96
Figura 38. Curvas <i>J-V</i> de 5 muestras de celdas solares de perovskita recién preparadas para cada tipo de ZnO. (a) ZnO, (b) ZnO:Al, (c) ZnO/AlO <sub>x</sub> and (d) ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> . ....	98
Figura 39. (a) Curvas <i>J-V</i> de celdas solares FTO/ETL/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, con cuatro ETL diferentes: ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO <sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> . (b) Espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) de las mismas 4 celdas solares medidas en <i>J<sub>sc</sub></i> ; las integrales de los espectros de EQE en la longitud de onda dan valores de <i>J<sub>sc</sub></i> que muestran en el eje vertical derecho. ....	101
Figura 40. Curvas <i>J-V</i> reverse-forward e índice de histéresis (HI) de PSCs basados en ZnO, ZnO/AlO <sub>x</sub> , ZnO:Al y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> recién preparados. ....	102
Figura 41. Parámetros fotovoltaicos de PSCs basados en ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO <sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO <sub>x</sub> en función del tiempo de vida útil (tiempo de almacenamiento) en condiciones ambientales. ....	103
Figura 42. Parámetros fotovoltaicos normalizados, <i>J<sub>sc</sub></i> , <i>V<sub>oc</sub></i> , <i>FF</i> y <i>PCE</i> , de PSCs con 4 tipos diferentes de ZnO bajo iluminación continua de aproximadamente 30 min con una lámpara de xenón de 100 mW cm <sup>-2</sup> . Las muestras de celdas se almacenaron previamente en el aire durante más de 6 meses antes de la prueba. ....	104
Figura 43. (a) Niveles energéticos y sección transversal esquemática (recuadro) y (b) Curvas <i>J-V</i> de celdas solares planares de perovskita basadas en ZnO: Celdas solares FTO/ETL/Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, con cuatro ETL diferentes: ZnO, ZnO/PC <sub>71</sub> BM A, ZnO/PC <sub>71</sub> BM B, ZnO/PC <sub>71</sub> BM C. ....	106
Figura 44. Curvas <i>J-V</i> de muestras de células solares de perovskita para cada tipo de ZnO: (a) ZnO, (b) ZnO/PC <sub>71</sub> BM A, (c) ZnO/PC <sub>71</sub> BM B y (d) ZnO/PC <sub>71</sub> BM C. ....	107

Figura 45. Curvas $J$ - $V$ reverse-forward e índice de histéresis (HI) de PSCs basados en ZnO, ZnO/PC <sub>71</sub> BM A, ZnO/PC <sub>71</sub> BM B, ZnO/PC <sub>71</sub> BM C. ....	109
Figura 46. Parámetros fotovoltaicos normalizados $V_{oc}$ , $J_{sc}$ , $FF$ y $PCE$ , de PSCs con 4 tipos diferentes de ZnO bajo iluminación continua de 30 min con una lámpara de xenón de 100 mW cm <sup>-2</sup> . ....	110
Figura 47. Escala de energía (eV), escala Fc/Fc <sup>+</sup> (ferrocene/ferrocenium) (V) y Ag/AgCl (V). ....	119

## **Prefacio.**

Entre las energías renovables disponibles, la energía solar fotovoltaica crece rápidamente en el sector de la electricidad. Sin embargo, para hacer de la energía fotovoltaica una fuente confiable y sostenible son requeridos estudios específicos en cuanto a la disponibilidad de los materiales potenciales y las técnicas de fabricación para realizar la construcción de celdas fotovoltaicas.

Actualmente, la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos comercializados están dominados por tecnología que se basa en obleas de silicio (Si) monocristalino o policristalino (homounión). Sin embargo, la búsqueda de una mayor eficiencia con un bajo costo de producción resulta ser un desafío al utilizar esta tecnología. Recientemente, dispositivos basados en la tecnología emergente de la perovskita (PVK) son estudiados para superar las limitaciones convencionales del Si. En este sentido, las celdas solares de perovskita (PSCs) se diseñan y fabrican usualmente a través de ensamblajes secuenciales de películas delgadas de semiconductores (mesoporosas o planares), con energías de banda prohibida,  $E_g$ , distintas (heterouniones), que en este momento parecen poseer mayor potencialidad para elevar significativamente la eficiencia de conversión fotovoltaica a un menor costo.

El desarrollo de dispositivos fotovoltaicos basados en PVK se ha visto también impulsado por un progreso significativo en el tratamiento de capas transportadoras de electrones (ETL). Las ETL más utilizadas se sustentan sobre semiconductores basados en óxidos metálicos tales como dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), que son el componente ventana que permite el paso de la luz solar hacia la PVK y transportan a los portadores de carga fotogenerados.



El rendimiento de las PSCs es bastante sensible a las propiedades de la ETL, ya que puede influir significativamente en la morfología y cristalinidad de la película absorbadora de PVK. A pesar del notable avance en las PSCs basadas en ETL de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ , las PSCs de última generación basadas en ZnO atraen un interés considerable debido a un mayor rendimiento eléctrico y su excepcional transparencia óptica comparada con las ETL antes mencionadas. Así mismo, las PSCs requieren de un contacto selectivo posterior a la PVK que permita llevar a cabo la separación de carga y se denomina capa transportadora de huecos (HTL).

En concreto, son necesarios una ETL, una capa absorbadora (AL) y una HTL para formar PSCs bajo las estructuras de heterounión  $n-i-p$ , o en su defecto,  $p-i-n$ .

En el presente trabajo se desarrollaron PSCs bajo la estructura de heterounión  $n-i-p$  del tipo planar y se estudió específicamente la influencia de la ETL de ZnO en estos dispositivos, además de los diversos problemas o limitaciones referidos a la extracción eficiente de portadores de carga y estabilidad a largo plazo de las celdas solares construidas.

# Capítulo 1. Introducción.

## 1.1 El principio de funcionamiento de la celda solar.

Una celda solar es un dispositivo que convierte la luz solar en electricidad a través del efecto fotovoltaico, es decir, la generación de una diferencia de potencial en la unión de dos materiales diferentes en respuesta a la radiación electromagnética<sup>1</sup>.

El efecto fotovoltaico se puede describir en tres procesos básicos:

A) Generación de portadores de carga debido a la absorción de fotones en los materiales que forman una unión.

La absorción de un fotón en un material significa que su energía se usa para excitar un electrón desde un nivel de energía inicial  $E_i$  a un nivel de energía más alto  $E_f$ , figura 1.

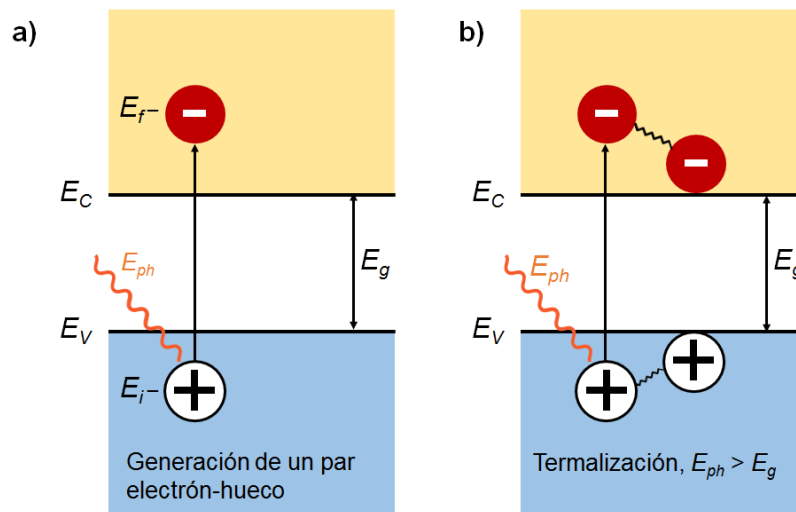


Figura 1. (a) Absorción de un fotón en un semiconductor con banda prohibida  $E_g$ . El fotón con energía  $E_{ph} = h\nu$ , excita un electrón de  $E_i$  a  $E_f$ . En  $E_i$  se crea un hueco. (b) Si  $E_{ph} > E_g$ , una parte de la energía se termaliza.

Los fotones solo se pueden absorber si los niveles de energía de los electrones  $E_i$  y  $E_f$  están presentes de modo que su diferencia sea igual a la energía del fotón,  $h\nu = E_f - E_i$ . En un semiconductor ideal, los electrones pueden ocupar niveles de energía por debajo del llamado borde de la *banda de valencia*,  $E_V$ , y por encima del llamado borde de la *banda de conducción*,  $E_C$ . Entre esas dos bandas no existen estados de energía permitidos, que podrían estar ocupados por electrones. Por lo tanto, esta diferencia de energía se llama *banda prohibida*,  $E_g = E_C - E_V$ . Si un fotón con una energía menor que  $E_g$  alcanza un semiconductor ideal, no será absorbido, sino que atravesará el material sin interacción.

En un semiconductor, las bandas de valencia y conducción no son planas, sino que varían según el llamado "*vector de onda*" que describe el momento cristalino del semiconductor. Si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren en el mismo "*vector de onda*", se puede excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción sin un cambio en el momento del cristal. Este semiconductor se denomina material de *banda prohibida directa*.

Si el electrón no puede excitarse sin cambiar el momento del cristal, hablamos de un material de banda prohibida indirecta. El coeficiente de absorción en un material con banda prohibida directa es mucho más alto que en un material con banda prohibida indirecta, por lo que el absorbente puede ser mucho más delgado<sup>2</sup>.

Si un electrón se excita de  $E_i$  a  $E_f$ , se crea un vacío en  $E_i$ . Este vacío se comporta como una partícula con carga elemental positiva y se llama hueco. Por tanto, la absorción de un fotón conduce a la creación de un par electrón-hueco, figura 2.

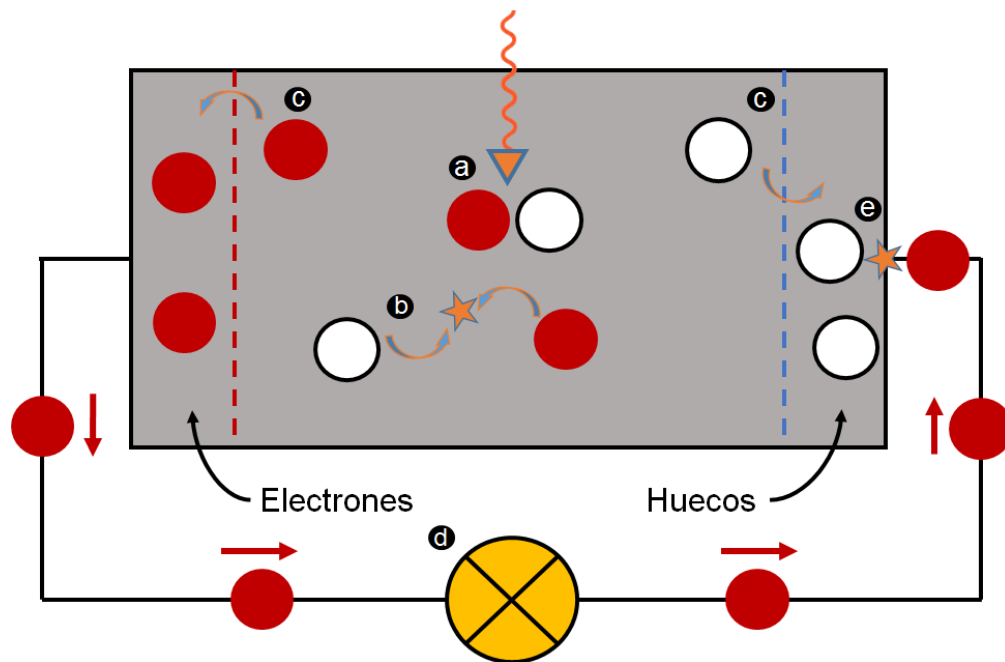


Figura 2. Modelo simple de celda solar. (a) La absorción de un fotón conduce a la generación de un par electrón-hueco. (b) Por lo general, los electrones y los huecos se recombinan. (c) Entre las interfaces, los electrones y los huecos se pueden separar. (d) Los electrones separados recorren un circuito eléctrico. (e) Después de que los electrones atraviesen el circuito eléctrico, se recombinarán con huecos.

## B) Separación de los portadores de carga fotogenerados en la unión.

Por lo general, el par electrón-hueco se recombinará, es decir, el electrón volverá al nivel de energía inicial  $E_i$ , como se exhibe en la figura 2b. Luego, la energía se liberará como fotón (*recombinación radiativa*) o se transferirá a otros electrones o huecos o vibraciones reticulares (*recombinación no radiativa*). Si se desea utilizar la energía generada por el par electrón-hueco para realizar trabajo en un circuito externo, las interfaces deben estar presentes en ambos lados del absorbedor, de modo que los electrones solo puedan fluir a través de una interface y los huecos solo fluyan a través de la otra interface<sup>3</sup>, como se muestra en la figura 2c.

En la mayoría de las celdas solares, estas interfaces están formadas por capas de materiales semiconductores de tipo- $n$  y tipo- $p$ .

Una celda solar debe diseñarse de manera que los electrones y los huecos puedan alcanzar las regiones tipo- $n$  y tipo- $p$  antes de que se recombinen, es decir, el tiempo que necesitan los portadores de carga para llegar a las interfaces debe ser menor que su vida útil<sup>4</sup>.

C) Recolección de los portadores de carga fotogenerados en las terminales de la unión.

Finalmente, los portadores de carga se extraen de las celdas solares mediante contactos eléctricos para que puedan realizar trabajo en un circuito externo, figura 2d. La energía generada por los pares de electrones y huecos finalmente se convierte en energía eléctrica. Después de que los electrones recorren el circuito, se recombinarán con huecos, figura 2e.

*Mecanismos de pérdida:* Los dos mecanismos de pérdida más importantes en las celdas solares de banda única son la “*incapacidad de convertir fotones con energías por debajo de la banda prohibida en electricidad*” y la “*termalización de las energías de los fotones que exceden la banda prohibida*”, como se muestra en la figura 1b. Estos dos mecanismos por sí solos equivalen a la pérdida de aproximadamente la mitad de la energía solar incidente en el proceso de conversión<sup>5</sup>. Por tanto, la eficiencia máxima de conversión de energía de una celda solar de unión única está considerablemente por debajo del límite termodinámico. Este límite de banda prohibida única fue calculado por primera vez por Shockley-Queisser en 1961<sup>6</sup>.

### **1.1.1 Tipo y generación de celdas solares.**

Existen diversos tipos de celdas solares, que normalmente se clasifican en tres generaciones. La tecnología de obleas de silicio (Si) es la tecnología básica utilizada para las celdas solares de primera generación. Las celdas fotovoltaicas de Si monocristalino y policristalino son parte de esta generación<sup>7</sup>. La segunda generación son los dispositivos de película delgada, que incluyen materiales que pueden crear dispositivos eficientes con películas delgadas en un rango de nanómetros (nm) a decenas de micrómetros ( $\mu\text{m}$ ), pero en comparación con las celdas de primera generación, su costo de fabricación en términos de material semiconductor es significativamente menor. Prevalecen tres tipos de celdas solares en esta generación, silicio amorfo (*a*-Si), telururo de cadmio (CdTe) y seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS). La tercera generación son las fotovoltaicas emergentes, tecnologías que aún se encuentran en fase de desarrollo y que actualmente se producen en condiciones de laboratorio por grupos de investigación en universidades o empresas. Las celdas solares de puntos cuánticos (QDSC), orgánicas (OSC), sensibilizadas por colorante (DYSC) y perovskita (PSC), son parte de esta generación<sup>8</sup>.

## **1.2 Caracterización de la celda solar.**

El espectro solar.

La caracterización de una celda solar determina qué tan bien funciona bajo iluminación solar. El espectro del Sol, para AM0 (masa de aire 0), es aproximadamente el de un cuerpo negro con una temperatura de 5780 K<sup>9</sup>. Este se extiende en el rango visible y tiene una larga fracción infrarroja. Sin embargo, este espectro no se utiliza para la caracterización, ya que la luz debe atravesar la atmósfera terrestre (que absorbe una parte importante de la radiación solar) para

llegar a la superficie. En cambio, el estándar de la industria es AM1.5G (masa de aire 1.5 global), el espectro solar global promedio después de pasar por 1.5 atmósferas. Tiene una densidad de potencia de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  y equivale a la irradiación solar media en latitudes medias<sup>10</sup>, figura 3.

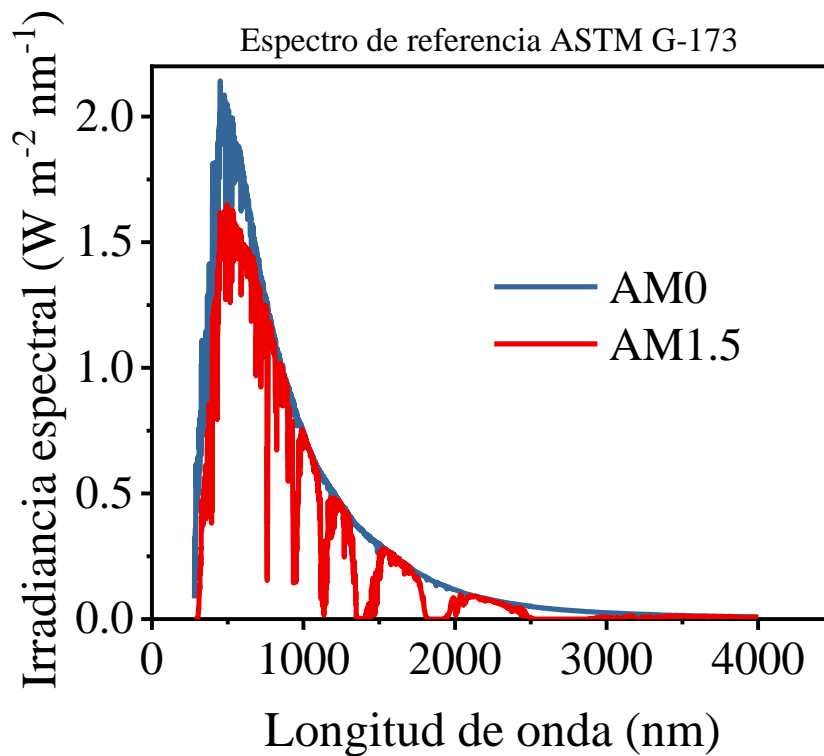


Figura 3. Espectro solar AM0 y AM1.5.

Curva  $I$ - $V$  de la celda solar.

La característica fundamental de una celda solar es su capacidad para convertir la luz en electricidad. Esto se conoce como eficiencia de conversión de energía ( $PCE$ ) y es la relación entre la potencia de la luz incidente y la potencia eléctrica de salida. Para determinar el  $PCE$  y otras métricas útiles, se realizan mediciones de corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ). Se aplica una serie de voltajes a la celda solar mientras está iluminada.

La corriente de salida se mide en cada paso de voltaje, lo que da como resultado la característica “*curva I-V*” que se analiza en diversos trabajos de investigación. Un ejemplo de esto se puede ver a continuación en la figura 4, junto con algunas propiedades importantes que se pueden determinar a partir de la medición de *I-V*. Cabe señalar que, en general, se utiliza la densidad de corriente (*J*) en lugar de la corriente al caracterizar las celdas solares, ya que el área de la celda tendrá un efecto en la magnitud de la corriente de salida (cuanto más grande sea la celda, mayor será la corriente)<sup>11</sup>.

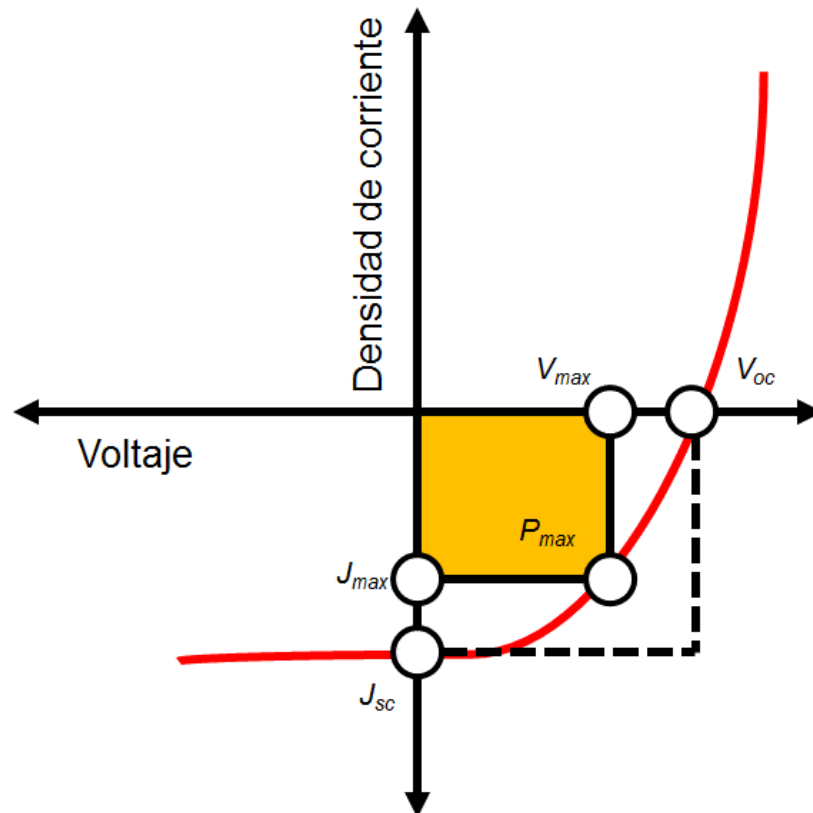


Figura 4. Curva *I-V* característica de una celda solar. Se muestra la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente y voltaje a máxima potencia ( $J_{max}$  y  $V_{max}$  respectivamente), punto de máxima potencia ( $P_{max}$ ) y factor de llenado ( $FF$ ).



Los parámetros resaltados en la figura son:

- $J_{max}$ : Densidad de corriente a máxima potencia.
- $V_{max}$ : Voltaje a máxima potencia.
- $P_{max}$ : Potencia de salida máxima (también conocida como punto de máxima potencia).
- $J_{sc}$ : Densidad de corriente de corto-circuito.
- $V_{oc}$ : Voltaje de circuito abierto.

La  $PCE$  es a menudo una unidad que se utiliza para evaluar las celdas solares. La eficiencia de las celdas solares se puede expresar como<sup>12</sup>:

$$PCE = \frac{P_{max}}{E_{total} A} * 100\% \quad (1)$$

Aquí,  $E_{total}$  representa la irradiancia incidente total y  $A$  el área de la celda solar. Aunque esta fórmula general es aplicable a todas las celdas solares, se deben aplicar medidas estandarizadas para obtener resultados comparables. El espectro estandarizado utilizado es el espectro global de 100 mW cm<sup>-2</sup> AM 1.5G mientras se mantiene la temperatura de la celda solar a 25 °C. Es difícil lograr una coincidencia espectral cercana entre un simulador solar y el espectro AM 1.5G. Los simuladores solares deben tener un desajuste espectral <1.25% del espectro AM 1.5G para recibir la calificación más alta en esa categoría<sup>13</sup>. Por lo tanto, la expresión de  $PCE$  acorde con las características antes mencionadas se puede calcular utilizando la siguiente expresión:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} * 100\% \quad (2)$$

Aquí,  $P_{out}$  y  $P_{in}$  son la potencia de salida y de entrada de la celda.  $FF$  es el factor de llenado,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  son la densidad de corriente de corto-circuito y el voltaje a circuito abierto, respectivamente.

La  $J_{sc}$  es la densidad de corriente fotogenerada de la celda cuando no hay polarización aplicada. En este caso, solo el campo eléctrico incorporado dentro de la celda se usa para conducir los portadores de carga a los electrodos<sup>14</sup>. Esta medición se ve afectada por:

- Características de absorción de la capa fotoactiva.
- Eficiencia de generación, transporte y extracción de carga.

El  $V_{oc}$  es el voltaje al que el campo eléctrico aplicado cancela el campo eléctrico incorporado. Esto elimina toda la fuerza impulsora de los portadores de carga, lo que resulta en una generación de fotocorriente cero<sup>15</sup>. Esta medición se ve afectada por:

- Niveles de energía de los materiales fotoactivos.
- Funciones de trabajo de los materiales de los electrodos.
- Tasa de recombinación del portador de carga.

El factor de llenado es la relación entre la potencia real de la celda y cuál sería su potencia si no existiera resistencia en serie ( $R_s$ ) y que la resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ) fuese infinita<sup>16</sup>. Idealmente, se debe acercar lo más posible a 1 y se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (3)$$

Aquí,  $J_{max}$  y  $V_{max}$  son la densidad de corriente y el voltaje de la celda a máxima potencia, respectivamente. Los valores aproximados de las resistencias en serie y en paralelo se pueden calcular a partir del inverso de la pendiente de la curva  $J-V$  de una celda en el  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  respectivamente<sup>17</sup>.

Una celda solar es un diodo y, por lo tanto, el comportamiento eléctrico de un dispositivo ideal se puede modelar utilizando la ecuación del diodo de Shockley:

$$J(V) = J_{ph} - J_D = J_{ph} - J_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{K_B T}\right) - 1 \right] \quad (4)$$

La  $J_{ph}$  representa la densidad de corriente fotogenerada,  $J_D$  la corriente en oscuridad,  $J_0$  la corriente de saturación en oscuridad,  $V$  el voltaje y  $T$  es la temperatura. Las notaciones  $e$  y  $K_B$  son dos constantes denominadas carga elemental del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C) y constante de Boltzmann, respectivamente. Esta ecuación es elegible aquí porque una celda solar funciona de la misma manera que un diodo. Cabe aclarar que esta ecuación solo es válida bajo los supuestos de que  $R_s \rightarrow 0$ ,  $R_{sh} \rightarrow \infty$ , y el factor de idealidad  $n = 1$ . Dado que las celdas solares siempre tienen algún tipo de imperfección, la ecuación (4) previamente descrita debe modificarse para tener en cuenta estas pérdidas:

$$J(V) = J_{ph} - J_0 \left[ \exp\left(\frac{e(V+JR_s)}{nK_B T}\right) - 1 \right] - \frac{V+JR_s}{R_{sh}} \quad (5)$$

Las notaciones utilizadas en la ecuación (4) y lo que representan siguen siendo las mismas, pero se han introducido  $n$ ,  $R_s$  y  $R_{sh}$ .  $n$  es el factor de idealidad,  $R_s$  la resistencia en serie y  $R_{sh}$  la resistencia en paralelo. Debe considerarse que cuando  $R_s \rightarrow 0$ ,  $R_{sh} \rightarrow \infty$ , y el factor de idealidad es  $n = 1$ , la ecuación (5) va en la ecuación (4). Cabe mencionar que la  $R_s$  de una celda solar orgánica surge de las barreras energéticas en las interfaces y las resistencias masivas dentro de las capas.

Idealmente, este efecto se minimiza para evitar pérdidas de eficiencia debido a una mayor recombinación de los portadores de carga. Esto se puede lograr asegurando una buena alineación del nivel de energía de los materiales utilizados en la celda solar. Por otro lado, la  $R_{sh}$  explica la existencia de vías de corriente alternas debidas a las impurezas de los materiales<sup>18</sup>. A diferencia de la  $R_s$ , esta es idealmente lo más alta posible para evitar fugas de corriente a través de estos caminos alternativos. Las dos resistencias se pueden relacionar por:

$$J_{sc} = J_{ph} - \frac{J_{sc}R_s}{R_{sh}} \quad (6)$$

Aquí  $J_{sc}$  es la densidad de corriente de corto-circuito, lo que significa  $V = 0$  cuando  $J = J_{sc}$ . El comportamiento de una celda solar se puede entender con un diagrama de circuito equivalente<sup>19</sup>. En el diagrama de circuito equivalente se expresan los parámetros de la ecuación (5), por lo tanto, equivale al comportamiento eléctrico de una celda solar, que se muestra a continuación, figura 5:

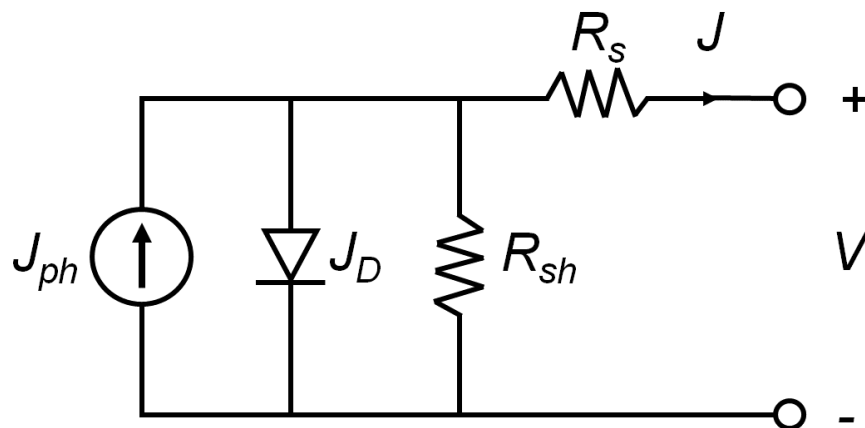


Figura 5. Circuito equivalente de una celda solar, los símbolos corresponden a los símbolos en la ecuación (5) del diodo Shockley modificado.

### 1.3 Celdas solares de perovskita: Descripción general.

El descubrimiento de titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) en 1839 por el mineralogista ruso “*Perovski*” se consideró el origen de la perovskita, y los materiales con el mismo tipo de estructura cristalina que la de  $\text{CaTiO}_3$  se conocieron como materiales de perovskita. La fórmula química general utilizada para describir los materiales de perovskita es  $\text{ABX}_3$ , donde A y B son cationes. El catión A es más grande que B y X es el anión, generalmente óxidos o halógenos. Las propiedades físicas distintivas de los materiales de perovskita, como el alto coeficiente de absorción, el transporte de carga ambipolar de largo alcance, la baja energía de enlace del excitón, su alta constante dieléctrica y diversas propiedades ferroeléctricas, han generado un gran interés para aplicaciones optoelectrónicas y fotovoltaicas<sup>20-22</sup>. Cabe destacar que se han estudiado diferentes clases de materiales de perovskita, como la perovskita de calcogenuro ( $\text{AMO}_3$ ) y la perovskita de haluro ( $\text{ABX}_3$ ), que de nuevo se clasifica como haluro alcalino y haluro organometálico.

Las propiedades ferroeléctricas y superconductoras de la perovskita a base de óxidos se estudia exhaustivamente para diversas aplicaciones<sup>23</sup>. Por otra parte, la perovskita de haluro metálico de metilamonio y plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), figura 6, posee un intervalo de banda casi ideal (para la absorción de la radiación proveniente del espectro solar) de aproximadamente 1.6 eV y ha dominado la mayoría de las investigaciones para aplicaciones fotovoltaicas<sup>24</sup>.

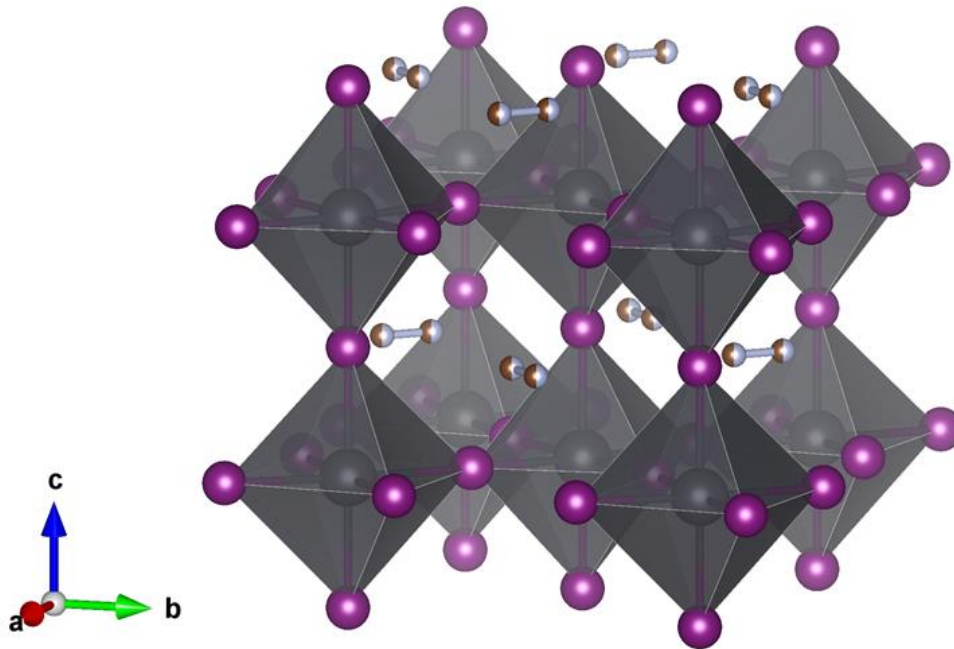


Figura 6. Estructura cristalina del yoduro de metilamonio y plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ). Las esferas grises representan el plomo, las esferas púrpuras el yodo.

El primer avance en perovskitas de haluro de metilamonio ( $\text{MAX}_3$ ) ocurrió con su uso como materiales absorbentes de luz en dispositivos fotovoltaicos desarrollados por Miyasaka et al<sup>25</sup>. Actualmente, las celdas solares basadas en perovskita de yoduro de plomo-formamidinio ( $\text{FaPbI}_3$ ) ofrecen mayor estabilidad y no sufren transición de fase estructural dentro del rango de temperatura de funcionamiento de la celda solar, así mismo, tienen una mejor amplitud de absorción óptica en comparación con las convencionales de haluro metálico ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) y haluro mixto ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ )<sup>24,26</sup>. Los materiales de perovskita son considerados como la tecnología emergente más prometedora para la industria fotovoltaica puesto que se han convertido en los más eficientes de todas las tecnologías fotovoltaicas de película delgada, superando ya el 25% de  $PCE$ <sup>26</sup>.

No obstante, superar las expectativas de producir PSCs con un alto *PCE* en términos de estabilidad a largo plazo, además de franquear los problemas asociados con la reproducibilidad de dispositivos fabricados con un área superior a la reportada en literatura, sigue siendo un desafío importante para la comercialización.

Para comprender las características estructurales y propiedades de esta tecnología es necesario identificar los mecanismos básicos de funcionamiento de las PSCs. Los procesos de generación de carga en las PSCs están basados en los principios de la unión *p-n* utilizados para describir las celdas solares basadas en silicio. Múltiples estudios sobre la dinámica de transporte de carga en las PSCs sugieren que los pares de electrones y huecos se generan inmediatamente después del proceso de foto-excitación originado en los materiales de perovskita y luego se disocian en portadores de carga libres<sup>27-29</sup>. El alto rendimiento de la perovskita como absorbente solar depende en gran medida de la gran longitud de difusión y de la elevada movilidad de los portadores en el medio. La longitud de difusión del electrón y del hueco en el medio de perovskita puede alcanzar hasta 1  $\mu\text{m}$ , que es lo suficientemente amplio para que las cargas foto-generadas alcancen las capas interfaciales y los electrodos<sup>30</sup>.

Las PSCs se componen esencialmente de una película foto-activa de perovskita intercalada entre dos electrodos. Capas de amortiguación interfaciales se emplean a menudo entre la capa activa y los electrodos para facilitar los procesos de transporte de carga. Las películas de las capas interfaciales de transporte de carga se denominan materiales de transporte de electrones (ETL) y materiales de transporte de huecos (HTL), respectivamente, y pueden ser orgánicos u inorgánicos. Así mismo, uno de los electrodos es un óxido conductor transparente (TCO) como el óxido de indio o estaño dopado con flúor (ITO o FTO), en algunos casos también se utiliza óxido de zinc dopado con aluminio (AZO).

Por último, la estructura del dispositivo concluye usualmente con el depósito del electrodo metálico superior mediante evaporación térmica de metales tales como aluminio, plata u oro<sup>31</sup>. En términos precisos de recolección de carga, las PSCs tienen dos arquitecturas distintas denominadas estructura convencional  $n-i-p$  y estructura inversa,  $p-i-n$ , figura 7.

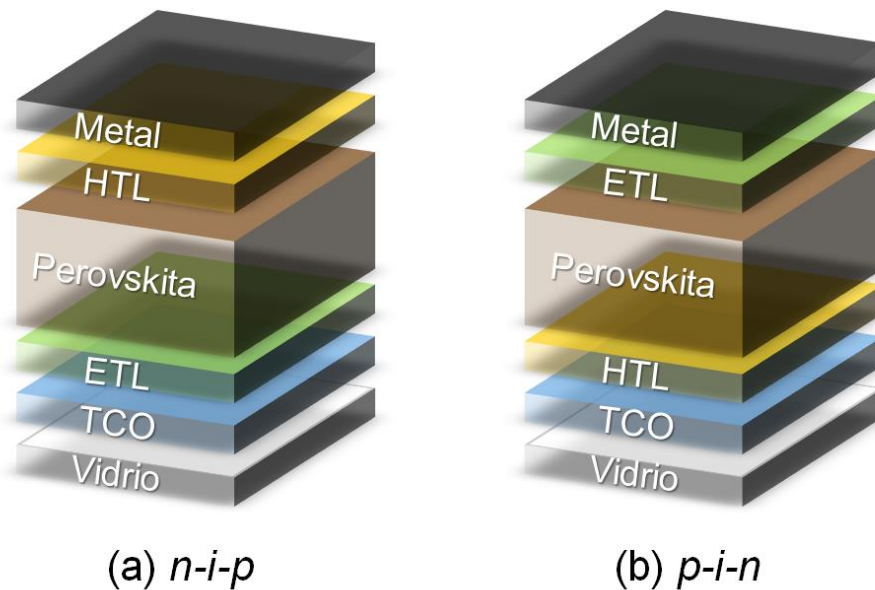


Figura 7. Estructuras de dispositivos PSCs (a) Convencional (b) Inversa.

Donde las letras  $p$ ,  $n$  e  $i$  se refieren a capas de semiconductores de tipo- $p$ , tipo- $n$  e intrínsecas. La principal diferencia entre las arquitecturas  $n-i-p$  y  $p-i-n$  es que la corriente fluye en direcciones opuestas<sup>32</sup>. Además, dependiendo de si el dispositivo contiene un medio mesoporoso o no, las PSCs pueden clasificarse en estructuras mesoporosa y planar, figura 8.



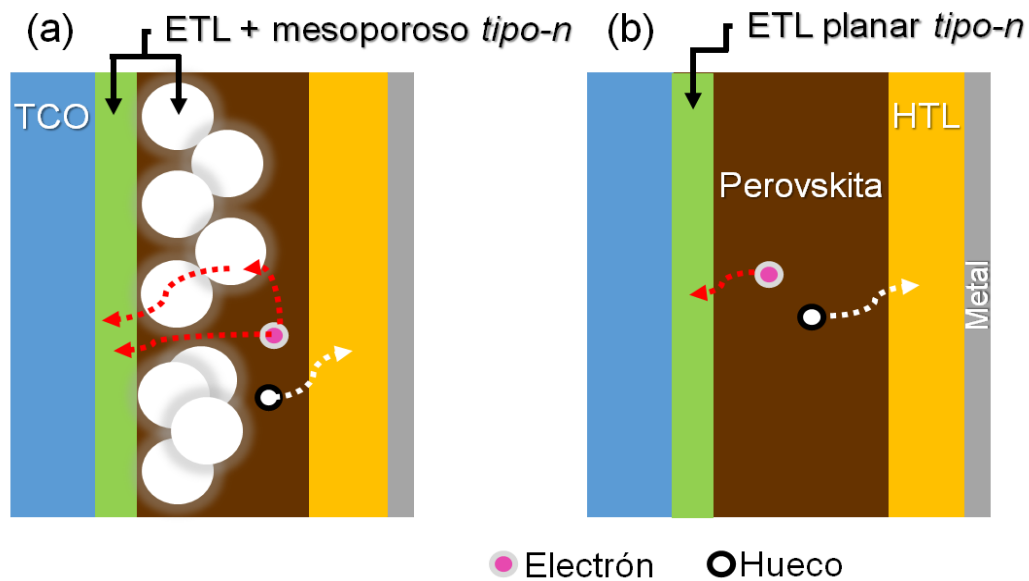


Figura 8. Esquemas (a) Estructura mesoporosa (b) Estructura planar.

La estructura mesoporosa utiliza frecuentemente un diseño de tipo  $n-i-p$  debido a la necesidad de depositar un medio poroso sobre el electrodo de TCO. Óxidos metálicos tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{SnO}_2$  son los materiales más comunes para la preparación de un medio mesoporoso en las PSCs bajo la arquitectura  $n-i-p$ . El propósito de estos medios mesoporosos en las PSCs no es solo servir como andamio de películas delgadas compactas, sino también como materiales de transporte selectivo de carga (bloqueo de huecos). Por ejemplo, los mesoporos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{SnO}_2$  se extienden sobre el camino óptico de la capa foto-activa para ayudar con la recolección de los electrones del medio y prevenir o reducir la recombinación de carga<sup>33–36</sup>. Así mismo, estos dispositivos exhiben un menor índice de histéresis comparados con las PSCs planares<sup>37</sup>.

En una configuración planar se pueden depositar hasta cientos de nanómetros de espesor de la capa absorbente de perovskita que se intercala entre la ETL y la HTL sin un andamio mesoporoso.

La arquitectura planar ofrece diversas ventajas sobre la estructura mesoporosa, tales como procesos de síntesis de baja temperatura, depósito de películas delgadas que no requieren de sistemas de alto vacío, además de ser compatible con procesos de manufactura económicamente asequibles como “*roll to roll*”. Así mismo, es factible construir tanto la estructura convencional como la inversa (*n-i-p* o *p-i-n*)<sup>38–40</sup>. Al comparar el rendimiento de las PSCs, la estructura planar supera a la mesoporosa al utilizar una perovskita de haluro mixto ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ) o una perovskita de yoduro de plomo-formamidinio ( $\text{FaPbI}_3$ ), mientras que las mesoporosas son mejores con perovskita de haluro ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )<sup>41</sup>. Las PSCs preparadas mediante configuración planar tienen un índice de histéresis considerable<sup>42</sup>, además de que sufren pérdidas en el  $V_{oc}$  atribuidas a una alta densidad de trampas generadas entre la ETL y la HTL<sup>43</sup>.

Cabe destacar que los procesos de transporte de carga en las PSCs se ven influenciados por la alineación del nivel de energía entre la función de trabajo del electrodo y la capa activa, así como por la cristalinidad del medio foto-activo<sup>44</sup>. La alineación de los niveles de energía se ajusta mediante la introducción de materiales ETL y HTL ultra-delgados entre la capa activa y los electrodos. Los óxidos de metales semiconductores son la opción más conocida de capas interfaciales en las celdas solares de perovskita híbridas orgánico-inorgánicas. ETL tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  tienen una baja función de trabajo que los hace adecuados para ser materiales de transporte de electrones<sup>45</sup>. Por otro lado, los HTL de función de trabajo más alta como  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  se utilizan como capas amortiguadoras de ánodo. Algunas sales comunes y moléculas orgánicas también se utilizan como capas interfaciales en la preparación de celdas solares orgánicas, entre ellas están el bifenilo policlorado (BCP), poli [(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN), fluoruro de litio (LiF) y derivados  $\text{C}_{60}$  auto-ensamblados<sup>46,47</sup>.

El papel de las capas ETL y HTL en la preparación de PSCs a menudo tiene como objetivo evitar que la capa activa de perovskita tenga efectos adversos ante la humedad y el oxígeno. Así mismo, alinear la falta de coincidencia de los niveles de energía entre la capa activa y los electrodos, mejora el proceso de transporte de carga a lo largo de la estructura del dispositivo. En este sentido, esta tesis exhibe el precedente sobre el efecto de tal alineación del nivel de energía entre una perovskita de haluro mixto,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , y una ETL de ZnO con sus modificaciones. El producto obtenido se aborda más adelante.

Finalmente, en dispositivos optoelectrónicos o fotovoltaicos basados en películas de perovskita, la calidad del material (morfología, tamaño de grano, uniformidad, cobertura, etc.) juega un papel importante en la determinación del rendimiento del dispositivo. El efecto de los métodos de preparación y depósito sobre las propiedades estructurales, ópticas y rendimiento de los dispositivos basados en perovskita se sigue investigando<sup>48-50</sup>.

#### **1.4 Capas de transporte de electrones en celdas solares de perovskita: Materiales más comunes y propiedades.**

La ETL, uno de los componentes más importantes en las PSCs altamente eficientes, desempeña un papel fundamental en la extracción y transporte de electrones fotogenerados, además de que sirve como capa de bloqueo de huecos para suprimir la recombinación de carga. Las características de la ETL, especialmente su movilidad de portadores, alineación del nivel de energía, estados de trampa, morfología y propiedades interfaciales, son esenciales para determinar el desempeño fotovoltaico final de las PSCs<sup>51</sup>. Para las ETL es deseable una movilidad de electrones relativamente alta ya que los electrones pueden ser transportados y recolectados de una forma más eficiente.

La alineación del nivel de energía es otro factor a considerar al diseñar un dispositivo fotovoltaico. Adaptar el nivel de energía de la ETL para que coincida mejor con el de la capa de perovskita puede facilitar la extracción y el transporte de electrones, contribuyendo al aumento de  $J_{sc}$  y  $FF$ . En cuanto al  $V_{oc}$ , este normalmente está determinado por las diferencias de energía entre los niveles de Fermi ( $E_f$ ) del ETL y  $E_f$  del HTL. Por lo tanto, el ajuste del nivel de energía es usado ampliamente para mejorar el  $V_{oc}$  de un dispositivo. Los estados de trampa en las ETL también influyen en el transporte de carga. La ingeniería de interfaz y el procesamiento térmico a distintas temperaturas son metodologías eficaces para reducir estos efectos<sup>52,53</sup>. Del mismo modo, las morfologías de las ETL se acondicionan para incrementar el contacto con la capa de perovskita y mejorar el comportamiento eléctrico de las PSCs<sup>54</sup>. Los factores antes mencionados influyen entre si y determinan simultáneamente las propiedades de los dispositivos.

Actualmente,  $TiO_2$  es el material ETL más utilizado por diferentes grupos de investigación.  $TiO_2$  es un semiconductor con banda prohibida de 3.02 eV y 3.20 eV para la fase de rutilo y la fase anatasa, respectivamente. Su borde de banda de conducción se encuentra aproximadamente 4.1 eV más bajo que el de la perovskita más común de haluro metálico de metilamonio y plomo ( $CH_3NH_3PbI_3$ ), lo que garantiza una inyección directa de electrones desde el absorbente hacia la ETL<sup>55</sup>. Desafortunadamente, las PSCs basadas en la capa intermedia de  $TiO_2$  frecuentemente muestran un rendimiento más bajo debido a una reducida conductividad de película, además de problemas de absorción de luz. Así mismo,  $TiO_2$  es propenso a interactuar con el oxígeno atmosférico, especialmente cuando es foto-excitado por la luz ultravioleta<sup>56</sup>. Esto promueve la foto-oxidación de los materiales en contacto, incluidas las perovskitas y, como resultado, reduce la estabilidad a largo plazo de las celdas solares<sup>57</sup>.

En lo concerniente a la estabilidad a largo plazo, las PSCs basadas en SnO<sub>2</sub> exhiben un mayor rendimiento en comparación con la de los dispositivos basados en TiO<sub>2</sub>. SnO<sub>2</sub> posee mayor movilidad y conductividad que TiO<sub>2</sub>, lo que mejora potencialmente la eficiencia de transporte de electrones además de que reduce los fenómenos de recombinación<sup>58</sup>. SnO<sub>2</sub> se destaca por tener una banda prohibida óptica amplia (3.6 a 4.2 eV) y una alta transmitancia en todo el espectro visible, lo que garantiza que la mayor parte de la luz pueda pasar y ser absorbida por la capa de perovskita<sup>59</sup>. El SnO<sub>2</sub> se procesa fácilmente mediante métodos de baja temperatura (<200 °C), lo que lo hace compatible con celdas solares flexibles. Así mismo, SnO<sub>2</sub> muestra una excelente estabilidad química, propiedades de resistencia a la luz UV, y menos actividad foto-catalítica en comparación con el TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, las películas de SnO<sub>2</sub> sufren una movilidad de electrones no ideal dependiente de la temperatura y una alta densidad de estado de trampa a baja temperatura de tratamiento térmico<sup>60</sup>. Adicionalmente, se han observado diversos defectos morfológicos inducidos por fisuras debido a procesos de sinterizado de alta temperatura durante su fabricación<sup>61</sup>.

A pesar del notable avance en los PSCs basados en TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>, los PSCs de última generación basados en óxido de zinc (ZnO) como ETL atraen un interés considerable debido a su alto rendimiento eléctrico<sup>62</sup> y una excepcional transparencia óptica como película delgada. ZnO es un material de bajo costo, con aproximadamente 3.37 eV de banda prohibida directa y 60 meV de energía de enlace de excitones a temperatura ambiente. Se puede impurificar, sintetizar y cristalizar en estructuras de crecimientos a lo largo de distintas direcciones para formar nano-alambres, nanotubos y nanopartículas utilizando también métodos de baja temperatura (< 200 °C) como el SnO<sub>2</sub><sup>63</sup>. Es estable bajo condiciones ambientales, no es tóxico y tiene una movilidad de portadores de carga superior a TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>. Debido a su amplia brecha de energía, su potencial de ionización que es lo suficientemente grande actúa como un bloqueador de huecos, por lo tanto, incrementa la  $R_{sh}$  de la celda solar fotovoltaica.

Ópticamente, el ZnO puede absorber una parte del espectro UV, en este sentido, actúa como un filtro de paso para diversos materiales orgánicos<sup>64</sup>. Así mismo, tiene una función de trabajo de aproximadamente 4.30 eV, que ofrece un nivel de energía adecuado para reducir la función de trabajo de ITO o electrodos metálicos, y para coincidir con los niveles de LUMO de varios aceptores basados en fullerenos como el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-butírico (PCB<sub>61</sub>M), el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico, (PC<sub>71</sub>BM) y el buckminsterfullereno (C<sub>60</sub>)<sup>65,66</sup>.

En función de las propiedades anteriormente planteadas donde la ETL de ZnO exhibe procesos de transferencia de portadores de carga excepcionales, en 2014, el primer artículo científico sobre PSCs de ZnO es publicado. Éste reportó un 15.7 % de *PCE* mediante la adopción de una película densa y compacta de nanopartículas fabricada mediante recubrimiento por rotación (Spin-Coating)<sup>67</sup>. Sin embargo, los reportes de investigación publicados posterior a este, confirmaron que cualquier intento de tratamiento térmico en las películas de perovskita depositadas sobre capas de diversas morfologías de ZnO conducía a su descomposición química<sup>68,69</sup>.

Ahora, es aceptado que la ruptura de la interfaz ZnO/perovskita es impulsada por las reacciones ácido-base entre el ZnO básico y la perovskita, lo que conduce a la desprotonación del catión metilamonio y la formación de metilamina y PbI<sub>2</sub><sup>70</sup>. Estas reacciones ácido-base están relacionadas con el valor del punto isoeléctrico de la ETL, el cual, representa la acidez superficial de la misma<sup>71</sup>. En el caso del ZnO, se informa que es de 8.7-10.3 (básico), en comparación con 3.5-6.2 para TiO<sub>2</sub> (ácido) y 6.6-9.2 para SnO<sub>2</sub> (neutro-básico)<sup>72</sup>. Resulta evidente entonces que una superficie de óxido metálico más ácida proporciona una mayor estabilidad para la próxima capa de perovskita<sup>70,73</sup>.

En relación con la problemática expuesta del ZnO como ETL y el proceso de desprotonación que ocurre en la interfaz ZnO/perovskita, el eje principal de este trabajo de investigación se centra en una estrategia para inhibir tal proceso en PSCs del tipo planar con arquitectura *n-i-p*. En el siguiente inciso 1.5, se abordan las modificaciones superficiales más significativas a la ETL de ZnO que en la literatura se han reportado, además de un trazado en nuestra correspondiente aportación.

### **1.5 Modificaciones superficiales para inhibir el proceso de desprotonación en la interfaz ZnO/perovskita: Descripción general.**

Las estrategias para inhibir el proceso de desprotonación en la interfaz ZnO/perovskita se han enfocado esencialmente en la introducción de modificadores de interfaz orgánicos o poliméricos depositados como películas ultra-finas basadas en materiales de polietilenimina (PEI)<sup>68,74</sup>, ensambles de mono capas de grafeno<sup>75,76</sup> y de diversos fullerenos, particularmente PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM, C<sub>60</sub><sup>77,78</sup>. Otros enfoques han incluido la pasivación superficial de las películas de ZnO mediante la exclusión a alta temperatura de grupos OH-excesivos y compuestos de acetato residuales<sup>70</sup>, depósitos de etanolamina protonada (EA) y óxido de magnesio (MgO)<sup>79</sup>, además de la cloración superficial de las mismas<sup>80</sup>.

La adición de modificadores de interfaz orgánicos o la pasivación de la superficie puede reducir la reacción química entre perovskita y la ETL de ZnO, sin embargo, la estabilidad de la celda solar a largo plazo es todavía limitada. Por ejemplo, los PSCs planares fabricados con modificadores de interfaz poliméricos perdieron el 70% de su eficiencia original después de 4 h de exposición en condiciones ambientales<sup>79</sup>. Los PSCs encapsulados basados en ZnO/rGO cayeron un 10% después de 30 días de almacenamiento<sup>75</sup>. Así mismo, aquellos PSCs basados en una mono-capa de grafeno/ZnO junto con un modulador de PFFA retuvieron el 93% de su *PCE* inicial tras 300 h de iluminación continua, pero bajo flujo de nitrógeno

(N<sub>2</sub>)<sup>76</sup>. Por otra parte, la pasivación superficial de ZnO por cloración inorgánica mantuvo el rendimiento de los PSCs en el 87% de su eficiencia original<sup>80</sup>.

Eventualmente, se ha demostrado que el dopaje volumétrico de ZnO mediante la adición de aluminio (Al), mejora la acidez de la película resultante<sup>81,82</sup>. Así mismo, la incorporación de una capa intermedia ultra-fina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formada por depósito de capa atómica (ALD) genera un incremento en la estabilidad de la interfaz ZnO/perovskita<sup>83,84</sup>.

A pesar de las mejoras en la capa de ZnO dopado con Al y la capa intermedia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solo uno de los informes muestra una prueba de estabilidad de corto período, en la que el *PCE* de las PSCs se redujo del 12% al 11% después de 144 h de almacenamiento en el aire<sup>81</sup>. Desde nuestra perspectiva, consideramos que la estabilidad a largo plazo en la interfaz ZnO/perovskita debería provenir de la reducción de la basicidad tanto en el volumen como en la superficie del ZnO. En este trabajo, propusimos una modificación superficial de películas delgadas de ZnO y ZnO dopado con aluminio (ZnO:Al) a través de la formación de una capa de óxido de aluminio (AlO<sub>x</sub>) de aproximadamente 1-2 nm de espesor. Nombramos esta capa como AlO<sub>x</sub> en lugar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para evitar una posible mal interpretación de la estequiometría exacta del óxido de aluminio obtenido.

El proceso de depósito de AlO<sub>x</sub> consistió en dos pasos: (1) La evaporación térmica de una capa de aluminio (Al) metálico ultra-delgada sobre las películas de ZnO o ZnO:Al. (2) Tratamiento térmico de las capas dobles, ZnO/Al o ZnO:Al/Al. En el capítulo 2 se abordan los procesos de forma exhaustiva para obtener la ETL de ZnO, síntesis de soluciones precursoras e impurificación con Al, modificación superficial con AlO<sub>x</sub>, además de condiciones particulares que incrementaron la calidad los experimentos realizados.



## 1.6 Objetivos de la tesis.

### Justificación.

Investigaciones previas han demostrado que la impurificación y/o alteración superficial de las capas transportadoras de electrones de ZnO con Al (ZnO:Al), puede mitigar la descomposición química de la perovskita. La relevancia de esta investigación se centra en impurificar volumétricamente la solución precursora del ZnO, además de llevar a cabo una novedosa metodología para depositar una capa de Al de 1-2 nm de espesor sobre ZnO o ZnO:Al. Las estructuras de celda solar desarrolladas en nuestro laboratorio: FTO/ZnO/AlO<sub>x</sub>/Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au y FTO/ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>/Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, ofrecen una nueva ruta para construir celdas solares basadas en ZnO más estables.

### Hipótesis.

Perovskitas a partir de compuestos de yoduro de plomo metilamonio (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) experimentan degradación química (se transforman en PbI<sub>2</sub> y metilamina) cuando están en contacto con materiales basados en ZnO. La naturaleza básica del ZnO impulsa la descomposición química de la perovskita durante el tratamiento térmico. En contraste con lo anterior, es posible que la presencia de aluminio modifique la química de la superficie del ZnO y mejore la estabilidad de la interface ZnO/perovskita.

## **Objetivo general.**

Modificar la química de la superficie del ZnO para mejorar la estabilidad química de la interfaz ZnO/perovskita.

## **Objetivos específicos.**

1. Obtener películas de ZnO y ZnO:Al procesadas a alta temperatura (450 °C), con espesores de  $\approx 40$  nm, reproducibles y con alta conductividad eléctrica.
2. Incorporar una capa modificadora interfacial ultra-delgada de  $\text{AlO}_x$  por medio de evaporación térmica de Al y sinterizado a 450 °C en muestras de ZnO y ZnO:Al.
3. Evaluar las películas de semiconductores basados en ZnO, ZnO/ $\text{AlO}_x$ , ZnO:Al y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$  a través de XPS, UV-Vis, fotoluminiscencia, conductividad eléctrica transitoria, corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ) transversal, impedancia eléctrica e impedancia electroquímica.
4. Investigar la estabilidad química de las interfaces: ZnO/perovskita, ZnO/ $\text{AlO}_x$ /Perovskita, ZnO:Al/Perovskita y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ /Perovskita a través de la evaluación de espectros de absorbancia óptica.
5. Estudiar las películas ZnO, ZnO/ $\text{AlO}_x$ , ZnO:Al y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$  a través de Mott-Schottky.
6. Reconstruir las estructuras cristalinas y obtener el desajuste de la red del sistema FTO/ZnO, ZnO/ $\text{AlO}_x$ , ZnO:Al y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$  mediante el software VESTA.
7. Fabricar y evaluar PSCs basadas en las ETL de alta temperatura ZnO, ZnO/ $\text{AlO}_x$ , ZnO:Al, ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ .

## **Capítulo 2. Desarrollo experimental.**

### **2.1 Preparación de la solución precursora de zinc o zinc-Al<sup>3+</sup>.**

#### ***2.1.1 Soluciones precursoras para películas de ZnO procesadas a alta temperatura.***

Se disuelve 109.75 mg de acetato de zinc dihidratado [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Fermont, 99.9% ACS] y etanolamina (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO, MEA, Fluka, 99.0%) en 1 mL de 2-metoxietanol (Sigma Aldrich, 99.9%). La relación molar de MEA/Zn se mantuvo en 1 y la concentración de acetato de zinc fue de 0.5 M. La concentración molar de la fuente precursora de zinc fue seleccionada acorde con análisis de literatura previa, que se mencionará en el capítulo de resultados, inciso 3.1.

Por otra parte, para impurificar la solución precursora de ZnO (para ETL de alta temperatura), se añadió nitrato de aluminio nonahidratado [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich, 99.997% trace metals basis] a la solución de zinc. La concentración de impurificación, es decir, la relación atómica Al/Zn fue de 2 a 6 at. % (at. %: porcentaje atómico) en la solución. La solución se agitó vigorosamente durante 1 h a 60 °C hasta obtener una apariencia clara y homogénea. Posteriormente, la solución se envejeció durante 12 horas a temperatura ambiente y bajo condiciones de no iluminación antes del depósito para evitar la foto-degradación del precursor.

#### ***2.1.2 Soluciones precursoras para películas de ZnO procesadas a baja temperatura.***

Mientras la solución precursora de zinc o zinc-Al<sup>3+</sup> descrita en la sección anterior se utilizó para fabricar ETL a alta temperatura (450 °C, objetivo específico de este trabajo de investigación), también se sintetizó una solución precursora para

construir PSCs basadas en ZnO procesado a baja temperatura (150 °C), cuyo modificador superficial es PC<sub>71</sub>BM en lugar de AlO<sub>x</sub>. El procedimiento se reportó en un artículo de investigación<sup>85</sup> y se describe brevemente a continuación: Se disuelve 109.75 mg de acetato de zinc dihidratado [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Fermont, 99.9% ACS] y etanolamina (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO, MEA, Fluka, 99.0%) en una mezcla de 10 μL de acetilacetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, Reagent Plus 99%) y 1 mL de 2-metoxietanol (Sigma Aldrich, 99.9%). La relación molar de MEA/Zn se mantuvo en 1 y la concentración de acetato de zinc fue de 0.5 M.

## 2.2 Metodología de grabado y limpieza de sustratos por ultrasonido.

Sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO-TEC 7) con una resistencia laminar de 7 Ω/sq (Greatcell Solar) se grabaron parcialmente con ácido clorhídrico (HCl) 1 M y polvo de zinc, figura 9.

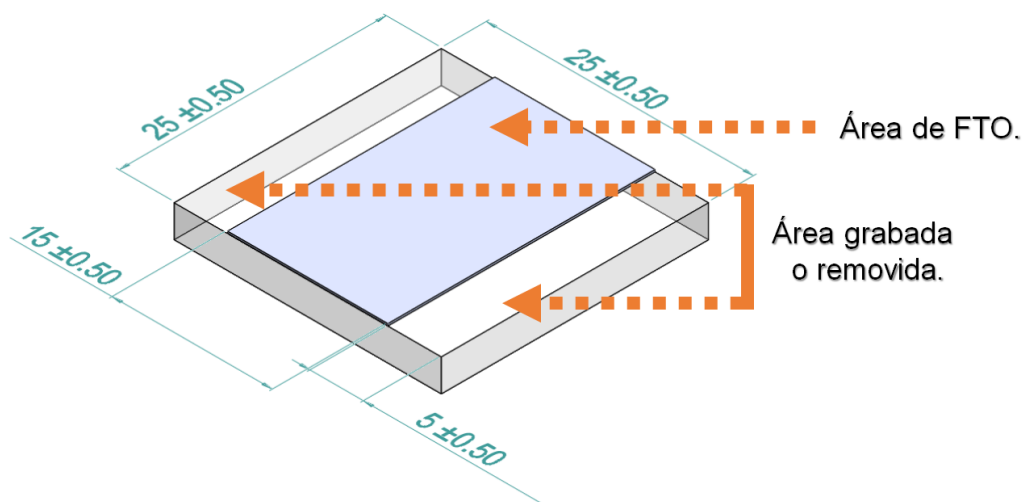


Figura 9. Grabado parcial de FTO. Las zonas en color blanco corresponden al vidrio, el área azul corresponde al FTO (expresiones de longitud en mm).

Los sustratos de FTO grabados se limpiaron en un baño ultrasónico que contiene hidróxido de sodio [NaOH, Fermont, 99.7% ACS] 0.1 M, detergente HYCEL, acetona [CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, Sigma Aldrich ACS], agua desionizada y alcohol isopropílico [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, IPA, Sigma Aldrich ACS] en etapas de 10 min cada uno y luego se secaron con flujo de aire, figura 10.

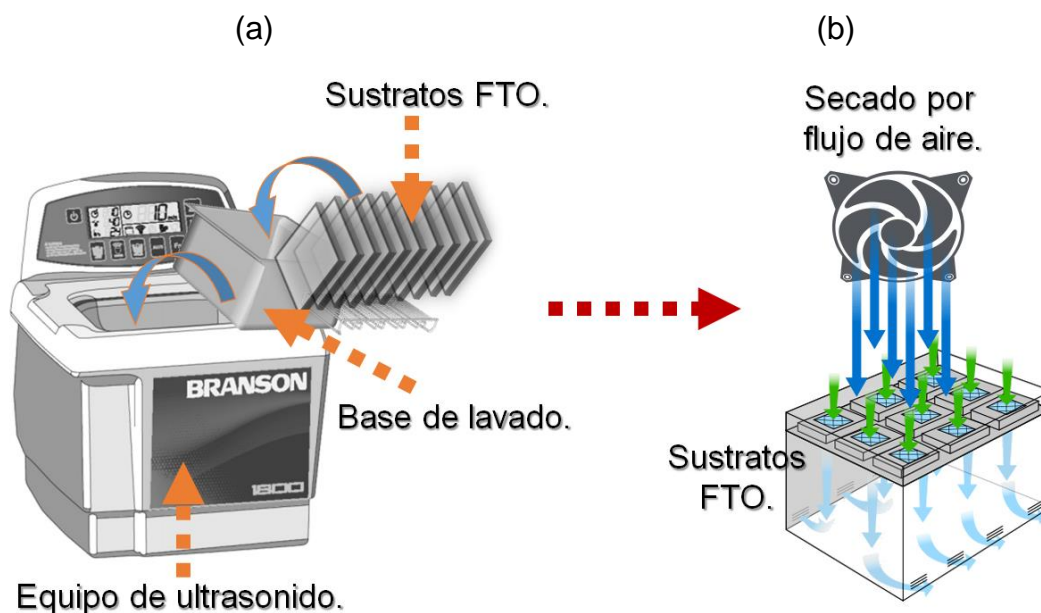


Figura 10. (a) Lavado de sustratos mediante ultrasonido (b) Secado de sustratos.

### 2.3 Metodología de depósito de soluciones precursoras de zinc o zinc-Al<sup>3+</sup>.

Se depositó manualmente a través de un sistema spin-coating (recubrimiento por centrifugación) la solución de precursor de zinc o zinc-Al<sup>3+</sup>, asistida por una micropipeta calibrada en 200 µL, sobre sustratos limpios (vidrio común o vidrio conductor) a 3000 rpm por un periodo de 30 s, figura 11.



Figura 11. Depósito de solución precursora de ZnO vía spin-coating.

## 2.4 Metodología de secado asistido por irradiación UV y su tratamiento térmico posterior.

Las muestras depositadas se colocaron sobre la superficie de una placa de calentamiento y se trataron térmicamente a 150 °C bajo irradiación de luz UV durante 1 h, figura 12a.

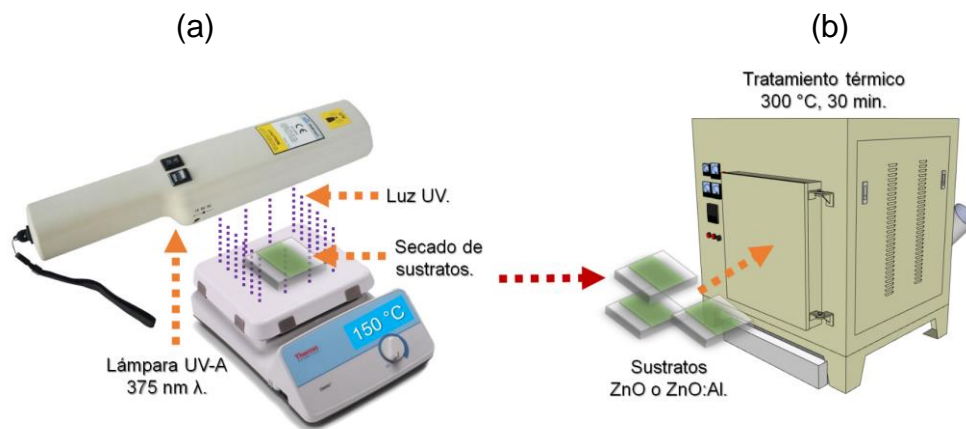


Figura 12. (a) Secado asistido por irradiación UV (b) Tratamiento térmico posterior al secado UV.

Se destaca la importancia de la seguridad en procesos que utilizan fuentes de iluminación UV debido a que los usuarios pueden experimentar quemaduras de piel o eritema al utilizar equipos que emiten luz UV-B y UV-C. En nuestro caso la luz emitida por el dispositivo utilizado es UV-A de 375 nm de longitud de onda ( $\lambda$ ), IF = 500mA, 560mW<sup>86</sup>. El secado de películas delgadas basadas en ZnO asistido por irradiación ultravioleta (UV) se realizó bajo las condiciones recomendadas por el fabricante de la lámpara.

Después del secado con UV, se hace un tratamiento térmico a 300 °C durante 30 min, figura 12b, para obtener películas delgadas de ZnO o ZnO:Al.

## **2.5 Evaporación térmica de aluminio metálico (Al) y posterior sinterizado.**

Para el depósito de aluminio, las muestras de película de ZnO y ZnO:Al se transfirieron a un sistema de evaporación térmica de alto vacío (Intercovamex TE12), donde se utilizaron varillas de aluminio de alta pureza (Al, Sigma Aldrich, 99.99%) para evaporar a presiones inferiores a  $1 \times 10^{-5}$  Torr a una tasa de  $0.1 \text{ \AA s}^{-1}$ , figura 13.

Cabe mencionar que este procedimiento es determinante para el depósito continuo de la película de Al sobre los sustratos. Un incremento de corriente no controlado de la fuente de poder puede modificar de forma significativa la tasa de evaporación y por consecuencia una película de Al que no cubrirá adecuadamente a las películas de ZnO y ZnO:Al. El incremento de corriente debe realizarse cada 3 s.

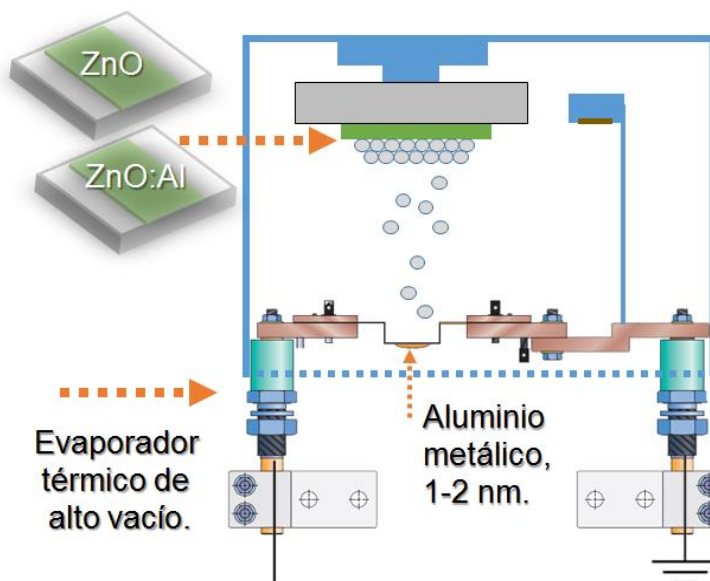


Figura 13. Evaporación térmica de aluminio metálico.

Así mismo, la cantidad de muestras y su posición dentro del sistema de evaporación TE12, es determinante en la calidad final de la capa de Al. Colocar más de 10 muestras provoca una separación considerable entre estas y el crisol interno que contiene el material de Al. Por lo tanto, una variación importante sobre el espesor final esperado.

A continuación, se trataron térmicamente las películas delgadas de ZnO y ZnO:Al recubiertas de Al en un horno (Lindberg, ISB). La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, figura 14.

Se experimentó con diferentes temperaturas de sinterizado para las capas de Al, y se observa que la conversión de la capa reflectiva de aluminio en óxido de aluminio transparente comienza a 400 °C; por debajo de esta temperatura, la superficie de Al sigue siendo opaca después del sinterizado.



Dado que la temperatura de tratamiento para la formación de ZnO cristalino es relativamente baja ( $\leq 300$  °C), se eligió 450 °C durante 30 min como condiciones de sinterizado de las muestras de ZnO/Al y ZnO:Al/Al para asegurar la conversión completa de Al en  $\text{AlO}_x$  y evitar el sinterizado excesivo del ZnO.

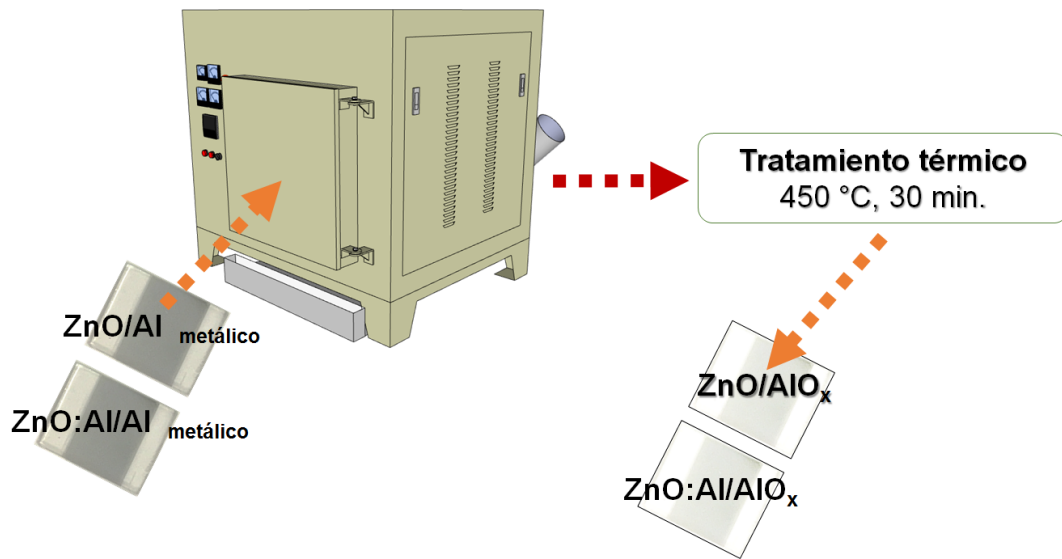


Figura 14. Tratamiento térmico de películas ZnO y ZnO:Al con recubrimiento de Al por evaporación térmica.

La figura 15, muestra los cuatro tipos de películas de ZnO con o sin modificador interfacial de  $\text{AlO}_x$ : (a) ZnO, (b) ZnO:Al, (c) ZnO/ $\text{AlO}_x$  y (d) ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ . Los cuatro tipos de películas de ZnO se sinterizaron en el último proceso de tratamiento térmico a 450 °C durante 30 min. El espesor de película de cada muestra es de aproximadamente: ZnO = 40 nm, ZnO:Al = 42 nm, ZnO/ $\text{AlO}_x$  = 42 nm y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$  = 44 nm.

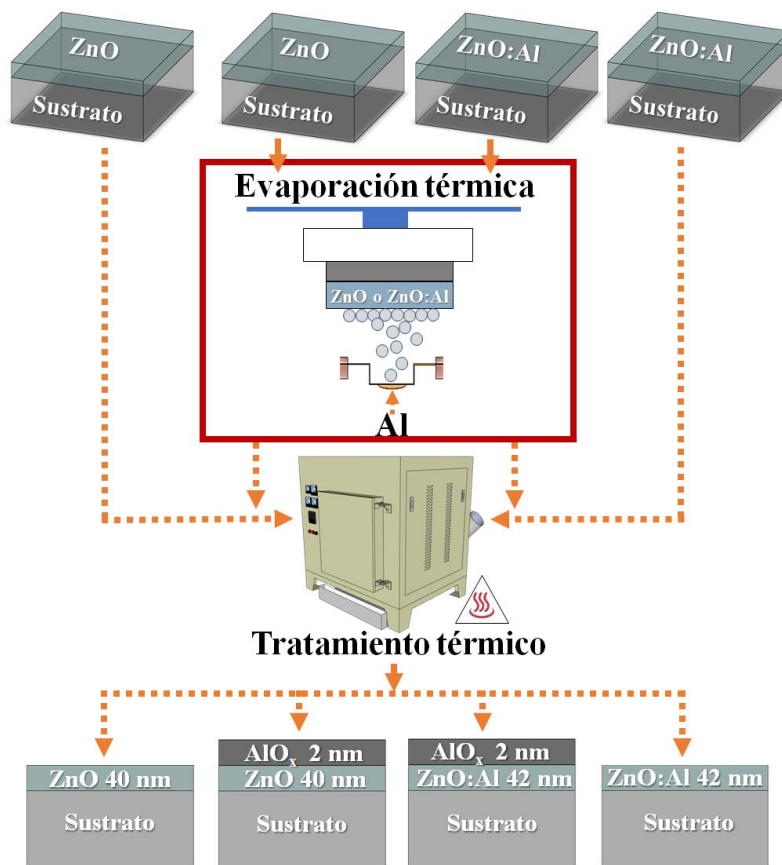


Figura 15. Evaporación térmica y sinterizado para preparar una capa de  $\text{AlO}_x$  sobre películas delgadas de ZnO. Se obtienen cuatro tipos de muestras: ZnO, ZnO/ $\text{AlO}_x$ , ZnO:Al y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ .

### 2.5.1 Preparación de películas de $\text{PC}_{71}\text{BM}$ como modificador interfacial.

Se prepararon soluciones de  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  ([éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico, Sigma-Aldrich 99%) disolviendo 10, 6 y 2 mg por separado en 1 mL de clorobenceno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , Sigma-Aldrich, ACS, 99.5%), obteniéndose las muestras A, B y C, respectivamente. Estas soluciones fueron empleadas para preparar las películas de  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  sobre la superficie de ZnO preparadas a bajas temperaturas descritas en la sesión 2.1.2.

## 2.6 Fabricación de celdas solares de perovskita.

Se prepararon dos soluciones precursoras para la formación de perovskita:

1. La solución de  $\text{PbI}_2$ , consiste en  $\text{PbI}_2$  0.95 M (Sigma-Aldrich, trace metal basis 99.999%, grado perovskita) disuelto en 1 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidro [ $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , DMF, Sigma-Aldrich, 99.8%].

2. La solución de MAI + MACl, consiste en yoduro de metilamonio 0.2 M ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  o MAI, Lumtec, 99.5%) y cloruro de metilamonio 0.02 M ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  o MACl, Lumtec, 99.5%), disuelto en una mezcla de 1 mL de isopropanol anhidro (Sigma-Aldrich, IPA 99.5%) y 1  $\mu\text{L}$  de DMF.

Las capas de perovskita se prepararon mediante depósito secuencial sobre películas de ZnO utilizando un sistema de recubrimiento por rotación (spin-coating) bajo requerimiento de luz controlada y condiciones ambientales con una HR de aproximadamente 40-50%. La solución de  $\text{PbI}_2$  se revistió por spin-coating en primer lugar de forma dinámica a 3500 rpm durante 40 s sobre las películas de ZnO. Luego, se añadió gota a gota la solución de MAI + MACl a medida que la velocidad de giro del spin-coating incrementa de 3500 a 4500 rpm durante 10 s. Las muestras con revestimientos de perovskita se sinterizaron a 100 °C durante 10 min en un horno convencional bajo condiciones atmosféricas.

La solución para el conductor de huecos se preparó mezclando 80 mg de Spiro-OMeTAD (Lumtec, 97%) en 750  $\mu\text{L}$  de clorobenceno (Sigma-Aldrich, 99.5%), 28.8  $\mu\text{L}$  de 4-tert-butilpiridina (Sigma-Aldrich, 96%), y 16  $\mu\text{L}$  de solución de bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio (Li-TFSI), que consiste en 260 mg de Li-TFSI (Sigma-Aldrich, 99.95%) en 500  $\mu\text{L}$  de acetonitrilo (Sigma-Aldrich, 99%).

Se recubrieron por centrifugación 80  $\mu\text{l}$  de solución de Spiro-OMeTAD sobre los revestimientos de perovskita enfriados a 5000 rpm durante 30 s en una caja de guantes llena de gas nitrógeno.

Finalmente, las muestras se transfirieron al sistema de evaporación térmica de alto vacío y se depositó una capa de oro (Au) de 80 nm de espesor a una tasa de  $0.5 \text{ \AA s}^{-1}$  sobre la película de Spiro-OMeTAD a presiones inferiores a  $1 \times 10^{-5}$  Torr. Todas las muestras de celdas no se encapsularon para las pruebas y el almacenamiento.

El esquema de las estructuras geométricas de las celdas solares de perovskita que se construyeron con una ETL fabricada a alta temperatura con modificador superficial de  $\text{AlO}_x$  y una ETL producida a baja temperatura con modificador superficial de  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ , se muestran en la figura 16.

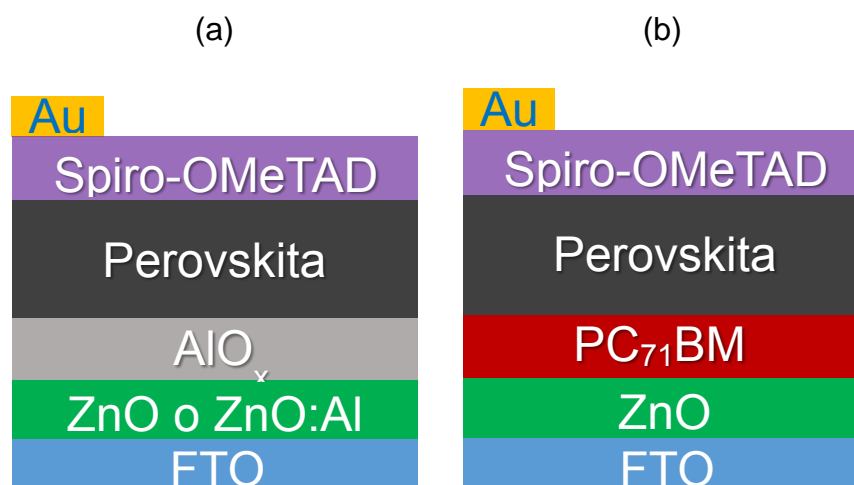


Figura 16. Esquemas de la estructura geométrica de las celdas solares de perovskita con ZnO como capa transportadora de electrones y dos tipos de modificadores interfaciales: (a)  $\text{AlO}_x$  y (b)  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ .

## **2.7 Técnicas de caracterización para películas delgadas basadas en ZnO.**

El espesor de las películas delgadas de ZnO se estimó a través de mediciones de elipsometría espectroscópica utilizando un sistema Alpha-SE, J.A. Woollam.

Los espectros de transmitancia y reflectancia óptica de las muestras de película se registraron en un espectrofotómetro Shimadzu 1800 UV-Vis.

Se obtuvieron espectros de fotoluminiscencia (PL) de películas delgadas de ZnO y perovskita en un espectrómetro de fluorescencia PerkinElmer LS-55.

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestras de película de ZnO mediante un sistema Hitachi FE-5500.

Se adquirieron los patrones de difracción de rayos-X (XRD) de muestras de películas de ZnO con un sistema Rigaku DMax 2200 (radiación Cu K $\alpha$  con  $\lambda = 0.15406$  nm) a un ángulo de detección de  $2\theta$  de 5 a 70 °.

Los estados de oxidación química de elementos en muestras de película de ZnO se obtuvieron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) utilizando un analizador de energía de electrones PHOIBOS WAL y una fuente de luz monocromática Al K $\alpha$ 1 (1486.7 eV) proporcionada por SPECS. Se utilizó energía de paso constante de 15 eV en la adquisición de datos, y se utilizó el software Analyzer para el ajuste de picos de la información adquirida.

La voltamperometría cíclica (CV), la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y la caracterización de Mott-Schottky para muestras de película de ZnO se llevaron a cabo utilizando un analizador VoltaLab PGZ 301. Se requirió una malla de platino y una varilla de Ag/AgCl con un potencial de +0.266 V a 25 °C como electrodo contador y electrodo de referencia, respectivamente.

El experimento EIS se realizó utilizando los siguientes parámetros: amplitud de 10 mV, rango de frecuencia de 0.1 Hz a 100 000 Hz y rango de potencial de -0.6 a +1.0 V. El electrolito fue 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N} (\text{PF}_6)]$ , Sigma Aldrich, 99%] en acetonitrilo  $[(\text{CH}_3\text{CN})]$ , 99.5%, ACS].

La foto-respuesta eléctrica en bulto o laminar de las muestras de película de ZnO se evaluó con un electrómetro-multímetro Keithley 619 acoplado con una unidad de fuente de voltaje programable Keithley 230 en condiciones adaptadas de iluminación/oscuridad.

Las curvas de voltaje-corriente eléctrica ( $I$ - $V$ ) en oscuridad de las películas de ZnO se midieron utilizando una unidad de fuente digital Keithley 2400 de cuatro puntas.

El coeficiente de Seebeck se obtuvo a través de una fuente de medición de corriente-voltaje Keithley 2400 acoplado a un sistema de control termoeléctrico de temperatura basado en celdas peltier.

La reconstrucción de estructuras cristalinas para conocer la interacción entre el FTO y el conjunto de películas ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>, se determinó mediante el uso de datos experimentales de XRD y el software de simulación de estructuras cristalinas VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis).

## 2.8 Técnicas de caracterización para celdas solares.

Las curvas de fotocorriente densidad-voltaje ( $J-V$ ) de las PSCs fabricadas se probaron en condiciones ambientales con una unidad de medida de fuente digital Keithley 2400 bajo irradiación AM 1.5G simulada ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) utilizando un simulador solar Oriel 81174 Clase-AAA.

La intensidad de la luz se calibró con un fotodiodo de Si monocristalino certificado por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL). El número total de puntos de barrido fue 121, el dwell time fue de aproximadamente 66 ms (el dwell time externo fue 0), con una dirección de escaneo inversa de 1.1 a  $-0.1 \text{ V}$ , lo que significa una velocidad de escaneo de voltaje de  $0.15 \text{ V s}^{-1}$ . Se aplicó un tiempo de pre-iluminación de 30 s antes del proceso de escaneo de voltaje. Las celdas solares se enmascararon para definir el área activa ( $0.105 \text{ cm}^2$ ) de los dispositivos.

La eficiencia cuántica externa (EQE) de las PSCs se midió a través de un sistema Oriel QEPVSI-B asistido por un foto-detector Newport 71889, en un intervalo de longitudes de onda de 300 nm hasta 900 nm.

Las pruebas de estabilidad de las PSCs se realizaron a través de una unidad de medición Ossila Solar Cell  $I-V$  Test System X200, bajo condiciones ambientales e iluminación continua por un periodo de 30 min utilizando una lámpara de xenón de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .

## Capítulo 3. Caracterización de películas delgadas basadas en ZnO con o sin modificador interfacial AlO<sub>x</sub>.

### 3.1 Control de calidad de las películas delgadas de ZnO.

El control de las propiedades de los materiales de ZnO es posible variando la naturaleza del solvente, la relación molar de la fuente precursora o la temperatura de tratamiento térmico. Estos parámetros se consideran factores clave cuando se busca desarrollar una película de ZnO altamente conductiva. Segawa et al,<sup>87</sup> observaron la formación de una estructura porosa y rugosa en películas delgadas de ZnO preparadas por el método de sol-gel utilizando solventes como etanol o isopropanol con acetato de zinc dihidratado como fuente precursora de zinc en concentraciones de 0.3-1 M y tratamientos térmicos entre 80 y 100 °C.

No obstante, formaciones porosa y rugosa disminuían considerablemente al utilizar 2-metoxietanol y tratamientos térmicos entre 150-800 °C. Derivado de sus estudios, se determinó que un incremento en la rugosidad de las películas delgadas de ZnO deteriora las propiedades eléctricas y ópticas de las mismas.

Por otra parte, Maiti et al,<sup>88</sup> indicaron que la formación de una superficie rugosa se debe también a la presencia de etanolamina (MEA) en una relación MEA/Zn mayor a 1 para soluciones precursoras de ZnO basadas en acetato de zinc dihidratado. Así mismo, durante el proceso de depósito por sol-gel, el crecimiento y la morfología orientados preferencialmente al eje-*c* (*c*-axis) en películas delgadas de ZnO se consideró un factor fundamental para obtener una mejor propiedad eléctrica y óptica<sup>89</sup>. En este sentido, el efecto de variación de la concentración molar de la fuente precursora de zinc (acetato de zinc dihidratado), es un aspecto crucial a considerar. Las películas delgadas de ZnO altamente orientadas al *c*-axis, tienen aplicaciones diversas cuando la concentración molar de la fuente precursora de zinc varía<sup>90-92</sup>.



Concentraciones entre 0.5-0.7 M, producen un crecimiento perpendicular al sustrato para formar una estructura de columnas donde la película formada tiene una orientación preferencial en el plano (0 0 2), su aplicación es en la fabricación de ETL para celdas solares, figura 17a. Por otra parte, concentraciones entre 0.1-0.3 M, generan un crecimiento paralelo al sustrato para formar una estructura piramidal donde la película de ZnO posee una orientación preferencial en el plano cristalino (1 0 1), se aplica en películas delgadas que atrapan la luz, figura 17b. Finalmente, concentraciones entre 1-2 M, originan un crecimiento paralelo al sustrato donde forman una estructura poligonal para la capa de ZnO con plano cristalino en (1 0 0), se aplica en la formación de contactos eléctricos transparentes, figura 17c.

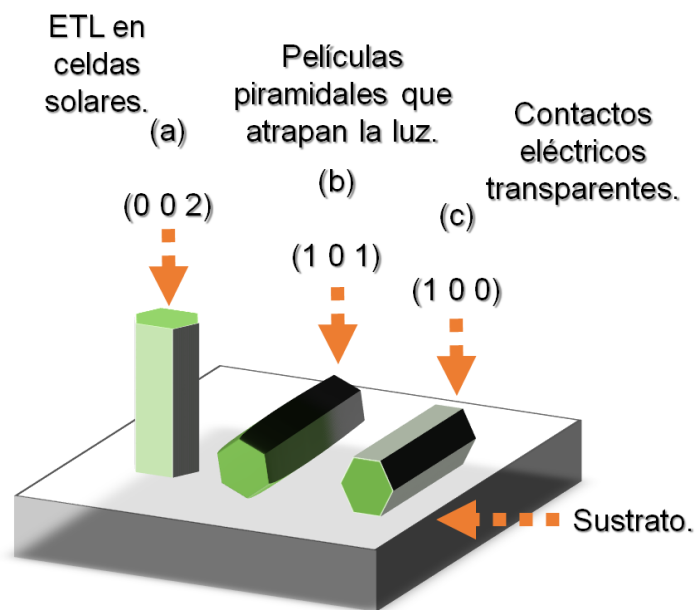


Figura 17. Orientación del crecimiento de cristales de películas de ZnO: (a) El c-axis crece perpendicularmente al sustrato para formar una estructura de columnas; (b) El c-axis tiene crecimiento paralelo al sustrato para formar una estructura piramidal; (c) El c-axis tiene un crecimiento paralelo al sustrato para formar una estructura poligonal.

La orientación en el crecimiento de cristales de películas de ZnO se asocia también a procesos de pre-tratamiento térmico o secado de películas de ZnO a baja temperatura. Esto permite que la descomposición térmica del precursor de zinc (acetato de zinc dihidratado) no ocurra de forma abrupta. Por lo tanto, la formación de la película es uniforme, continua y cristaliza en el sistema hexagonal de forma preferencial al *c*-axis cuando el post-tratamiento térmico esta entre 300-350 °C<sup>93</sup>.

Procedente de los experimentos y observaciones anteriormente realizadas con la solución precursora, una nueva aportación para la mejora en el sellado de las capas de semiconductor se llevó a cabo al modificar el secado común de las muestras obtenidas mediante un secado a 150 °C asistido por irradiación UV, figura 18.

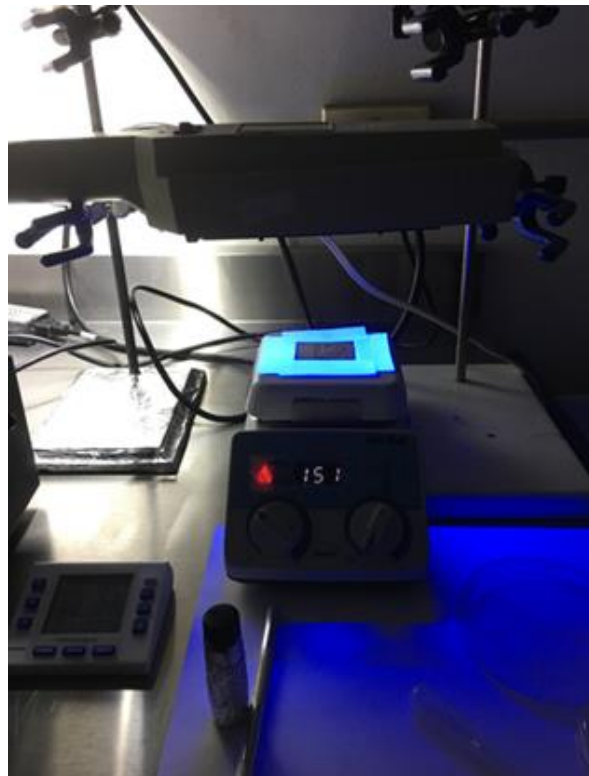


Figura 18. Exposición de las películas de ZnO o ZnO:Al a irradiación UV durante el proceso de secado a 150 °C, proceso anterior al tratamiento térmico en mufla.

Este experimento tiene como fundamento el incremento de la mojabilidad de la superficie del TCO (FTO en nuestro caso) con la solución precursora de ZnO o ZnO:Al. En la literatura, se ha descrito que el compuesto MEA para soluciones precursoras de ZnO presenta un comportamiento hidrofóbico durante el proceso de secado, mismo que se reduce de forma importante al exponer las películas depositadas a tratamiento ultravioleta, lo que finalmente se traduce en una mejora del ángulo de contacto de la solución sobre el TCO en cuestión<sup>94</sup>. Este procedimiento nos ha permitido obtener una película de ZnO o ZnO:Al con un espesor final de aproximadamente 37 a 42 nm de espesor con una alta tasa de reproducibilidad. El mejoramiento en el rendimiento final de la celda solar construida bajo esta metodología, hace referencia también al hecho de una mejora notable en el sellado del TCO a causa de la rápida evaporación del compuesto MEA bajo exposición UV.

Por otro lado, derivado de los experimentos realizados para producir un precursor impurificado de ZnO utilizando nitrato de aluminio, se observó que mezclar en conjunto la fuente de zinc más la fuente de aluminio en 2-metoxietanol y etanolamina durante el proceso de síntesis, genera una cantidad importante de precipitados, figura 19a. Mezclar por separado la fuente de aluminio en 1 mL de 2-metoxietanol para posteriormente agregarlo a la solución principal condujo a una mejora en la transparencia de la misma, figura 19b. Con respecto a la solución del precursor intrínseco de ZnO, no se observó la formación de precipitados. Así mismo, se destaca que las soluciones precursoras deben producirse bajo una humedad relativa entre (%HR) 25-40%. Superar estos valores de humedad relativa conduce a la degradación de las mismas.

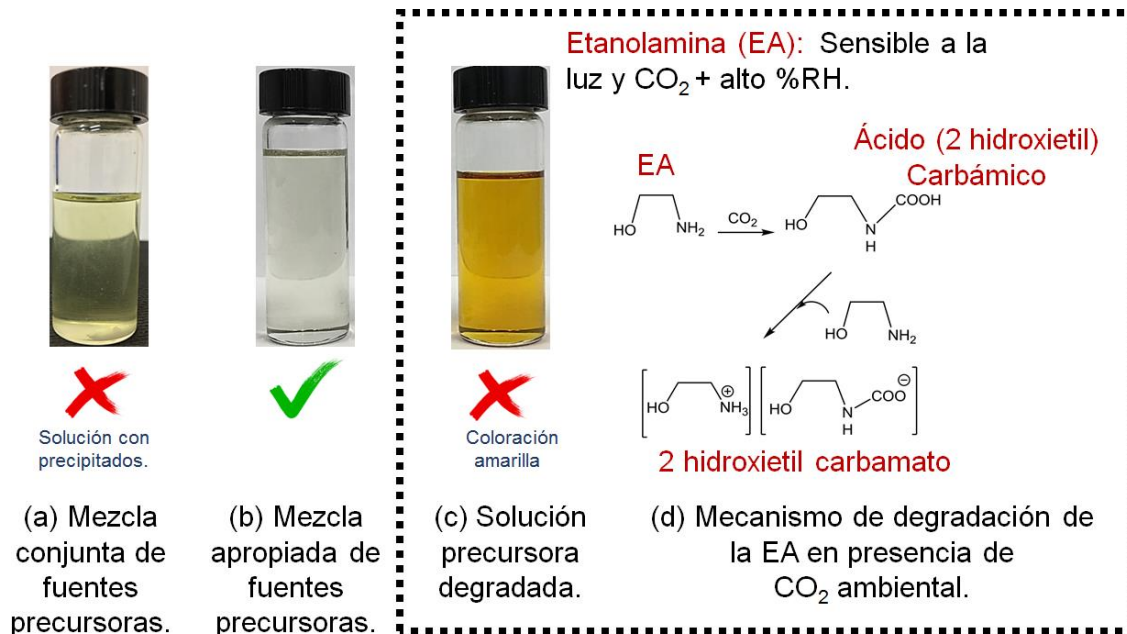


Figura 19. Solución precursora de ZnO (a) Mezcla conjunta de precursores de zinc y aluminio (b) Mezcla separada de precursores de zinc y aluminio (c) Solución precursora afectada por alto %HR y exposición continua a condiciones de luz no controlada en el laboratorio (d) Mecanismo de degradación de la MEA en presencia de  $\text{CO}_2$ .

En síntesis, se considera que la metodología de síntesis de ZnO para formar una ETL altamente orientada al *c*-axis cuyas propiedades eléctricas y ópticas sean las más favorables para fabricar celdas solares debería contener: 2-metoxietanol y una fuente de precursor de acetato de zinc dihidratado con una concentración entre 0.5-0.7 M y una relación de MEA/Zn = 1, pre-tratamiento térmico o secado entre 150-300 °C y tratamiento térmico final entre 150 °C y 800 °C. El tiempo de sinterizado para los materiales de ZnO se reporta frecuentemente menor en tratamientos de alta temperatura y mayor en tratamientos de baja temperatura<sup>95,96</sup>. Sin embargo, es indispensable realizar un estudio de condiciones ambientales para conocer tanto el estado de la solución precursora de partida y el tiempo de tratamiento más efectivo entre experimentos.

Gómez-Núñez et al, demostraron que la etanolamina en soluciones sol-gel juega un papel esencial en la estabilización del precursor, esto se debe a que este compuesto es altamente higroscópico y foto-sensible y puede promover la reducción de la transparencia de la solución precursora de ZnO si no se manipula bajo condiciones específicas<sup>97</sup>. En este sentido, se identificó que un envejecimiento de las soluciones precursoras superior a 24 h bajo condiciones de iluminación no controlada, (iluminación de nuestro laboratorio) promueve la degradación de las mismas, figura 19c, 19d.

### 3.2 Estados de oxidación del zinc y el aluminio en películas de ZnO.

La evaporación térmica de aluminio metálico (Al) sobre ZnO o ZnO:Al, produce películas delgadas de aluminio reflectivas uniformes y continuas, figura 20a, las cuales se transforman en óxido de aluminio transparente ( $AlO_x$ ) después del sinterizado, figura 20b.

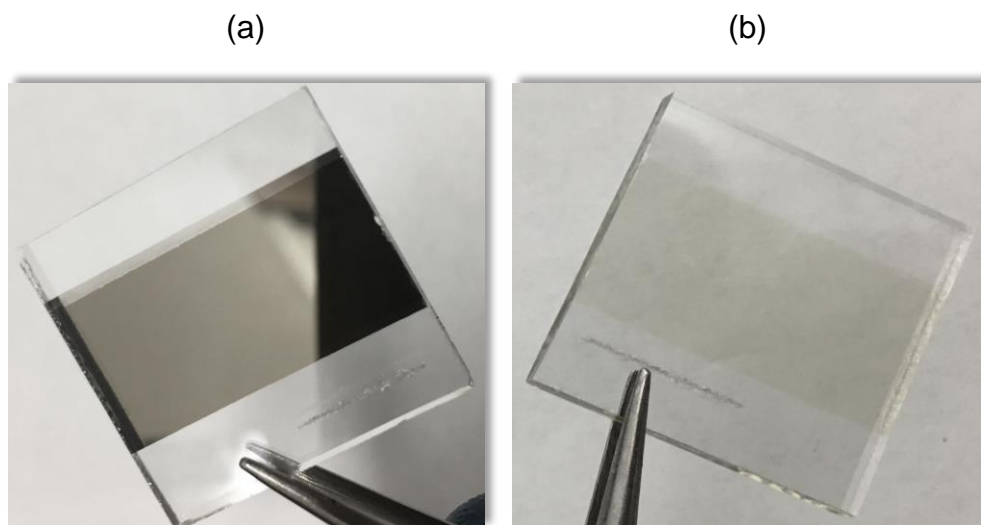


Figura 20. (a) Película de Al sobre la ETL basada en ZnO antes de sinterizado, (b) Película  $AlO_x$  sobre la ETL basada en ZnO posterior a sinterizado.

Debido a las propiedades aislantes de  $\text{AlO}_x$ , el espesor de la capa de Al debe ser lo más delgado y uniforme posible para su aplicación en celdas solares. Se probaron espesores de capa de Al: 10 nm, 5 nm, 2.5 y 1-2 nm; espesores menores a 1-2 nm son difícil de estimar por el sensor dentro del sistema de evaporación térmica TE12. Nuestro estudio preliminar nos demostró que la eficiencia de las celdas solares de perovskita basadas solo en  $\text{ZnO}/\text{AlO}_x$  disminuye con el espesor de esas capas de Al: 2.07%, 7.55%, 11.55% y 12.07%, respectivamente. Por esta razón, se adoptó el uso de capas de Al de 1-2 nm de espesor para la caracterización de todos los materiales y dispositivos.

Para analizar los estados de oxidación del zinc y el aluminio en diferentes muestras de película de ZnO, se obtuvieron espectros XPS de alta resolución para niveles centrales de  $\text{Zn } 2p_{3/2}$ , mostrando un pico mayor de  $\text{Zn}_{p1}$  ubicado en 1021.69 eV y un menor  $\text{Zn}_{p2}$  en 1022.47 eV, figura 21a.

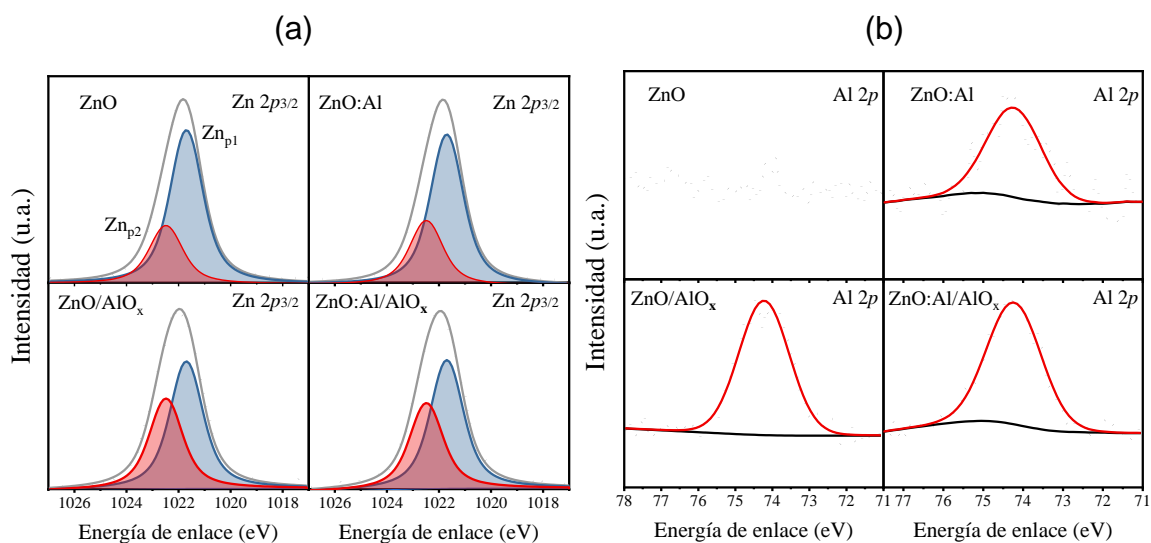


Figura 21. Espectros XPS de alta resolución en (a)  $\text{Zn } 2p_{3/2}$  y (b) Regiones de energía de enlace Al 2p de la superficie de las cuatro películas de ZnO.

$Zn_{p1}$  se atribuye a la red cristalina del óxido de zinc, y  $Zn_{p2}$ , a defectos intersticiales o especies de enlaces de hidróxido de zinc (Zn-OH)<sup>98,99</sup>. Se observa que la presencia de la capa de  $AlO_x$  aumenta la intensidad relativa del pico de  $Zn_{p2}$ , sugiriendo un incremento de defectos intersticiales cerca de la superficie de las películas de ZnO y ZnO:Al, probablemente por la difusión de átomos de aluminio. Por otro lado, los espectros de alta resolución XPS para el pico de Al 2p se encuentran en 74.22 eV para las muestras de ZnO:Al, ZnO/ $AlO_x$  y ZnO:Al/ $AlO_x$ , figura 21b. La intensidad relativa de este pico es mayor para las muestras ZnO/ $AlO_x$  y ZnO:Al/ $AlO_x$  comparado con ZnO:Al. Este pico sugiere un vínculo de formación de  $Al_2O_3$ <sup>100–102</sup> y también propone la posibilidad de  $Al^{3+}$  en los sitios intersticiales o en la red cristalina de ZnO<sup>84</sup>, originado por dopaje volumétrico con Al (ZnO:Al) así como por la difusión interfacial de átomos de Al dentro de las capas de ZnO o ZnO:Al durante el proceso de sinterizado.

A partir de los gráficos XPS en el rango de 536 a 527 eV, figura 22, la deconvolución de los espectros de alta resolución de O 1s ofrece una descripción semi-cuantitativa sobre los estados de oxidación de los iones metálicos en las cuatro muestras de ZnO. Para ZnO, se han separado cuatro componentes, etiquetados como  $O_{p1}$ ,  $O_{p2}$ ,  $O_{p3}$  y  $O_{p4}$ , figura 22a.  $O_{p1}$  a 530.59 eV está relacionado con los iones  $O^{2-}$  en la estructura hexagonal de ZnO de la wurtzita.  $O_{p2}$  a 531.40 eV está relacionado con  $O^{2-}$  de las vacantes de oxígeno en la estructura de ZnO<sup>99</sup>. Podemos observar que la intensidad de  $O_{p2}$  aumenta con el dopaje volumétrico de  $Al^{3+}$  en ZnO, figura 22b, así como, en mayor proporción, con el recubrimiento superficial de  $AlO_x$  que se encuentra encima de ZnO y ZnO:Al, figura 22c y 22d. La intensidad relativa de  $O_{p2}$  es fundamental para las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO, ya que la alta concentración de vacantes de oxígeno origina una alta conductividad eléctrica en esas películas, como se mostrará más adelante. Finalmente,  $O_{p3}$  y  $O_{p4}$  a 532.22 eV y 533.14 eV se atribuyen a especies de oxi-hidróxido adsorbidas y oxígeno enlazado al carbono, respectivamente<sup>103–105</sup>.

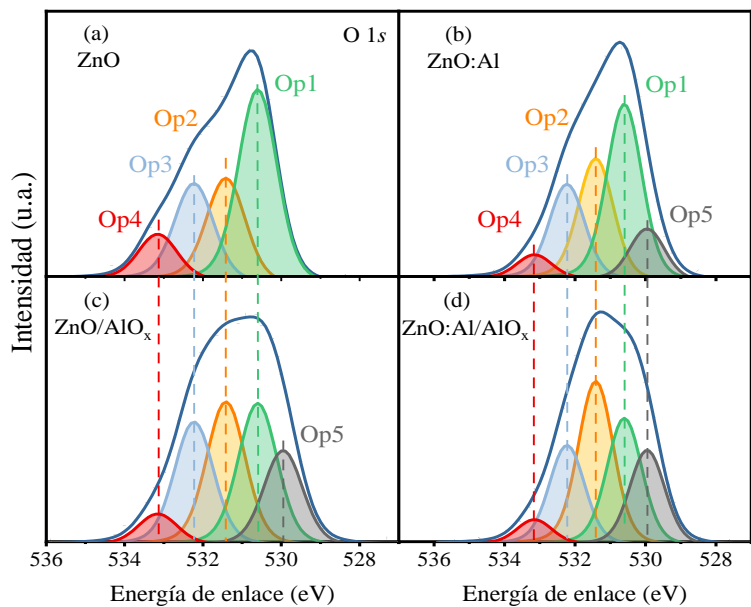


Figura 22. Espectros de fotoemisión de rayos-X en la región de energía de enlace de O 1s de los cuatro tipos de películas delgadas de ZnO: (a) ZnO, (b) ZnO:Al, (c) ZnO/AlO<sub>x</sub> y (d) ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>.

El quinto componente de oxígeno, O<sub>p5</sub>, aparece en 529.94 eV en ZnO:Al, figura 22b y en las muestras de ZnO y ZnO:Al cubiertas con AlO<sub>x</sub>, figura 22c y 22d, respectivamente. Se observa que la muestra de ZnO:Al, la cual contiene un 2 at.% en bulto de sal de aluminio, exhibe una menor intensidad relativa del pico de O<sub>p5</sub> en comparación con las muestras de ZnO y ZnO:Al cubiertas con AlO<sub>x</sub>. Dado que la profundidad de detección de la técnica XPS es de aproximadamente 5-10 nm, esta sugiere que una mayor intensidad del pico de O<sub>p5</sub> debería estar asociada con la presencia de óxido de aluminio en la superficie de las películas de ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>. Por otro lado, la disminución de la intensidad relativa del pico O<sub>p1</sub> cristalino relacionado con ZnO en las muestras de ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>, comparadas con las de los materiales en bulto de ZnO y ZnO:Al, también apoya la formación de óxido de aluminio al utilizar la metodología de evaporación-oxidación térmica de Al en la superficie de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al. Por tanto, podemos deducir que, durante el sinterizado, los átomos de aluminio se oxidan y se convierten en AlO<sub>x</sub>. Esta conversión comienza en la superficie libre del aluminio y



desciende hacia la interfaz con la película de ZnO o ZnO:Al. Se considera que, durante el sinterizado, la especie  $\text{Al}^{3+}$  se difunde en la matriz de ZnO y aumenta la concentración de vacantes de oxígeno.

### 3.3 Propiedades ópticas y morfológicas de películas de ZnO.

Para visualizar la formación de  $\text{AlO}_x$ , las imágenes SEM de la superficie de las muestras de ZnO:Al y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$  se muestran en la figura 23a y 23b, respectivamente.

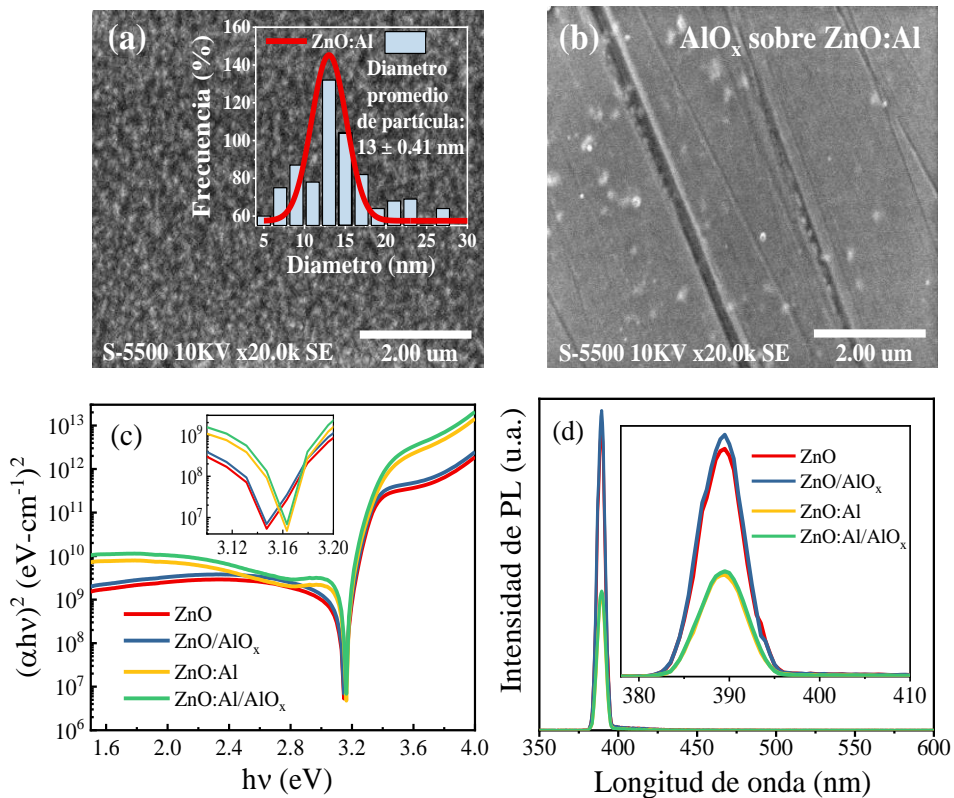


Figura 23. Imágenes SEM: (a) Superficie de ZnO:Al, (recuadro: distribución del tamaño de partícula) y (b) Capa de  $\text{AlO}_x$  sobre de la película de ZnO:Al. (c) Gráficos de Tauc en escala logarítmica de cuatro tipos de películas de ZnO. (d) Espectros de fotoluminiscencia de cuatro tipos de películas de ZnO en regiones de 350 a 600 nm y de 380 a 410 nm (recuadro).

Se observa una superficie granular en la muestra de ZnO:Al con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 13 nm, recuadro de la figura 23a. En cuanto a la muestra de ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>, se observa una capa de cobertura clara, fina y lisa en la parte superior de la superficie rugosa de ZnO:Al, que evidencia claramente el recubrimiento de AIO<sub>x</sub> en la parte superior del volumen de ZnO:Al, figura 23b. Los patrones XRD de estas dos muestras, figura 24a, indican la formación de una sola fase cristalina en ellas (mineral de zincita). Las propiedades ópticas de las cuatro películas basadas en ZnO se evaluaron a partir de los gráficos de Tauc, figura 23c. Los espectros del coeficiente de absorción de las películas se calcularon utilizando la ecuación de Lambert-Beer modificada para películas transparentes, ecuación 7, ya que todas muestran una transmitancia de 80-90% en el rango de 390 a 1100 nm, figura 24b.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2} \right) \quad (7)$$

Se observó que la presencia de la capa de AIO<sub>x</sub> no influye en el valor de la banda prohibida ( $E_g$ ) de las capas subyacentes de ZnO, es decir, 3.14 eV para ZnO y 3.16 eV para películas basadas en ZnO:Al. También se observa que las películas de ZnO dopadas con Al<sup>3+</sup> tienen un coeficiente de absorción mayor en la región UV-Vis que el ZnO, y la adición de la capa de AIO<sub>x</sub> también aumenta ligeramente la absorción óptica de las películas de ZnO y ZnO:Al. Por otro lado, el dopaje volumétrico de Al<sup>3+</sup> en ZnO reduce significativamente la intensidad de fotoluminiscencia (PL) de las películas de ZnO:Al, independientemente de la capa superior de AIO<sub>x</sub>, figura 23d. Este resultado es consistente con la mayor concentración de vacantes de oxígeno en las películas de ZnO:Al (observadas por XPS) que pueden actuar como centros de recombinación no radiativa en el material. Así mismo, no existe emisión en regiones visibles, como se reporta en estudios previos<sup>106,107</sup>, lo que supone la ausencia de impurezas de nivel profundo en nuestras películas de ZnO debido a un

adecuado tratamiento térmico<sup>107,108</sup>. Las figuras 24c y 24d muestran los espectros PL ajustados a Gauss para muestras de ZnO y ZnO:Al, respectivamente, generando picos de 387 nm (3.20 eV) y 390 nm (3.18 eV) para ambos, y solo un pequeño 393 nm (3.16 eV) para ZnO. La introducción de dopante de aluminio en bulto reduce en gran medida la emisión de 387 nm y elimina el pico de 393 nm en ZnO, esto causado posiblemente por presencia de defectos tales como vacancias de oxígeno y/o átomos intersticiales de zinc<sup>109</sup>.

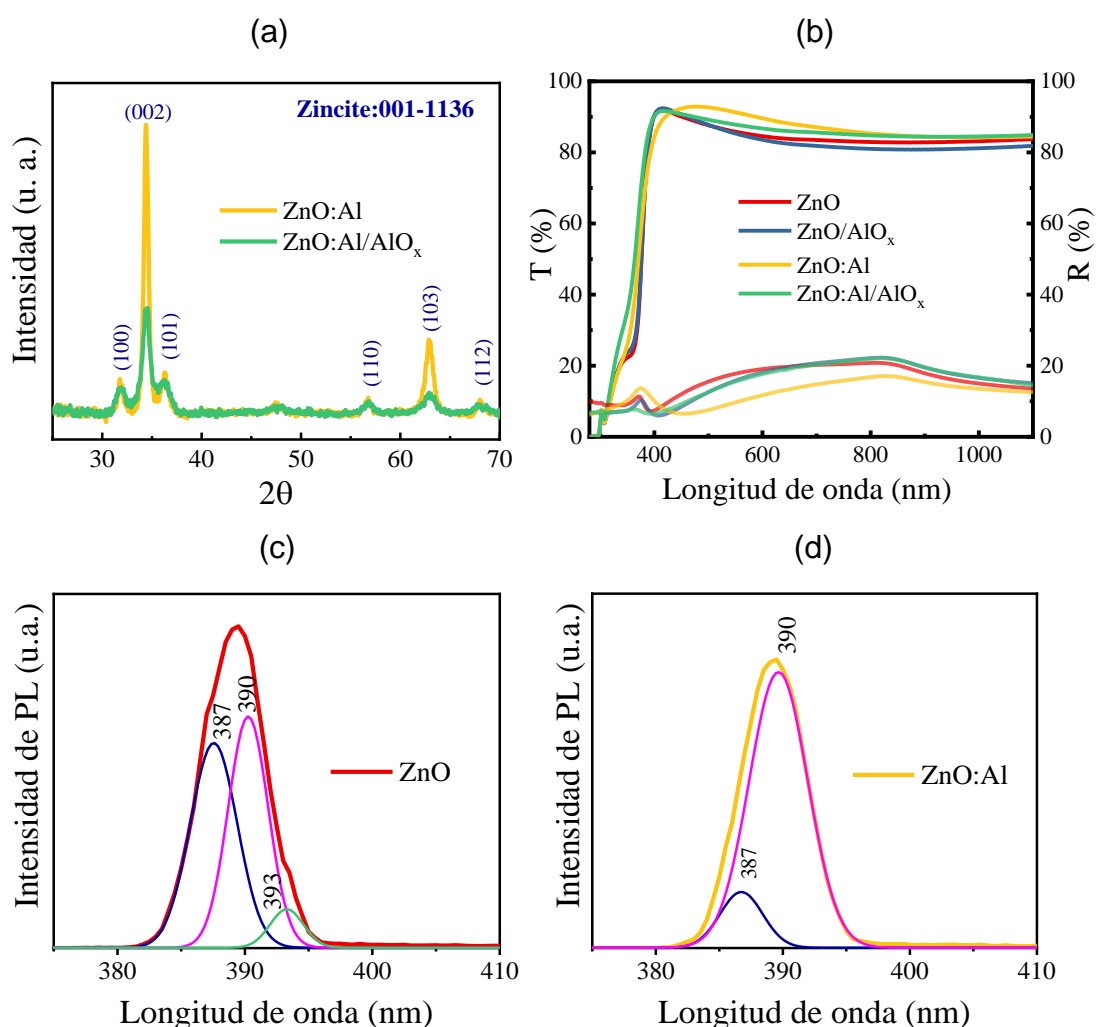


Figura 24. (a) Patrones XRD de películas de ZnO:Al y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>. (b) Espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) de los cuatro tipos de películas de ZnO. Espectros de fotoluminiscencia de películas delgadas de (c) ZnO y (d) ZnO:Al. Sustratos: Vidrio.

### 3.4 Propiedades eléctricas de las películas de ZnO.

Las propiedades eléctricas de las películas basadas en ZnO bajo polarización de voltaje directo, fueron medidas en direcciones horizontal y transversal, como se muestra en la figura 25a y 25b, respectivamente.

En la configuración horizontal (recuadro de la figura 25a), la corriente fluye de un electrodo a otro a través de toda la sección superficial de la muestra de película (capa simple o doble). Por tanto, se obtiene la resistividad o conductividad de la película en bulto o laminar, ecuación 8, ecuación 9:

Resistencia  $R$ :

$$R = \frac{V}{I} \quad (8)$$

Resistividad  $\rho$ :

$$\rho = R \cdot \frac{w \cdot t}{L} \quad (9)$$

donde,  $V$  es el voltaje aplicado en la muestra,  $I$  es la corriente obtenida por el sistema,  $w$  es el largo del contacto,  $L$  la distancia entre contactos y  $t$  el espesor de la película de semiconductor.

La figura 25a muestra la conductividad eléctrica transitoria de los cuatro tipos de muestras de película de ZnO a un voltaje de polarización de 1 V en oscuridad durante los primeros 20 s, luego bajo iluminación o luz durante otros 20 s, y nuevamente en oscuridad durante los últimos 20 s.

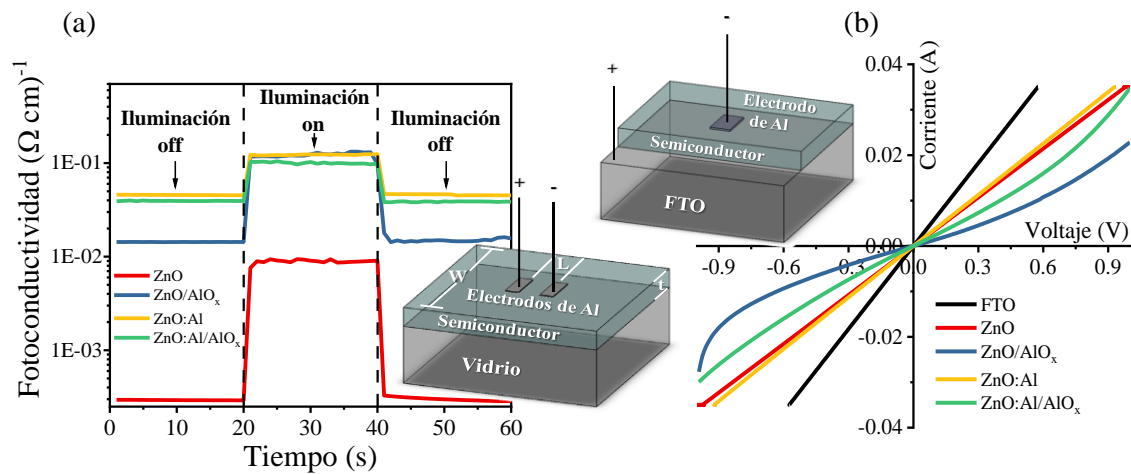


Figura 25. (a) Conductividad eléctrica transitoria en bulto o laminar y (b) Curvas transversales de corriente-voltaje ( $I$ - $V$  en oscuridad) de cuatro tipos de películas de ZnO. Recuadros: esquemas de medición.

El dopaje de  $\text{Al}^{3+}$  en bulto de ZnO aumenta la conductividad eléctrica en oscuridad ( $\sigma_{\text{oscuridad}}$ ) en casi dos órdenes de magnitud y disminuye su foto-sensibilidad al mismo tiempo (tabla 1), como se espera para un material semiconductor. La observación más interesante es que la adición de película de  $\text{AlO}_x$  sobre ZnO también aumenta su valor  $\sigma_{\text{oscuridad}}$  (tabla 1). Este fenómeno debe originarse por el aumento de vacancias de oxígeno en la muestra de ZnO/ $\text{AlO}_x$ , como lo indican los resultados de XPS, y no por el  $\text{AlO}_x$  aislante. Por el contrario, la adición de  $\text{AlO}_x$  sobre la muestra de ZnO:Al reduce ligeramente su conductividad, lo que confirma que la capa inferior de ZnO:Al tiene una conductividad mayor que la capa superior de  $\text{AlO}_x$ .

Tabla 1. Conductividad en bulto o laminar y resistencia diferencial de cuatro tipos de películas de ZnO.

Muestra	Conductividad, $\sigma$ ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup>		Resistencia diferencial, $R_D$ ( $\Omega$ )
	$\sigma_{\text{Oscuridad}}$	$\sigma_{\text{Iluminación}}$	
ZnO	6.91E-04	9.06E-03	28.22
ZnO/AlO <sub>x</sub>	1.43E-02	9.79E-02	74.57
ZnO:Al	4.53E-02	1.24E-01	26.47
ZnO:Al/AlO <sub>x</sub>	3.94E-02	9.89E-02	42.40

Como se reporta en la literatura, la difusión térmica de Al puede modificar el estado químico de la superficie de ZnO y conduce a variaciones en la red cristalina de ZnO, lo que produce diversos efectos eléctricos<sup>110</sup>. Nuestros resultados demuestran que dicha difusión modifica la conductividad eléctrica de la película de ZnO. Este apartado se confirma más adelante con el análisis realizado en VESTA.

La resistencia eléctrica en películas delgadas de óxidos semiconductores se encuentra influenciada por las propiedades del material (morfología y cristalinidad, etc.). La condición más adecuada para interpretar el efecto global de la resistencia eléctrica sin asociar estas propiedades de forma directa acorde con la literatura es el cálculo de la resistencia diferencial ( $R_D$ ) obtenida a través del espesor del semiconductor en la zona de bajo voltaje<sup>111</sup>. En la configuración transversal (recuadro de la figura 25b), la corriente fluye de un electrodo a otro a través de toda la sección transversal de las muestras. La figura 25b muestra las curvas de corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ) de las cuatro películas de ZnO aplicando un barrido de voltaje entre los electrodos. La curva  $I$ - $V$  de un sustrato FTO se incluye como referencia. Los valores de  $R_D$  para cada muestra de ZnO se obtienen de la pendiente de las curvas  $I$ - $V$  en la zona de voltaje más bajo (<0.3V) y se enumeran en la tabla 1.

La linealidad de las curvas  $I$ - $V$  de las muestras de ZnO y ZnO:Al indica un contacto óhmico entre los electrodos metálicos (FTO y Al). Como se espera, el dopaje volumétrico de  $\text{Al}^{3+}$  reduce el valor  $R_D$  del ZnO de  $28.22 \Omega$  a  $26.47 \Omega$ . Sin embargo, la adición de la capa de  $\text{AlO}_x$  aumenta dicha resistencia de  $28.22$  a  $74.57 \Omega$  para ZnO y de  $26.47$  a  $42.40 \Omega$  para muestras de ZnO:Al. A diferencia de la medición superficial, en este caso los electrones viajan de un electrodo a otro a lo largo de todo el espesor de las capas, que consta de una capa semiconductor de  $40$  nm (o  $42$  nm) de espesor (ZnO o ZnO:Al) y una capa de  $1$ - $2$  nm de  $\text{AlO}_x$ . Restando los valores de  $R_D$  en la tabla 1, deducimos que la resistencia de la interfaz de ZnO/ $\text{AlO}_x$  ( $46.35 \Omega$ ) es mayor que la de ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$  ( $15.93 \Omega$ ), lo que puede afectar el rendimiento fotovoltaico de las PSCs. Así mismo, las curvas  $I$ - $V$  de las películas de ZnO modificadas con  $\text{AlO}_x$  exhiben un comportamiento de rectificación no lineal a voltajes fuera del rango de  $-0.3 < V < 0.3$ , similar a los diodos Schottky no ideales. Este fenómeno de rectificación proviene de una acumulación de carga eléctrica en la interfaz entre el semiconductor en bulto (ZnO o ZnO:Al) y la capa de  $\text{AlO}_x$ . Por lo tanto, es posible analizar dicha interfaz mediante espectroscopía de impedancia electroquímica usando la misma configuración que se muestra en la figura 25b.

A través de diagramas de Bode se evaluó el cambio en el módulo de impedancia eléctrica y ángulo de fase en función de la frecuencia de las cuatro muestras basadas en ZnO. Las mediciones se efectuaron en oscuridad sin aplicar potencial ( $0$  V), figura 26. Para las muestras ZnO y ZnO:Al, figura 26a, no se observan desplazamientos en el ángulo de fase para las regiones de alta y baja frecuencia. Este fenómeno es usualmente asociado a la formación de una resistencia. Por otra parte, se visualiza que la impedancia exhibe tenues efectos de inductancia con valores positivos en la región de alta frecuencia.

Este comportamiento se identifica comúnmente como una pseudo-inductancia atribuida a limitaciones instrumentales que incluye la influencia de los cables en la respuesta de alta frecuencia<sup>112</sup>. Así mismo, se observa una reducción en la magnitud del módulo de impedancia para la configuración ZnO:Al comparada con ZnO. En cuanto a ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>, figura 26b, se observan desplazamientos en el módulo de impedancia y ángulo de fase hacia valores negativos para las regiones de alta y baja frecuencia. Este fenómeno se asocia a la generación de señales que corresponden a un capacitor. Con respecto a la magnitud del módulo de impedancia de estas estructuras, se observa un incremento en ambos casos comparado con las películas de semiconductor que no están modificadas superficialmente con AIO<sub>x</sub>. Así mismo, la muestra ZnO:Al/AIO<sub>x</sub> exhibe menor resistencia que ZnO/AIO<sub>x</sub>. Por lo tanto, de acuerdo con el espesor total de las películas, la resistencia podría aumentar al incluir una capa de AIO<sub>x</sub> y esto a su vez puede cambiar el comportamiento capacitivo final de los dispositivos basados en ZnO<sup>113</sup>.

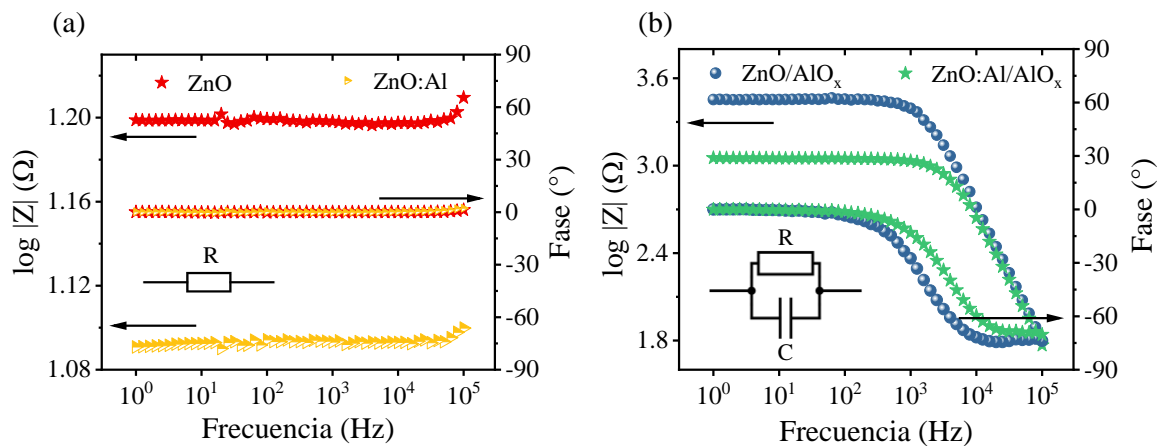


Figura 26. (a) Diagramas de Bode de muestras ZnO y ZnO:Al. (b) Diagramas de Bode de muestras ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>. Todas las muestras medidas a 0 V en condiciones de oscuridad. Recuadro interno (a): Resistencia eléctrica de películas ZnO o ZnO:Al. Recuadro interno (b): Circuito equivalente para la interfaz ZnO/AIO<sub>x</sub> o ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>.



### **3.4.1 Efecto de la velocidad de enfriamiento en el proceso de tratamiento térmico de ZnO.**

Se determinaron los valores de fotoconductividad para las muestras de ZnO e impurificadas con Al<sup>3+</sup>, enfriadas rápidamente, figura 27a, enfriadas lentamente, figura 27b, enfriadas lentamente y modificadas superficialmente con una capa ultra-delgada de AlO<sub>x</sub> con tratamiento térmico a 450 °C, figura 27c. Así mismo, se llevó a cabo un análisis comparativo de fotoconductividad eléctrica transitoria del conjunto de películas de ZnO impurificadas en 2 at. % con Al<sup>3+</sup> y su modificación con AlO<sub>x</sub> (ZnO:Al 2% con enfriamiento rápido, ZnO:Al 2% con enfriamiento lento y ZnO:Al 2%/AlO<sub>x</sub> con enfriamiento lento), para determinar el punto de estado trampa de nivel profundo debido a los procedimientos de enfriamiento rápido y lento realizado a las muestras, figura 27d. En general, las conductividades resultantes para todas las series de películas son altas. Se destaca que, para los grupos de muestras que han sido enfriadas rápidamente, la respuesta eléctrica entre la transición, oscuridad - iluminación - oscuridad, durante un periodo de tiempo de 60 segundos, se encuentra asociada a la formación de estados trampa que no permiten una descarga eficiente de los portadores fotogenerados. Por otra parte, el proceso de enfriamiento lento, genera películas de ZnO donde la generación de estados trampa se reduce significativamente. En este sentido, de la serie de muestras enfriadas rápidamente la mejor fotoconductividad obtenida corresponde a la muestra ZnO:Al 2%, figura 27a. Así mismo, la mejor fotoconductividad alcanzada de las muestras impurificadas con Al<sup>3+</sup> y enfriadas lentamente pertenece a ZnO:Al 2%, figura 27b. A continuación, se investigó el efecto de la incorporación de una capa ultra-delgada de aluminio evaporado térmicamente (1-2 nm) sobre las superficies de ZnO y ZnO impurificado en 2, 4 y 6%, que al ser horneado a 450 °C por 30 minutos y posteriormente enfriadas lentamente, nos ha permitido mantener una excelente repuesta eléctrica siendo la estructura con mejor fotoconductividad, ZnO:Al 2%/AlO<sub>x</sub>, figura 27c . Los valores de fotoconductividad de las muestras fabricadas se resumen en la tabla 2.

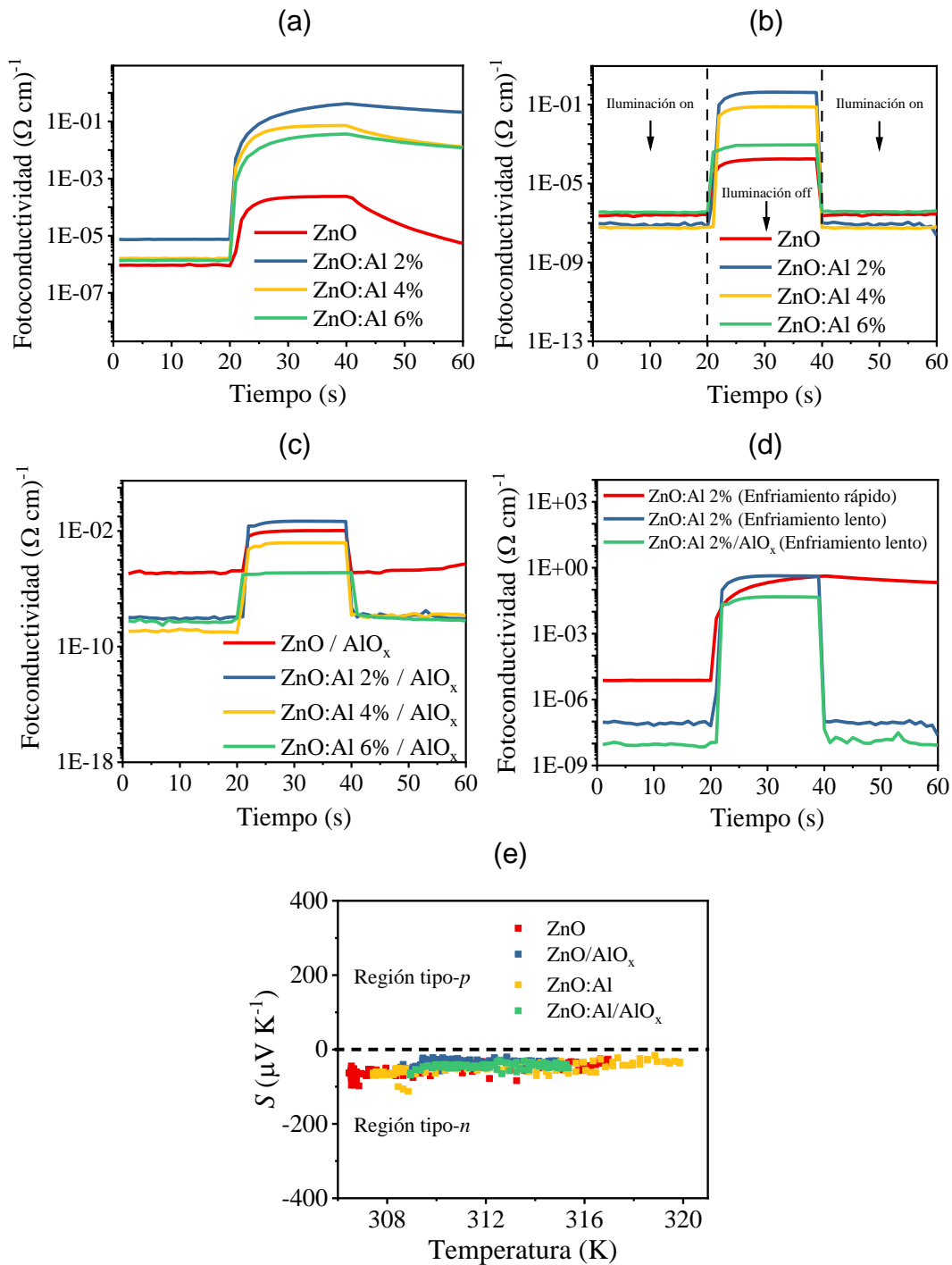


Figura 27. Fotoconductividad de muestras de ZnO y ZnO:Al enfriadas (a) Rápidamente y (b) Lentamente. (c) Fotoconductividad de ZnO y ZnO:Al enfriadas lentamente y modificadas con  $\text{AlO}_x$  y (d) Comparativa de ZnO:Al 2% con enfriamiento rápido, lento y ZnO:Al con  $\text{AlO}_x$ . (e) Coeficiente Seebeck,  $S$  ( $\mu\text{V K}^{-1}$ ) vs temperatura (K) de las películas ZnO, ZnO/ $\text{AlO}_x$ , ZnO:Al, y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ .

Tabla 2. Valores de fotoconductividad de muestras (27a) Enfriadas rápidamente e impurificadas con Al<sup>3+</sup> (27b) Enfriadas lentamente e impurificadas con Al<sup>3+</sup> (27c) Enfriadas lentamente, impurificadas con Al<sup>3+</sup> y modificadas superficialmente con una capa ultra-delgada de AlO<sub>x</sub>.

Material.	$\sigma$ (Oscuridad) ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup> .	$\sigma$ (Iluminación) ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup> .	Voltaje aplicado.
<b>27a. Enfriamiento rápido.</b>			
ZnO	9.27E-07	7.79E-05	1 V
ZnO:Al 2%	7.48E-06	4.20E-01	1 V
ZnO:Al 4%	1.61E-06	7.18E-02	1 V
ZnO:Al 6%	1.34E-06	3.63E-02	1 V
<b>27b. Enfriamiento lento.</b>			
ZnO	2.32E-07	1.77E-04	1 V
ZnO:Al 2%	9.33E-08	4.26E-01	1 V
ZnO:Al 4%	5.97E-08	7.73E-02	1 V
ZnO:Al 6%	3.62E-07	9.16E-04	1 V
<b>27c. Enfriamiento lento.</b>			
ZnO/AlO <sub>x</sub>	1.09E-05	1.06E-02	1 V
ZnO:Al 2% / AlO <sub>x</sub>	1.03E-08	4.77E-02	1 V
ZnO:Al 4% / AlO <sub>x</sub>	1.14E-09	1.55E-03	1 V
ZnO:Al 6% / AlO <sub>x</sub>	6.18E-09	1.30E-05	1 V

**Nota:** En los niveles de donación poco profundos y profundos en el intervalo de banda del semiconductor de ZnO, la fotoconductividad de la película delgada se activa térmicamente desde el nivel del donante profundo hasta la banda de conducción. Posteriormente los portadores de carga se agotan y la fotoconductividad eléctrica disminuye. En este punto la fotoconductividad puede verse afectada por la generación de estados trampa, este fenómeno está

comúnmente asociado a la calidad superficial y morfología del semiconductor producido<sup>114</sup>. Se ha observado que el rápido incremento y decremento de la fotoconductividad desde los puntos de transición, oscuridad - iluminación - oscuridad, se encuentra directamente relacionado a la reducción gradual de la temperatura de horneado del semiconductor. Así mismo, un punto importante a enfatizar es que la impurificación del semiconductor de ZnO ha generado altos valores de fotoconductividad.

**Nota:** Cabe subrayar que este fenómeno se explica por la premisa de que las películas de semiconductores impurificadas poseen un nivel de Fermi muy cercano a la banda de conducción, lo que significa que los niveles en la parte inferior de la banda de conducción están ocupados por una mayor cantidad de electrones<sup>115</sup>.

**Muestras con enfriamiento lento:** La respuesta rápida en el aumento de la respuesta eléctrica se puede atribuir al rápido proceso dominante de fotogeneración de pares de electrones y huecos. Cuando la iluminación está apagada, domina el proceso de recombinación de electrones y huecos, por lo que la conductividad disminuye rápidamente.

**Muestras con enfriamiento rápido:** La respuesta eléctrica lenta tanto en el incremento como en el decaimiento puede atribuirse a un gran número de centros de recombinación y a la presencia de niveles de trampa y estados de defecto dentro de la banda prohibida que limitan la fotogeneración y la posterior recombinación de los portadores. La respuesta fotoconductiva de las películas de ZnO con diferentes tipos de enfriamiento (rápido y lento) presenta diferencias considerables.

Según Sharma et al, la respuesta fotoconductiva observada puede describirse mediante estados de trampa dentro de la banda prohibida. Para la excitación UV y visible, los pares de electrones y huecos se generan después de la excitación visible, correspondientes a las transiciones ópticas entre el borde de la banda y los

estados de defecto, respectivamente. El lento decaimiento se puede atribuir a la captura de huecos en los niveles de trampa profunda, la posterior emisión de huecos y la eventual recombinación<sup>116</sup>.

El aumento de la fotoconductividad en condiciones de iluminación será el resultado de un aumento en la concentración de electrones en la banda de conducción correspondiente aproximadamente al número de trampas llenas de huecos. Después de que se apaga la iluminación, la fotocorriente cambiará de acuerdo con la concentración de electrones en exceso que se agotará al recombinarse con los huecos emitidos por las trampas de huecos en la banda de valencia. Los huecos en las trampas emitirán térmicamente y se recombinarán con el exceso de electrones en la banda de conducción o serán recapturados en los niveles de trampa del hueco<sup>117</sup>. En la curva de respuesta de tiempo de incremento y decremento de la corriente, las profundidades de la trampa se calculan quitando la parte de decaimiento de las curvas en el número posible de exponenciales. Las exponenciales vienen dadas por la ecuación  $I = I_0 \exp(-pt)^r$  según el modelo de Bube, donde  $I_0$  es la corriente en el momento en que se apaga la luz,  $I$  es la fotocorriente en cualquier instante de tiempo,  $r$  es el exponente que es igual a 1 para la función de subida y bajada y  $p = S \exp(-E/kT)$  es la probabilidad de escape de un electrón de la trampa por segundo discutida en la teoría de Randall y Wilkins. La profundidad de la trampa  $E$  para diferentes exponenciales se puede calcular mediante  $E = kT \left[ \ln S - \ln \frac{\ln(I_0/I)}{t} \right]$ , donde  $E$  denota la profundidad de la trampa,  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23}$  J/K),  $T$  es la temperatura absoluta y  $S$  es el factor de frecuencia o el intento de escape que es del orden de  $10^9$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{13}$  Hz a temperatura ambiente<sup>118</sup>. Las variaciones en  $S$  (factor de frecuencia o intento de escape) asumidas para estos cálculos pueden explicar la diferencia entre las energías de trampa indicadas por las medidas de fotoconductividad, los valores se resumen en la tabla 3.

Tabla 3. Diferencia entre las energías de trampa  $E$  indicadas por las mediciones de fotoconductividad (27d) a diferentes frecuencias.

Muestra	Factor de frecuencia $S$	$E$ (eV)	Factor de frecuencia $S$	$E$ (eV)	Factor de frecuencia $S$	$E$ (eV)
ZnO:Al 2% enfriamiento rápido.	$10^9$ Hz	0.61	$10^{11}$ Hz	0.63	$10^{13}$ Hz	0.64
ZnO:Al 2% enfriamiento lento.	$10^9$ Hz	0.72	$10^{11}$ Hz	0.73	$10^{13}$ Hz	0.75
ZnO:Al 2%/AlO <sub>x</sub> enfriamiento lento	$10^9$ Hz	0.82	$10^{11}$ Hz	0.84	$10^{13}$ Hz	0.86

Finalmente, para determinar si la capa de AlO<sub>x</sub> produce cambios en el tipo de conductividad de las películas de ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>, se realizaron mediciones termoeléctricas en el rango de temperatura de 306-320 K. Las películas ZnO y ZnO:Al se utilizaron como referencia.

Los coeficientes de Seebeck  $S$  ( $\mu\text{VK}^{-1}$ ), se evaluaron a partir de los correspondientes valores de termo- $emf$ <sup>119,120</sup> (fuerza electromotriz que se genera debido al gradiente térmico) para el conjunto de muestras, como se muestra en la figura 27e. Los valores de  $S$  son negativos, por tanto, el conjunto de películas ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub> tiene conductividad de tipo- $n$ . La incorporación de AlO<sub>x</sub> sobre la superficie de ZnO y ZnO:Al no modifica su tipo de conductividad, sin embargo, si observa que la acumulación de carga se origina entre 308-315 K, mientras que para las muestras sin AlO<sub>x</sub> la carga se encuentra entre 306-320 K.

### 3.5 Energía superficial de las películas de ZnO con o sin modificador interfacial $\text{AlO}_x$ .

Como modificador interfacial,  $\text{AlO}_x$  también puede alterar la energía superficial de las películas delgadas de ZnO. Los experimentos de Mott-Schottky, figura 28, que evidencian esta alteración se llevaron a cabo bajo las condiciones de medición determinadas por las curvas cíclicas de voltamperometría (CV) y diagramas de Bode.

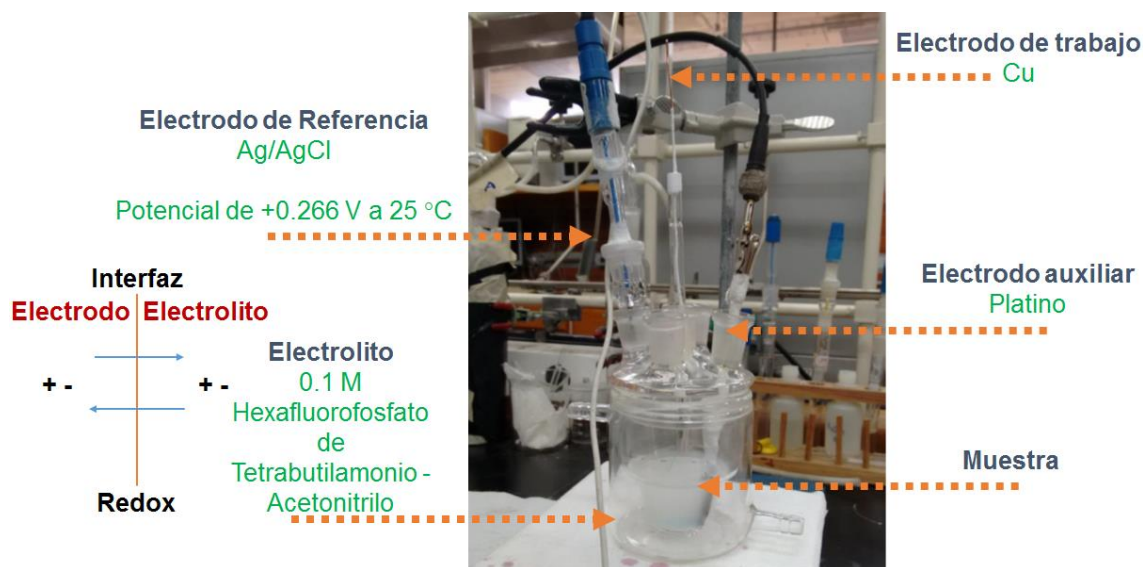


Figura 28. Sistema electroquímico para el experimento de Mott-Schottky.

Se determinó la ventana de potencial Redox en las curvas de CV de las muestras ZnO, ZnO:Al, ZnO/ $\text{AlO}_x$  y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ , figura 29. Resulta evidente un incremento en la amplitud de la señal del espectro CV para la región perteneciente al proceso de oxidación en las muestras ZnO/ $\text{AlO}_x$  y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ .

Acorde con los reportes de investigación este fenómeno se describe como un comportamiento capacitivo<sup>113</sup>.

Por otra parte, las muestras ZnO y ZnO:Al exhiben un comportamiento de origen resistivo al observarse una reducción en la amplitud de la señal del espectro CV en la misma región (recuadro de la figura 29).

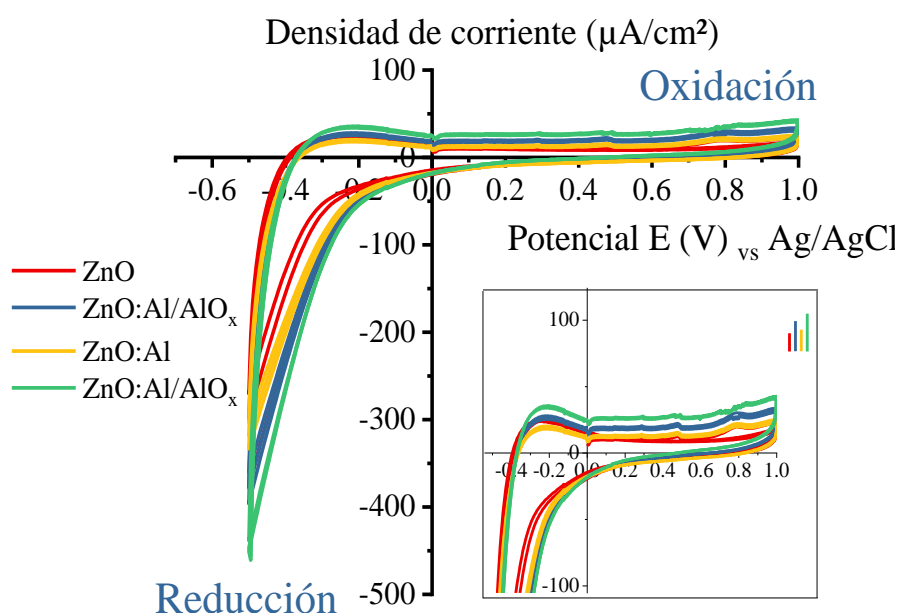


Figura 29. Curvas de voltametría cíclica (CV) de las cuatro muestras de ZnO en un electrolito de 0.1 M  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{PF}_6)$  en acetonitrilo.

A continuación, se determinaron los espectros de impedancia (EIS) mediante diagramas de Bode figura 30.



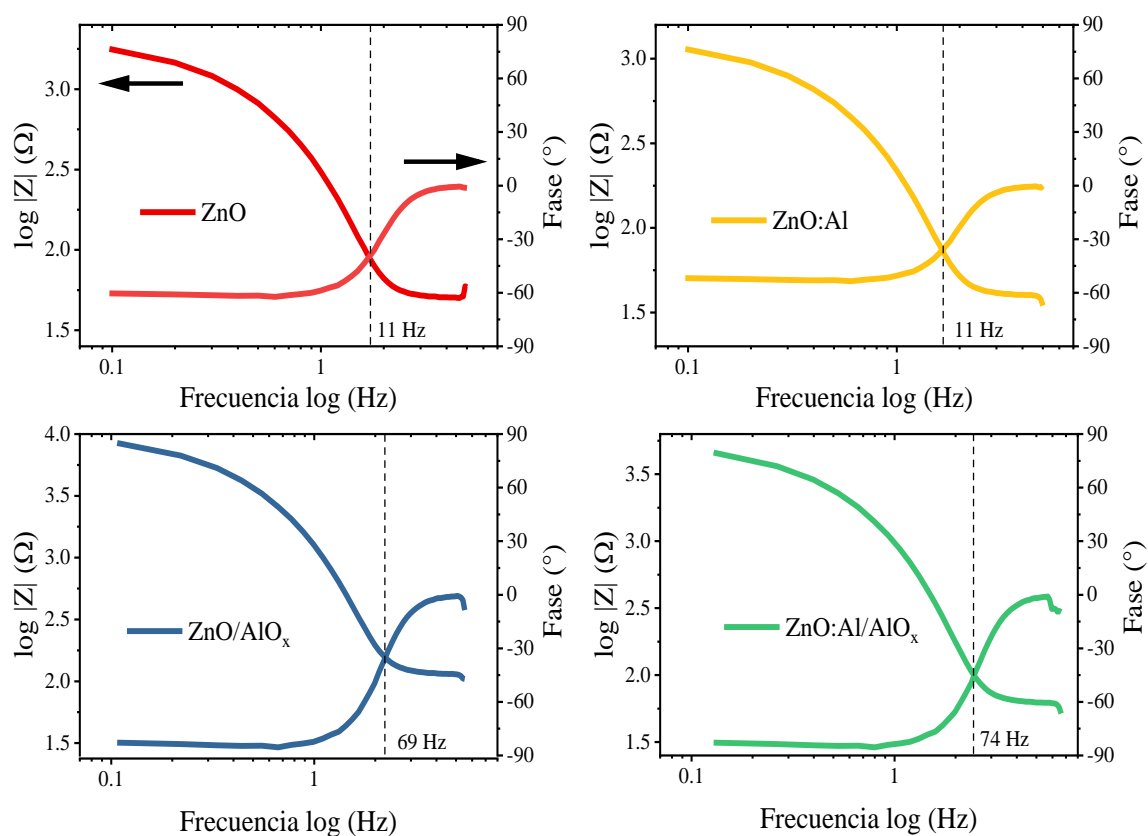


Figura 30. Mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de las cuatro muestras de ZnO.

Se determinó el barrido de frecuencia para estudiar los cuatro tipos de muestras. ZnO medido a 11 Hz, ZnO:Al a 11 Hz, ZnO/AlO<sub>x</sub> a 69 Hz y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub> a 74 Hz. Una vez obtenidos los valores de la ventana de potencial Redox y de las frecuencias de las muestras analizadas, se procedió a realizar la estimación Mott-Schottky. La figura 31a muestra las gráficas de Mott-Schottky de las cuatro películas de ZnO, a partir de las cuales se obtienen los valores de banda plana de las películas de ZnO y se muestran en la figura 31b (ver en el Anexo el cálculo para los valores de  $E_C - E_F$  y tabla 4).

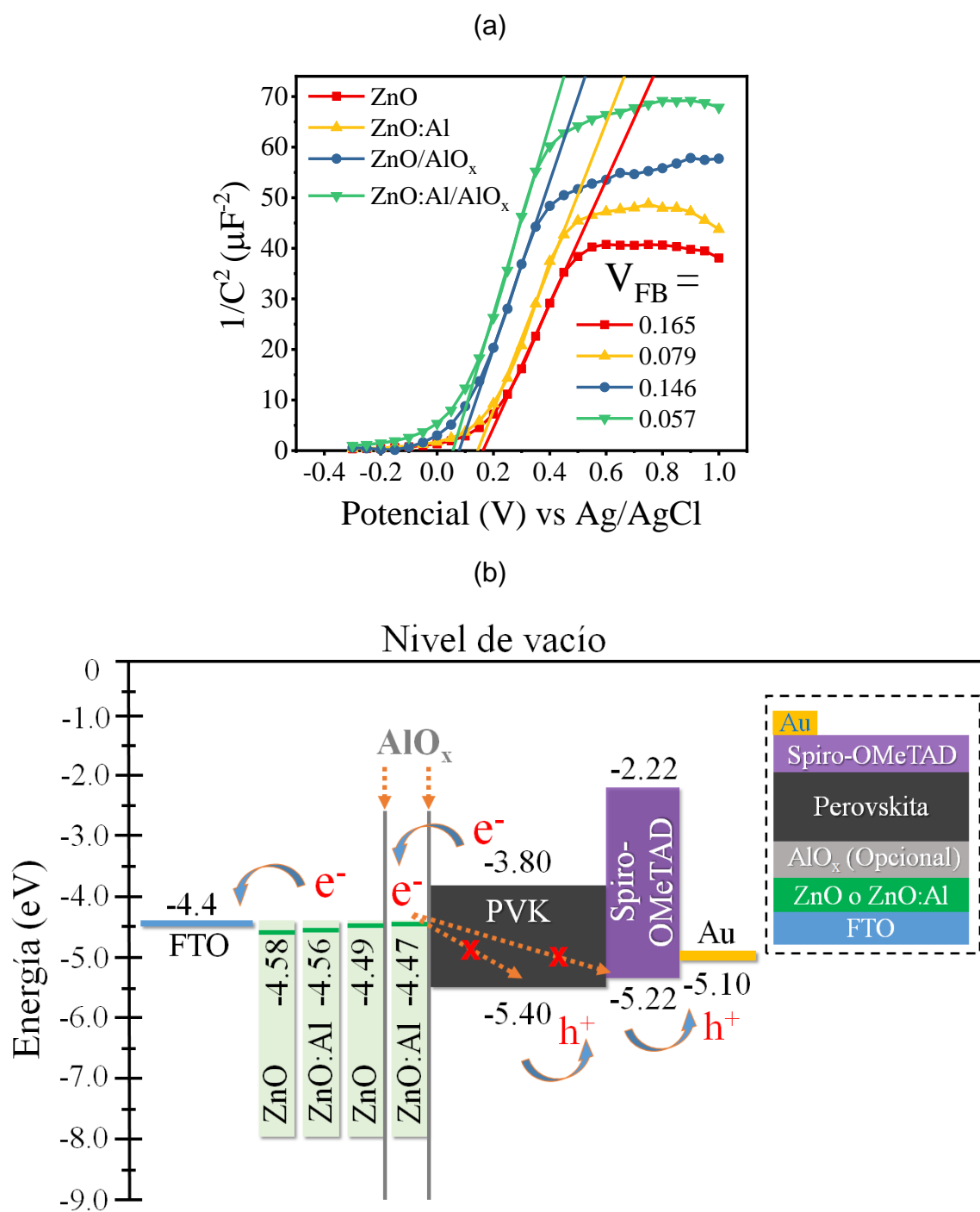


Figura 31. (a) Gráficos de Mott-Schottky de películas de ZnO (medido a 11 Hz), ZnO:Al (11 Hz), ZnO/AlO<sub>x</sub> (69 Hz) y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub> (74 Hz). (b) Niveles energéticos y sección transversal esquemática (recuadro) en celdas solares planares de perovskita basadas en ZnO. **PVK**: Perovskita.

Se observa que la presencia de  $\text{Al}^{3+}$ , en bulto (dopado volumétrico) o en la superficie (modificado con  $\text{AlO}_x$ ), conduce al desplazamiento hacia arriba del nivel de Fermi ( $E_F$ ) de la superficie de ZnO. Este cambio ascendente es mayor con la adición de una capa de  $\text{AlO}_x$ , de aproximadamente 0.09 eV; el nivel de Fermi de la superficie de ZnO disminuye de 4.58 eV a 4.49 eV con  $\text{AlO}_x$ , y el de ZnO:Al de 4.56 eV a 4.47 eV con  $\text{AlO}_x$ . Sin embargo, tal cambio hacia arriba por el dopaje volumétrico de  $\text{Al}^{3+}$  en el volumen de ZnO es menor, de 4.58 eV a 4.56 eV, solo en 0.02 eV. El cambio hacia arriba del nivel de Fermi de ZnO lo acerca al borde de la banda de conducción ( $E_C$ ) o al nivel más bajo del orbital molecular no ocupado (LUMO) de perovskita, lo que facilita la transferencia de electrones de perovskita a ZnO, debido a esto, se genera un incremento en el rendimiento de la respuesta fotovoltaica como se observará más adelante. Por otro lado, la interfaz FTO/ZnO exhibe un contacto óhmico, como se indica en la figura 25b, por lo que la alineación del nivel de energía entre FTO y ZnO no representa ningún obstáculo para la transferencia de electrones.

Finalmente, a partir de los gráficos de Mott-Schottky, también se obtuvo el valor de densidad de portadores de carga ( $N_D$ ) para cada tipo de películas de ZnO y se enumeran en la tabla 4. El valor de  $N_D$  para ZnO:Al es ligeramente mayor que el de ZnO debido al dopaje de aluminio. Mientras tanto, la capa dieléctrica muy delgada de  $\text{AlO}_x$  en la parte superior de la película semiconductor de ZnO (ZnO:Al) reduce ese valor, lo cual es esperado por una técnica de caracterización de superficies como Mott-Schottky.

Teniendo en cuenta la información reportada<sup>121</sup>, se dedujeron los valores de  $E_C$  de los cuatro tipos de ZnO: 4.48 eV para ZnO, 4.46 eV para ZnO:Al, 4.38 eV para ZnO/ $\text{AlO}_x$  y 4.36 eV para ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ , tabla 4.

Tabla 4. Banda plana, concentración de portadores de carga y niveles electrónicos de películas de ZnO, ZnO/AIO<sub>x</sub>, ZnO:Al y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>.

Muestra	$V_{FB(Ag/AgCl)}$ (V)*	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_F$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	$E_C$ (eV)	$E_V$ (eV)
ZnO	0.165	1.342x10 <sup>15</sup>	-4.58	0.21	-4.37	-7.45
ZnO/AIO <sub>x</sub>	0.079	4.218x10 <sup>15</sup>	-4.49	0.21	-4.28	-7.44
ZnO:Al	0.146	3.345x10 <sup>16</sup>	-4.56	0.16	-4.40	-7.54
ZnO:Al/AIO <sub>x</sub>	0.057	9.206x10 <sup>16</sup>	-4.47	0.10	-4.37	-7.53

\* $V_{FB(Fc/Fc+)} = V_{FB(Ag/AgCl)} - 0.68V$ ;  $E_F = -5.1 - eV_{FB(Fc/Fc+)}$ ;  $E_V = E_C - E_g$  (3.14 or 3.16 eV)

### 3.6 Reconstrucción de estructuras cristalinas de las muestras ZnO, ZnO:Al, ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub> mediante simulación.

Cuando un cristal es bombardeado con rayos-X de una longitud de onda fija (similar al espaciamiento de los planos de la red cristalina a escala atómica) y en ciertos ángulos de incidencia, se producen rayos-X reflejados intensos cuando las longitudes de onda de los rayos-X dispersos interfieren constructivamente. Para que las ondas interfieran de manera constructiva, las diferencias en la trayectoria de viaje deben ser iguales a múltiplos enteros de la longitud de onda. Cuando se produce esta interferencia constructiva, un haz de rayos-X difractado dejará el cristal en un ángulo igual al del haz incidente. Para comprender estas características, se considera un cristal con red cristalina con distancias planares, figura 32.

Cuando la diferencia de longitud de la trayectoria de viaje entre las trayectorias de los rayos ABC y A'B'C' es un múltiplo entero de la longitud de onda, se producirá una interferencia constructiva para una combinación de esa longitud de onda específica, el espaciado plano de la red cristalina y el ángulo de incidencia ( $\Theta$ )<sup>122</sup>.

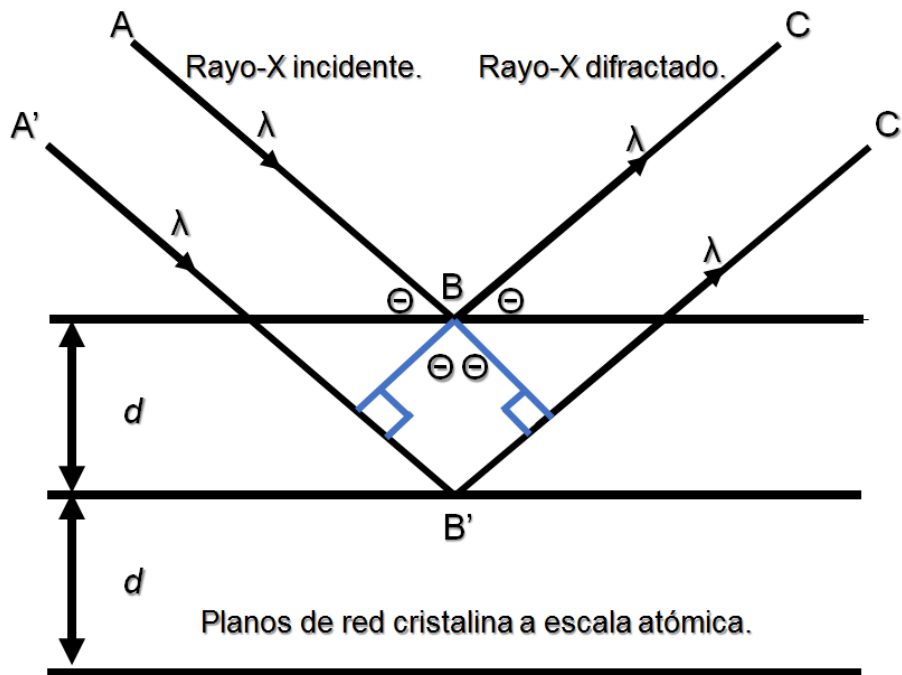


Figura 32. Reflexión de la ley de Bragg. Los rayos-X difractados exhiben interferencia constructiva cuando la distancia entre los caminos ABC y A'B'C' difiere en un número entero de longitudes de onda ( $\lambda$ ).

Cada plano racional de átomos en un cristal sufrirá refracción en un ángulo único (para rayos-X de una longitud de onda fija). La relación general entre la longitud de onda de los rayos-X incidentes, el ángulo de incidencia y la separación entre los planos de la red cristalina de los átomos se conoce como ley de Bragg, expresada como:

$$n\lambda_{hkl} = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (10)$$

donde  $n$  (un número entero) es el orden de reflexión,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X incidentes,  $d$  es la distancia interplanar del cristal y  $\Theta$  es el ángulo de incidencia<sup>123</sup>.

La reconstrucción de estructuras cristalinas mediante simulación en VESTA junto con la técnica de rayos-X, nos permite determinar la coherencia o acople que existe entre materiales como los óxidos semiconductores<sup>124</sup>. En los datos experimentales de difracción de rayos-X, la distancia interplanar (o espaciamiento de los planos) de un cristal se utiliza usualmente con fines de identificación y caracterización de parámetros de red, parte esencial de los datos analizados en este trabajo de investigación. En este análisis, las mediciones de rayos-X se realizaron considerando una incidencia rasante en  $2\theta$  a un ángulo de  $0.5^\circ$  a un paso de  $1^\circ/\text{min}$ . Así mismo, la interacción entre materiales simulada en VESTA se llevó a cabo entre FTO  $7 \Omega/\text{sq}$  (TEC 7) y el conjunto de películas ZnO, ZnO:Al, ZnO/ $\text{AlO}_x$  y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ .

A partir del difractograma de rayos-X que se muestra en la figura 33, se identificó la fase del óxido de zinc zincita acorde con el patrón PDF 001-1136 y la fase casiterita, PDF 001-0625, correspondiente al óxido de estaño del FTO. De la interacción entre la interfaz FTO/ZnO, FTO/ZnO:Al y FTO/ZnO/ $\text{AlO}_x$ , observamos tres crecimientos cristalinos pertenecientes al FTO los cuales son (1 1 0), (2 0 0) y (2 1 1), además de del crecimiento en el plano cristalino (0 0 2) para ZnO. Esto se puede atribuir a que las interacciones entre las interfaces antes mencionadas ocurren debido a que el sistema de muestras se sinteriza a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , lo cual, además de originar la formación de las películas basadas en ZnO, promueve el crecimiento cristalino del FTO. Por otra parte, la alteración que se presenta en la interfaz FTO/ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ , donde los tres crecimientos cristalinos pertenecientes al FTO, (1 1 0), (2 0 0) y (2 1 1) no se aprecian, se asocia a una compresión estructural de los materiales de ZnO<sup>125</sup>. Este fenómeno de compresión coincide con el resultado de nuestro análisis en VESTA, donde el volumen de la celda unitaria de la muestra FTO/ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$  se reduce con respecto al volumen de las celdas unitarias de las otras películas, figura 34 y tabla 5. Por consiguiente, al no incrementar el volumen de la celda unitaria, la compresión estructural del material de ZnO:Al con Al sinterizado a  $450^\circ\text{C}$ , reduciría la capacidad de difusión de Al en la red cristalina del

ZnO:Al. Este resultado coincide con el análisis realizado por XPS en donde se observa un incremento de las vacancias de oxígeno, lo cual, también se asocia a fenómenos de compresión de la red cristalina en óxidos semiconductores<sup>126</sup>.

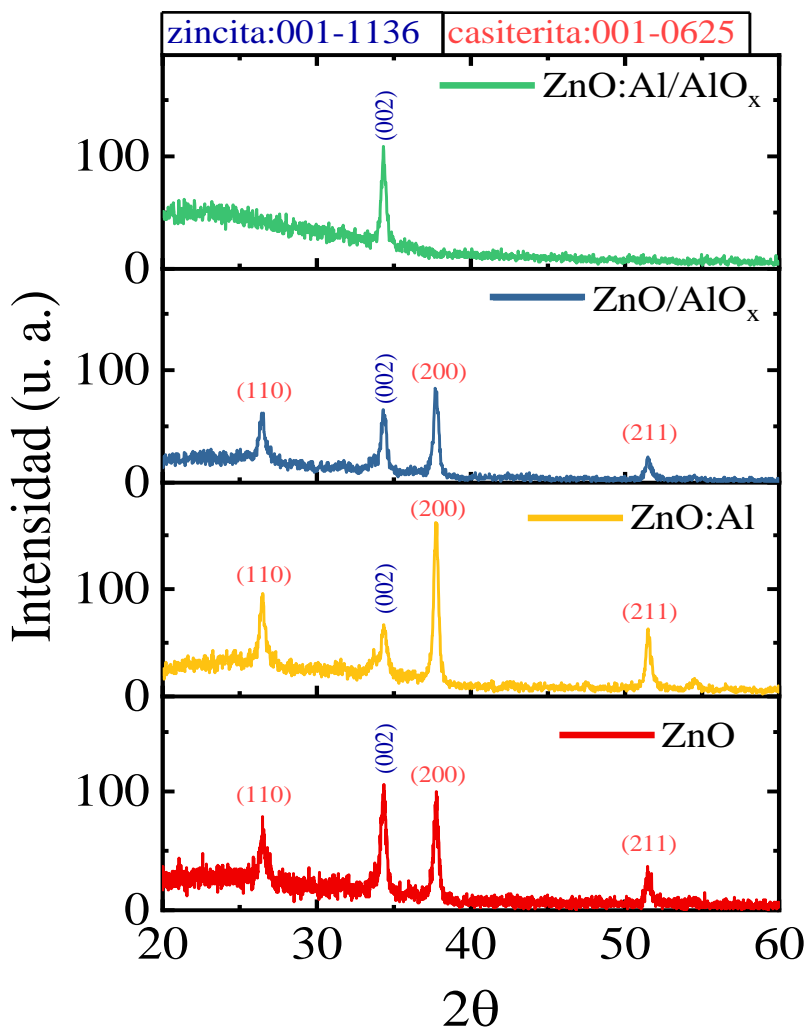


Figura 33. Parámetros XRD de películas de ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>.

A partir de los datos experimentales XRD, se determinaron los parámetros de red “a” y “c” del conjunto de muestras basadas en ZnO utilizando la ley de Bragg antes mencionada y la expresión matemática para un sistema con simetría hexagonal<sup>123</sup>:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left[ \frac{(h^2+k^2+hk)}{a^2} \right] + \left[ \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (11)$$

La siguiente tabla 5, muestra el resumen de datos de los parámetros de red “a” y “c” y el volumen de celda unitaria de las muestras basadas en ZnO depositadas sobre FTO.

Tabla 5. Parámetros de red y volumen de celda unitaria de películas de ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub> depositadas sobre FTO.

Muestra	Parámetros de red (Å)		Volumen de celda unitaria (Å <sup>3</sup> )
	a	c	Con sistema cristalino hexagonal V = a <sup>2</sup> *[(c)sin(60°)]
ZnO	3.2407	5.2065	47.3537
ZnO:Al	3.2402	5.2219	47.4791
ZnO/AlO <sub>x</sub>	3.2419	5.2434	47.7246
ZnO:Al/AlO <sub>x</sub>	3.2416	5.1855	47.1889

Se observa que para todo el conjunto de muestras el parámetro de red “a” varia ligeramente, mientras que el parámetro “c” y el volumen de la celda unitaria incrementa solo en las películas de ZnO:Al y ZnO/AlO<sub>x</sub>. Este incremento en el volumen de la celda unitaria es asociado a la expansión de la red causada por la incorporación del Al en la red cristalina del material. Así mismo, se destaca que el volumen de la celda unitaria de la muestra ZnO/AlO<sub>x</sub>, es mayor que volumen de la celda unitaria de la muestra impurificada volumétricamente con Al<sup>3+</sup> (ZnO:Al), figura 34a. Por lo tanto, se comprueba que la modificación superficial con una capa de Al metálico evaporado térmicamente que posteriormente se oxida sinterizando a 450 °C, promueve la difusión de los átomos de Al a la red cristalina del ZnO (radio atómico de Zn<sup>2+</sup>= 0.74 Å, radio atómico de Al<sup>3+</sup>= 0.54 Å), e incrementa la



fotoconductividad del material como lo indica nuestro análisis eléctrico previo. Así mismo, la serie de cuatro películas exhiben una textura que muestra una orientación preferencial en el *c*-axis como lo indica el ancho medio máximo (FWHM) del ajuste gaussiano, figura 34b, en ZnO= 0.273°, ZnO:Al=0.157°, ZnO/AlO<sub>x</sub>= 0.177°, ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>= 0.295°, que es característico de películas de ZnO (zincita) depositadas sobre sustratos cristalinos<sup>87,127</sup>.

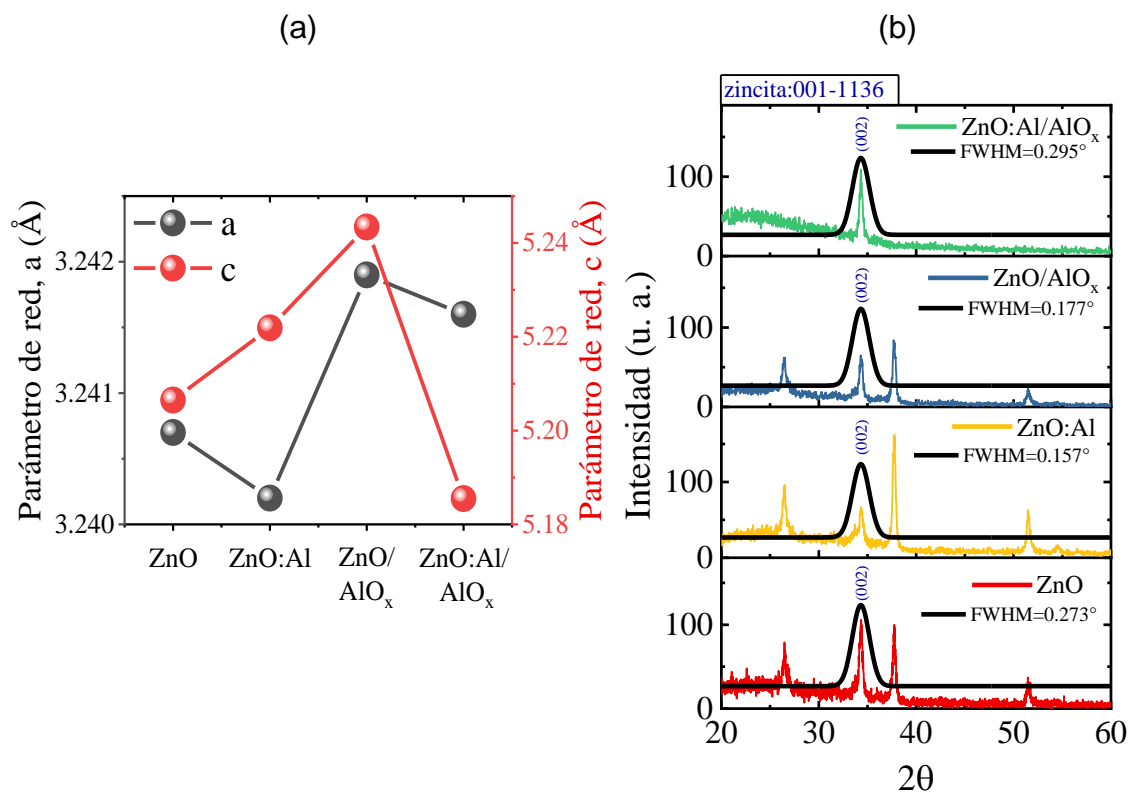


Figura 34. (a) Parámetros de red "a" y "c" (b) Ajuste gaussiano (FWMH) de muestras basadas en ZnO.

En la siguiente figura 35, se muestran las estructuras que componen los sistemas FTO/ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>.

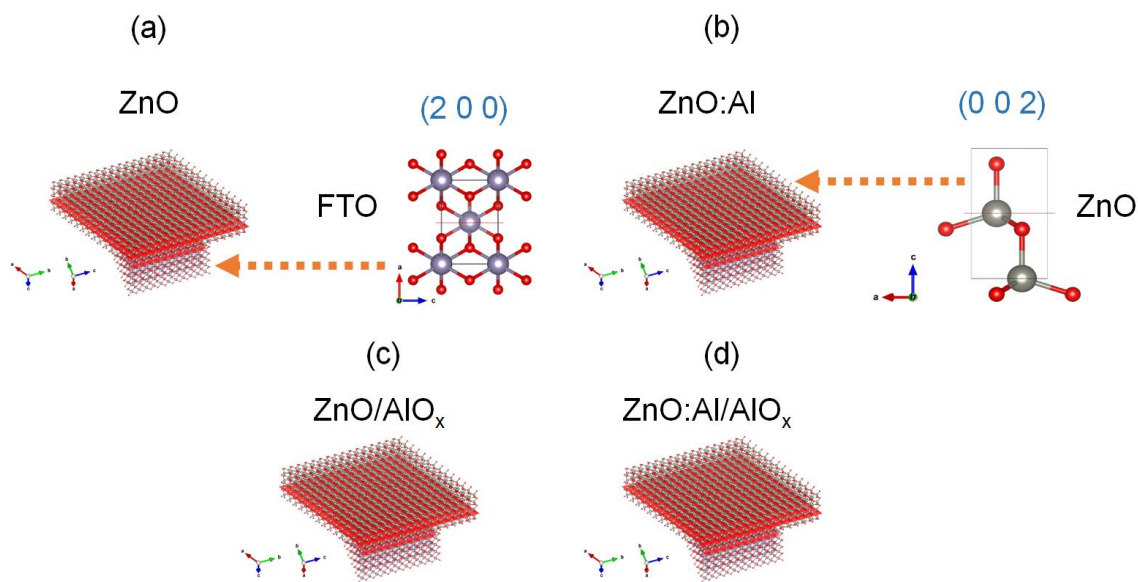


Figura 35. Sistema de estructuras FTO/ZnO, ZnO:Al, ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>.

En estas podemos percibir visualmente que la interacción entre las superficies es similar. Sin embargo, mediante la reconstrucción estructural realizada a partir de los datos experimentales de rayos-X y su simulación generalizada en VESTA, encontramos que la interacción entre estructuras no es continua a lo largo de la interfaz y que existe un efecto de torsión producido por dislocaciones.

Cabe señalar que no se llevó a cabo un estudio para determinar el tipo de dislocación o su límite y tampoco su ubicación en el sistema a causa de condiciones restrictivas en el procesamiento de datos del CPU-GPU del equipo de cómputo utilizado. Sin embargo, en materiales de óxidos metálicos depositados sobre materiales TCO es común que se produzcan dislocaciones del tipo tornillo causadas por desorientaciones de los planos atómicos, en los cuales, existe un apilamiento incorrecto de los átomos promovido por variaciones en la temperatura de sinterizado de los materiales<sup>128,129</sup>, figura 36.

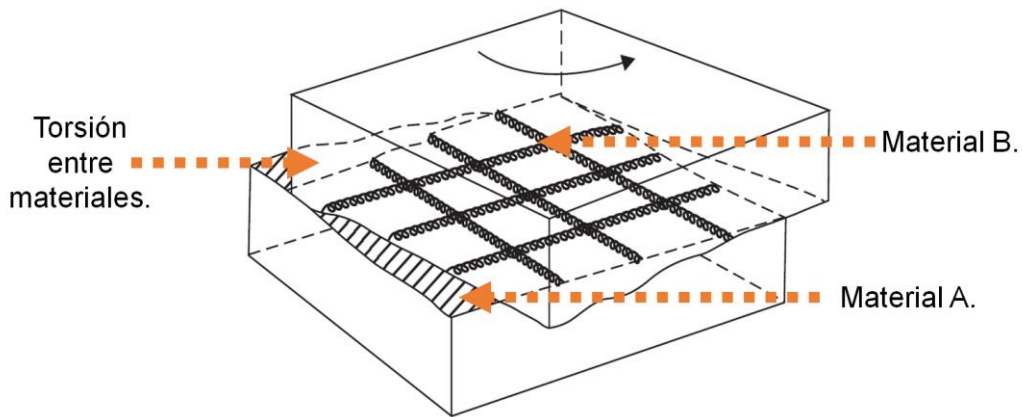


Figura 36. Representación de un límite de torsión producido por la red cruzada de materiales con dislocaciones de tornillo.

Retomando la expresión “*encontramos que la interacción entre estructuras no es continua a lo largo de la interfaz*”, se obtuvieron los valores aproximados de desajuste entre el sistema de estructuras FTO/ZnO, ZnO:Al, ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>, tabla 6.

Tabla 6. Desajuste del sistema de estructuras FTO/ZnO, ZnO:Al, ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>.

Muestra	Desajuste (%)
FTO/ZnO	25.17
FTO/ZnO:Al	24.06
FTO/ZnO/AIO <sub>x</sub>	20.16
FTO/ZnO:Al/AIO <sub>x</sub>	19.14

Acorde con la tabla 6, el porcentaje de desajuste más bajo se encuentra en aquellas muestras modificadas superficialmente con AIO<sub>x</sub>.

Sin embargo, es evidente que de forma general el porcentaje de desajuste es alto para todas las muestras. Por lo tanto, la interacción entre el FTO-TEC 7 y el conjunto de muestras del sistema de estructuras basadas en ZnO analizadas mediante VESTA resulta: “*No coherente*”.

Experimentos que involucran mediciones de microscopía de fuerza atómica han demostrado que los defectos estructurales juegan un papel importante en el transporte de portadores de carga ya que influyen negativamente en el  $V_{oc}$  y el  $FF$  en celdas solares de perovskita<sup>130,131</sup>. Estos parámetros se estudian en el siguiente capítulo 4 de celdas solares de perovskita basadas en ZnO.

## Capítulo 4. Celdas solares de perovskita basadas en ZnO.

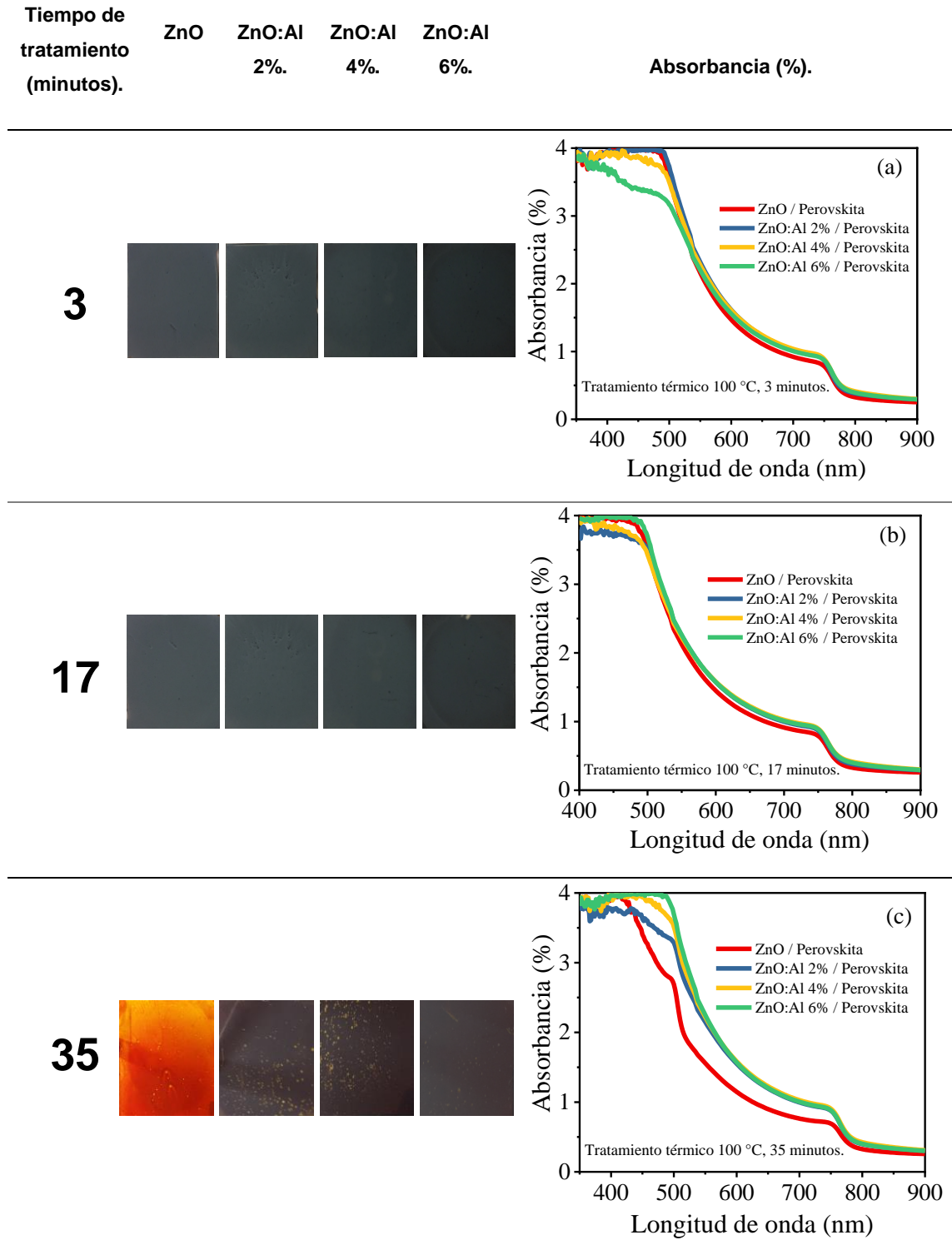
### 4.1 Estabilidad química de las interfaces ZnO/perovskita.

La estabilidad química de las interfaces ZnO/perovskita puede evaluarse mediante observación física y a través de los cambios en el espectro de absorbancia óptica. El estudio se llevó a cabo utilizando una placa de calentamiento (Thermo-Scientific Cimarek+ 7x7") a una temperatura de proceso de 100 °C (bajo condiciones ambientales del laboratorio de equipos UV-Vis).

A la serie de muestras de ZnO intrínseca, impurificada volumétricamente con Al<sup>3+</sup> en 2, 4, 6% y modificadas superficialmente con AlO<sub>x</sub>, previamente depositadas en vidrio corning con las condiciones descritas en la sección experimental, se les depositó la película de perovskita (In situ) mediante spin-coating. La temperatura de formación de perovskita se mantuvo en 100 °C por un periodo de 10 min. Posteriormente, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente por un periodo de 5 min.

A continuación, se realizó nuevamente el tratamiento térmico a 100 °C en la misma placa de calentamiento bajo los intervalos de tiempo de 3, 17 y 35 min respectivamente. Se realizaron las mediciones de absorbancia en función de longitud de onda en un rango de 350 a 900 nm una vez que las muestras alcanzaron temperatura ambiente. Los espectros de absorbancia de las películas de perovskita tratadas térmicamente a 100 °C en el intervalo de tiempo de 3 minutos, tablas 7 y 8, exhiben la absorción óptica de la perovskita a una longitud de onda de 775 nm (que corresponden al intervalo de banda óptica del material en 1.6 eV). Así mismo, se observa que las películas de perovskita tratadas térmicamente a 100 °C en el intervalo de tiempo de 17 minutos, tabla 7, mantienen aún las propiedades ópticas de dicho material.

Tabla 7. Mediciones de absorbancia de perovskita depositada sobre las muestras intrínseca e impurificadas volumétricamente con Al<sup>3+</sup>.



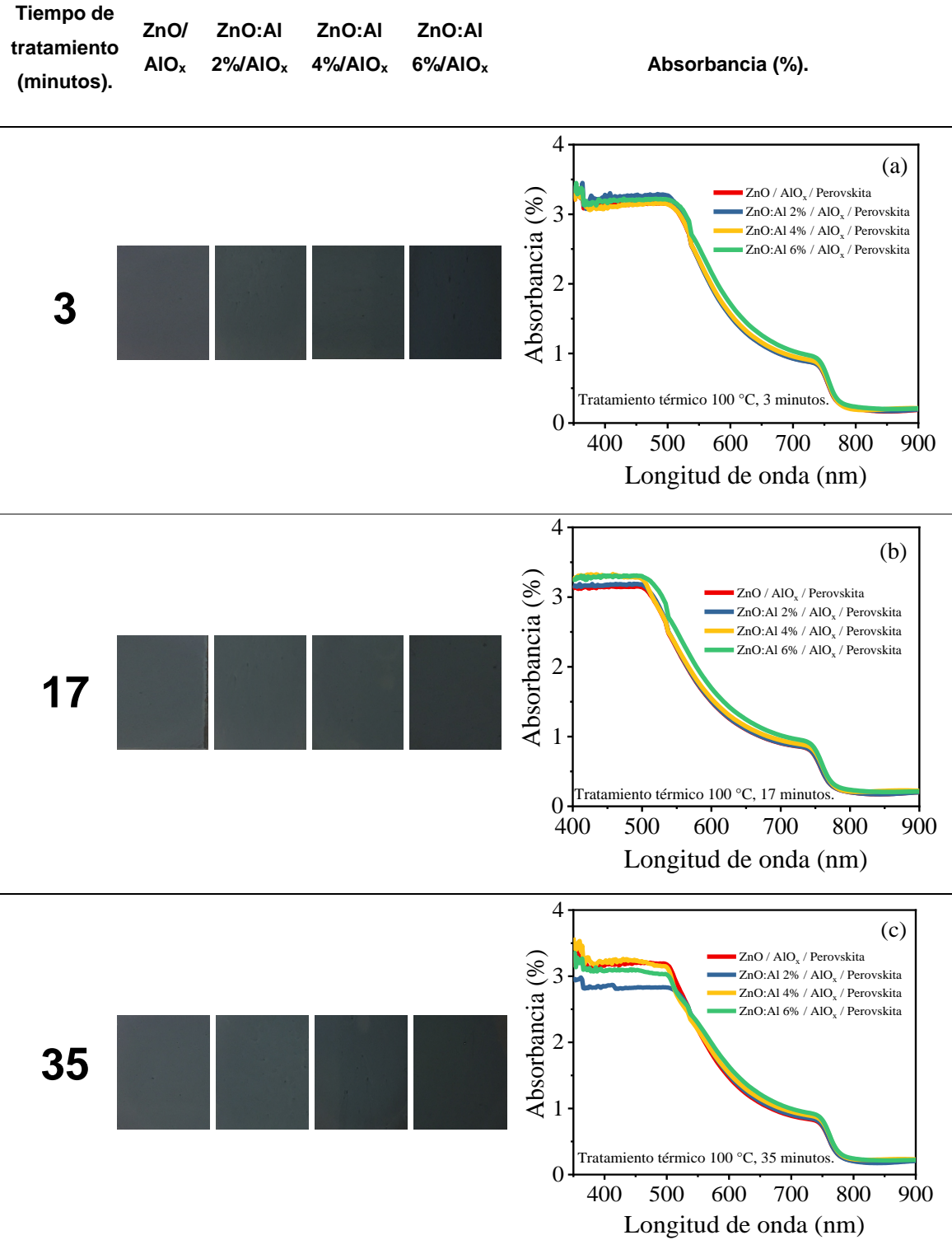
Por otra parte, se observan signos de degradación de todas las muestras impurificadas volumétricamente en el intervalo de tiempo de 35 minutos, tabla 7c. El proceso de degradación para la muestra ZnO se intensificó dando como resultado una película de coloración amarilla que se atribuye principalmente a la formación de  $\text{PbI}_2$ .

A partir de este análisis se deduce que se ha generado un desplazamiento en el hombro de absorción alrededor de los 550 nm. Se confirma entonces un evidente cambio de la química de la superficie de la perovskita por acción de la basicidad de la superficie del ZnO asociado además a un tratamiento térmico prolongado. Sobre las superficies de ZnO:Al 2% y ZnO:Al 4%, una importante cantidad de huecos con tonalidad amarilla aparece sobre ellas. En su defecto, la muestra ZnO:Al 6% cuenta también con la presencia de estos huecos aunque en menor medida.

Se demostró que la impurificación volumétrica con  $\text{Al}^{3+}$  ayuda a mitigar la degradación de las películas de perovskita. Sin embargo, esta aparente estabilidad es insuficiente a largo plazo cuando se trata de fabricar dispositivos fotovoltaicos. Se estudió el comportamiento óptico de la perovskita a razón del fenómeno de degradación que se produce en los materiales de ZnO fabricados por acción de la desprotonación del catión metilamonio, que es la causa principal de la inestabilidad química en la interfaz ZnO/perovskita.

Finalmente, se advierte que la descomposición de las películas de perovskita sobre las modificaciones superficiales del ZnO con  $\text{AlO}_x$  en los intervalos de tiempo de 3, 17 y 35 minutos, tabla 8, no se percibe visualmente, incluso no parecen encontrarse ópticamente anomalías causadas por el fenómeno de degradación a causa del tratamiento térmico prolongado.

Tabla 8. Mediciones de absorbancia de perovskita depositada sobre las muestras modificadas superficialmente con una capa de  $\text{AlO}_x$ .





En función de las propiedades ópticas de la perovskita depositada sobre la serie de muestras basadas en ZnO anteriormente planteadas, se revistió por centrifugación (spin-coating) una vez más el precursor de perovskita sobre las muestras ZnO, ZnO:Al, ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub> bajo un HR de aproximadamente 40-50% (condiciones de nuestro laboratorio de síntesis).

El depósito del precursor de perovskita recién depositado se sinterizó a 100 °C. Se observa que los recubrimientos de perovskita son estables en la parte superior de los cuatro tipos de películas de ZnO después del sinterizado a 100 °C durante 17 min, figura 37a. Un tiempo de sinterizado más largo (35 min) conduciría a la degradación de las películas de perovskita en la parte superior del ZnO y ZnO:Al, como se observa en la figura 37b. Se demuestra que la presencia de AIO<sub>x</sub> mantiene estables las películas de perovskita incluso después de 35 min de sinterizado a 100 °C, manteniendo su color y los espectros de absorbancia óptica, figura 37b.

Se midieron los espectros de fotoluminiscencia (PL) de las mismas muestras, figura 37c, sinterizadas a 100 °C durante 10 min, desde el lado de la película de perovskita, incluida una sola muestra de película de perovskita. El pico de emisión de perovskita (775 nm) se observa en todas las muestras de ZnO/perovskita (PVK), figura 37c, y su intensidad depende en gran medida del tipo de subcapa de ZnO.

Entre las cuatro muestras de ZnO/perovskita, la intensidad del pico de 775 nm es 137 para ZnO/PVK, 127 para ZnO:Al/PVK, 81 para ZnO/AIO<sub>x</sub>/PVK y 48 para ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>/PVK. Esto sugiere que se produce una mejor transferencia de carga de perovskita a ZnO cuando se reemplaza ZnO por ZnO:Al, e incluso mejor cuando se agrega una capa de AIO<sub>x</sub> entre ZnO o ZnO:Al y perovskita.

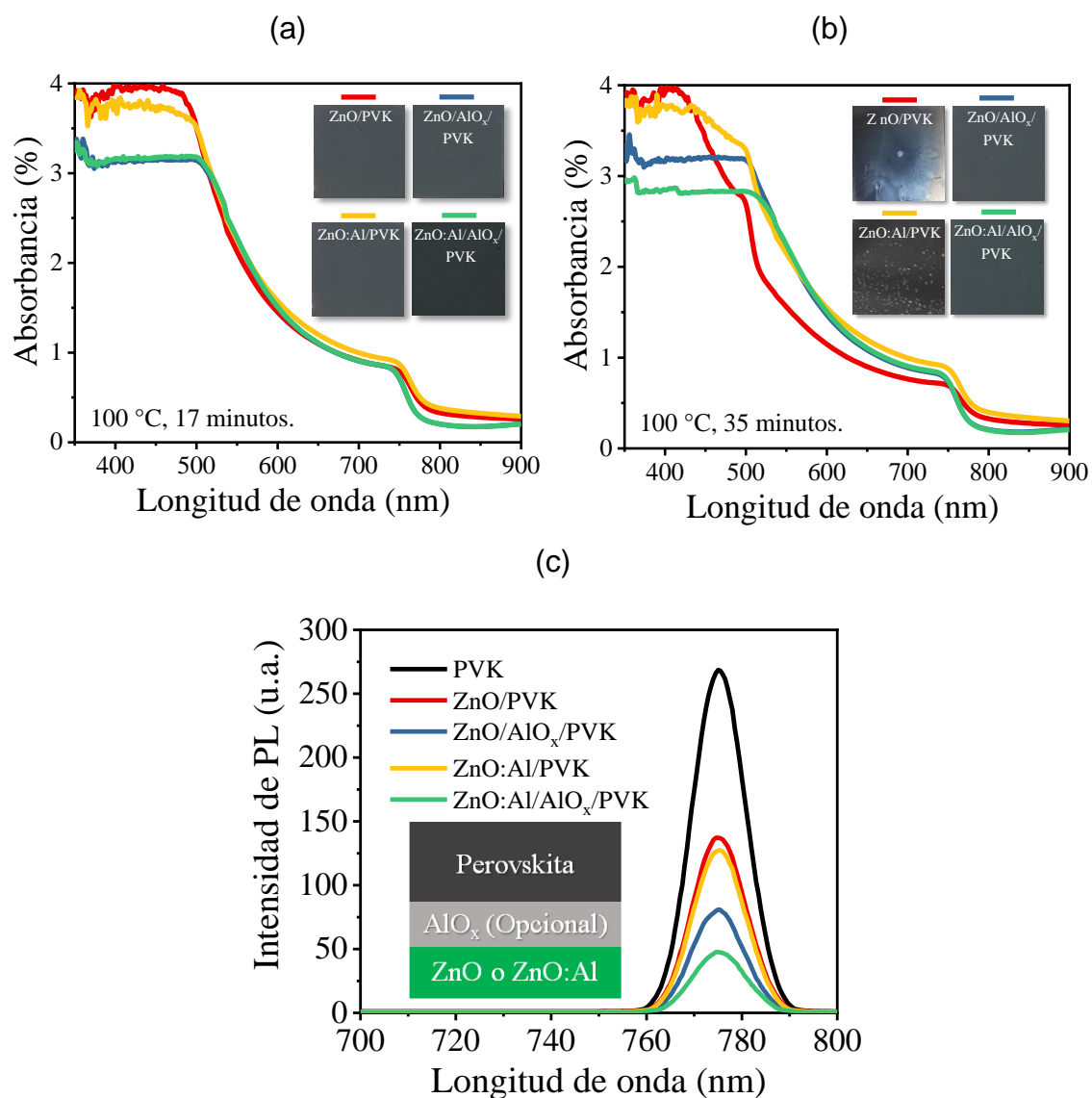


Figura 37. Espectros de absorción óptica y fotografías de recubrimientos de perovskita sobre ZnO, ZnO:Al, ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>, después de sinterizado a 100 °C durante (a) 17 min y (b) 35 min. **PVK**: Perovskita. (c) Espectros de fotoluminiscencia de multicapas de ZnO/PVK sinterizadas a 100 °C durante 10 min, medidos con luz incidente en el lado de la perovskita. Sustratos: Vidrio.

La fotoluminiscencia en estado estacionario suele estar determinada por efectos de recombinación no radiativa del sistema<sup>132</sup>.

En nuestro caso, la reducción de la intensidad de PL de la perovskita en diferentes sustratos de ZnO se relaciona con la relajación de electrones foto-excitados al borde de la banda de conducción ( $E_C$ ) del ZnO, seguida de la recombinación no radiativa. La probabilidad de tal relajación es mayor si el nivel de  $E_C$  de la capa de ZnO está más cerca del nivel de  $E_C$  de perovskita (-3.8 eV), que está en el orden de ZnO:Al/AIO<sub>x</sub> (-4.36 eV) > ZnO/AIO<sub>x</sub> (-4.38 eV) > ZnO:Al (-4.46 eV) > ZnO (-4.48 eV). Esta es la razón por la que la reducción de la intensidad de PL en ZnO/AIO<sub>x</sub>/PVK y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>/PVK es mayor que en las multicapas de ZnO/PVK y ZnO:Al/PVK.

#### **4.2 Celdas solares de perovskita con AIO<sub>x</sub> como modificador superficial de ZnO.**

Se prepararon PSCs planares mediante los procedimientos descritos en la sección de desarrollo experimental sobre las cuatro configuraciones de ZnO obtenidas.

La figura 38, muestra las curvas  $J$ - $V$  de 5 muestras de PSCs recién preparadas para cada tipo de ZnO. La tabla 9 enumera el promedio de 5 muestras de celdas y los valores máximos de densidad de fotocorriente en cortocircuito ( $J_{sc}$ ), voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), factor de forma ( $FF$ ) y eficiencia de conversión de energía ( $PCE$ ) para cada tipo de ZnO.

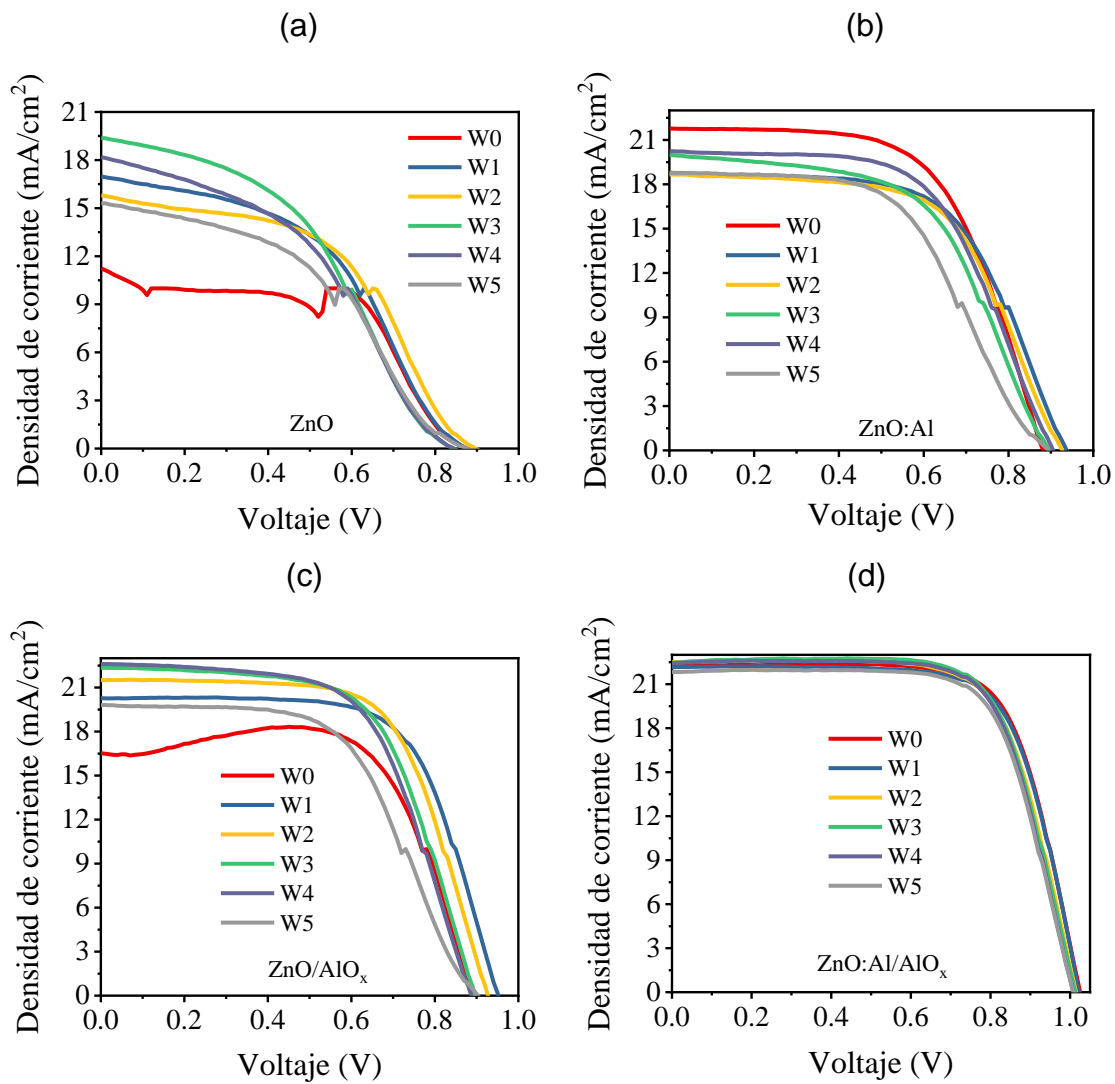


Figura 38. Curvas  $J$ - $V$  de 5 muestras de celdas solares de perovskita recién preparadas para cada tipo de ZnO. (a) ZnO, (b) ZnO:Al, (c) ZnO/AlO<sub>x</sub> and (d) ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>.

Tabla 9. Parámetros fotovoltaicos y resistencias eléctricas de los PSCs basados en las cuatro películas de ZnO; estadísticas de 5 muestras de celda: Media  $\pm$  desviación estándar (máxima).

Muestra	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$ (%)	$PCE$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )
ZnO	16.56 $\pm$ 2.86 (19.36)	0.86 $\pm$ 0.022 (0.89)	46.26 $\pm$ 7.14 (59.46)	6.46 $\pm$ 0.48 (6.93)	523.30 $\pm$ 27.68 (535.61)	1671.04 $\pm$ 554.71 (2103.01)
ZnO/AIO <sub>x</sub>	21.00 $\pm$ 2.27 (22.62)	0.90 $\pm$ 0.029 (0.95)	64.04 $\pm$ 4.05 (70.52)	12.07 $\pm$ 0.87 (12.95)	105.17 $\pm$ 11.61 (124.78)	12141.63 $\pm$ 3065.76 (16869.07)
ZnO:Al	19.90 $\pm$ 1.12 (21.78)	0.90 $\pm$ 0.019 (0.93)	58.08 $\pm$ 2.44 (60.26)	10.47 $\pm$ 0.67 (11.61)	76.66 $\pm$ 16.04 (102.06)	8929.04 $\pm$ 3164.64 (13358.48)
ZnO:Al/AIO <sub>x</sub>	22.83 $\pm$ 0.30 (23.24)	1.01 $\pm$ 0.008 (1.02)	71.00 $\pm$ 0.58 (71.84)	16.49 $\pm$ 0.09 (16.56)	83.98 $\pm$ 13.53 (107.15)	17861.44 $\pm$ 1318.23 (19034.14)

Se observa que las PSCs basadas en ZnO muestran una eficiencia media del 6.46%, y las muestras de celdas con ZnO:Al incrementan la eficiencia media hasta un 10.47%. Además, la adición de AIO<sub>x</sub> como capa intermedia entre ZnO y perovskita mejora la eficiencia media de los PSCs hasta en un 12.07%. Significa que el dopaje volumétrico por Al<sup>3+</sup> o la modificación de la superficie con AIO<sub>x</sub> mejora el rendimiento fotovoltaico de los PSCs basados en ZnO.

El mejor rendimiento fotovoltaico entre los cuatro tipos de PSCs se encuentra con ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>, es decir, aquellas capas de ZnO que están dopadas volumétricamente con Al<sup>3+</sup> y recubiertas con una capa ultra-delgada de AIO<sub>x</sub>, estas muestran un  $J_{sc}$  promedio de 22.83 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 1.01 V,  $FF$  de 71.00% y  $PCE$  de 16.49%. Así mismo, estas celdas también dan las desviaciones estándar más pequeñas de todos los parámetros fotovoltaicos, tabla 9.

Por otro lado, los parámetros fotovoltaicos promedio de las mejores PSCs, tabla 9, muestran excelentes valores de  $V_{oc}$  (1.01 V) y  $J_{sc}$  (22.83 mA/cm<sup>2</sup>), pero un valor de  $FF$  relativamente bajo (0.71).

Este factor de llenado bajo debería provenir de la gran resistencia diferencial  $R_D$  ( $42.4 \Omega$ ) de la capa ZnO:Al/AIO<sub>x</sub> en la dirección de transporte de carga (figura 25b, tabla 1). Así mismo, como lo indica el análisis estructural por VESTA, el desajuste o incoherencia de la interfaz FTO/ZnO:Al/AIO<sub>x</sub> (19.14%), reduciría el valor de  $FF$  de los PSCs basados en esta estructura, tabla 9.

Aunque AIO<sub>x</sub> es una capa muy delgada (aproximadamente 1-2 nm) y sirve como capa de bloqueo para aumentar la resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ) en las celdas solares, tabla 7, su propiedad altamente aislante produce a una mayor resistencia en serie ( $R_s$ ) en las celdas solares basadas en ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>,  $83.98 \Omega$ , en comparación con el promedio de  $R_s$  de las celdas solares basadas en ZnO:Al,  $76.66 \Omega$  (ver tabla 9). La posible imperfección en las películas delgadas de perovskita también podría contribuir en grandes valores de  $R_s$  en nuestros dispositivos fotovoltaicos.

La figura 39a muestra las mejores curvas de densidad de fotocorriente ( $J$ ) vs voltaje ( $V$ ) de las PSCs recién preparadas (medidas en reversa) y los espectros de eficiencia cuántica externa. La figura 39b muestra los espectros de eficiencia cuántica externa (EQE), medidos en  $J_{sc}$ , de las 4 muestras de celdas de la figura 39a. Se observa que el dopaje volumétrico de Al<sup>3+</sup> o la adición de una capa de AIO<sub>x</sub> sobre ZnO o ZnO:Al aumenta el EQE en todo el rango UV-Vis, lo que sugiere una extracción mejorada de los portadores de carga de la celda por estas dos modificaciones. Las integrales de los espectros EQE dan valores  $J_{sc}$  similares de las muestras de celdas obtenidas de sus curvas  $J$ - $V$ . Por lo tanto, se deduce que AIO<sub>x</sub> depositado por evaporación-oxidación térmica funciona también como una capa de pasivación para reducir las imperfecciones superficiales de las películas de ZnO:Al.

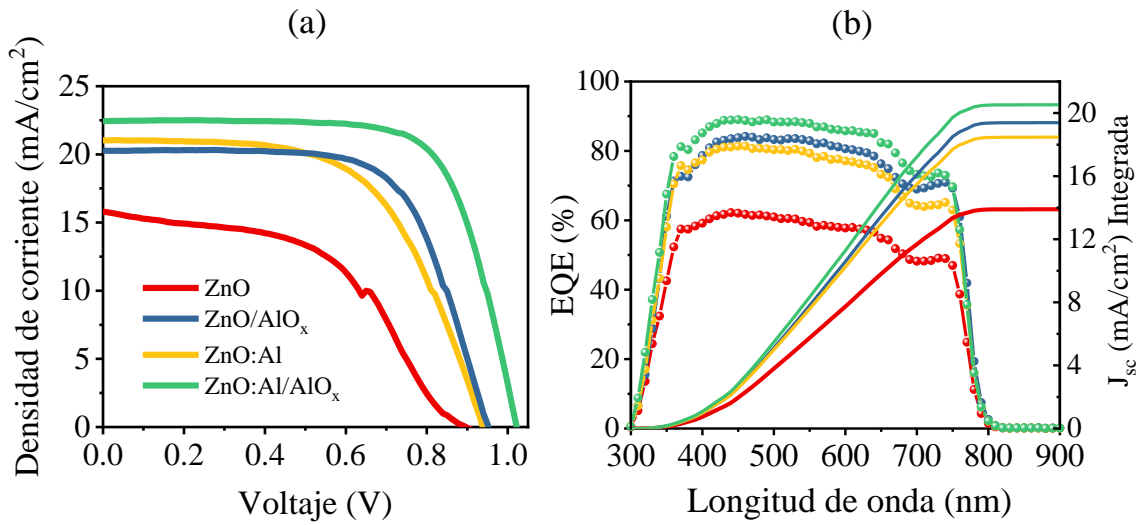
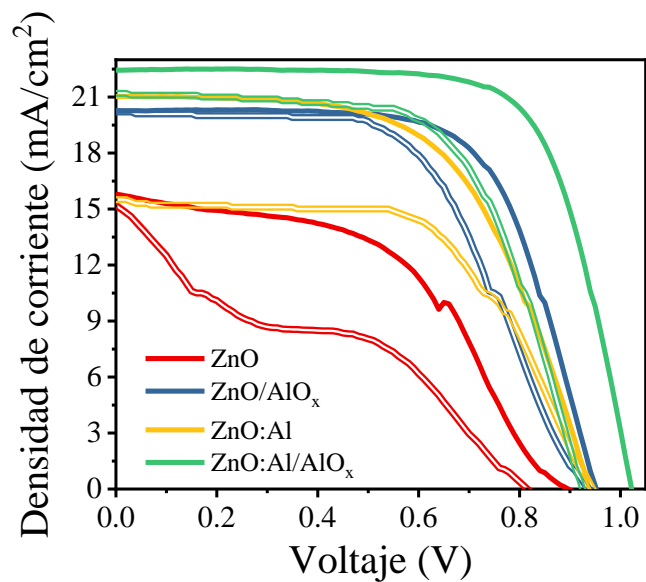


Figura 39. (a) Curvas  $J$ - $V$  de celdas solares FTO/ETL/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, con cuatro ETL diferentes: ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>. (b) Espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) de las mismas 4 celdas solares medidas en  $J_{sc}$ ; las integrales de los espectros de EQE en la longitud de onda dan valores de  $J_{sc}$  que muestran en el eje vertical derecho.

Por otra parte, el fenómeno de histéresis en una celda solar se cuantificó con el índice de histéresis (HI), definido por la siguiente expresión<sup>133</sup>:

$$HI = \frac{\int_0^{V_{OC}} J_{(r)} dV - \int_0^{V_{OC}} J_{(f)} dV}{\int_0^{V_{OC}} J_{(r)} dV} \times 100\% \quad (12)$$

donde  $J_{(r)}$  es la densidad de corriente medida en la dirección reverse, y  $J_{(f)}$ , la densidad de corriente medida en la dirección forward. Nuestras PSCs muestran índices de histéresis relativamente altos, como se puede ver en la figura 40 (usando una velocidad de escaneo de 0.15 V/s).



Muestra	$\int_0^{V_{oc}} J(r)$	$\int_0^{V_{oc}} J(f)$	HI (%)	PCE (%)	
				Forward	Reverse
ZnO	10.19	6.45	36.68	4.06	6.46
ZnO/AlO <sub>x</sub>	16.77	14.96	10.79	10.74	12.07
ZnO:Al	16.33	11.96	19.79	8.75	10.47
ZnO:Al/AlO <sub>x</sub>	20.59	16.51	26.78	12.22	16.49

Figura 40. Curvas  $J$ - $V$  reverse-forward e índice de histéresis (HI) de PSCs basados en ZnO, ZnO/AlO<sub>x</sub>, ZnO:Al y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub> recién preparados.

Por último, la estabilidad de los cuatro tipos de PSCs se monitoreó primero en el tiempo de vida útil y luego bajo iluminación continua. Las muestras de celdas sin encapsulación se mantuvieron en oscuridad bajo condiciones ambientales y se monitoreó sus curvas  $J$ - $V$  casi todas las semanas durante seis semanas aproximadamente (1000 h, figura 41).



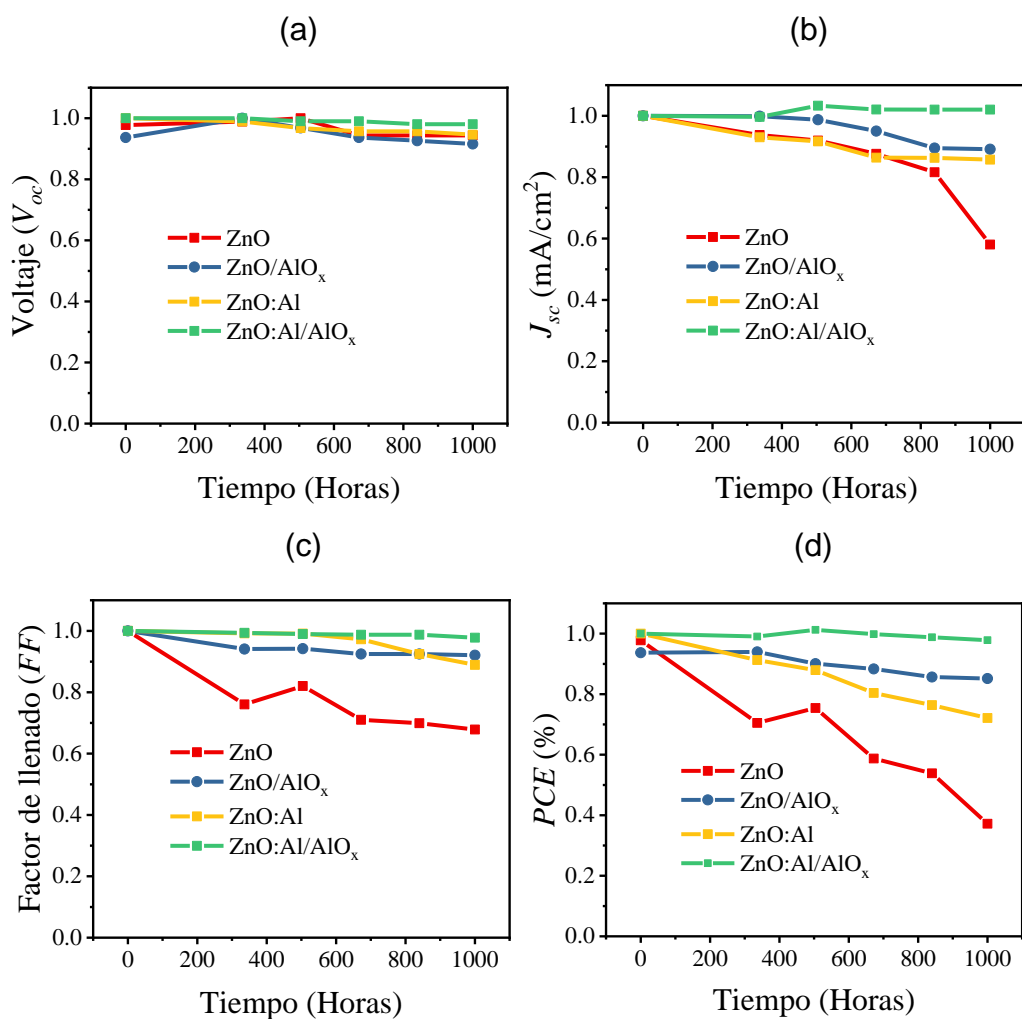


Figura 41. Parámetros fotovoltaicos de PSCs basados en ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub> en función del tiempo de vida útil (tiempo de almacenamiento) en condiciones ambientales.

La degradación de las celdas solares se refleja principalmente en los valores de  $V_{oc}$  y  $FF$ , mientras que las variaciones en  $J_{sc}$  podrían provenir de la oxidación de Spiro-OMeTAD y la evaporación de los solventes remanentes en las celdas durante las dos primeras semanas, o de la fluctuación de temperatura y humedad relativa en el ambiente.

Observamos que ZnO:Al/AIO<sub>x</sub> no solo es la mejor capa de transporte de electrones, sino que también proporciona la mejor estabilidad para las PSCs; después de 8 semanas de vida útil en almacén, la pérdida de  $V_{oc}$  y  $FF$  es menos del 3% de sus valores originales.

La segunda prueba de estabilidad se llevó a cabo bajo iluminación continua mediante una lámpara de xenón de 100 mW cm<sup>-2</sup> de intensidad sobre los 4 tipos diferentes de PSCs basados en ZnO, previamente almacenados en aire sin encapsulación durante más de 6 meses.

Los valores de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  y  $PCE$  normalizados de cada celda solar durante el periodo de iluminación se muestran en la figura 42.

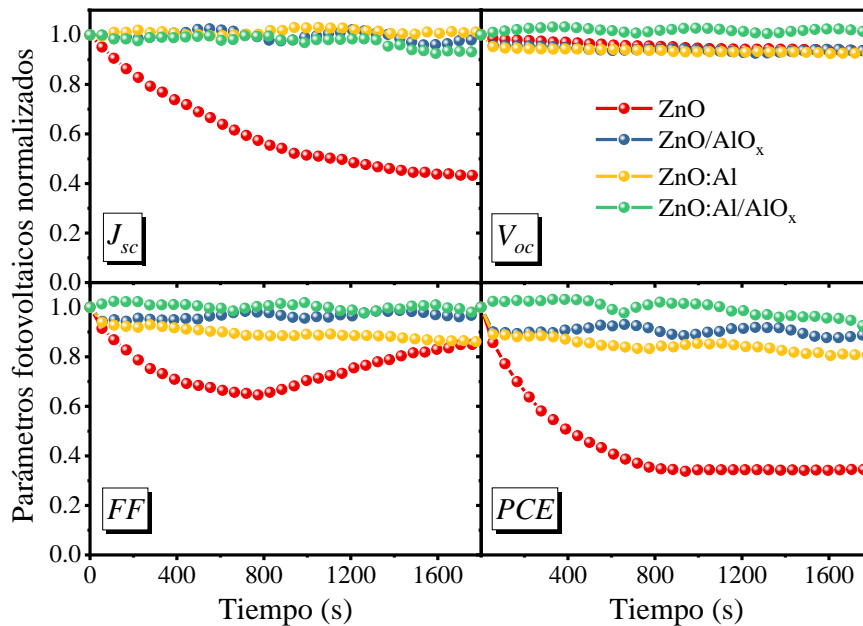


Figura 42. Parámetros fotovoltaicos normalizados,  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  y  $PCE$ , de PSCs con 4 tipos diferentes de ZnO bajo iluminación continua de aproximadamente 30 min con una lámpara de xenón de 100 mW cm<sup>-2</sup>. Las muestras de celdas se almacenaron previamente en el aire durante más de 6 meses antes de la prueba.

Se observa que después de una iluminación continua de aproximadamente 30 minutos, los PSCs basados en ZnO retienen el 34.5% de su eficiencia original. Con la adición de  $\text{AlO}_x$ , conserva el 88.7% de su eficiencia original. Al mismo tiempo. Los PSCs basados en ZnO:Al retienen el 80% de su eficiencia y, con la adición de  $\text{AlO}_x$ , la eficiencia retiene el 92.5% de su valor original.

Se demuestra que la capa de  $\text{AlO}_x$  de aproximadamente 1-2 nm de espesor entre ZnO o ZnO:Al y perovskita no solo mejora el rendimiento fotovoltaico sino también la estabilidad de las celdas solares de perovskita.

#### **4.3 Celdas solares de perovskita con $\text{PC}_{71}\text{BM}$ como modificador superficial de ZnO.**

Se prepararon PSCs planares basados en ZnO sinterizado a 150 °C utilizando  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  como modificador superficial en lugar de  $\text{AlO}_x$ . La estructura de la celda es: FTO/ZnO/ $\text{PC}_{71}\text{BM}$ /Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, y se muestra en la parte superior derecha del recuadro de la figura 43a. Asimismo, los niveles energéticos de las PSCs planares basadas en ZnO/ $\text{PC}_{71}\text{BM}$  se incluyen en la misma figura. La figura 43b, muestra las mejores curvas  $J$ - $V$  de PSCs recién preparadas con ZnO, ZnO/ $\text{PC}_{71}\text{BM}$  A (10 mg/mL de  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ /clorobenceno), ZnO/ $\text{PC}_{71}\text{BM}$  B (6 mg/mL de  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ /clorobenceno), ZnO/ $\text{PC}_{71}\text{BM}$  C (2 mg/mL de  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ /clorobenceno). La tabla 10, enumera el promedio de 5 celdas (figura 44) y los valores máximos de densidad de fotocorriente ( $J_{sc}$ ), voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), factor de ( $FF$ ) y eficiencia de conversión de energía ( $PCE$ ) en cada tipo de PSC. Se observa que los PSCs basados en ZnO sinterizado a 150 °C, exhiben una eficiencia media del 5.52%. Sin embargo, la inserción del modificador de interfaz  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  en estos dispositivos da como resultado un incremento de la eficiencia promedio. El mejor rendimiento fotovoltaico entre los cuatro tipos de PSCs desarrollados se encuentra con ZnO/ $\text{PC}_{71}\text{BM}$  C, dando el  $PCE$  más alto de 13.28%.

Estos dispositivos muestran un  $J_{sc}$  promedio de  $21.61 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}$  de  $0.92 \text{ V}$ ,  $FF$  de  $64.84\%$  y  $PCE$  de  $12.94\%$ , y tienen las desviaciones estándar más pequeñas de todos los parámetros fotovoltaicos.

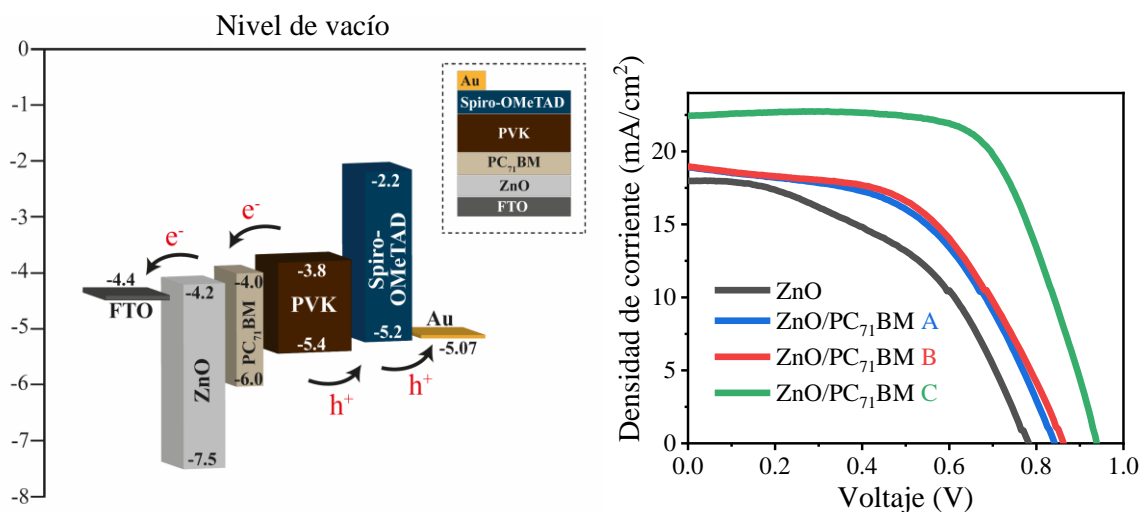


Figura 43. (a) Niveles energéticos y sección transversal esquemática (recuadro) y (b) Curvas  $J$ - $V$  de celdas solares planares de perovskita basadas en ZnO: Celdas solares FTO/ETL/Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, con cuatro ETL diferentes: ZnO, ZnO/PC<sub>71</sub>BM A, ZnO/PC<sub>71</sub>BM B, ZnO/PC<sub>71</sub>BM C.

Tabla 10. Parámetros fotovoltaicos y resistencias eléctricas de los PSCs basados en cuatro películas de ZnO/PC<sub>71</sub>BM diferentes; estadísticas de 5 muestras de celdas: Media  $\pm$  desviación estándar (máxima).

Muestra	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	$FF$ (%)	$PCE$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )
ZnO	$16.56 \pm 1.17$ (18.17)	$0.78 \pm 0.032$ (0.82)	$42.38 \pm 3.67$ (47.1)	$5.52 \pm 0.48$ (6.32)	$71.54 \pm 135.5$ (121.51)	$1042.32 \pm 241.13$ (1420.3)
ZnO/PC <sub>71</sub> BM A	$18.44 \pm 0.75$ (19.59)	$0.80 \pm 0.021$ (0.84)	$51.08 \pm 1.86$ (53.3)	$7.63 \pm 0.26$ (7.86)	$312.67 \pm 0.26$ (439.96)	$2806.1 \pm 1004.16$ (4207.1)
ZnO/PC <sub>71</sub> BM B	$19.90 \pm 1.12$ (21.78)	$0.90 \pm 0.019$ (0.93)	$52.34 \pm 3.75$ (56.4)	$8.29 \pm 0.15$ (8.56)	$118.46 \pm 9.57$ (129.68)	$3188.36 \pm 1292.79$ (4436.5)
ZnO/PC <sub>71</sub> BM C	$21.61 \pm 0.81$ (22.46)	$0.92 \pm 0.005$ (0.93)	$64.84 \pm 0.82$ (66.3)	$12.94 \pm 0.47$ (13.28)	$73.77 \pm 2.10$ (77.07)	$11130.58 \pm 3257.74$ (16066.2)

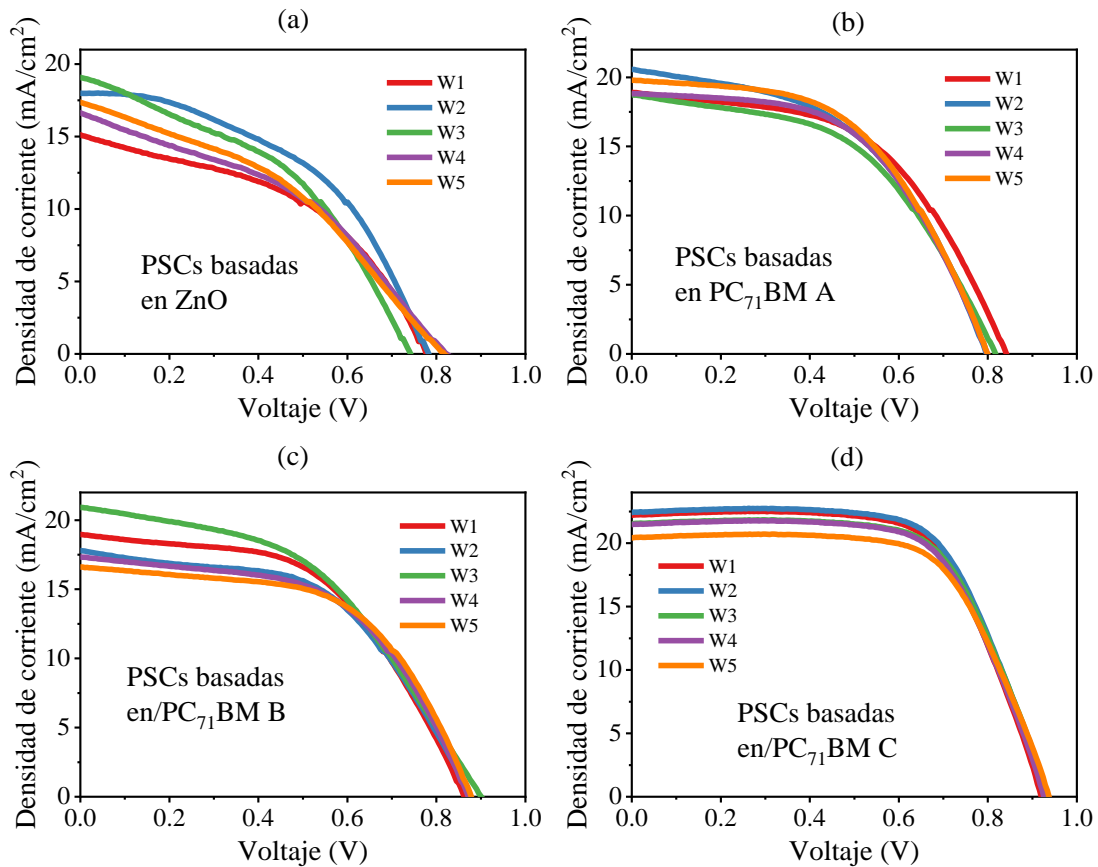
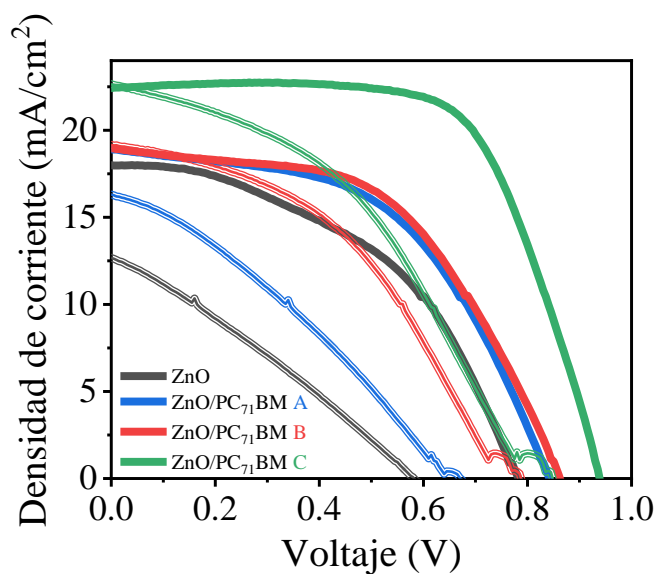


Figura 44. Curvas  $J$ - $V$  de muestras de células solares de perovskita para cada tipo de ZnO: (a) ZnO, (b) ZnO/PC<sub>71</sub>BM A, (c) ZnO/PC<sub>71</sub>BM B y (d) ZnO/PC<sub>71</sub>BM C.

La tabla 10, indica que los valores medios de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  y  $PCE$  de los PSCs con capas dobles de ZnO/PC<sub>71</sub>BM dependen significativamente del espesor de la capa de PC<sub>71</sub>BM. Cuanto más gruesa sea la capa PC<sub>71</sub>BM, menores serán los parámetros fotovoltaicos. El espesor de la capa de PC<sub>71</sub>BM influye en la resistencia en serie ( $R_s$ ) y la resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ) de las celdas, exhibida en la tabla 10. Se observa que el valor de  $R_s$  aumenta con el espesor de la capa de PC<sub>71</sub>BM, de 73  $\Omega$  con un PC<sub>71</sub>BM C de 6 nm de espesor a 118  $\Omega$  en PSCs basados en PC<sub>71</sub>BM B y hasta 312  $\Omega$  para PSCs basados en PC<sub>71</sub>BM A, lo cual es consistente con la resistencia eléctrica de la capa PC<sub>71</sub>BM.

Por el contrario, la  $R_{sh}$  se reduce con el incremento en el espesor de las películas de PC<sub>71</sub>BM, de 11 130 a 2 806  $\Omega$ , y su reducción debe estar relacionada con un incremento en la corriente de fuga<sup>134</sup>. Consideramos que a medida que aumenta el grosor de la capa PC<sub>71</sub>BM, aumenta la probabilidad de recombinación de los portadores de carga, lo que lleva a la reducción de los valores de  $R_{sh}$ . Es bien sabido que el aumento de los valores de  $R_s$  conduce a la disminución de  $J_{sc}$  y  $FF$ , mientras que la reducción de  $R_{sh}$  afecta principalmente a  $V_{oc}$  y  $FF$ .

Las tendencias de las dos resistencias son consistentes con los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares probadas. Las curvas  $J$ - $V$  reverse-forward de las PSCs con PC<sub>71</sub>BM se muestran en la figura 45. Estas exhiben índices de histéresis (HI) relativamente altos. Las celdas solares sin PC<sub>71</sub>BM tienen un HI más alto (61.27%), y la introducción de PC<sub>71</sub>BM reduce ese valor a 20.16%. La histéresis en celdas solares de perovskita podría tener diferentes orígenes: migración iónica, captura y liberación de portadores de carga en estados de trampa, corriente capacitiva y propiedades ferroeléctricas de la perovskita<sup>135</sup>. Se ha reportado que las películas delgadas de fullerenos podrían reducir (o eliminar) la histéresis a través de la pasivación de estados de trampa en semiconductores inorgánicos como TiO<sub>2</sub><sup>136</sup> y SnO<sub>2</sub><sup>137</sup>. La reducción de la histéresis en este caso sugiere que el PC<sub>71</sub>BM contribuye a la pasivación superficial del ZnO sinterizado a baja temperatura.



Muestra	$\int_0^{V_{oc}} J(r)$	$\int_0^{V_{oc}} J(f)$	HI (%)	PCE (%)	
				Forward	Reverse
ZnO	10.33	4.00	61.27	2.03	6.32
ZnO/PC <sub>71</sub> BM A	12.15	6.26	48.50	3.32	7.84
ZnO/PC <sub>71</sub> BM B	12.53	10.00	20.16	5.99	8.56
ZnO/PC <sub>71</sub> BM C	18.21	12.30	32.42	7.46	13.28

Figura 45. Curvas  $J$ - $V$  reverse-forward e índice de histéresis (HI) de PSCs basados en ZnO, ZnO/PC<sub>71</sub>BM A, ZnO/PC<sub>71</sub>BM B, ZnO/PC<sub>71</sub>BM C.

Aunque los defectos de ZnO se reducen mediante la incorporación del modificador PC<sub>71</sub>BM, el deterioro del fullereno es inherente cuando están presentes condiciones de oxígeno y alta humedad. La estabilidad de las PSCs podría verse reducida cuando se exponen a un funcionamiento prolongado. La prueba de estabilidad de los dispositivos fabricados se llevó a cabo con iluminación continua durante aproximadamente 30 min utilizando una lámpara de xenón de 100 mW cm<sup>-2</sup> de intensidad sobre los cuatro tipos diferentes de PSCs a base de ZnO. A partir de la figura 46, confirmamos una disminución en el  $J_{sc}$  y  $FF$  normalizados en aproximadamente un 20% cuando se incorpora el modificador PC<sub>71</sub>BM.

El  $V_{oc}$  normalizado no se ve afectado por el uso de  $PC_{71}BM$ ; retiene aproximadamente el 90% de su valor original después de la prueba de estabilidad. La pérdida total en  $PCE$  es de aproximadamente 20% sin  $PC_{71}BM$ , y entre 30 y 40% con  $PC_{71}BM$  después de iluminar continuamente en condiciones ambientales. Cabe destacar que en estudios previos se han observado procesos de foto-dimerización en pequeñas moléculas orgánicas como los fullerenos bajo iluminación continua. Esto provoca una transformación de un sólido de Van der Waals a uno en el que los fullerenos están unidos por enlaces covalentes<sup>138</sup>. Tal transformación permite que los fullerenos sean más resistentes a ataques con diversos solventes, sin embargo, la exposición prolongada a la luz puede producir una reducción significativa en la movilidad del portador de carga que impacta en  $FF$  y  $J_{sc}$  de las celdas solares<sup>139</sup>.

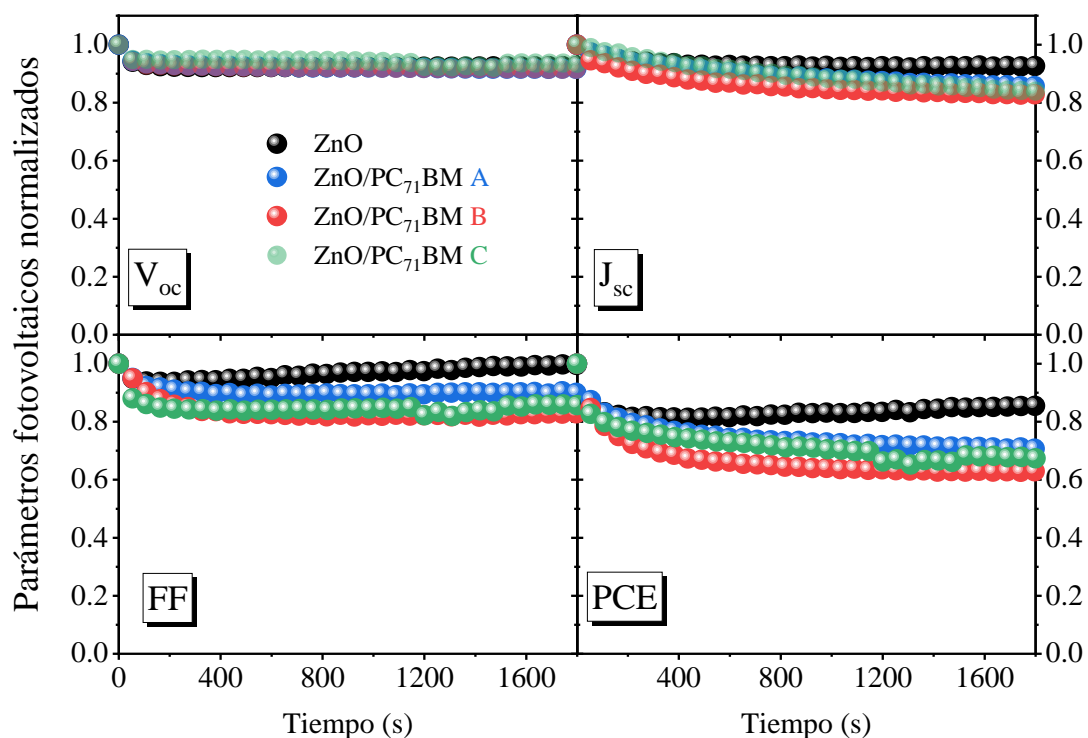


Figura 46. Parámetros fotovoltaicos normalizados  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  y  $PCE$ , de PSCs con 4 tipos diferentes de ZnO bajo iluminación continua de 30 min con una lámpara de xenón de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



## Capítulo 5. Conclusiones.

1. Se llevó a cabo la preparación de soluciones precursoras de ZnO intrínseco e impurificado volumétricamente y se comprobó la reproducibilidad de la síntesis bajo condiciones de iluminación controlada. Se determinó que la iluminación de nuestro laboratorio, así como la humedad, son factores que promueven la degradación de los compuestos de partida para sintetizar el material.

2. Se acondicionó un sistema de lavado de sustratos para utilizar la metodología de limpieza de semiconductores *RCA*. Este sistema nos permitió incrementar la cantidad de sustratos a utilizar cuyo lavado es de alta calidad.

3. Se llevó a cabo el secado asistido con iluminación ultravioleta. Este procedimiento nos permitió obtener una mejora en cuanto a la mojabilidad de la superficie de los sustratos utilizados. Por lo tanto, se logró sellar la superficie del FTO-TEC 7 utilizando un solo depósito de solución precursora, generando de esta forma capas con espesores de aproximadamente 40-42 nm con alta reproducibilidad.

4. Se determinó que la mejor condición de evaporación térmica del material de aluminio se lleva a cabo al utilizar una tasa de  $0.1 \text{ \AA s}^{-1}$  y un incremento de corriente cada 3 s. Una tasa de evaporación mayor incrementa la reactividad del material, por ende, la calidad de la película depositada puede verse disminuida. Manchas o cúmulos de material pueden observarse en distintas zonas de la película semiconductor si no se llevan a cabo estas consideraciones.

5. Se caracterizó ópticamente las muestras ZnO, ZnO/ $\text{AlO}_x$ , ZnO:Al y ZnO:Al/ $\text{AlO}_x$ . Se determinó que a partir de las gráficas %T y %R, las películas obtenidas cuentan con una alta transmitancia y baja reflectancia en el espectro visible.

6. Se determinó la brecha de energía para las muestras ZnO, ZnO/AIO<sub>x</sub>, ZnO:Al y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>. Se deduce que la presencia de AIO<sub>x</sub> no influye significativamente sobre los valores de brecha de energía de las capas subyacentes de ZnO.

7. Se determinó mediante los espectros de alta resolución XPS la presencia de Al<sup>3+</sup> para las muestras ZnO:Al, ZnO/AIO<sub>x</sub>, y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>. Se concluye que la presencia de aluminio favorece el incremento de la concentración de vacancias de oxígeno, siendo este fenómeno el origen de un incremento en la fotoconductividad eléctrica de las muestras. Se deduce además que durante el proceso de sinterizado de la capa metálica de Al, los átomos de aluminio se difunden en la matriz del ZnO, impurificando e incrementando de esta forma su fotoconductividad.

8. Se determinó mediante el análisis estadístico de la imagen SEM correspondiente a la muestra ZnO:Al, el tamaño de partícula promedio, 13 nm. Así mismo, se observó que el recubrimiento de AIO<sub>x</sub> obtenido mediante evaporación-oxidación térmica de Al, forma una capa de cobertura lisa que recubre la superficie rugosa del ZnO:Al.

9. Se corroboró mediante PL los efectos estudiados por XPS sobre el incremento en las vacancias de oxígeno de las muestras con contenido de aluminio.

10. Se confirmó que la impurificación volumétrica con Al, incrementa la fotoconductividad eléctrica en oscuridad del ZnO. La adición de AIO<sub>x</sub> sobre ZnO incrementó su fotoconductividad en oscuridad, sin embargo, es menor que la del ZnO:Al. Así mismo para la muestra con adición de AIO<sub>x</sub> sobre ZnO:Al.

11. Se llevó a cabo el estudio *I-V* transversal de las muestras ZnO y ZnO:Al. Se determinó que la linealidad de las curvas exhibe la formación de un contacto óhmico entre los electrodos FTO y Al.

Para el caso de las muestras ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>, el comportamiento de las curvas es similar a la de los diodos Schottky no ideales. Se deduce un comportamiento de rectificación no lineal fuera del rango de  $-0.3 < V < 0.3$  que se interpreta como un efecto capacitivo.

12. Se evaluaron las muestras ZnO, ZnO/AIO<sub>x</sub>, ZnO:Al y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub> mediante el uso de diagramas de Bode. Se analizaron los cambios en la impedancia eléctrica y ángulo de fase en función de la frecuencia. Para las muestras ZnO y ZnO:Al, no se observaron desplazamientos en el ángulo de fase para las regiones de alta y baja frecuencia. Por lo tanto, el fenómeno se asocia a la formación de una resistencia. Por otra parte, para las muestras ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>, se observan desplazamientos en el módulo de impedancia y ángulo de fase hacia valores negativos para las regiones de alta y baja frecuencia. Este efecto se asocia a fenómenos capacitivos.

13. Se llevaron a cabo mediciones Mott-Schottky. A partir de los datos de voltamperometría cíclica, se determinó la ventana de potencial Redox de las muestras ZnO, ZnO:Al y ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>. Posteriormente, se estimaron los espectros de impedancia para establecer el barrido de frecuencia al que se debe ajustar cada película. Una vez obtenidos los valores de la ventana de potencial Redox y de las frecuencias de las muestras analizadas, se procedió a realizar la estimación Mott-Schottky para determinar el potencial de banda plana ( $V_{FB}$ ), además de los valores de concentración de los portadores libres ( $N_D$ ) de las películas y nivel de Fermi ( $E_F$ ). Se concluye que el cambio más importante en el nivel de Fermi hacia arriba con 0.09 eV es para la muestra ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>. Este cambio facilita la transferencia de electrones desde la perovskita al ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>.

14. Se realizaron mediciones de absorbancia en función de longitud de onda de las películas de perovskita depositadas sobre las configuraciones ZnO, ZnO/AIO<sub>x</sub>, ZnO:Al y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>.

Se comprobó ópticamente que la muestra ZnO:Al/AIO<sub>x</sub> es viable para el desarrollo de celdas solares. Por otra parte, la película basada en ZnO/AIO<sub>x</sub> ópticamente presenta estabilidad y la celda solar obtenida produce mayor desempeño fotovoltaico que solo ZnO. Para el caso de la muestra ZnO:Al, se concluye que a pesar de incorporar contenido impurificante para mejorar sus propiedades, no proporciona la estabilidad necesaria para producir dispositivos fotovoltaicos estables a largo plazo. Así mismo, se confirma que la película basada en solo ZnO no es viable para su uso en el tipo de estructura de celda solar de perovskita.

15. Se determinó mediante la reconstrucción de estructuras cristalinas y la simulación de los datos experimentales de rayos-X en VESTA, alteraciones en las películas de semiconductor de ZnO con modificación superficial con AIO<sub>x</sub>. Se comprobó que los crecimientos cristalinos pertenecientes al FTO en la interfaz FTO/ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>, no se observan. Este efecto se asocia a la compresión estructural que se forma en el sistema y se corrobora al observar que tanto el parámetro de red “c” como el volumen de la celda unitaria se reduce, además de que un incremento en las vacancias de oxígeno se relaciona con la compresión de la red, como se determinó en el análisis por XPS. Por otra parte, el volumen de la celda unitaria incrementa solo en las películas de ZnO:Al y ZnO/AIO<sub>x</sub>. El incremento del volumen de la celda unitaria se asocia a la expansión de la red cristalina debido a la incorporación de Al<sup>3+</sup>.

16. Se desarrollaron celdas solares de perovskita a partir de las cuatro configuraciones de películas, ZnO, ZnO:Al, ZnO/AIO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AIO<sub>x</sub>. Se concluye que la inestabilidad de las celdas basadas en ZnO no permitirá obtener dispositivos eficientes a largo plazo bajo condiciones ambientales a pesar de que la película de ZnO es tratada a 450 °C. Al impurificar volumétricamente con Al<sup>3+</sup>, el desempeño fotovoltaico mejora, sin embargo, es insuficiente para producir dispositivos con alto rendimiento eléctrico.

La adición de  $\text{AlO}_x$  en los dispositivos propició un avance fundamental en la generación de celdas con mayor rendimiento fotovoltaico. Por otra parte, las cuatro configuraciones de celdas solares, presentan un índice de histéresis alto.

Los resultados de la simulación en VESTA, nos sugieren que a causa de la no coherencia entre los sistemas  $\text{FTO}/\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{ZnO}/\text{AlO}_x$  y  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{AlO}_x$ , originaría que la transferencia de carga en las PSCs no sea tan eficiente, afectando los parámetros de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $R_s$ ,  $R_{sh}$  y  $FF$  de los dispositivos basados en  $\text{ZnO}$  y  $\text{ZnO}:\text{Al}$ , así como,  $FF$  y  $R_s$  para dispositivos construidos sobre  $\text{ZnO}/\text{AlO}_x$  y  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{AlO}_x$ .

17. Se depositó el modificador de interfaz  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  con espesores entre 6, 11 y 19 nm, sobre una película delgada de  $\text{ZnO}$  sinterizada a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Se determinó que el uso de la capa  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  de 6 nm de espesor asegura una separación adecuada entre  $\text{ZnO}$  y perovskita y, al mismo tiempo, induce una  $R_s$  mínima para lograr el mejor rendimiento fotovoltaico del 13.28% en PSCs planares basadas en  $\text{ZnO}/\text{PC}_{71}\text{BM}$ . Acorde con los resultados experimentales reportados en nuestro artículo de investigación, se demuestra que las capas de  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  suprimen hasta cierto punto la descomposición térmica de perovskita en la proximidad de  $\text{ZnO}$ . Sin embargo, observamos que el efecto de protección de la capa intermedia  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  bajo iluminación continua en un ambiente de alta HR (60-65%) es menor de lo esperado comparado con las PSCs fabricadas con  $\text{ZnO}:\text{Al}$  a alta temperatura y modificadas superficialmente con  $\text{AlO}_x$ , cuyo dispositivo más eficiente alcanzó 16.56% de  $PCE$  con valores de  $R_{sh}$  superiores que indican mayor bloqueo de huecos y menor corriente de fuga (17 861.48 contra 11 130.50). Las PSCs basadas en  $\text{ZnO}/\text{PC}_{71}\text{BM}$  sinterizado a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  pierden aproximadamente del 30 al 40% de su  $PCE$  original después de 30 min de iluminación continua, mientras que dicha pérdida en los dispositivos basados en  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{AlO}_x$  es de aproximadamente 7.5%. La alta humedad juega un papel importante en la degradación de  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ .

18. Finalmente, se demuestra que la evaporación-oxidación térmica de una capa ultra-delgada de metal es un proceso innovador de modificación de la superficie para mejorar las propiedades eléctricas de volumen y superficie de películas delgadas de semiconductores.

## Producción académica.

- **Rodríguez-Castañeda, C. A.**; Moreno-Romero, P. M.; Corpus-Mendoza, A. N.; Suárez-Campos, G.; Miranda-Hernández, M.; Sotelo-Lerma, M.; Hu, H. Thermal Evaporation–Oxidation Deposited Aluminum Oxide as an Interfacial Modifier to Improve the Performance and Stability of Zinc Oxide-Based Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 9618–9627.
- **Rodríguez-Castañeda, C. A.**; Moreno-Romero, P. M.; Torres-Herrera, D. M.; Enríquez-Alamares, C. A.; Cortina-Marrero, H. J.; Montoya De Los Santos, I.; Courel, M.; Sánchez-Rodríguez, F. J.; Hu, H.; Hechavarría-Difur, L. Impact of PC<sub>71</sub>BM Layer on the Performance of Perovskite Solar Cells Prepared at High Moisture Conditions Using a Low Temperature Annealed ZnO Thin Film as the Electron Transport Layer. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, 32, 265–276
- **Rodríguez Castañeda, C. A.**; Chattopadhyay, S.; Oh, J.; Tatapudi, S.; TamizhMani, G.; Hu, H. Field Inspection of PV Modules: Quantitative Determination of Performance Loss Due to Cell Cracks Using EL Images. *Data Compression Conference Proceedings.* **2020**, 1858–1862.

## Colaboraciones.

- Moreno-Romero, P. M.; Corpus-Mendoza, A. N.; Millán-Franco, M. A.; **Rodríguez-Castañeda, C. A.**; Torres-Herrera, D. M.; Liu, F.; Hu, H. Roughness and Structural Modification of PbI<sub>2</sub> Thin Films by Isopropanol Treatment to Improve Methylammonium Lead Halide Formation and Solar Cell Efficiency. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, 30, 17491–17503.

- Hernández-Granados, A.; Corpus-Mendoza, A. N.; Moreno-Romero, P. M.; **Rodríguez-Castañeda, C. A.**; Pascoe-Sussoni, J. E.; Castelo-González, O. A.; Menchaca-Campos, E. C.; Escorcia-García, J.; Hu, H. Optically Uniform Thin Films of Mesoporous TiO<sub>2</sub> for Perovskite Solar Cell Applications. *Opt. Mater. (Amst)*. **2019**, 88, 695–703.

## **Participación en congresos.**

- **Multi-Grid Front Contact Integration in Perovskite Hybrid Solar Cells.** Carlos Alberto Rodríguez Castañeda, Paola Marcela Moreno Romero, Araceli Hernández Granados, José García Cerrillo, Hailin Hu. XXV International Materials Research Congress, Cancún, México, Agosto 2017.
- **Modificación superficial de películas delgadas de ZnO a través del tratamiento térmico de capas ultra-delgadas de aluminio para mejorar la estabilidad de las celdas solares de perovskita.** Carlos Alberto Rodríguez Castañeda, Paola Marcela Moreno Romero, Asiel Neftalí Corpus Mendoza, Hailin Hu. 3er. Congreso Internacional en Energías Renovables, UNISTMO, Noviembre 2019.



## Anexo.

### Estimación de los niveles energéticos de superficie de las películas de ZnO.

Se determinaron los niveles de energía de las muestras ZnO, ZnO:Al, ZnO/AlO<sub>x</sub> y ZnO:Al/AlO<sub>x</sub> mediante la escala Fc/Fc<sup>+</sup> (ferrocene/ferrocenium) y Ag/AgCl<sup>140-142</sup>, figura 47.

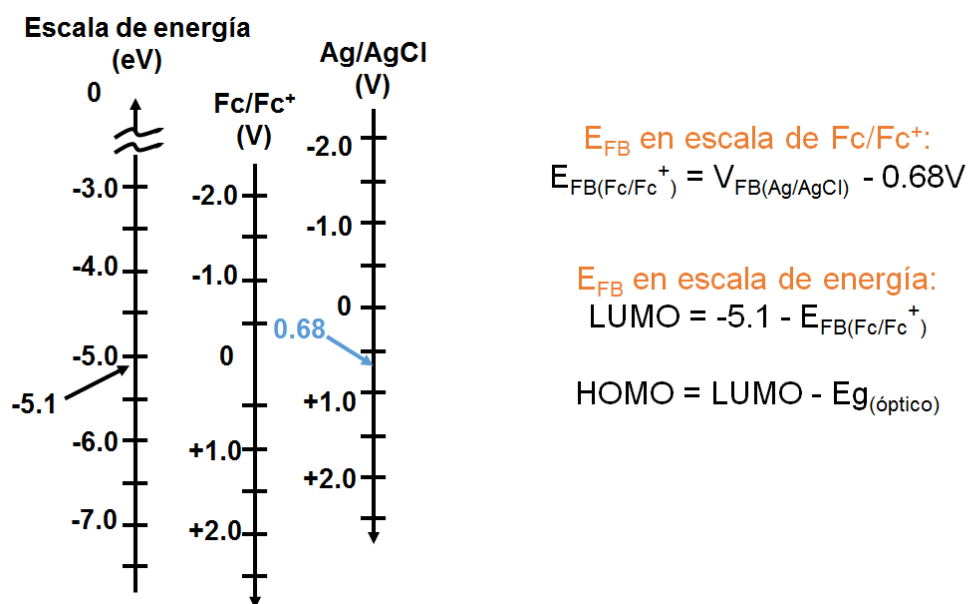


Figura 47. Escala de energía (eV), escala Fc/Fc<sup>+</sup> (ferrocene/ferrocenium) (V) y Ag/AgCl (V).

Cálculo de niveles de energía para:

ZnO

$$E_{FB} \text{ en escala de Fc/Fc}^+ : E_{FB(\text{Fc/Fc}^+)} = \\ 0.165 - 0.68V = - 0.515$$

$$E_{FB} \text{ en escala de energía: LUMO} = - \\ 5.1 - (- 0.515) = - 4.58$$

$$\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_{g(\text{óptico})} = - 4.58 - \\ 3.147 = - 7.72$$

ZnO:Al

$$E_B \text{ en escala de Fc/Fc}^+ : E_{B(\text{Fc/Fc}^+)} = \\ 0.146 - 0.68V = - 0.534$$

$$E_{FB} \text{ en escala de energía: LUMO} = - \\ 5.1 - (- 0.534) = - 4.56$$

$$\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_{g(\text{óptico})} = - 4.56 - \\ 3.167 = - 7.72$$

ZnO/AlO<sub>x</sub>

$$E_{FB} \text{ en escala de Fc/Fc}^+ : E_{FB(\text{Fc/Fc}^+)} = \\ 0.079 - 0.68V = - 0.601$$

$$E_{FB} \text{ en escala de energía: LUMO} = - \\ 5.1 - (- 0.601) = - 4.49$$

$$\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_{g(\text{óptico})} = - 4.49 - \\ 3.143 = - 7.76$$

ZnO:Al/AlO<sub>x</sub>

$$E_{FB} \text{ en escala de Fc/Fc}^+ : E_{FB(\text{Fc/Fc}^+)} = \\ 0.057 - 0.68V = - 0.623$$

$$E_{FB} \text{ en escala de energía: LUMO} = - \\ 5.1 - (- 0.623) = - 4.47$$

$$\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_{g(\text{óptico})} = - 4.47 - \\ 3.163 = - 7.63$$

Cálculo para  $E_C-E_F$ :

Para un semiconductor de tipo-*n*, el nivel de Fermi  $E_F$  se puede describir como:

$$E_F = E_{F0} + k_B T \ln \left( \frac{N_D}{N_i} \right) \quad (13)$$

donde  $E_{F0}$  y  $N_i$  es el nivel de Fermi y la concentración de impurezas del semiconductor intrínseco, respectivamente,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la

temperatura absoluta. Es evidente que, para cada tipo de semiconductor a la misma temperatura, su nivel de Fermi depende de la concentración de dopante,  $N_D$ .

Se ha reportado que las películas delgadas de ZnO policristalino preparadas por depósito de capa atómica con un  $N_D$  de aproximadamente  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dan una diferencia entre el borde de la banda de conducción ( $E_C$ ) y el nivel de Fermi (lo llamaremos  $E_{F18}$ ) de aproximadamente 0.04 eV a temperatura ambiente<sup>121</sup>. Usando la ecuación 14:

$$E_C - E_{F18} = 0.04 \text{ (eV)} = E_C - \left\{ E_{F0} + kT \ln \left( \frac{10^{18}}{N_i} \right) \right\} \quad (14)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\ln \left( \frac{10^{18}}{N_i} \right) = \ln \left( \frac{10^{17}}{N_i} \right) + \ln(10) = \ln \left( \frac{10^{16}}{N_i} \right) + \ln(10^2) \quad (15)$$

podemos estimar los valores de  $E_C - E_F$  de los cuatro tipos de ZnO asumiendo que el valor de  $N_i$  es independiente del proceso de preparación de ZnO. Los valores obtenidos se enumeran en la tabla 4 utilizando la siguiente deducción:

$$\begin{aligned} 0.04 &= E_C - \left\{ E_{F0} + kT \ln \left( \frac{10^{18}}{N_i} \right) \right\} \\ &= E_C - \left\{ E_{F0} + kT \left\{ \ln \left( \frac{9.109 \times 10^{16}}{N_i} \right) + \ln(10.978) \right\} \right\} = E_C - E_{F,ZnO} - 0.062 \\ &= E_C - \left\{ E_{F0} + kT \left\{ \ln \left( \frac{7.621 \times 10^{16}}{N_i} \right) + \ln(13.122) \right\} \right\} = E_C - E_{F,ZnO/AlO_x} - 0.066 \\ &= E_C - \left\{ E_{F0} + kT \left\{ \ln \left( \frac{1.093 \times 10^{17}}{N_i} \right) + \ln(9.148) \right\} \right\} = E_C - E_{F,ZnO:Al} - 0.057 \\ &= E_C - \left\{ E_{F0} + kT \left\{ \ln \left( \frac{7.128 \times 10^{16}}{N_i} \right) + \ln(14.029) \right\} \right\} = E_C - E_{F,ZnO:al/AlO_x} - 0.068 \end{aligned}$$

Por consiguiente:

$$E_C - E_{F,ZnO} = 0.102 \text{ eV}$$

$$E_C - E_{F,ZnO/AlO_x} = 0.106 \text{ eV}$$

$$E_C - E_{F,ZnO:Al} = 0.097 \text{ eV}$$

$$E_C - E_{F,ZnO:al/AlO_x} = 0.108 \text{ eV}$$

## Bibliografía.

- (1) Copeland, A. W.; Black, O. D.; Garrett, A. B. The Photovoltaic Effect. *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 177–226.
- (2) Tsai, C.-Y. Absorption Coefficients of Silicon: A Theoretical Treatment. *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, 183103.
- (3) Lipovšek, B.; Smole, F.; Topič, M.; Humar, I.; Sinigoj, A. R. Driving Forces and Charge-Carrier Separation in p-n Junction Solar Cells. *AIP Adv.* **2019**, *9*, 055026.
- (4) Wurfel, U.; Cuevas, A.; Wurfel, P. Charge Carrier Separation in Solar Cells. *IEEE J. Photovoltaics* **2015**, *5*, 461–469.
- (5) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- (6) Rühle, S. Tabulated Values of the Shockley–Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139–147.
- (7) Zhang, T.; Wang, M.; Yang, H. A Review of the Energy Performance and Life-Cycle Assessment of Building-Integrated Photovoltaic (BIPV) Systems. *Energies* **2018**, *11*, 3157.
- (8) Wilson, G. M.; Al-Jassim, M.; Metzger, W. K.; Glunz, S. W.; Verlinden, P.; Xiong, G.; Mansfield, L. M.; Stanbery, B. J.; Zhu, K.; Yan, Y.; Berry, J. J.; Ptak, A. J.; Dimroth, F.; Kayes, B. M.; Tamboli, A. C.; Peibst, R.; Catchpole, K.; Reese, M. O.; Klinga, C. S.; Denholm, P.; Morjaria, M.; Deceglie, M. G.; Freeman, J. M.; Mikofski, M. A.; Jordan, D. C.; TamizhMani, G.; Sulas-Kern, D. B. The 2020 Photovoltaic Technologies Roadmap. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2020**, *53*, 493001.
- (9) Wu, W.; Liu, Y. Radiation Entropy Flux and Entropy Production of the Earth System. *Rev. Geophys.* **2010**, *48*, RG2003.

- (10) Smestad, G. P.; Krebs, F. C.; Lampert, C. M.; Granqvist, C. G.; Chopra, K. L.; Mathew, X.; Takakura, H. Reporting Solar Cell Efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 371–373.
- (11) Greulich, J.; Glatthaar, M.; Rein, S. Fill Factor Analysis of Solar Cells' Current-Voltage Curves. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2010**, *18*, 511–515.
- (12) Shrotriya, V.; Li, G.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2016–2023.
- (13) Van Sark, W. G. J. H. M. Enhancement of Solar Cell Performance by Employing Planar Spectral Converters. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 151117.
- (14) Kim, C.; Lee, J.; Lim, S.; Jeong, C. Enhanced Absorption and Short Circuit Current Density of Selective Emitter Solar Cell Using Double Textured Structure. *Sol. Energy* **2015**, *116*, 265–271.
- (15) Fernandez, E.; Prajapati, S. A Study on the Influence of Open Circuit Voltage (Voc) and Short Circuit Current (Isc) on Maximum Power Generated in a Photovoltaic Module/Array. In *2019 International Conference on Electrical, Electronics and Computer Engineering (UPCON)*; IEEE, 2019; pp 1–5.
- (16) Leilaieoun, M.; Holman, Z. C. Accuracy of Expressions for the Fill Factor of a Solar Cell in Terms of Open-Circuit Voltage and Ideality Factor. *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 123111.
- (17) Zhang, C.; Zhang, J.; Hao, Y.; Lin, Z.; Zhu, C. A Simple and Efficient Solar Cell Parameter Extraction Method from a Single Current-Voltage Curve. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 064504.
- (18) Cheknane, A.; Hilal, H. S.; Djeflal, F.; Benyoucef, B.; Charles, J.-P. An Equivalent Circuit Approach to Organic Solar Cell Modelling. *Microelectronics J.* **2008**, *39*, 1173–1180.
- (19) Lineykin, S.; Averbukh, M.; Kuperman, A. An Improved Approach to Extract the Single-Diode Equivalent Circuit Parameters of a Photovoltaic Cell/Panel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *30*, 282–289.

- (20) Yang, W. S.; Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange. *Science* (80-. ). **2015**, *348*, 1234–1237.
- (21) Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T. -b.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science* (80-. ). **2014**, *345*, 542–546.
- (22) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* **2013**, *499*, 316–319.
- (23) Kumar, A.; Kumar, A.; Krishnan, V. Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 10253–10315.
- (24) Yang, T. C.-J.; Fiala, P.; Jeangros, Q.; Ballif, C. High-Bandgap Perovskite Materials for Multijunction Solar Cells. *Joule* **2018**, *2*, 1421–1436.
- (25) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- (26) Werner, J.; Boyd, C. C.; Moot, T.; Wolf, E. J.; France, R. M.; Johnson, S. A.; van Hest, M. F. A. M.; Luther, J. M.; Zhu, K.; Berry, J. J.; McGehee, M. D. Learning from Existing Photovoltaic Technologies to Identify Alternative Perovskite Module Designs. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 3393–3403.
- (27) Park, N.-G. Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2423–2429.
- (28) Ponceca, C. S.; Savenije, T. J.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Yartsev, A.; Pascher, T.; Harlang, T.; Chabera, P.; Pullerits, T.; Stepanov, A.; Wolf, J.-P.; Sundström, V. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5189–5192.

- (29) Snaith, H. J.; Abate, A.; Ball, J. M.; Eperon, G. E.; Leijtens, T.; Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Wang, J. T.-W.; Wojciechowski, K.; Zhang, W. Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1511–1515.
- (30) Son, D.-Y.; Lee, J.-W.; Choi, Y. J.; Jang, I.-H.; Lee, S.; Yoo, P. J.; Shin, H.; Ahn, N.; Choi, M.; Kim, D.; Park, N.-G. Self-Formed Grain Boundary Healing Layer for Highly Efficient CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16081.
- (31) Eperon, G. E.; Burlakov, V. M.; Docampo, P.; Goriely, A.; Snaith, H. J. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 151–157.
- (32) Mali, S. S.; Hong, C. K. P-i-n/n-i-p Type Planar Hybrid Structure of Highly Efficient Perovskite Solar Cells towards Improved Air Stability: Synthetic Strategies and the Role of p-Type Hole Transport Layer (HTL) and n-Type Electron Transport Layer (ETL) Metal Oxides. *Nanoscale* **2016**, *8*, 10528–10540.
- (33) Huang, L.; Hu, Z.; Xu, J.; Sun, X.; Du, Y.; Ni, J.; Cai, H.; Li, J.; Zhang, J. Efficient Planar Perovskite Solar Cells without a High Temperature Processed Titanium Dioxide Electron Transport Layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *149*, 1–8.
- (34) Chen, W.; Yin, X.; Que, M.; Xie, H.; Liu, J.; Yang, C.; Guo, Y.; Wu, Y.; Que, W. A Comparative Study of Planar and Mesoporous Perovskite Solar Cells with Printable Carbon Electrodes. *J. Power Sources* **2019**, *412*, 118–124.
- (35) Li, Y.; Zhu, J.; Huang, Y.; Liu, F.; Lv, M.; Chen, S.; Hu, L.; Tang, J.; Yao, J.; Dai, S. Mesoporous SnO<sub>2</sub> Nanoparticle Films as Electron-Transporting Material in Perovskite Solar Cells. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 28424–28429.
- (36) Kwon, S.-N.; Yu, J.-H.; Na, S.-I. A Systematic Approach to ZnO Nanoparticle-Assisted Electron Transport Bilayer for High Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. *J. Alloys Compd.* **2019**, *801*, 277–284.



- (37) Rong, Y.; Hu, Y.; Ravishankar, S.; Liu, H.; Hou, X.; Sheng, Y.; Mei, A.; Wang, Q.; Li, D.; Xu, M.; Bisquert, J.; Han, H. Tunable Hysteresis Effect for Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2383–2391.
- (38) Bai, S.; Da, P.; Li, C.; Wang, Z.; Yuan, Z.; Fu, F.; Kawecki, M.; Liu, X.; Sakai, N.; Wang, J. T.-W.; Huettner, S.; Buecheler, S.; Fahlman, M.; Gao, F.; Snaith, H. J. Planar Perovskite Solar Cells with Long-Term Stability Using Ionic Liquid Additives. *Nature* **2019**, *571*, 245–250.
- (39) Meng, L.; You, J.; Guo, T.-F.; Yang, Y. Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 155–165.
- (40) Kim, Y. Y.; Yang, T.-Y.; Suhonen, R.; Kemppainen, A.; Hwang, K.; Jeon, N. J.; Seo, J. Roll-to-Roll Gravure-Printed Flexible Perovskite Solar Cells Using Eco-Friendly Antisolvent Bathing with Wide Processing Window. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5146.
- (41) Shi, Y.; Xing, Y.; Li, Y.; Dong, Q.; Wang, K.; Du, Y.; Bai, X.; Wang, S.; Chen, Z.; Ma, T. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> in Planar or Mesoporous Perovskite Solar Cells: Comprehensive Insight into the Dependence of Performance on Architecture. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15868–15873.
- (42) Cojocar, L.; Uchida, S.; Jayaweera, P. V. V.; Kaneko, S.; Nakazaki, J.; Kubo, T.; Segawa, H. Origin of the Hysteresis in I – V Curves for Planar Structure Perovskite Solar Cells Rationalized with a Surface Boundary-Induced Capacitance Model. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1750–1752.
- (43) Salim, T.; Sun, S.; Abe, Y.; Krishna, A.; Grimsdale, A. C.; Lam, Y. M. Perovskite-Based Solar Cells: Impact of Morphology and Device Architecture on Device Performance. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8943–8969.
- (44) Wang, S.; Sakurai, T.; Wen, W.; Qi, Y. Energy Level Alignment at Interfaces in Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1800260.

- (45) Greiner, M. T.; Lu, Z.-H. Thin-Film Metal Oxides in Organic Semiconductor Devices: Their Electronic Structures, Work Functions and Interfaces. *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e55–e55.
- (46) Mola, G. T.; Abera, N. Correlation between LUMO Offset of Donor/Acceptor Molecules to an Open Circuit Voltage in Bulk Heterojunction Solar Cell. *Phys. B Condens. Matter* **2014**, *445*, 56–59.
- (47) Oseni, S. O.; Mola, G. T. Properties of Functional Layers in Inverted Thin Film Organic Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *160*, 241–256.
- (48) Fru, J. N.; Nombona, N.; Diale, M. Characterization of Sequential Physical Vapor Deposited Methylammonium Lead Tri-Iodide Perovskite Thin Films. *Vacuum* **2020**, *182*, 109727.
- (49) Vijayan, A.; Johansson, M. B.; Svanström, S.; Cappel, U. B.; Rensmo, H.; Boschloo, G. Simple Method for Efficient Slot-Die Coating of MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films in Ambient Air Conditions. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 4331–4337.
- (50) Al-Asbahi, B. A.; Qaid, S. M. H.; Hezam, M.; Bedja, I.; Ghaithan, H. M.; Aldwayyan, A. S. Effect of Deposition Method on the Structural and Optical Properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films. *Opt. Mater. (Amst)*. **2020**, *103*, 109836.
- (51) Yu, M.; Guo, Y.; Yuan, S.; Zhao, J.-S.; Qin, Y.; Ai, X.-C. The Influence of the Electron Transport Layer on Charge Dynamics and Trap-State Properties in Planar Perovskite Solar Cells. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 12347–12353.
- (52) Kumar, Y.; Jaramillo-Quintero, O. A.; Jerónimo Rendon, J. J.; Perez, T. D.; Rincón, M. E.; Mathew, X. Short Duration High Temperature Thermal Processing to Reduce Interfacial Trapping States in Perovskite Solar Cells Obtained by a Green Route. *Sol. Energy* **2019**, *189*, 285–290.
- (53) Zhang, J.; Juárez-Pérez, E. J.; Mora-Seró, I.; Viana, B.; Pauporté, T. Fast and Low Temperature Growth of Electron Transport Layers for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4909–4915.

- (54) Fakharuddin, A.; Di Giacomo, F.; Ahmed, I.; Wali, Q.; Brown, T. M.; Jose, R. Role of Morphology and Crystallinity of Nanorod and Planar Electron Transport Layers on the Performance and Long Term Durability of Perovskite Solar Cells. *J. Power Sources* **2015**, *283*, 61–67.
- (55) Zhen, C.; Wu, T.; Chen, R.; Wang, L.; Liu, G.; Cheng, H.-M. Strategies for Modifying TiO<sub>2</sub> Based Electron Transport Layers to Boost Perovskite Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 4586–4618.
- (56) Boyd, C. C.; Cheacharoen, R.; Leijtens, T.; McGehee, M. D. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3418–3451.
- (57) Klasen, A.; Baumli, P.; Sheng, Q.; Johannes, E.; Bretschneider, S. A.; Hermes, I. M.; Bergmann, V. W.; Gort, C.; Axt, A.; Weber, S. A. L.; Kim, H.; Butt, H.-J.; Tremel, W.; Berger, R. Removal of Surface Oxygen Vacancies Increases Conductance Through TiO<sub>2</sub> Thin Films for Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13458–13466.
- (58) Jiang, Q.; Zhang, X.; You, J. SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells. *Small* **2018**, *14*, 1801154.
- (59) Smith, J. A.; Game, O. S.; Bishop, J. E.; Spooner, E. L. K.; Kilbride, R. C.; Greenland, C.; Jayaprakash, R.; Alanazi, T. I.; Cassella, E. J.; Tejada, A.; Chistiakova, G.; Wong-Stringer, M.; Routledge, T. J.; Parnell, A. J.; Hammond, D. B.; Lidzey, D. G. Rapid Scalable Processing of Tin Oxide Transport Layers for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 5552–5562.
- (60) Luan, Y.; Yi, X.; Mao, P.; Wei, Y.; Zhuang, J.; Chen, N.; Lin, T.; Li, C.; Wang, J. High-Performance Planar Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis Using 2,2,2-Trifluoroethanol-Incorporated SnO<sub>2</sub>. *iScience* **2019**, *16*, 433–441.
- (61) Schulz, P.; Cahen, D.; Kahn, A. Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces? *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3349–3417.

- (62) Zhang, P.; Wu, J.; Wang, Y.; Sarvari, H.; Liu, D.; Chen, Z. D.; Li, S. Enhanced Efficiency and Environmental Stability of Planar Perovskite Solar Cells by Suppressing Photocatalytic Decomposition. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17368–17378.
- (63) Tsay, C.-Y.; Fan, K.-S.; Wang, Y.-W.; Chang, C.-J.; Tseng, Y.-K.; Lin, C.-K. Transparent Semiconductor Zinc Oxide Thin Films Deposited on Glass Substrates by Sol–Gel Process. *Ceram. Int.* **2010**, *36*, 1791–1795.
- (64) Park, S.; Tark, S. J.; Lee, J. S.; Lim, H.; Kim, D. Effects of Intrinsic ZnO Buffer Layer Based on P3HT/PCBM Organic Solar Cells with Al-Doped ZnO Electrode. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1020–1023.
- (65) Zakhidov, E. A.; Zakhidova, M. A.; Kokhkharov, A. M.; Nematov, S. K.; Nusretov, R. A.; Kuvondikov, V. O. Effect of Laser Annealing of a C60–ZnO Heterogeneous System on Its Structural and Photoluminescent Characteristics. *Appl. Sol. Energy* **2017**, *53*, 291–296.
- (66) Cho, S.; Kim, K.-D.; Heo, J.; Lee, J. Y.; Cha, G.; Seo, B. Y.; Kim, Y. D.; Kim, Y. S.; Choi, S.; Lim, D. C. Role of Additional PCBM Layer between ZnO and Photoactive Layers in Inverted Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Sci. Rep.* **2015**, *4*, 4306.
- (67) Liu, D.; Kelly, T. L. Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 133–138.
- (68) Cheng, Y.; Yang, Q.-D.; Xiao, J.; Xue, Q.; Li, H.-W.; Guan, Z.; Yip, H.-L.; Tsang, S.-W. Decomposition of Organometal Halide Perovskite Films on Zinc Oxide Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 19986–19993.
- (69) Dkhissi, Y.; Meyer, S.; Chen, D.; Weerasinghe, H. C.; Spiccia, L.; Cheng, Y.-B.; Caruso, R. A. Stability Comparison of Perovskite Solar Cells Based on Zinc Oxide and Titania on Polymer Substrates. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 687–695.
- (70) Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Mosconi, E.; De Angelis, F.; Kelly, T. L. Origin of the Thermal Instability in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Films Deposited on ZnO. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4229–4236.

- (71) Yuan, Z.; Miao, Y.; Hu, Z.; Xu, W.; Kuang, C.; Pan, K.; Liu, P.; Lai, J.; Sun, B.; Wang, J.; Bai, S.; Gao, F. Unveiling the Synergistic Effect of Precursor Stoichiometry and Interfacial Reactions for Perovskite Light-Emitting Diodes. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2818.
- (72) Parks, G. A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 177–198.
- (73) Yuan, Z.; Bai, S.; Yan, Z.; Liu, J.-M.; Gao, F. Room-Temperature Film Formation of Metal Halide Perovskites on n-Type Metal Oxides: The Catalysis of ZnO on Perovskite Crystallization. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6887–6890.
- (74) Mahmood, K.; Swain, B. S.; Amassian, A. 16.1% Efficient Hysteresis-Free Mesostructured Perovskite Solar Cells Based on Synergistically Improved ZnO Nanorod Arrays. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500568.
- (75) Tavakoli, M. M.; Tavakoli, R.; Nourbakhsh, Z.; Waleed, A.; Virk, U. S.; Fan, Z. High Efficiency and Stable Perovskite Solar Cell Using ZnO/RGO QDs as an Electron Transfer Layer. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1500790.
- (76) Tavakoli, M. M.; Tavakoli, R.; Yadav, P.; Kong, J. A Graphene/ZnO Electron Transfer Layer Together with Perovskite Passivation Enables Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 679–686.
- (77) Qin, F.; Meng, W.; Fan, J.; Ge, C.; Luo, B.; Ge, R.; Hu, L.; Jiang, F.; Liu, T.; Jiang, Y.; Zhou, Y. Enhanced Thermochemical Stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Films on Zinc Oxides via New Precursors and Surface Engineering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26045–26051.
- (78) Dong, Q.; Ho, C. H. Y.; Yu, H.; Salehi, A.; So, F. Defect Passivation by Fullerene Derivative in Perovskite Solar Cells with Aluminum-Doped Zinc Oxide as Electron Transporting Layer. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6833–6840.
- (79) Cao, J.; Wu, B.; Chen, R.; Wu, Y.; Hui, Y.; Mao, B.-W.; Zheng, N. Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells with ZnO as Electron-Transport Layer: Effect of Surface Passivation. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705596.

- (80) Zhang, D.; Zhang, X.; Bai, S.; Liu, C.; Li, Z.; Guo, W.; Gao, F. Surface Chlorination of ZnO for Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability. *Sol. RRL* **2019**, *3*, 1900154.
- (81) Zhao, X.; Shen, H.; Zhang, Y.; Li, X.; Zhao, X.; Tai, M.; Li, J.; Li, J.; Li, X.; Lin, H. Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 7826–7833.
- (82) Mohammadian-Sarcheshmeh, H.; Mazloum-Ardakani, M. Recent Advancements in Compact Layer Development for Perovskite Solar Cells. *Heliyon* **2018**, *4*, e00912.
- (83) Si, H.; Liao, Q.; Zhang, Z.; Li, Y.; Yang, X.; Zhang, G.; Kang, Z.; Zhang, Y. An Innovative Design of Perovskite Solar Cells with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Inserting at ZnO/Perovskite Interface for Improving the Performance and Stability. *Nano Energy* **2016**, *22*, 223–231.
- (84) Choi, J.-H.; Kim, J.; Oh, S. J.; Kim, D.; Kim, Y.-H.; Chae, H.; Kim, H. Optical and Electrical Properties of ZnO Nanocrystal Thin Films Passivated by Atomic Layer Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Met. Mater. Int.* **2016**, *22*, 723–729.
- (85) Rodríguez-Castañeda, C. A.; Moreno-Romero, P. M.; Torres-Herrera, D. M.; Enríquez-Alamares, C. A.; Cortina-Marrero, H. J.; Montoya De Los Santos, I.; Courel, M.; Sánchez-Rodríguez, F. J.; Hu, H.; Hechavarría-Difur, L. Impact of PC71BM Layer on the Performance of Perovskite Solar Cells Prepared at High Moisture Conditions Using a Low Temperature Annealed ZnO Thin Film as the Electron Transport Layer. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *32*, 265–276.
- (86) Lopes, D. M.; McMahon, S. B. Ultraviolet Radiation on the Skin: A Painful Experience? *CNS Neurosci. Ther.* **2016**, *22*, 118–126.
- (87) Guo, D.; Ju, Y.; Fu, C.; Huang, Z.; Zhang, L. (0 0 2)-Oriented Growth and Morphologies of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Mater. Sci.* **2016**, *34*, 555–563.

- (88) Maiti, U. N.; Ghosh, P. K.; Nandy, S.; Chattopadhyay, K. K. Effect of Mn Doping on the Optical and Structural Properties of ZnO Nano/Micro-Fibrous Thin Film Synthesized by Sol–Gel Technique. *Phys. B Condens. Matter* **2007**, *387*, 103–108.
- (89) Bao, D.; Gu, H.; Kuang, A. Sol-Gel-Derived c-Axis Oriented ZnO Thin Films. *Thin Solid Films* **1998**, *312*, 37–39.
- (90) Kim, I.; Kim, Y.; Nam, G.; Kim, D.; Park, M.; Kim, H.; Lee, W.; Leem, J.-Y.; Kim, J. S.; Kim, J. S. Effect of Different Sol Concentrations on the Properties of Nanocrystalline ZnO Thin Films Grown on FTO Substrates by Sol-Gel Spin-Coating. *J. Korean Phys. Soc.* **2014**, *65*, 480–486.
- (91) Ghos, B. C.; Farhad, S. F. U.; Patwary, M. A. M.; Majumder, S.; Hossain, M. A.; Tanvir, N. I.; Rahman, M. A.; Tanaka, T.; Guo, Q. Influence of the Substrate, Process Conditions, and Postannealing Temperature on the Properties of ZnO Thin Films Grown by the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method. *ACS Omega* **2021**, *6*, 2665–2674.
- (92) Malek, M. F.; Mamat, M. H.; Sahdan, M. Z.; Zahidi, M. M.; Khusaimi, Z.; Mahmood, M. R. Influence of Various Sol Concentrations on Stress/Strain and Properties of ZnO Thin Films Synthesised by Sol–Gel Technique. *Thin Solid Films* **2013**, *527*, 102–109.
- (93) Santos, A. M. P.; Santos, E. J. P. Pre-Heating Temperature Dependence of the c-Axis Orientation of ZnO Thin Films. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 6210–6214.
- (94) Dinmohammadi, M.; Ghodsi, F. E.; Mazloom, J. Effect of Chelating Agents on the Surface Parameters and Optical Constant of CZO Thin Films by Sol–Gel Process. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 5947–5958.
- (95) Sengupta, J.; Sahoo, R. K.; Bardhan, K. K.; Mukherjee, C. D. Influence of Annealing Temperature on the Structural, Topographical and Optical Properties of Sol–Gel Derived ZnO Thin Films. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 2572–2574.

- (96) Farooqi, M. M. H.; Srivastava, R. K. Effect of Annealing Temperature on Structural, Photoluminescence and Photoconductivity Properties of ZnO Thin Film Deposited on Glass Substrate by Sol–Gel Spin Coating Method. *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A Phys. Sci.* **2020**, *90*, 845–859.
- (97) Gómez-Núñez, A.; Alonso-Gil, S.; López, C.; Roura, P.; Vilà, A. Role of Ethanolamine on the Stability of a Sol–Gel ZnO Ink. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23839–23846.
- (98) García Valenzuela, J. A.; Cabrera-German, D.; Cota-Leal, M.; Suárez-Campos, G.; Martínez-Gil, M.; Romo-García, F.; Baez-Gaxiola, M. R.; Sotelo-Lerma, M.; Andreu, J.; Bertomeu, J. Modulation of Argon Pressure as an Option to Control Transmittance and Resistivity of ZnO:Al Films Deposited by DC Magnetron Sputtering: On the Dark Yellow Films at 10<sup>-7</sup> Torr Base Pressures. *Rev. Mex. Física* **2018**, *64*, 566.
- (99) Bai, S.; Hu, J.; Li, D.; Luo, R.; Chen, A.; Liu, C. C. Quantum-Sized ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Sensing Properties for NO<sub>2</sub>. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12288.
- (100) Viter, R.; Iatsunskyi, I.; Fedorenko, V.; Tumenas, S.; Balevicius, Z.; Ramanavicius, A.; Balme, S.; Kempniński, M.; Nowaczyk, G.; Jurga, S.; Bechelany, M. Enhancement of Electronic and Optical Properties of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanolaminate Coated Electrospun Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5124–5132.
- (101) Chen, M.; Wang, X.; Yu, Y. .; Pei, Z. .; Bai, X. .; Sun, C.; Huang, R. .; Wen, L. . X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy Studies of Al-Doped ZnO Films. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *158*, 134–140.
- (102) Suárez-Campos, G.; Cabrera-German, D.; Castelo-González, A. O.; Avila-Avendano, C.; Fuentes Ríos, J. L.; Quevedo-López, M. A.; Aceves, R.; Hu, H.; Sotelo-Lerma, M. Characterization of Aluminum Oxide Thin Films Obtained by Chemical Solution Deposition and Annealing for Metal–Insulator–Metal Dielectric Capacitor Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *513*, 145879.



- (103) Li, Y.; Yao, R.; Wang, H.; Wu, X.; Wu, J.; Wu, X.; Qin, W. Enhanced Performance in Al-Doped ZnO Based Transparent Flexible Transparent Thin-Film Transistors Due to Oxygen Vacancy in ZnO Film with Zn–Al–O Interfaces Fabricated by Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 11711–11720.
- (104) Wang, Y.-H.; Ma, Q.; Zheng, L.-L.; Liu, W.-J.; Ding, S.-J.; Lu, H.-L.; Zhang, D. W. Performance Improvement of Atomic Layer-Deposited ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin-Film Transistors by Low-Temperature Annealing in Air. *IEEE Trans. Electron Devices* **2016**, *63*, 1893–1898.
- (105) Han, W.; Kim, J.; Park, H.-H. Control of Electrical Conductivity of Highly Stacked Zinc Oxide Nanocrystals by Ultraviolet Treatment. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 6244.
- (106) Belkhaoui, C.; Mzabi, N.; Smaoui, H.; Daniel, P. Enhancing the Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Nanopowders through (Al + Mn) Doping. *Results Phys.* **2019**, *12*, 1686–1696.
- (107) Yang, A.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Bao, X.; Yang, R.; Li, S.; Sun, L. Photoluminescence and Defect Evolution of Nano-ZnO Thin Films at Low Temperature Annealing. *Sci. China Technol. Sci.* **2013**, *56*, 25–31.
- (108) Jin, C.; Tiwari, A.; Narayan, R. J. Ultraviolet-Illumination-Enhanced Photoluminescence Effect in Zinc Oxide Thin Films. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 083707.
- (109) Raji, R.; Gopchandran, K. G. ZnO Nanostructures with Tunable Visible Luminescence: Effects of Kinetics of Chemical Reduction and Annealing. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2017**, *2*, 51–58.
- (110) Tong, C.; Yun, J.; Chen, Y.-J.; Ji, D.; Gan, Q.; Anderson, W. A. Thermally Diffused Al:ZnO Thin Films for Broadband Transparent Conductor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 3985–3991.

- (111) Kathalingam, A.; Kim, H.-S.; Kim, S.-D.; Park, H.-M.; Park, H.-C. Observation of Room Temperature Negative Differential Resistance in Solution Synthesized ZnO Nanorod. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2015**, *74*, 241–243.
- (112) Epelboin, I.; Keddad, M.; Takenouti, H. Use of Impedance Measurements for the Determination of the Instant Rate of Metal Corrosion. *J. Appl. Electrochem.* **1972**, *2*, 71–79.
- (113) Wei, L.; Liu, Q.-X.; Zhu, B.; Liu, W.-J.; Ding, S.-J.; Lu, H.-L.; Jiang, A.; Zhang, D. W. Low-Cost and High-Productivity Three-Dimensional Nanocapacitors Based on Stand-Up ZnO Nanowires for Energy Storage. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 213.
- (114) Caglar, M.; Ilican, S.; Caglar, Y.; Yakuphanoglu, F. Electrical Conductivity and Optical Properties of ZnO Nanostructured Thin Film. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 4491–4496.
- (115) Mahmud, M. A.; Elumalai, N. K.; Upama, M. B.; Wang, D.; Chan, K. H.; Wright, M.; Xu, C.; Haque, F.; Uddin, A. Low Temperature Processed ZnO Thin Film as Electron Transport Layer for Efficient Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *159*, 251–264.
- (116) Sharma, P.; Sreenivas, K.; Rao, K. V. Analysis of Ultraviolet Photoconductivity in ZnO Films Prepared by Unbalanced Magnetron Sputtering. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3963–3970.
- (117) Moazzami, K.; Murphy, T. E.; Phillips, J. D.; Cheung, M. C.-K.; Cartwright, A. N. Sub-Bandgap Photoconductivity in ZnO Epilayers and Extraction of Trap Density Spectra. *Semicond. Sci. Technol.* **2006**, *21*, 717–723.
- (118) Mishra, S. K.; Srivastava, R. K.; Prakash, S. G.; Yadav, R. S.; Panday, A. C. Photoluminescence and Photoconductive Characteristics of Hydrothermally Synthesized ZnO Nanoparticles. *Opto-Electronics Rev.* **2010**, *18*.
- (119) Jantrasee, S.; Moontragoon, P.; Pinitsoontorn, S. Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO: Experiment and Simulation. *J. Semicond.* **2016**, *37*, 092002.

- (120) Bindu, K.; Campos, J.; Nair, M. T. S.; Sánchez, A.; Nair, P. K. Semiconducting AgSbSe 2 Thin Film and Its Application in a Photovoltaic Structure. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, 496–504.
- (121) Kwietniewski, N.; Masłyk, M.; Werbowy, A.; Taube, A.; Gierałtowska, S.; Wachnicki, Ł.; Sochacki, M. Electrical Characterization of ZnO/4H-SiC n-p Heterojunction Diode. *Phys. status solidi* **2016**, *213*, 1120–1124.
- (122) Garcés, F. A.; Budini, N.; Koropecski, R. R.; Arce, R. D. Structural Analysis of ZnO:(Al,Mg) Thin Films by X-Ray Diffraction. *Procedia Mater. Sci.* **2015**, *8*, 551–560.
- (123) Trinca, L. M.; Galca, A. C.; Stancu, V.; Chirila, C.; Pintilie, L. Structural Characterization of Impurified Zinc Oxide Thin Films; 2014; pp 123–128.
- (124) Momma, K.; Izumi, F. VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 653–658.
- (125) Park, S. H.; Hanada, T.; Oh, D. C.; Minegishi, T.; Goto, H.; Fujimoto, G.; Park, J. S.; Im, I. H.; Chang, J. H.; Cho, M. W.; Yao, T.; Inaba, K. Lattice Relaxation Mechanism of ZnO Thin Films Grown on C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates by Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 231904.
- (126) Aidhy, D. S.; Liu, B.; Zhang, Y.; Weber, W. J. Chemical Expansion Affected Oxygen Vacancy Stability in Different Oxide Structures from First Principles Calculations. *Comput. Mater. Sci.* **2015**, *99*, 298–305.
- (127) Konan, F. K.; N'cho, J. S.; Nkuissi, H. J. T.; Hartiti, B.; Boko, A. Influence of the Precursor Concentration on the Morphological and Structural Properties of Zinc Oxide (ZnO). *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *229*, 330–333.
- (128) Smallman, R. E.; Ngan, A. H. W. Surfaces, Grain Boundaries and Interfaces. In *Modern Physical Metallurgy*; Elsevier, 2014; pp 415–442.
- (129) Meng, F.; Morin, S. A.; Forticaux, A.; Jin, S. Screw Dislocation Driven Growth of Nanomaterials. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1616–1626.
- (130) Iftiqar, S. M.; Yi, J. Impact of Grain Boundary Defect on Performance of Perovskite Solar Cell. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, *79*, 46–52.

- (131) Li, J.-J.; Ma, J.-Y.; Ge, Q.-Q.; Hu, J.-S.; Wang, D.; Wan, L.-J. Microscopic Investigation of Grain Boundaries in Organolead Halide Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 28518–28523.
- (132) Kirchartz, T.; Márquez, J. A.; Stolterfoht, M.; Unold, T. Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1904134.
- (133) Lee, J.-W.; Kim, S.-G.; Bae, S.-H.; Lee, D.-K.; Lin, O.; Yang, Y.; Park, N.-G. The Interplay between Trap Density and Hysteresis in Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4270–4276.
- (134) Singh, R.; Sandhu, S.; Lee, J.-J. Elucidating the Effect of Shunt Losses on the Performance of Mesoporous Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy* **2019**, *193*, 956–961.
- (135) Chen, B.; Yang, M.; Priya, S.; Zhu, K. Origin of J – V Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 905–917.
- (136) Wojciechowski, K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Sadoughi, G.; Sadhanala, A.; Kopidakis, N.; Rumbles, G.; Li, C.-Z.; Friend, R. H.; Jen, A. K.-Y.; Snaith, H. J. Heterojunction Modification for Highly Efficient Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **2014**, *8*, 12701–12709.
- (137) Ke, W.; Zhao, D.; Xiao, C.; Wang, C.; Cimaroli, A. J.; Grice, C. R.; Yang, M.; Li, Z.; Jiang, C.-S.; Al-Jassim, M.; Zhu, K.; Kanatzidis, M. G.; Fang, G.; Yan, Y. Cooperative Tin Oxide Fullerene Electron Selective Layers for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 14276–14283.
- (138) Eklund, P. C.; Rao, A. M.; Zhou, P.; Wang, Y.; Holden, J. M. Photochemical Transformation of C60 and C70 Films. *Thin Solid Films* **1995**, *257*, 185–203.
- (139) Distler, A.; Sauermann, T.; Egelhaaf, H.-J.; Rodman, S.; Waller, D.; Cheon, K.-S.; Lee, M.; Guldi, D. M. The Effect of PCBM Dimerization on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300693.

- (140) Fabbrizzi, L. The Ferrocenium/Ferrocene Couple: A Versatile Redox Switch. *ChemTexts* **2020**, 6, 22.
- (141) Windisch, C. F.; Exarhos, G. J. Mott–Schottky Analysis of Thin ZnO Films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2000**, 18, 1677–1680.
- (142) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *J. Chem. Educ.* **2007**, 84, 685.