



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

**PELÍCULAS DELGADAS DE SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS POR  
EVAPORACIÓN TÉRMICA PARA CELDAS SOLARES HÍBRIDAS**

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

**PRESENTA:**  
M.I. DAVID MATEUS TORRES HERRERA

**TUTOR PRINCIPAL**  
DRA. HAILIN ZHAO HU – IER-UNAM

**COMITÉ TUTOR**  
DR. MATHEW XAVIER – IER – UNAM  
DR. JESÚS MUÑIZ SORIA – IER- UNAM  
DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA – UNISON  
DRA. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA – ENES LEÓN - UNAM

TEMIXCO, MORELOS, JUNIO DE 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Mathew Xavier

**Secretario:** Dr. Muñiz Soria Jesús

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

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

**3<sup>er</sup>. Vocal:** Dra. Arenas Arrocena Ma. Concepción

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

Instituto de Energías Renovables – Universidad Nacional Autónoma de México,  
Temixco, Morelos, México.

## **TUTOR DE TESIS:**

DRA. HAILIN ZHAO HU

---

**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Hailin Zhao Hu por la dirección de mi tesis y la continua evaluación de mi trabajo a lo largo del doctorado, por la oportunidad brindada para ser parte de su grupo de investigación, por el tiempo compartido y por sus valiosos consejos y enseñanzas.

A mi comité tutorial por la disponibilidad de su tiempo, semestre a semestre, con cada una de sus evaluaciones, por las críticas constructivas, consejos recibidos y por impulsarme a mejorar con cada uno de los avances semestrales.

A Paola, Carlos, Bernardino, Asiel, Mario, a todos mis amigos y compañeros del Instituto durante el tiempo trabajado, por sus consejos, el invaluable apoyo dentro y fuera del laboratorio, en el aula y en los espacios recreativos.

Al M.C. Ma. Luisa Ramón García por el apoyo técnico en las mediciones de Difracción de Rayos X, al M.C. José Campos Álvarez por las mediciones de fotorrespuesta, al Ing. Oscar Gómez Daza por el apoyo técnico en evaporaciones térmicas, Al M.C. Gildardo Casarrubias Segura por el apoyo en las mediciones de curvas I-V, al M.C. Eulises Regalado Pérez por las mediciones de Eficiencia Cuántica Externa y al Dr. Oscar A. Jaramillo Quintero por las mediciones en la Prueba Kelvin.

Al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) y a todo el personal académico y administrativo por prestarme su ayuda y permitirme hacer uso de sus instalaciones y servicios durante la elaboración del presente trabajo. Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Energías Renovables de la Universidad Politécnica de Chiapas (CIDTER-UPChiapas), al Dr. Roger Castillo Palomera y a la M.C. Edith Ponce Recinos por permitirme hacer uso de los equipos e instalaciones para la realización de experimentos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Secretaría de Energía (SENER) a través del Fondo de Sustentabilidad Energética por la beca de manutención otorgada durante los estudios de Doctorado.

A los proyectos PAPIIT-UNAM (IN102619), CONACYT-SENER-CeMIE-Sol (2013-2, P27), CONACYT-Fronteras de la Ciencia 2016-2024, CONACyT "Mantenimiento del Laboratorio de Innovación Fotovoltaica y Caracterización de Celdas Solares" No.315801 y al Proyecto CONACyT de Infraestructura 2021/No.316507 por el apoyo financiero.

## DEDICATORIA

*A Dios, por darme la oportunidad de vivir y permitirme culminar este trabajo a base de esfuerzo y dedicación.*

*A mis padres, Gilberto y Ma. Teresa por su apoyo incondicional durante toda mi formación, por brindarme la educación y los principios que me han permitido llegar hasta aquí, por enseñarme el valor del trabajo honesto y sobre todo por el amor, admiración, respeto y orgullo que profeso por ellos.*

*A mi esposa, Julissa, por ser parte de este viaje, y estar presente en todos los momentos buenos y malos por los que atravesamos para poder culminar de manera exitosa este trabajo.*

*A mi hermana, Irene Saraí por estar siempre ahí, por todas las cosas que hemos compartido como hermanos y por todo su apoyo y cariño incondicional.*

*A mis suegros, Julio y Marbella por todos sus consejos, enseñanzas y todo el apoyo que ellos me han brindado.*

# ÍNDICE GENERAL

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>III</b>
<b>DEDICATORIA</b>	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE GENERAL</b>	<b>V</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>VIII</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>XI</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>13</b>
1.1 Antecedentes	13
1.2 Justificación	15
1.3 Objetivos	18
1.3.1 Objetivos particulares	18
<b>CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS BÁSICOS</b>	<b>19</b>
2.1 Radiación Solar	19
2.2 Conducción eléctrica en sólidos	23
2.2.1 Conductividad eléctrica	23
2.2.2 Estructura de las bandas de energía	25
2.3 Semiconductores	28
2.3.1 Semiconductores intrínsecos	28
2.3.2 Semiconductores extrínsecos	30
2.3.3 Unión pn	33
2.4 Celdas solares fotovoltaicas	36
2.4.1 Efecto fotoeléctrico	36
2.4.2 Principio de funcionamiento de celdas solares	37
2.4.3 Circuito equivalente y parámetros de una celda solar	39
2.5 Celdas solares basadas en perovskitas híbridas	42

2.5.1 Estructura de celdas solares de perovskita y materiales transportadores de carga	43
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>50</b>
3.1 Evaporación Térmica	50
3.1.1 Metodología de depósito de semiconductores inorgánicos	51
3.2 Fabricación de celdas solares de perovskita híbrida	52
3.3 Técnicas de caracterización de semiconductores inorgánicos	54
3.3.1 Difracción de rayos X	54
3.3.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X	55
3.3.3 Espectroscopía ultravioleta-visible	56
3.3.4 Elipsometría espectroscópica	57
3.3.5 Fotorrespuesta y conductividad eléctrica	58
3.3.5 Prueba Kelvin	60
3.4 Análisis de desempeño fotovoltaico de celdas solares	61
3.4.1 Curva J-V y parámetros fotovoltaicos	61
3.4.2 Eficiencia cuántica externa	61
<b>CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS</b>	<b>62</b>
4.1 Caracterización estructural y de composición	62
4.1.2 Difracción de rayos X	62
4.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	67
4.2 Caracterización Óptica	69
4.2.1 Espectroscopia UV-VIS	69
4.2.2 Elipsometría espectroscópica	78
4.3 Caracterización Eléctrica	81
4.3.1 Fotorrespuesta	81
4.3.2 Prueba Kelvin	88

<b>CAPÍTULO 5. DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO DE CELDAS SOLAR</b>	<b>89</b>
5.1 Celdas solares basadas en Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	89
5.1.1 Celdas solares híbridas con P3HT	89
5.1.2 Celdas solares de PVK	91
5.2 Celdas solares basadas en MoO <sub>x</sub>	97
5.2.3 Efecto de contactos metálicos incorporando 20 nm MoO <sub>x</sub>	97
5.2.2 Efecto del Espesor de Spiro OMeTAD y MoO <sub>x</sub>	99
5.3 Celdas solares basadas en MoO <sub>x</sub> :Au	103
5.3.1 Efecto del incremento en exceso de Au	104
5.3.2 Efecto de relaciones optimizadas entre MoO <sub>x</sub> y Au	105
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>112</b>
<b>PRODUCTIVIDAD</b>	<b>115</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>117</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>126</b>



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura convencional (izquierda) e invertida (derecha) de las celdas solares de PVK.....	17
Figura 2. Espectro de radiación solar.....	22
Figura 3. Rango de resistividades típicas para aislantes, semiconductores y conductores.....	24
Figura 4. a) Estructuras de bandas de energía en la separación interatómica de equilibrio, b) Energía de los electrones vs la separación interatómica para un grupo de átomos.....	26
Figura 5. Estructura de bandas electrónicas posibles. a) metales como Cu, b) metales como Mg, c) banda característica de aislantes, d) banda característica para semiconductores.....	27
Figura 6. Diagrama de energía de un semiconductor intrínseco.....	29
Figura 7. Arreglo bidimensional de Si extrínseco: a) dopaje tipo n, b) dopaje tipo p.....	31
Figura 8. Diagrama de bandas de Si dopado, a) dopantes <i>tipo n</i> , b) dopantes <i>tipo p</i> .....	31
Figura 9. Diagrama esquemático de bandas y concentración de portadores para un semiconductor: a) intrínseco, b) <i>tipo n</i> y c) <i>tipo p</i> .....	32
Figura 10. Unión pn en formación (izquierda) y en equilibrio (derecha).....	33
Figura 11. Diagrama de bandas unión pn en equilibrio.....	34
Figura 12. Unión pn bajo un potencial <i>V</i> inverso.....	34
Figura 13. Unión pn bajo un potencial directo.....	35
Figura 14. Efecto fotoeléctrico.....	36
Figura 15. Estructura de una celda solar de Si comercial.....	37
Figura 16. Procesos internos en una celda solar.....	38
Figura 17. Circuito equivalente de una celda solar.....	39
Figura 18. Curva I-V (corriente-voltaje) de una celda solar.....	40
Figura 19. Sistema de evaporación térmica.....	50
Figura 20. Estructuras de celdas solares de PVK elaboradas a) Referencia, b) Sustitución de ETL o HTL c) Modificación interfacial.....	53
Figura 21. Interferencia constructiva haz de luz-red cristalina.....	54
Figura 22. Interacción de la radiación con un material.....	56
Figura 23. Arreglo de Elipsometría.....	57
Figura 24. Sección transversal de un material y sus dimensiones.....	59
Figura 25. Principios de la prueba Kelvin. La punta y la muestra están acopladas formando un capacitor. Las cargas en la punta cambian con la oscilación de la sonda.....	60
Figura 26. Difractograma de nanopartículas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .....	63
Figura 27. Difractograma película de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ depositada a una tasa de 0.6 - 1.0 Å/s.....	63
Figura 28. Difractograma de películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ depositadas a una tasa de 0.1 – 0.3 Å/s.....	64
Figura 29. Difractograma de películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ depositadas a una tasa de 0.1 – 0.3 Å/s y tratadas térmicamente.....	65
Figura 30. Difractograma de una película de $\text{MoO}_x$ depositada a una tasa de 0.1 Å/s.....	66
Figura 31. Espectros de alta resolución de XPS de niveles a) Mo 3d y b) O 1s de películas de $\text{MoO}_x$ y $\text{MoO}_x:\text{Au}$ . c) cuantificación de los estados de oxidación de ambas muestras.....	67
Figura 32. Espectros de a) transmitancia y reflectancia de películas de Bi y $\text{Bi}_2\text{S}_3$ amorfas con diferentes espesores.....	69
Figura 33. Espectros de a) transmitancia y reflectancia de películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ cristalinas con diferentes espesores.....	70
Figura 34. Gráficos de $\tau_{\text{auc}}$ de: a) películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ amorfas y b) películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ cristalinas con diferentes espesores.....	70
Figura 35. Espectros de a) transmitancia y reflectancia de películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ amorfas con diferentes espesores menores a 25 nm.....	71

## Contenido

---

Figura 36. Espectros de a) transmitancia y reflectancia de películas de Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> amorfas con diferentes espesores menores a 25 nm. ....	72
Figura 37. a) Espectros de transmitancia y reflectancia de películas de MoO <sub>x</sub> con distintos espesores, b) Gráfica de Tauc para la estimación de bandgap. ....	74
Figura 38.a) Espectros de transmitancia y reflectancia y b) Grafico de Tauc de películas de MoO <sub>x</sub> en función de la cantidad de masa evaporada .....	75
Figura 39. a) Espectros de transmitancia, reflectancia y b) Grafico de Tauc de películas de MoO <sub>x</sub> en función de su exposición al ambiente y tratamiento de UV-Ozono.....	76
Figura 40. a) Espectros de transmitancia, reflectancia y b) Grafico de Tauc de películas de MoO <sub>x</sub> :Au en función del incremento en la cantidad de Au .....	77
Figura 41. Espectros de transmitancia, reflectancia y b) Grafico de Tauc de películas de MoO <sub>x</sub> :Au con relaciones de masa 1:0, 2:1, 1:1 y 1:2.....	78
Figura 42. Ajuste de datos experimentales vs datos del modelo de los parámetros Psi y Delta de películas MoO <sub>x</sub> y MoO <sub>x</sub> :Au .....	79
Figura 43. a) Índice de refracción n y b) coeficiente de extinción k de películas MoO <sub>x</sub> y MoO <sub>x</sub> :Au.....	80
Figura 44. Conductividad eléctrica de muestras de Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> con diferentes espesores y Bi metálico en función del tiempo y periodos de oscuridad e iluminación. ....	81
Figura 45. Conductividad eléctrica de muestras de Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> depositadas por evaporaciones múltiples con diferentes espesores en función del tiempo y periodos de oscuridad e iluminación. ....	82
Figura 46. Conductividad eléctrica de muestras de MoO <sub>x</sub> depositadas con diferentes espesores en función del tiempo y periodos de oscuridad e iluminación. ....	83
Figura 47. a) Conductividad eléctrica de películas de MoO <sub>x</sub> en función de la cantidad de masa evaporada y b) Curva I-V de dispositivos ITO/MoO <sub>x</sub> /Ag. ....	84
Figura 48. a) Conductividad eléctrica de películas de MoO <sub>x</sub> en función la exposición al ambiente y b) Curva I-V de dispositivos ITO/MoO <sub>x</sub> /Ag. ....	85
Figura 49. a) Conductividad eléctrica de películas de MoO <sub>x</sub> :Au en función de la proporción de Au. ....	86
Figura 50. a) Conductividad eléctrica de películas de MoO <sub>x</sub> :Au con diferentes relaciones y b) Curva I-V de dispositivos ITO/MoO <sub>x</sub> :Au/Ag. ....	87
Figura 51. Estructura de celdas solares híbridas basadas en P3HT a) Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> como modificador interfacial, b) Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> como ETL .....	89
Figura 52. Curva J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas basadas en P3HT .....	90
Figura 53. Celdas solares con Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> como: a) modificador con P3HT, b) ETL con P3HT, c) modificador con Spiro-OMeTAD, d) ETL con Spiro-OMeTAD .....	91
Figura 54. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas basadas en perovskita híbrida con P3HT incorporando Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> de 5 nm, 10 nm y 20 nm. ....	92
Figura 55. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas basadas en perovskita híbrida con P3HT incorporando Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> de 5 nm, 10 nm y 20 nm.....	92
Figura 56. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas basadas en perovskita híbrida con Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> como modificador interfacial. ....	93
Figura 57. a) Eficiencia normalizada en función del tiempo de celdas de perovskita híbrida con Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , b) Curvas J-V de celdas en ambas direcciones de medición en semana 5.....	94
Figura 58. Curvas J-V de celdas solares de perovskita de referencia e incorporando Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> a) Usando Spiro OMeTAD, b) Usando P3HT .....	96
Figura 59. Estructura de celdas solares de perovskita híbrida a) referencia, b) incorporando MoO <sub>x</sub> .....	97
Figura 60. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita evaluando la incorporación de MoO <sub>x</sub> en función del ánodo metálico. ....	97
Figura 61. Parámetros fotovoltaicos de celdas de referencia y MoO <sub>x</sub> con distinto electrodo metálico en función del tiempo. ....	98

## Contenido

---

Figura 62. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita evaluando espesor de Spiro OMeTAD y la incorporación de 15 nm MoO <sub>x</sub> .....	99
Figura 63. Parámetros fotovoltaicos de celdas de referencia y MoO <sub>x</sub> evaluando espesor de Spiro-OMeTAD.....	100
Figura 64. Curvas J-V y Curvas de eficiencia cuántica externa de celdas solares de perovskita de referencia e incorporando MoO <sub>x</sub> con un espesor de 5 nm y 3 nm .....	101
Figura 65. Parámetros fotovoltaicos de celdas de referencia y MoO <sub>x</sub> con espesor de 5 nm y 3 nm. ....	102
Figura 66. Estructura de celdas solares de perovskita híbrida a) y c) referencia, b) y d) incorporando MoO <sub>x</sub> :Au con diferentes HTL.....	103
Figura 67. Curvas J-V de celdas solares de perovskita con diferentes relaciones MoO <sub>x</sub> /Au .....	104
Figura 68. Distribución de parámetros de desempeño de celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO <sub>x</sub> :Au con una relación 1:2 .....	106
Figura 69. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de mejores celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO <sub>x</sub> :Au 1:2 .....	106
Figura 70. Distribución de parámetros de desempeño de celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO <sub>x</sub> :Au con una relación 1:1 .....	108
Figura 71. a) Curvas J-V y b) Curvas de EQE de celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO <sub>x</sub> :Au con relación 1:1 .....	109
Figura 72. Distribución de parámetros de desempeño de celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO <sub>x</sub> :Au con una relación 2:1 .....	111
Figura 73. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de mejores celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO <sub>x</sub> :Au 2:1 .....	111

## RESUMEN

En este trabajo se exploró el uso del método de evaporación térmica para la elaboración de películas delgadas de semiconductores inorgánicos como  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y  $\text{MoO}_x$  con la finalidad de aplicarlos como capas transportadoras de carga o capas modificadoras de interfaz en celdas solares. Las películas depositadas fueron analizadas en función de la cantidad de material depositado, espesor, la tasa de depósito y algunos tratamientos post-deposito.

A través de caracterizaciones estructurales, ópticas y eléctricas se determinó que las películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  cambian su estequiometría, reflejada en pérdidas de azufre en función de la tasa de depósito. Así mismo se determinó la brecha de energía y la conductividad eléctrica para películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en función de la estequiometría y el espesor. Las películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con distintos espesores fueron aplicadas en celdas solares híbridas y en celdas solares de perovskita. A través de las curvas J-V y mediciones de estabilidad se demostró que su incorporación no favorece los parámetros de desempeño de este tipo de dispositivos. Sin embargo, se encontró que la modificación interfacial puede modificar los procesos de transferencia de carga y provocar cambios en el índice de histéresis de celdas solares de perovskita.

En el caso de las películas de  $\text{MoO}_x$ . Se determinó que el depósito en alto vacío favorece la formación de vacancias de oxígeno, las cuales proporcionan el carácter semiconductor del material, por XPS se observó la proporción de estados de Oxidación Mo(+4, +5 y +6). Estas películas fueron evaluadas como modificadores interfaciales en celdas solares de perovskita, sin embargo, se determinó que capas con espesores mayores a 10 nm impactan en la resistencia en serie y el desempeño del dispositivo, mientras que capas muy delgadas no forman un material compacto. Con la finalidad de obtener una película de  $\text{MoO}_x$  con mayor conductividad eléctrica y más compacta se llevó a cabo la co-evaporación de  $\text{MoO}_x$  y Au. Este nuevo

composito denominado MoO<sub>x</sub>:Au presento propiedades ópticas similares a MoO<sub>x</sub>, sin embargo presentó una conductividad más alta. la presencia de Au provocó un cambio en la relación de estados de oxidación de Mo, promoviendo una mayor presencia de Mo<sup>4+</sup>. Esto desencadeno cambios en la función de trabajo de MoO<sub>x</sub>:Au en función de la proporción entre MoO<sub>x</sub> y Au. Películas delgadas con diferentes proporciones fueron evaluadas en celdas solares de perovskita híbrida en la interfaz HTL/Au. Se demostró que las celdas solares con MoO<sub>x</sub>:Au 1:1 presentan mejor desempeño fotovoltaico como resultado de una mejora en la transferencia de carga y en la estabilidad de los dispositivos, se observó en la curva de EQE que presentan una mayor probabilidad de conversión de fotones de longitud de onda entre 600 y 800 nm con respecto a los dispositivos de referencia.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes

Observar y aprender del mundo que nos rodea nos ha permitido a los seres humanos adquirir el conocimiento necesario para fabricar artefactos, herramientas y maquinas que nos facilitan llevar a cabo nuestras actividades diarias. Ha medida que la ciencia y la tecnología avanza, podemos satisfacer las necesidades de la sociedad de manera más rápida, cómoda y efectiva. Sin embargo, para poder aprovechar la tecnología, se requiere de fuentes de energía que sean capaces de abastecer de manera continua y eficiente la demanda energética y, además, se adapten a los cambios continuos de nuestra sociedad.

La búsqueda constante de fuentes de energía que permitan abastecer en un mediano a largo plazo las necesidades energéticas de la sociedad representa uno de los desafíos de este nuevo siglo. La investigación está focalizada en buscar nuevas alternativas energéticas que reemplacen de manera efectiva a los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) los cuales, a pesar de poseer una alta densidad energética y un fácil aprovechamiento, son un recurso limitado que desde el siglo XVIII, con el desarrollo de la revolución industrial y su uso en la industria, el transporte, la agricultura y el consumo doméstico han liberado millones de toneladas métricas de carbono al ambiente y provocado el efecto invernadero antropogénico a raíz del aprovechamiento desmedido<sup>[1]</sup>. De acuerdo a esto, es necesario reformar la matriz energética actual en el corto y mediano plazo con la finalidad de migrar paulatinamente de manera estratégica a fuentes de energía

alternas que permitan un aprovechamiento sustentable de los recursos, que logren satisfacer la demanda energética actual y que en la medida de lo posible disminuyan significativamente el impacto negativo al medio ambiente.

La energía del Sol en sus diferentes manifestaciones es la fuente de casi toda la energía en el planeta. Los seres vivos en general dependemos del Sol para obtener calor y alimentos. Sin embargo, las personas también aprovechamos esta fuente de muchas otras maneras diferentes. Por ejemplo, los combustibles fósiles, se utilizan para el transporte y la generación de electricidad y son en esencia energía solar almacenada desde hace millones de años. Del mismo modo, la biomasa convierte la energía del sol en un combustible, que aún es usado para la cocción de alimentos y la fabricación de material para construcción entre otros. La energía eólica, que se ha utilizado por cientos de años para proporcionar energía mecánica o para el transporte en barcos, utiliza las corrientes de aire que son creadas por calentamiento del aire a través del Sol y la rotación de la Tierra. Hoy en día, las turbinas eólicas convierten la energía eólica en energía eléctrica, incluso la energía hidroeléctrica se deriva del Sol a través del interminable ciclo del agua. Considerando todo esto es posible afirmar que la radiación solar juega un papel fundamental en el sostenimiento de la vida en la Tierra.

No obstante, de todas las manifestaciones de energía mencionadas anteriormente, el aprovechamiento directo de la energía solar presenta diferentes ventajas con respecto a las mencionadas anteriormente debido a que esta puede aprovecharse en gran parte de las regiones del planeta y se considera inagotable considerando la esperanza de vida del Sol. De esta fuente en particular es posible obtenerse energía en forma de calor, a través de sistemas de concentración, colectores, secadores y hornos solares. Por otro lado, también puede obtenerse en forma de electricidad a través del uso de celdas solares fotovoltaicas. Estos dispositivos convierten la luz solar en energía eléctrica sin emitir ningún contaminante al ambiente por lo que representan una de las alternativas más interesantes en la actualidad.

## 1.2 Justificación

Los avances actuales han demostrado que es factible el aprovechamiento de la energía solar a través de celdas solares fotovoltaicas. Dentro de las primeras tecnologías fotovoltaicas desarrolladas podemos encontrar las celdas solares basadas en Silicio (Si) las cuales presentan una eficiencia de conversión de energía por encima del 25% y son estables en condiciones ambientales<sup>[2]</sup>, sin embargo, para la purificación del Si se requieren temperaturas superiores a los 500°C utilizando combustibles fósiles. Por otra parte, existen celdas solares fotovoltaicas basadas en Cobre-Indio-Galio-Selenio (CIGS)<sup>[3]</sup>, Arseniuro de Galio (GaAs)<sup>[4]</sup> y Teluro de Cadmio (CdTe)<sup>[5]</sup> Las cuales presentan eficiencias de conversión de energía por encima del 20% y una alta estabilidad química. No obstante, la rareza y la toxicidad de ciertos materiales se convierten en desafíos en su aplicación a una escala mayor. En el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos también podemos encontrar celdas solares basadas en materiales orgánicos como polímeros, sensibilizadas por tinte (DSSC), y celdas solares híbridas que combinan tanto materiales inorgánicos como orgánicos. El problema en este tipo de dispositivos radica en la baja eficiencia de conversión que presentan (por debajo del 15%), la baja estabilidad en condiciones ambientales y la complejidad de la síntesis química de algunos de los materiales.

Si bien una parte de estas tecnologías ya se encuentran en el mercado, la investigación actual en celdas solares fotovoltaicas se encuentra centrada en el desarrollo de nuevos dispositivos orientados en el uso de materiales que presenten una mayor abundancia en la corteza terrestre, que sean potencialmente menos tóxicos que los que ya se utilizan, que requieran de una menor temperatura o menor cantidad de energía para su procesamiento y que presenten eficiencias de conversión de energía iguales o superiores a los ya existentes a un menor costo.

En los últimos años las celdas solares basadas en haluros de metilamonio-plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , con  $X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), conocido coloquialmente como perovskita (PVK) han cobrado relevancia debido a que se trata de un material que no requiere de altas temperaturas de procesamiento, posee un ancho de banda prohibido



modulable cercano al ideal con respecto al espectro de radiación solar, un coeficiente de absorción alto, alta movilidad de portadores de carga<sup>[6]</sup> y un comportamiento ambipolar<sup>[7]</sup> que permite que tanto electrones y huecos coexistan en la generación de portadores. Todas estas propiedades han permitido que en pocos años los dispositivos basados en este material hayan alcanzado una eficiencia de conversión de energía superior 22%<sup>[8]</sup>. Sin embargo, este tipo de celdas solares presentan diversos problemas ya que PVK es un material susceptible a la degradación bajo ciertas condiciones de humedad, temperatura, oxígeno y luz<sup>[9]</sup>. Por lo que la elección de los materiales que se utilicen para construir un dispositivo completo resulta importante.

Las celdas solares de PVK pueden construirse con una estructura normal o invertida. En una estructura normal tenemos un óxido conductor transparente (TCO) que funcionará como electrodo negativo, encima colocamos una capa de material que nos ayude a la transferencia de electrones (ETL) y que funcione como una capa bloqueadora de huecos que impida que estos alcancen el TCO. Después ubicamos la capa de PVK que se encarga de absorber la luz y separar las cargas, posteriormente una capa de un material que facilite la extracción de huecos y evite el paso de los electrones (HTL). Finalmente, un metal (M) que funcione como electrodo positivo, formando una celda normal con estructura TCO/ETL/PVK/HTL/M. En este caso la luz incide a través del ETL. Por el contrario, si invertimos las posiciones de los materiales que facilitan la transferencia de carga, tendremos una celda invertida con estructura TCO/HTL/PVK/ETL/M. EN este caso la luz incide en la PVK a través del HTL. Ambas estructuras pueden observarse en la Figura 1.

La elección de los materiales es fundamental, ya que en cada interfaz entre materiales debe existir un buen contacto óhmico basado una correcta alineación de los niveles energéticos<sup>[10]</sup>, así como una buena estabilidad química entre ellos que no provoque la degradación entre capas, y genere superficies compactas y uniformes que faciliten el crecimiento de capas posteriores y maximice el desempeño fotovoltaico. En el caso de los materiales transportadores de carga, en

la mayoría de los casos se requiere cumplir con una serie de propiedades como: una alta transparencia con respecto al espectro visible de luz, una buena conductividad eléctrica que facilite la transferencia de carga, alta estabilidad química en condiciones ambientales y una forma de depósito que permita obtener películas uniformes y compactas que reduzcan la rugosidad en la interfaz.

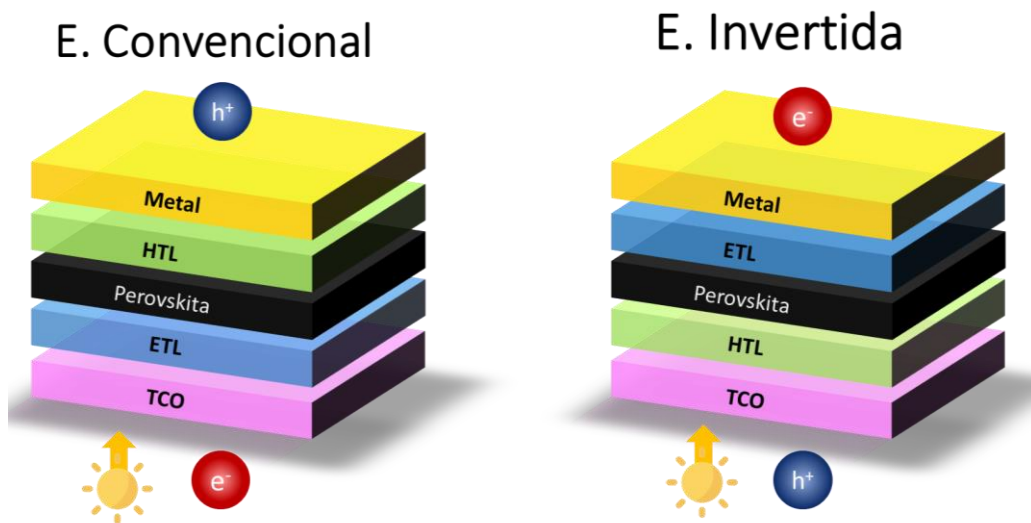


Figura 1. Estructura convencional (izquierda) e invertida (derecha) de las celdas solares de PVK.

Muchos materiales inorgánicos como diversos óxidos y sulfuros metálicos poseen estas características. Si bien pueden ser depositados por diversos métodos, el proceso de evaporación térmica es una técnica que nos ofrece un control preciso de espesor y continuidad en el material. Se lleva a cabo en un ambiente de alto vacío y la temperatura del sustrato se mantiene relativamente baja, por lo que se minimiza el posible daño en compuestos susceptibles a la degradación térmica. Además, es un proceso libre de solventes que contamina menos al ambiente.

## 1.3 Objetivos

Elaborar películas ultra delgadas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , y  $\text{MoO}_x$  a través del método de evaporación térmica e incorporarlos como capas modificadoras interfaciales en celdas solares híbridas y evaluar su desempeño en la transferencia y extracción de carga eléctrica, así como la estabilidad de los dispositivos.

### 1.3.1 Objetivos particulares

- Encontrar las condiciones óptimas de depósito de películas delgadas de semiconductores inorgánicos por el método de evaporación térmica.
- Estudiar las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y eléctricas de las películas semiconductoras inorgánicas obtenidas.
- Analizar el desempeño y parámetros de salida de celdas solares con la incorporación de las películas delgadas depositadas en función de los procesos de preparación de aquellas.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS BÁSICOS

#### 2.1 Radiación Solar

El Sol es una estrella del tipo espectral G2 que en su superficie se encuentra a una temperatura efectiva de 5,778 K<sup>[11]</sup>. Dentro del interior del Sol tienen lugar una serie de reacciones de fusión nuclear, bajo las cuales ocurre una pérdida de masa que se transforma en energía. Esta energía liberada del Sol en forma de ondas electromagnéticas es lo que conocemos como radiación solar. La intensidad de radiación emitida por el Sol en función de la frecuencia y de la temperatura de la superficie varía de acuerdo al modelo de radiación de cuerpo negro y viene dada por la ley de Planck<sup>[12]</sup> expresada en la ecuación 2.1:

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.1)$$

Donde:

I es la radiancia espectral [ $\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]

$\nu$  es la frecuencia de onda [ $\text{s}^{-1}$ ]

T es la temperatura [K]

k es la cte. De Boltzmann [ $\text{JK}^{-1}$ ]

h es la constante de Planck [Js]

c es la velocidad de la luz [ $\text{ms}^{-1}$ ]

e es la base del logaritmo natural

La radiación solar que se percibe en la superficie de la Tierra es solo una parte de la radiación electromagnética emitida por el Sol. La potencia radiativa total emitida por el Sol es de  $63.45 \text{ MW/m}^2$ . Sin embargo, de toda esta energía, únicamente llega al exterior de la atmósfera terrestre una cantidad fija, llamada constante solar con un valor de  $1,353 \text{ W/m}^2$  de acuerdo a medición por satélites. No obstante, esta cantidad varía entre  $\pm 3\%$  durante el año a causa de la elipticidad de la órbita terrestre<sup>[13]</sup>. Después de atravesar la atmósfera terrestre, la radiación solar llega a la superficie del planeta, cuando la radiación solar no es bloqueada por ningún objeto o cuerpo, se experimenta como radiación solar directa, una combinación de luz brillante y calor radiante. Cuando se encuentra bloqueada por nubes o se refleja en otros objetos, se experimenta como radiación difusa. La intensidad de la radiación solar puede variar de acuerdo al momento del día, las condiciones meteorológicas, y la ubicación geográfica. Se puede asumir, que, en buenas condiciones de radiación considerando la contribución directa y difusa, el valor es de  $1,120 \text{ Wm}^{-2}$ .

La radiación electromagnética se manifiesta de manera dual como ondas electromagnéticas y como fotones. Está clasificarse de acuerdo a la frecuencia de onda en Hertz (Hz) o bien, a la longitud de onda en nanómetros (nm). En términos de longitud de onda, la radiación electromagnética con mayor longitud de onda posee menor cantidad de energía y viceversa. De acuerdo esto, la radiación electromagnética puede clasificarse de acuerdo a su espectro en 5 regiones de menor a mayor longitud de onda:

#### Espectro Ultravioleta C (UVC)

Se extiende por un intervalo de 100 nm a 280 nm. El término ultravioleta se refiere al hecho de que la radiación está en una frecuencia más alta que la luz violeta (y, por lo tanto, es invisible para el ojo humano. A causa de la absorción por la atmósfera llegan muy pocos fotones de ultravioleta a la superficie de la Tierra. Este espectro de la radiación tiene propiedades germicidas, y se utiliza en las lámparas germicidas.

### Espectro Ultravioleta B (UVB)

Su alcance se extiende desde 280 nm a 315 nm. También se absorbe en gran medida por la atmósfera, y junto al espectro UVC son los responsables de la reacción fotoquímica que conduce a la producción de la capa de ozono. Este espectro radiativo interfiere en los enlaces moleculares y puede alterar las moléculas de ADN y además causa quemaduras solares, por lo que se le considera dañino para los seres vivos.

### Espectro Ultravioleta A (UVA)

Abarca desde los 315 nm y 400 nm. Se utiliza en la industria cosmética como fuente de bronceado artificial (las cabinas y camas de bronceado) y en fotoquimioterapia o terapia PUVA para la psoriasis. Actualmente se sabe que los rayos UVA causan un daño significativo a ADN por vías indirectas (a través de formación de radicales libres y especies reactivas de oxígeno), además, es capaz de causar cáncer.

### Espectro Visible (VIS)

El espectro de luz visible se extiende desde 380 nm a 780 nm. Se trata de la región que es visible a simple vista para el ojo humano. Este espectro abarca todos los colores que nosotros asociamos al arcoíris, violeta, azul, verde, amarillo, naranja y rojo, cuyas longitudes de onda están indicadas en la Tabla 1. Estos colores se conocen como de espectro puro o colores monocromáticos. En esta franja del espectro electromagnético la radiación solar es más intensa, debido a esto, es la porción del espectro que nos interesara aprovechar en los dispositivos fotovoltaicos.

### Espectro Infrarrojo

Se extiende desde los 700 nm a 2500 nm. Es responsable de una parte importante de la radiación electromagnética que llega a la Tierra. Dentro de ella existen distintas franjas de absorción asociadas a H<sub>2</sub>O y a CO<sub>2</sub> de la atmósfera terrestre. Corresponde a longitudes de onda más largas y lleva poca energía asociada. Su efecto aumenta la agitación de las moléculas, provocando un aumento de temperatura.







Color		Longitud de onda aproximada
Violeta		380 nm – 450 nm
Azul		450 nm – 495 nm
Verde		495 nm – 570 nm
Amarillo		570 nm – 590 nm
Naranja		590 nm – 620 nm
Rojo		620 nm – 780 nm

Tabla 1. Espectro de radiación visible

En términos de energía incidente, la radiación solar en la superficie de la Tierra se encuentra distribuida entre el 52 y 55 por ciento por radiación infrarroja (por encima de los 700 nm), entre 42 y 43 por ciento de radiación visible (entre 400 nm y 700 nm) y entre 3 y 5 por ciento de radiación ultravioleta (debajo de 400 nm). Por encima de la atmosfera la radiación es un 30 por ciento más intensa como se muestra en la Figura 2.

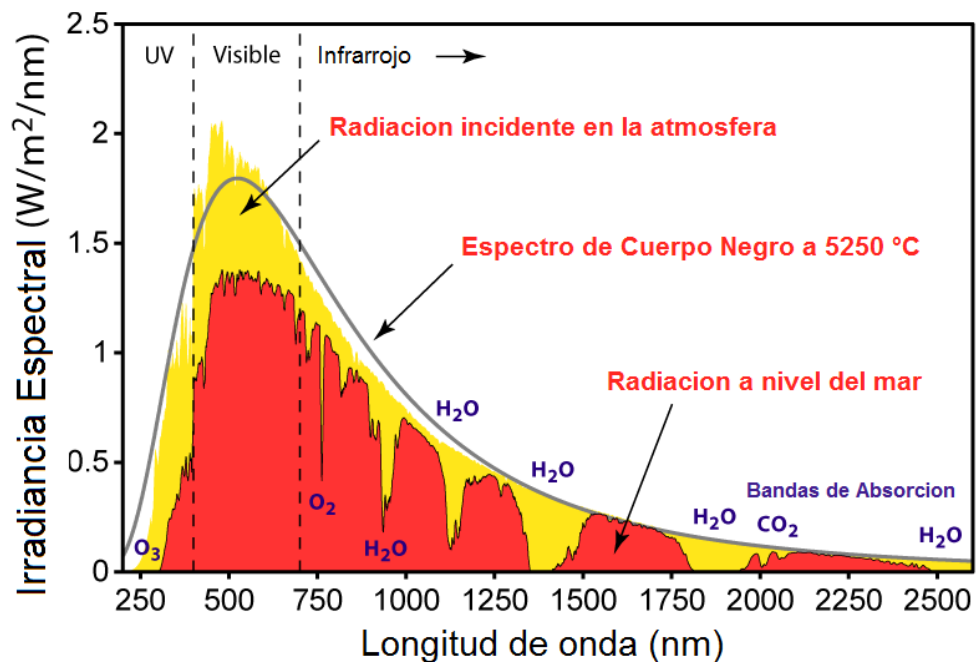


Figura 2. Espectro de radiación solar. Tomada de [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar\\_spectrum\\_ita.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_ita.svg) (2020)

## 2.2 Conducción eléctrica en sólidos

### 2.2.1 Conductividad eléctrica

Independientemente de la clase de material involucrado, cuando una corriente eléctrica  $I$  [A] fluye cuando una concentración de portadores  $n$  [ $\text{m}^{-3}$ ] con carga  $q$  [C] se mueve con velocidad  $v$  [m/s] más allá de un plano de referencia dado en respuesta a un campo eléctrico aplicado  $E$  [ $\text{Vm}^{-1}$ ]. La magnitud de la densidad de corriente  $J$  [ $\text{Am}^{-2}$ ], o la corriente por unidad de área, que fluye se expresa entonces por la siguiente relación:

$$J = nqv \quad (2.2)$$

Para pequeños campos eléctricos la velocidad de los portadores es proporcional al campo eléctrico de la forma:

$$v = \mu E \quad (2.3)$$

En este caso la constante de proporcionalidad  $\mu$  es conocida como movilidad electrónica [ $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]. Sustituyendo  $v$  en la ecuación 2.2 por el valor obtenido en la ecuación 2.3:

$$J = nq\mu E \quad (2.4)$$

Esto puede ser reescrito como:

$$J = \sigma E \quad (2.5)$$

Donde  $\sigma$  [ $(\Omega\text{m})^{-1}$ ] es la conductividad eléctrica que depende de manera proporcional de la concentración de portadores  $n$ , de la carga eléctrica del portador  $q$  (por lo general es la carga elemental del electrón  $-1.602 \times 10^{-19}$  C) y de la movilidad electrónica  $\mu$ . A su vez otro parámetro importante es la resistividad eléctrica  $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ], que representa la oposición del paso de carga eléctrica a través de un material. Este parámetro es el inverso de la conductividad eléctrica tal como y como se muestra en la ecuación 2.6:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = (nq\mu)^{-1} \quad (2.6)$$



Los materiales pueden ser distinguidos de acuerdo a la magnitud de la resistividad y la forma en que esta cambia con la temperatura. El rango de resistividad típica de un número de metales, semiconductores y aislantes se representa gráficamente en la Figura 3. Es de destacar la enorme diferencia de 24 órdenes de magnitud de la resistividad entre los mejores (metales) y peores (aislantes) conductores, respectivamente. No hay ninguna otra propiedad del material que se extiende tan grande un rango de magnitud. Los metales se comportan de manera distinta a las otras dos clases de materiales, ya que se convierten en conductores más pobres conforme la temperatura se eleva. Esto se debe a que, con el aumento de velocidad de las partículas, como resultado de la agitación, las colisiones desvían a los electrones del camino de transporte de carga, lo que implica una dependencia de la resistividad con respecto a la temperatura positiva (es decir,  $dp/dT > 0$ ). Los semiconductores y aislantes, sin embargo, se convierten en mejores conductores al aumentar la temperatura ( $dp/dT < 0$ ).

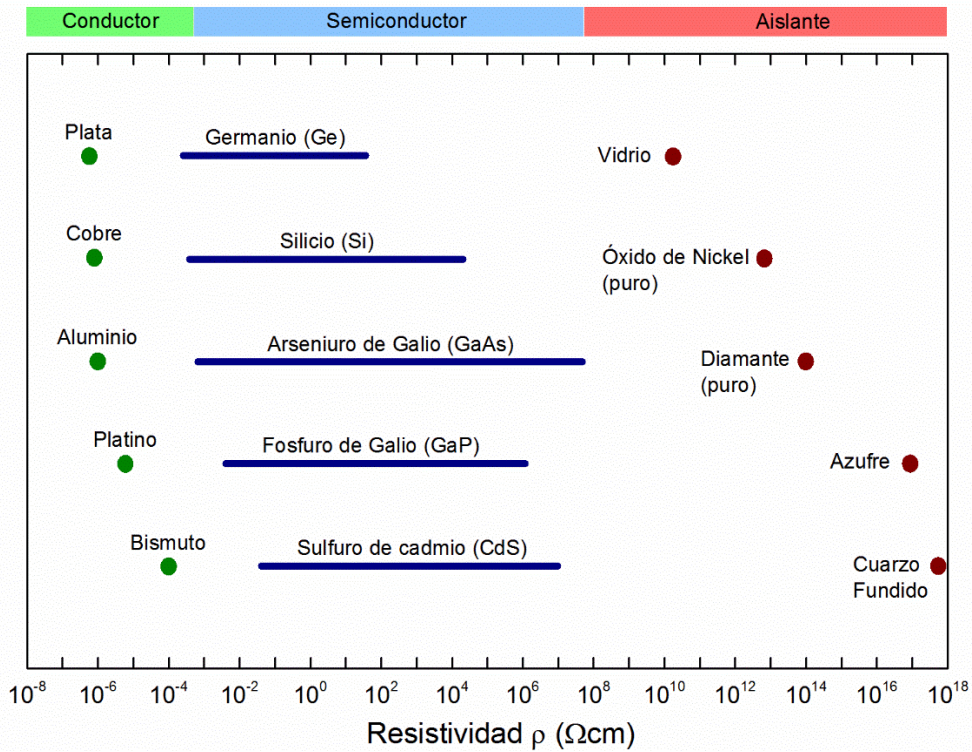


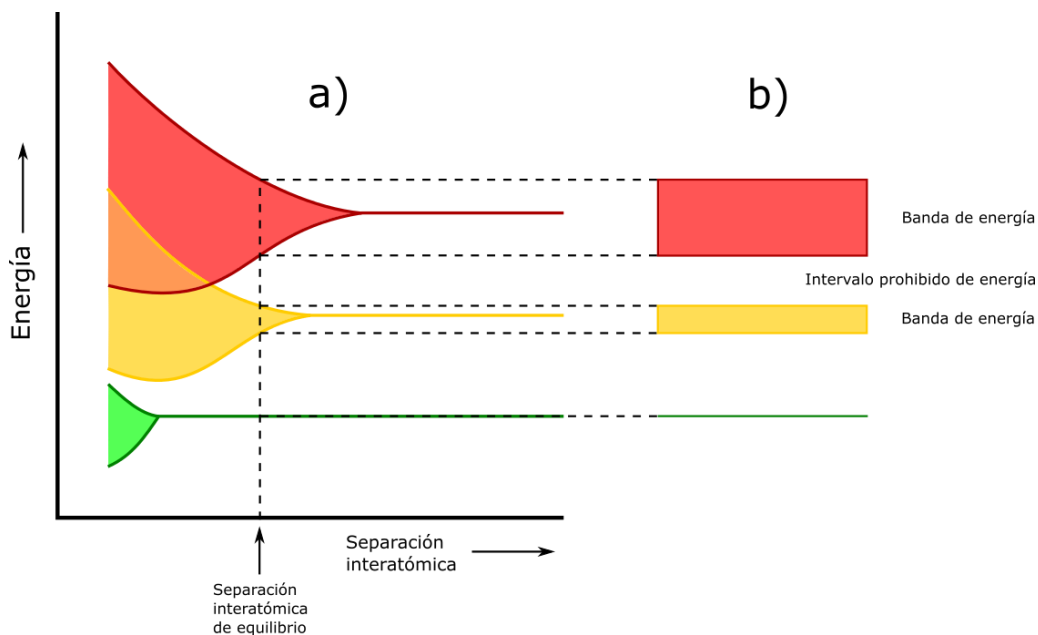
Figura 3. Rango de resistividades típicas para aislantes, semiconductores y conductores. Tomada de S. M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, Wiley, Ney York (1985). Copyright

### 2.2.2 Estructura de las bandas de energía

En todos los conductores, semiconductores y muchos materiales aislantes, la magnitud de la conductividad eléctrica depende mucho del número de electrones disponibles para participar en el proceso de conducción. Ahora bien, no todos los electrones de cada átomo se aceleran por la acción de un campo eléctrico. El número de electrones que puede participar en la conducción eléctrica en determinado material se relaciona con la distribución de los estados electrónicos o niveles de energía, y, por lo tanto, con la manera en que estos estados son ocupados por electrones. En cada átomo individual existen niveles de energía discretos que pueden ser ocupados por electrones, dispuestos en niveles y subniveles. Los niveles se designan mediante números enteros (1, 2, 3, etc.), y los subniveles mediante letras (*s, p, d, f*). En cada uno de los subniveles *s, p, d, f* existen uno, tres, cinco y siete estados respectivamente. Los electrones en la mayoría de los átomos ocupan sólo los estados de menor energía, con dos electrones de espín opuesto por cada estado, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.

La configuración electrónica de un átomo presenta la distribución de los electrones dentro de los estados permitidos. No obstante, al extrapolar este planteamiento a materiales sólidos, podemos suponer que un sólido está formado por un gran número de átomos,  $N$ , inicialmente separados entre sí. A distancias de separación relativamente grandes, cada átomo es independiente de todos los demás y tendrá los niveles de energía atómicos y la configuración electrónica que tendría si estuviera aislado. Sin embargo, si los átomos se aproximan unos a otros, los electrones se alteran por la acción de los electrones y núcleos de los átomos adyacentes. Esta influencia es tal que cada estado atómico diferente se divide o desdobra en una serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos en el sólido que forman lo que se denomina una *banda de energía de los electrones* (Figura 4). El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica y empieza con los niveles electrónicos más exteriores, puesto que son éstos los primeros en alterarse a medida que los átomos coalescen. Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, aunque la diferencia de energía entre los

estados adyacentes es muy pequeña. En concordancia con lo anterior, se producen intervalos prohibidos entre las bandas de energía adyacentes, normalmente, la energía localizada en estos intervalos de banda no está disponible para que los electrones la ocupen. Con respecto a la ocupación, cada estado de energía puede aceptar dos electrones, cada uno con espín opuesto. Además, las bandas contendrán los electrones que residían en los niveles correspondientes de los átomos aislados. Desde luego, existirán bandas vacías y posiblemente bandas que estarán ocupadas sólo parcialmente.



**Figura 4. a) Estructuras de bandas de energía en la separación interatómica de equilibrio, b) Energía de los electrones vs la separación interatómica para un grupo de átomos. Tomada de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*.**

Las propiedades eléctricas de un material sólido son consecuencia de su estructura electrónica de bandas, es decir, de la organización de las bandas electrónicas externas y de la manera en cómo se encuentran ocupadas.

A 0 K son posibles cuatro tipos distintos de estructuras de banda. En el primero, la banda de valencia, que es la exterior, sólo está parcialmente llena de electrones. La energía correspondiente al estado de más alta energía a 0 K se denomina energía de Fermi  $E_F$ . Esta estructura de banda de energía es típica de algunos metales. En particular de aquellos que tienen un solo electrón de valencia  $s$  (por ejemplo, el

cobre). Cada átomo de cobre tiene un electrón  $4s$ , sin embargo, para un sólido de  $N$  átomos la banda  $4s$  capaz de acomodar  $2N$  electrones. Por consiguiente, sólo la mitad de las posiciones de los electrones están ocupadas dentro de la banda  $4s$ . En la segunda estructura de bandas, (que también se encuentra en los metales), hay un traslape de una banda vacía con una banda ocupada, El magnesio tiene esta estructura de banda. Cada átomo aislado de Mg tiene dos electrones  $3s$ . Sin embargo, cuando se forma el sólido, las bandas  $3s$  y  $3p$  se traslapan. En este caso y a  $0\text{ K}$ , la energía de Fermi se toma como la energía por abajo de la cual, para  $N$  átomos, están llenos  $N$  estados, con dos electrones por estado.

Las últimas dos estructuras de banda son similares; la *banda de valencia* que está completamente llena con electrones está separada de una *banda de conducción* vacía, y entre ellas existe un *intervalo prohibido de energía*. En los materiales estequiométricamente puros los electrones no tienen energía en este intervalo. La diferencia entre las dos estructuras de bandas radica en la magnitud del intervalo prohibido de energía. En los materiales que son aislantes, el intervalo prohibido es relativamente ancho (mayor que  $3.5\text{ eV}$ ), mientras que en los semiconductores es estrecho (menor que  $3.5\text{ eV}$ ). La energía de Fermi para estas dos estructuras de bandas se localiza en el intervalo prohibido de energía, cerca del centro.

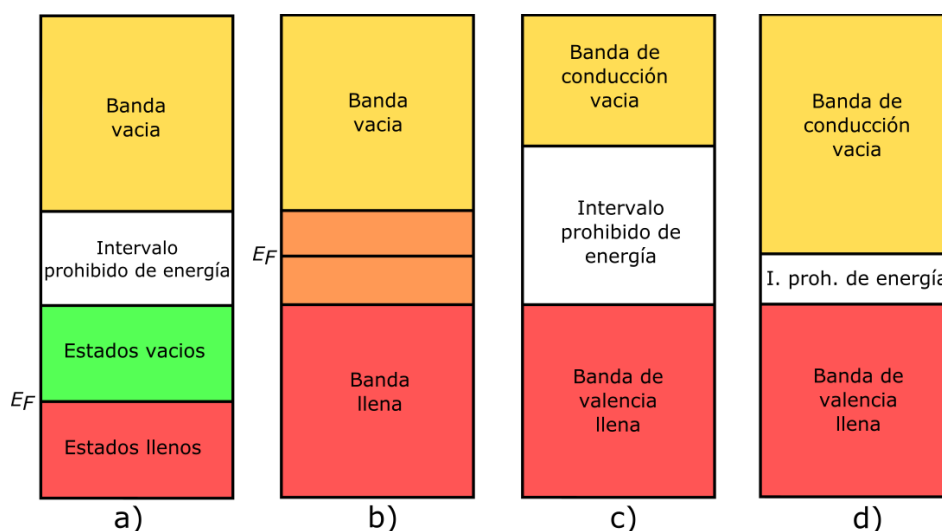


Figura 5. Estructura de bandas electrónicas posibles. a) metales como Cu, b) metales como Mg, c) banda característica de aislantes, d) banda característica para semiconductores.

## 2.3 Semiconductores

Los semiconductores son materiales con un amplio rango de aplicaciones debido a su capacidad para cambiar su conductividad eléctrica. Con la adición de pequeñas cantidades de impurificantes, conocidos como dopantes, la conductividad del material puede cambiar en varios ordenes de magnitud con la adición de pequeñas cantidades de dopantes, del orden de partes por billón. Los conceptos fundamentales de materiales semiconductores y los mecanismos físicos son clave para entender los dispositivos fotovoltaicos. Los mecanismos físicos que explican la operación de uniones pn y sus variantes forman parte de la base no solo de celdas solares, sino también de otros dispositivos como láseres, diodos, diodos emisores de luz (LED), transistores, entre otros.

### 2.3.1 Semiconductores intrínsecos

En los semiconductores cuando un electrón es excitado a la banda de conducción deja detrás un "electrón ausente" en uno de los enlaces covalentes, o en términos de bandas, un estado electrónico vacante en la banda de valencia. Bajo la influencia de un campo eléctrico, la posición de este "electrón ausente" dentro de la red cristalina es ocupada por otro electrón de valencia para completar el enlace, pero a su vez, deja un "electrón ausente" en otra posición. Como esta situación se repite sucesivamente, puede considerarse que "el electrón ausente" tiene movilidad. Este proceso se simplifica tratando al electrón ausente de la banda de valencia como una partícula cargada positivamente llamada *huevo*. Se considera que un huevo tiene una carga de la misma magnitud que la del electrón, pero de signo opuesto. Así, en presencia de un campo eléctrico, los electrones y los huecos excitados se mueven en direcciones opuestas. Además, en los semiconductores tanto los electrones como los huecos son dispersados por las imperfecciones de la red.

A 0 K, los electrones de valencia ocupan todos los estados hasta un nivel de energía máximo,  $E_v$ . Desde el borde superior de la banda de valencia hasta el borde inferior de la banda de conducción  $E_c$ , hay una brecha de energía libre de estados  $E_g$  donde

los electrones no pueden ubicarse. Por encima de  $E_c$ , existen un conjunto de estados para electrones que se encuentran vacío. La generación de pares electrón-hueco produce un número igual de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. En la banda de conducción los electrones se comportan como electrones libres.

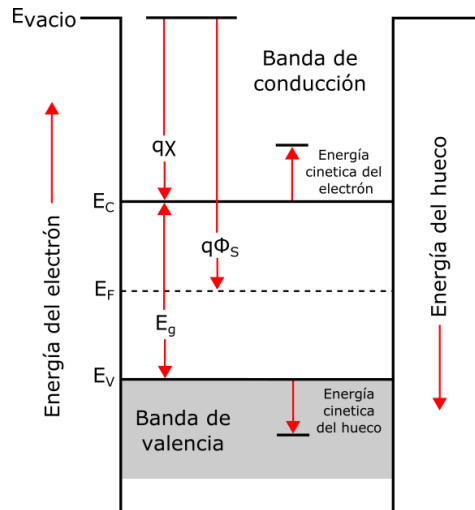


Figura 6. Diagrama de energía de un semiconductor intrínseco.

Del mismo modo, se encuentran los huecos en la banda de valencia. El aumento de la energía para ellos es equivalente a la disminución de la energía de los electrones, y viceversa. La magnitud de la brecha de energía, es una característica clave de los semiconductores, Por ejemplo, para Si,  $E_g = 1.12$  eV.

$$F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad (2.7)$$

Una de las dos energías que desempeñan un rol importante en los semiconductores es, la energía de Fermi  $E_F$ . En un semiconductor intrínseco,  $E_F$  se encuentra precisamente en la mitad de la brecha de energía. Este valor depende de la probabilidad de ocupación de electrones de acuerdo a la función Fermi-Dirac (ecuación 2.7), esta función nos especifica la probabilidad de que un nivel electrónico  $E$  se encuentre ocupado, a 0 K esta probabilidad es de 0.5. De igual

forma, para cada electrón que es excitado a la parte inferior de la banda de conducción conforme la temperatura aumenta, un hueco se genera en la parte superior de la banda de valencia. La desocupación de estados de valencia se equilibra con la ocupación de los estados de conducción, por lo que de nuevo la  $E_F$  se encontrará a la mitad de sus respectivas energías. Otro nivel de energía importante es la función de trabajo de semiconductores,  $q\Phi_s$ . Al igual que en los metales, la función de trabajo es la energía necesaria para elevar un electrón desde el  $E_F$  a un nivel justo por fuera del semiconductor conocido como *nivel de vacío*. Cuando los electrones alcanzan el nivel de vacío y descienden hasta el nivel de  $E_C$  (no  $E_F$ ) pierden una energía  $q\chi$  conocida como afinidad electrónica. Para calcular la concentración de portadores  $n$  y  $p$  consideramos las siguientes ecuaciones:

$$n = N_C \cdot e^{\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)}; N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.8)$$

$$p = N_V \cdot e^{\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)}; N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.9)$$

Donde  $N_C$  y  $N_V$  son la densidad de estados disponibles para electrones y huecos en  $E_C$  y  $E_V$  respectivamente,  $m_n^*$  y  $m_p^*$  son las masas efectivas de cada portador. De tal modo que también es posible calcular el nivel de Fermi sustituyendo términos y despejando  $E_F$ :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_V}{N_C}\right) \quad (2.10)$$

### 2.3.2 Semiconductores extrínsecos

Los materiales semiconductores más utilizados presentan un impurificamiento o dopaje para mejorar sus características dependiendo de la aplicación. Si nosotros consideramos el arreglo de átomos de Si intrínseco y a su vez agregamos

elementos de la familia VA, este adquiere un carácter *tipo n*, lo cual significa que existirá un exceso de electrones disponibles para conducir. La Figura 7a) nos muestra el resultado de un dopaje tipo n.

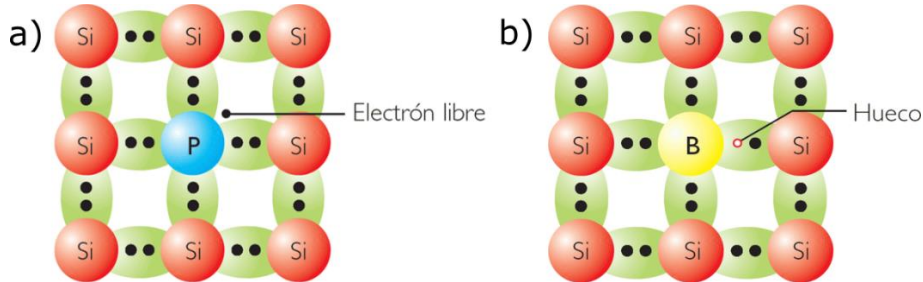


Figura 7. Arreglo bidimensional de Si extrínseco: a) dopaje tipo n, b) dopaje tipo p.

Después de completar los enlaces covalentes de Si, sigue existiendo un electrón extra. Con una pequeña cantidad de excitación térmica este electrón se desprende y entra en la banda de conducción. En el proceso el dopante se ioniza y adquiere una carga positiva +1. Las implicaciones de la incorporación de un dopante tipo n se pueden visualizar en el diagrama de bandas correspondiente de la Figura 8a) donde se presentan las energías de ionización de elementos de la familia VA,  $E_d$ . Puesto que los elementos de tipo n dopado donan electrones a la banda de conducción son conocidos como *donantes*.

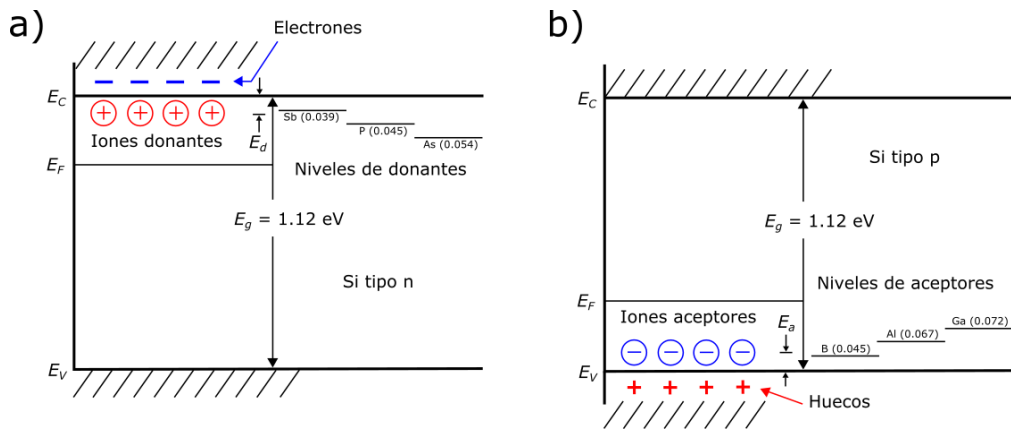


Figura 8. Diagrama de bandas de Si dopado, a) dopantes *tipo n*, b) dopantes *tipo p*

De forma análoga, los elementos de la columna III A pueden sustituir átomos de Si en la red y crear un semiconductor *tipo p* que posea un exceso de huecos. Esto se debe a la naturaleza trivalente de los átomos dopantes. Los átomos se encuentran a un electrón de completar sus enlaces covalentes. Ellos aceptan este electrón de



la banda de valencia de Si, dejando detrás un hueco. Esta es la razón por la que este tipo de dopantes se denominan *aceptores*. El diagrama de átomos y la estructura electrónica son mostrados en la Figura 7b) y la Figura 8b) respectivamente. El átomo aceptor ionizado entonces adquiere una carga negativa de -1. A raíz de esto, los estados que anteriormente estaban prohibidos dentro de la brecha de energía se han convertido en accesibles a niveles de electrones dopantes. El dopaje de silicio también se acompaña de cambios en la posición del nivel de Fermi. Un desplazamiento hacia arriba de  $E_F$  hacia  $E_C$  en materiales tipo n se debe a la mayor probabilidad de ocupación de electrones de los estados de energía más altos. Por lo tanto, la energía para la que  $F(E) = 1/2$  es proporcional a la cantidad de donantes fácilmente ionizables y se eleva por encima del valor intrínseco o la mitad de  $E_g$ . Por razones similares  $E_F$  cae hacia  $E_V$  en proporción al número de aceptores ionizados presentes.

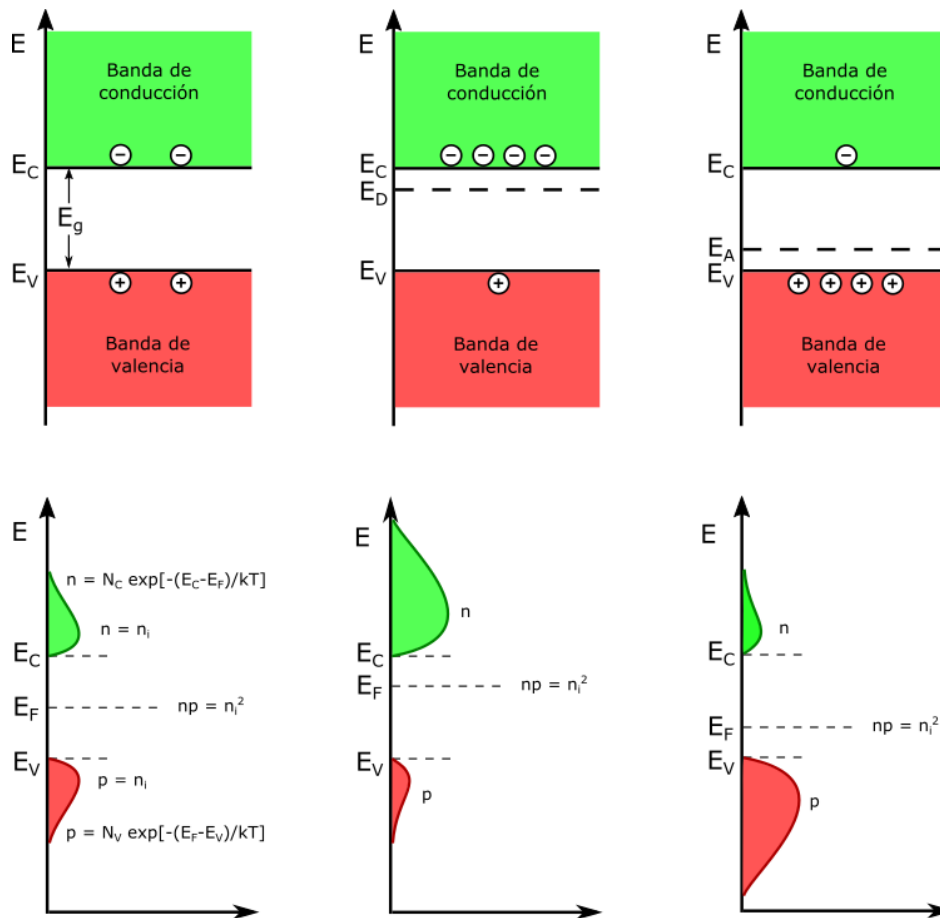


Figura 9. Diagrama esquemático de bandas y concentración de portadores para un semiconductor: a) intrínseco, b) tipo n y c) tipo p.

### 2.3.3 Unión pn

El comportamiento de este tipo de uniones es fundamental para entender el funcionamiento de dispositivos electrónicos como diodos, transistores o celdas solares.

#### Unión pn sin campo eléctrico aplicado

Antes de la formación de unión, en el material *tipo n* existe una nube de electrones de conducción móviles presente en los átomos donantes ionizados inmóviles o fijos cargados positivamente. La carga del electrón negativo equilibra la carga positiva fija. De la misma forma, en el material *tipo p* existe un estado complementario. Allí, una distribución uniforme de huecos móviles se localiza en los enlaces de valencia que rodean los aceptores ionizados inmóviles o fijos con carga negativa.

Cuando se forma la unión, una corriente de electrones fluye del material n al material p, mientras que una de huecos fluye del material p al material n, de manera que los electrones en la banda de conducción llenan huecos en la banda de valencia. Como resultado, se crea una *región de agotamiento* en la cual ni electrones ni huecos móviles pueden permanecer. Debido al proceso de recombinación de cargas, el semiconductor tipo n adquiere una carga positiva y el semiconductor tipo p una carga negativa. Esta distribución de cargas genera un *campo eléctrico interno* que se opone al movimiento de cargas a través de la región de carga de agotamiento.

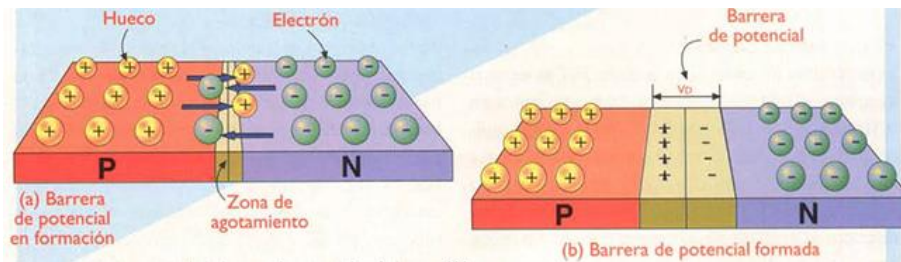


Figura 10. Unión pn en formación (izquierda) y en equilibrio (derecha)

Debido a que en la unión los niveles de las energías de Fermi deben equilibrarse, se presenta un doblamiento de las bandas de ambos materiales en la región de agotamiento. Lejos de esta zona las bandas permanecen intactas. Al ocurrir el doblamiento de bandas, los niveles de las energías de Fermi, las funciones de trabajo y la brecha de energía mantienen el mismo valor. De igual manera que en

los metales, se forma un potencial de contacto  $qV_0$  con magnitud igual a la diferencia entre energías de Fermi  $E_F(n) - E_F(p)$  o equivalentemente a la diferencia entre las funciones de trabajo. Si se aplican potenciales eléctricos externos de la unión es posible lograr desplazamientos de los bordes de banda y de la energía de Fermi.

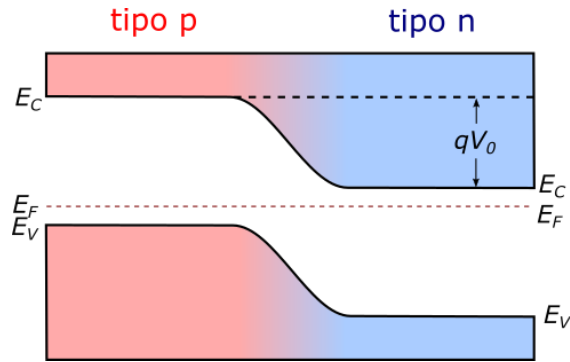


Figura 11. Diagrama de bandas unión pn en equilibrio.

Unión pn bajo un campo eléctrico aplicado

Cuando una diferencia de potencial  $V$  inversa se aplica a través de la unión pn, es decir, una terminal negativa para el lado p y una terminal positiva en el lado n (Figura 12), los respectivos portadores mayoritarios (electrones en el material de tipo n y huecos en el material de tipo p) se alejan de la unión, lo que provoca que en la zona de agotamiento existan menos portadores y esta crezca más. El diagrama de bandas resultante muestra un salto de unión mayor que en la condición de equilibrio, lo que nos da idea de un campo eléctrico más grande. Por mucho los niveles de Fermi ya no son iguales, lo que indica que el equilibrio ya no existe. En este estado prácticamente no circula corriente a través de la unión.

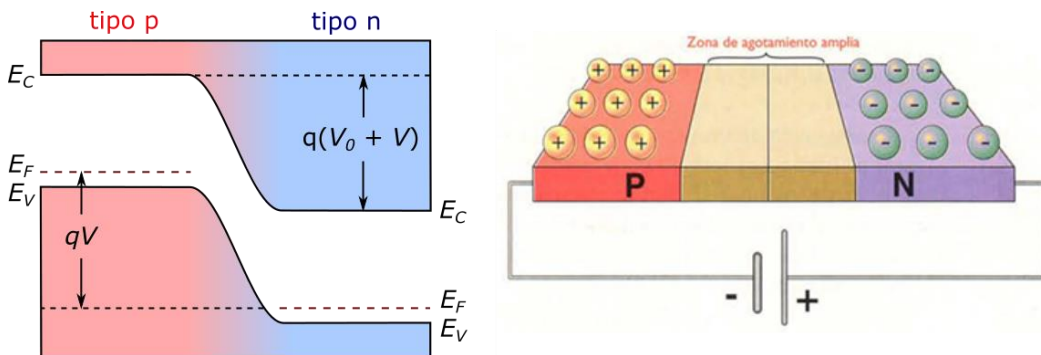


Figura 12. Unión pn bajo un potencial  $V$  inverso

Por otra parte, si se aplica una diferencia de potencial directa  $V$  a través de la unión pn (aplicación del terminal positivo en el lado p y el terminal negativo en el lado n) (FIG), observaremos cómo el potencial  $V_0$ , el campo eléctrico generado, y la anchura de la región de agotamiento en la unión se reducen. Los electrones mayoritarios desde el lado n se sienten atraídos por el lado p, y los huecos mayoritarios del lado p al lado n, provocando recombinación. Cualquier pérdida de portadores se repone por la fuente de energía externa de modo que existirá un continuo flujo de corriente. Cuanto mayor sea el grado de polarización directa, mayor será el flujo de corriente.

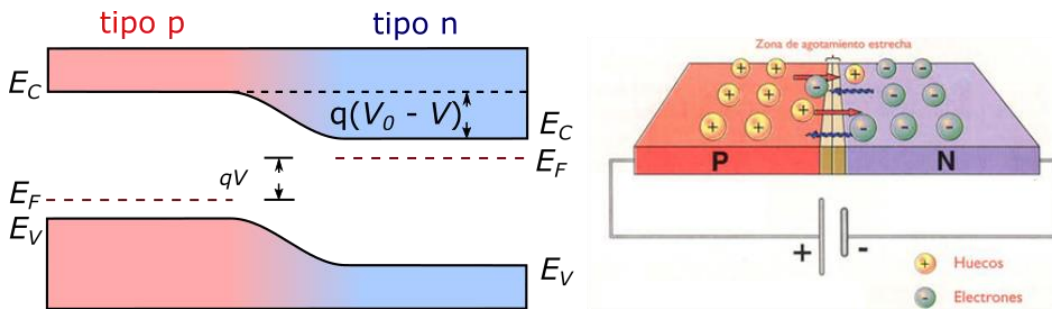


Figura 13. Unión pn bajo un potencial directo.

De esta manera vemos que la unión pn se puede comportar como un rectificador; la corriente fluye solamente para una diferencia de potencial positiva, pero no lo hace si se presenta una diferencia de potencial negativo. Este tipo de dispositivos es denominado diodo, y se modela matemáticamente a través de la forma:

$$I = I_0 \cdot \left( e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (2.11)$$

Donde  $I$  [A] es la corriente que pasa por el diodo,  $I_0$  [A] la corriente de saturación cuando el voltaje aplicado [V] es cero,  $q$  [C] la carga eléctrica,  $n$  el factor de idealidad,  $k$ [eV/K] la constante de Boltzmann, y  $T$ [K] la temperatura. El factor de idealidad del diodo determina la desviación de la forma de la curva característica de un diodo respecto a la que tendría un diodo ideal en iguales circunstancias. Esto ocurre debido a defectos en los materiales o en la construcción del diodo.

## 2.4 Celdas solares fotovoltaicas

### 2.4.1 Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de electrones por un material cuando se hace incidir sobre él radiación electromagnética o bien, un flujo de fotones. El efecto fotoeléctrico fue descubierto y descrito por Heinrich Hertz en 1887, al observar que el arco que salta entre dos electrodos conectados a alta tensión alcanza distancias mayores cuando se ilumina con luz ultravioleta que cuando se deja en la oscuridad.

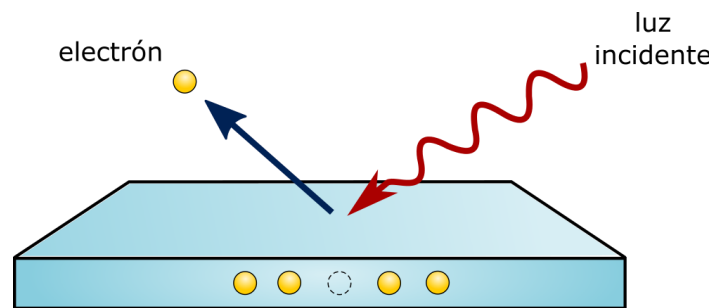


Figura 14. Efecto fotoeléctrico

La descripción teórica del fenómeno se atribuye a Albert Einstein, quien publicó en 1905 el artículo “Heurística de la generación y conversión de la luz”, basando su formulación de la fotoelectricidad en una extensión del trabajo sobre los cuantos de Max Planck<sup>[14]</sup>. Los fotones de luz tienen una energía característica determinada por la longitud de onda del mismo dada por la ecuación 2.2:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.11)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck [Js],  $\lambda$  es la longitud de onda [m],  $c$  es la velocidad de la luz [ $\text{ms}^{-1}$ ] y  $\nu$  es la frecuencia de onda [ $\text{s}^{-1}$ ]. Si un electrón absorbe energía de un fotón y este posee una cantidad de energía mayor que la función de trabajo  $\phi$  del material, entonces puede ser extraído del material. Si la energía del fotón es demasiado pequeña, el electrón es incapaz de escapar de la superficie del material.

Los cambios en la intensidad de la luz no cambian la energía de sus fotones, tan sólo su número y por lo tanto la energía de los electrones emitidos no depende de la intensidad de la luz incidente, sino de la longitud o frecuencia de onda del fotón. Si el fotón es absorbido, parte de la energía se utiliza para liberarlo del átomo y el resto contribuye a dotar de energía cinética a la partícula libre. En principio, todos los electrones son susceptibles de ser emitidos por efecto fotoeléctrico. Sin embargo, los electrones más externos son los que necesitan menor cantidad de energía para salir.

### 2.4.2 Principio de funcionamiento de celdas solares

Las celdas solares fotovoltaicas son dispositivos optoelectrónicos que son capaces de absorber la radiación solar incidente (flujo de fotones) y convertirla en una corriente eléctrica (flujo de electrones), por lo que al obtener esta corriente eléctrica es posible aprovecharla para llevar a cabo trabajo. La estructura de una celda solar comercial como las de Silicio se puede apreciar en la Figura 15.

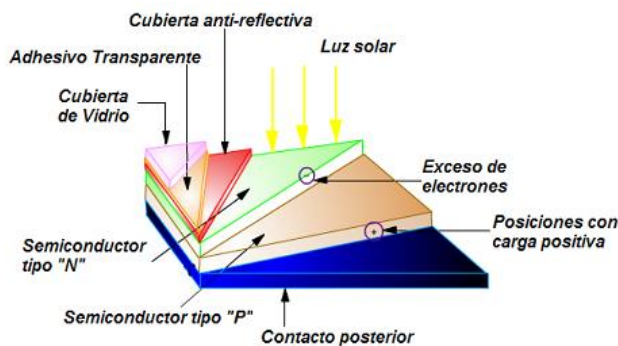


Figura 15. Estructura de una celda solar de Si comercial.

Para que una celda solar pueda producir un flujo de corriente *generada por luz*, deben ocurrir dos procesos. El primero es la absorción de fotones incidentes para crear *pares electrón-hueco*. Los pares electrón-hueco son generados en la celda, siempre y cuando el fotón incidente posea una energía  $h\nu$  mayor que la del ancho de banda prohibida  $E_G$  del material. Sin embargo, estos serán meta-estables y sólo existirán, en promedio, para un período de tiempo antes de que se recombinen. Si esto ocurre, entonces el par electrón-hueco generado se pierde y se vuelve imposible obtener corriente eléctrica dispositivo.

Un segundo proceso, la recolección de estos portadores, impide que ocurra la recombinación mediante el uso de la unión pn, que, a través del campo eléctrico generado por los iones inmóviles cargados, separan espacialmente al electrón y al hueco. Cuando los portadores minoritarios generados por la luz llegan a la unión pn, cruzan la región de agotamiento a través del campo eléctrico alcanzando la otra zona de la unión, donde se convierte en portador mayoritario. Cuando el emisor y la base de la celda solar están conectados entre sí, los portadores generados por luz fluirán a través del circuito externo.

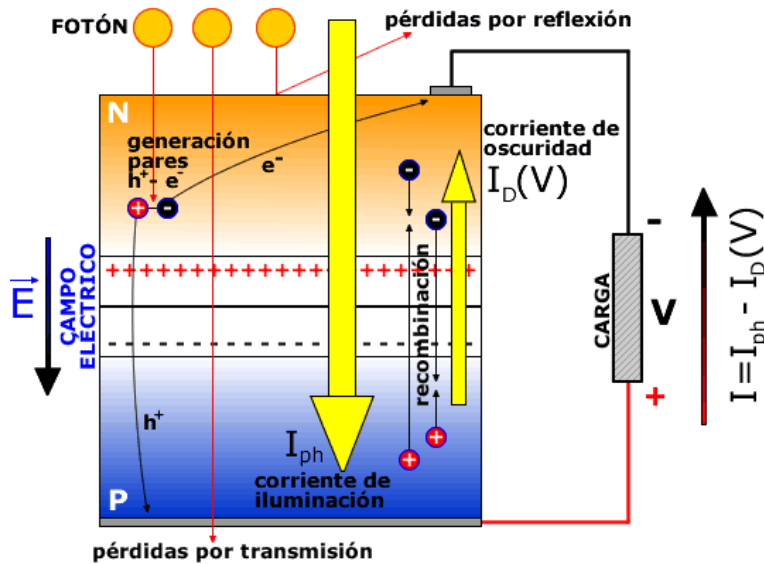


Figura 16. Procesos internos en una celda solar.

Esta corriente de portadores generados por luz, denominada fotocorriente  $I_{ph}$ , es aprovechable por un circuito externo. Sin embargo, la presencia de tensión en los terminales de la unión (por ejemplo, la diferencia de potencial en una resistencia alimentada por el dispositivo) reduce la barrera de potencial de la unión, y consecuentemente favorece los procesos de recombinación que, como fue descrito anteriormente, constituyen la corriente del diodo, que ahora denominaremos corriente de oscuridad  $I_D$ . Estas dos corrientes coexisten en sentido contrapuesto. La corriente total en el dispositivo se expresa mediante la ecuación 2.12.

$$I = I_{ph} - I_D \cdot \left[ e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] \quad (2.12)$$

### 2.4.3 Circuito equivalente y parámetros de una celda solar

Para analizar el comportamiento de una célula en un circuito es conveniente emplear modelos equivalentes alternativos a la ecuación 2.12. La corriente fotogenerada puede ser modelada con un generador de corriente mientras que la corriente de oscuridad puede ser representada con un diodo tal y como se hace en la Figura 17. En ella se incluyen una resistencia en serie  $R_s$ , que proviene de la resistencia del paso de los portadores a través de las diferentes capas de la celda, desde la unión pn hasta los contactos metálicos. Cuando ésta es muy alta reduce el factor de llenado  $FF$  de la celda, el cual será explicado más adelante. Además, también incluye una resistencia en paralelo  $R_p$ , la cual se debe a defectos o diseño en las celdas solares que provocan fugas de corriente, posibles cortocircuitos o finalmente favorecer la recombinación. Cuando ésta es muy baja provee caminos alternativos al flujo de corriente, por lo que la corriente generada será mucho menor y también reducirá el voltaje de salida de la celda.

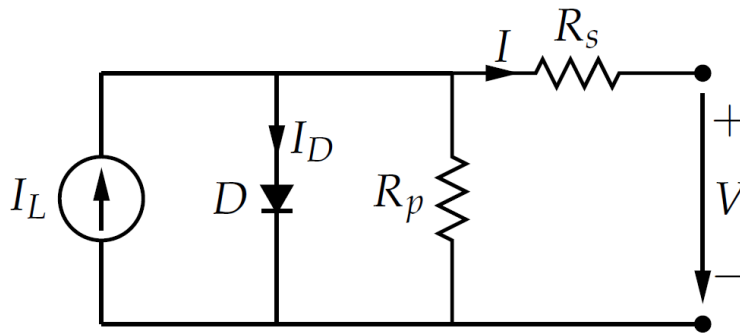


Figura 17. Circuito equivalente de una celda solar.

Considerando los parámetros definidos en el párrafo anterior, podemos obtener un modelo real más completo de la ecuación 2.12:

$$I = I_{ph} - I_D \left\{ e^{\left[ \frac{q(V+IR_s)}{nkT} \right]} - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (2.13)$$

Como describe la ecuación 2.13, la corriente de una celda solar es un balance entre la fotocorriente y la corriente de oscuridad que, a su vez, depende de la diferencia de potencial aplicado en los terminales del dispositivo. Cuando la diferencia de potencial aplicado es nula (la celda está en corto circuito) la corriente se debe



exclusivamente a la fotocorriente. Conforme la diferencia de potencial aumenta, el valor de la corriente permanece casi constante hasta las cercanías del valor de potencial en el que la unión pn comienza a conducir, a partir de este punto, la corriente disminuye abruptamente hasta alcanzar un valor nulo (celda en circuito abierto) donde la fotocorriente y la corriente de oscuridad quedan compensadas, como se puede ver en la Figura 18.

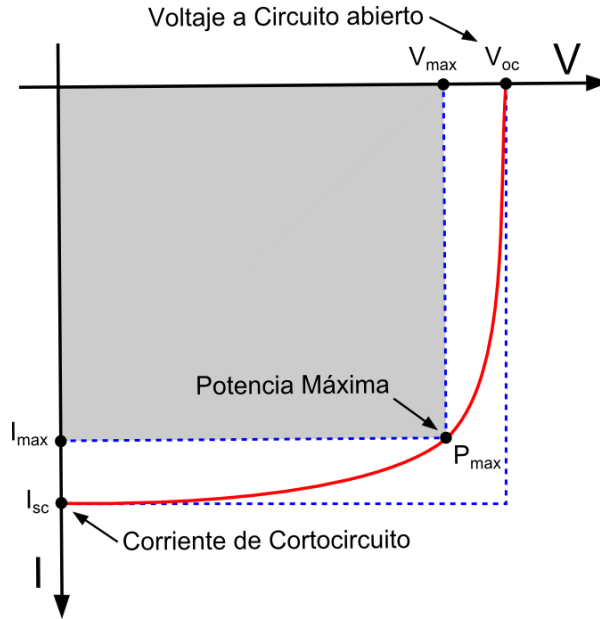


Figura 18. Curva I-V (corriente-voltaje) de una celda solar

Los dos puntos extremos de cortocircuito y circuito abierto quedan definidos con dos parámetros, la corriente de cortocircuito,  $I_{sc}$ , y la tensión de circuito abierto,  $V_{oc}$ . La corriente de cortocircuito es fácilmente calculable a partir de la ecuación 2.13 al considerar  $V = 0$ .

$$I_{sc} = I(0) = I_{ph} \quad (2.14)$$

Mientras que la tensión de circuito abierto se deduce con la condición  $I = 0$ :

$$V_{oc} = V(0) = n \cdot \frac{kT}{q} \cdot \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.15)$$

### Punto de máxima potencia

Una celda solar puede operar en un amplio rango de potenciales e intensidades de corriente. Esto puede lograrse variando la resistencia de la carga, en el circuito eléctrico, por una parte, y por la otra variando la impedancia de la celda desde el valor cero (valor de cortocircuito) a valores muy altos (circuito abierto). Dentro de estos intervalos, se puede determinar el punto de potencia máxima teórica  $P_{\max}$ , es decir, el punto que maximiza el producto *Corriente-Voltaje* o lo que es lo mismo, la carga para la cual la celda puede entregar la máxima potencia eléctrica. Todos estos valores están definidos gráficamente en la Figura 18.

$$P_{\max} = I_{\max} \cdot V_{\max} \quad (2.16)$$

### Factor de llenado (FF)

Observando la Figura 18, podemos apreciar que el área encerrada por el rectángulo definido por el producto de la ecuación 2.16 es inferior a la representada por el producto  $I_{sc} V_{oc}$ . La relación entre estas dos superficies se cuantifica con el factor de llenado:

$$FF = \frac{I_{\max} \cdot V_{\max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.17)$$

Conforme el Factor de llenado sea más cercano a 1, más acentuado será la esquina donde se localiza en el punto de máxima potencia. Conociendo los valores de  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  es posible calcular la potencia en el punto de máxima potencia, dado por:

$$P_{\max} = FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc} \quad (2.18)$$

### Eficiencia de conversión

La eficiencia de una celda solar es la relación entre la potencia eléctrica de salida de una celda solar y la potencia incidente de energía en forma de radiación ( $I_R$ ). Esto se manifiesta como el porcentaje de la energía solar que se convierte en energía eléctrica al estar expuesta al Sol.

$$\eta = \frac{P_{\max}}{I_R} \quad (2.19)$$

Por convención, la eficiencia en celdas solares se mide en las condiciones de prueba estándar (STC) a menos que se indique lo contrario. STC especifica una temperatura de 25 °C y una irradiancia de 1,000 W/m<sup>2</sup> con una masa de aire 1.5 (AM 1.5) espectro. Estas condiciones corresponden a un día claro con la luz solar que incide sobre una superficie de 37° inclinado frente con el sol en un ángulo de 41,81 ° por encima del horizonte<sup>[15]</sup>.

## 2.5 Celdas solares basadas en perovskitas híbridas

En el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, las celdas solares basadas en perovskitas de haluros de plomo (PSC) se han convertido en los dispositivos fotovoltaicos más prometedores debido al rápido progreso de la eficiencia de conversión de energía (PCE), teniendo el potencial de poder desarrollarse a una escala a nivel industrial<sup>[16]</sup>. Dentro de las propiedades de las perovskitas de haluros de plomo se encuentran la capacidad de realizar un transporte de carga ambipolar, una gran longitud de difusión de portadores de carga (electrones y huecos) y una brecha de energía adecuada con respecto al espectro solar<sup>[17]</sup>. Dentro de una celda solar con este material, la capa de perovskita funge como absorbedor de luz entre dos electrodos para transportar los portadores de carga. Para facilitar el transporte y la extracción de carga, en esta estructura se integran materiales conocidos como transportadores de electrones (ETL) o bien, materiales transportadores de huecos (HTL). Estos materiales disminuyen la barrera de energía entre la capa de perovskita y los electrodos, favorecen el alineamiento energético y bloquean el paso de los portadores de carga contrarios. Además, debido a la inestabilidad de las perovskitas a factores como la humedad o temperatura o luz<sup>[18]</sup>, estas capas realizan un rol de protección fundamental frente al ambiente.

### **2.5.1 Estructura de celdas solares de perovskita y materiales transportadores de carga**

Dependiendo de la estructura y materiales involucrados se ha utilizado óxido de estaño dopado con flúor (FTO) o bien óxido de estaño dopado con indio (ITO) como TCO con una función de trabajo de 4.4 eV y 4.7 eV, respectivamente.

#### Materiales transportadores de electrones (ETL)

El ETL usado en la mayoría de celdas solares con estructura normal es Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Si bien con él se han obtenido algunas de las mejores eficiencias<sup>[19]</sup>, es un material que requiere de altos tratamientos térmicos ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) para obtener películas compactas y conductoras<sup>[20]</sup>. Además de eso, las celdas de PVK basadas en  $\text{TiO}_2$  tienen problemas de inestabilidad debido a la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  expuesto a luz UV, lo cual provoca la degradación de la capa de PVK<sup>[21]</sup>. Sumado a eso, existe un alineamiento imperfecto entre la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  y PVK, y esto representa una barrera para la extracción de electrones. Algunas estrategias para mitigar estos problemas han sido la formación de composites con otros materiales<sup>[22]</sup>, un control de la morfología<sup>[23]</sup>, o el dopado con metales para mejorar las propiedades eléctricas y electrónicas<sup>[24]</sup>.

Óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) es un material adecuado para usarse como ETL ya que presenta un comportamiento anti-reflectivo, alta transparencia, alta cristalinidad y buena conductividad eléctrica con una movilidad electrónica dos veces mayor a la del  $\text{TiO}_2$ <sup>[25]</sup> con buenas capacidades para extraer carga. Puede obtenerse por métodos como depósito giratorio (spin coating), depósito por baño químico<sup>[26]</sup>, procesos de combustión<sup>[27]</sup>, electrodeposición<sup>[28]</sup>, depósito de capa atómica<sup>[29]</sup>. Con este material se ha reportado una disminución en las propiedades fotovoltaicas de dispositivos, sin embargo, esto no se encuentra asociado a una degradación de los materiales, sino que es resultado de la naturaleza ferroeléctrica de la PVK que acumula portadores de carga en la interfaz, lo cual interfiere con el flujo de corriente eléctrica bajo iluminación<sup>[30]</sup>. Si bien este tipo de celdas también presentan histéresis, esta se ha reducido o eliminado utilizando mono capas auto

ensamblables de fullereno ( $C_{60}$ -SAM) en la interfaz ETL/PVK, o bien una fase de  $PbI_2$  a manera de pasivación. Otra de las estrategias es el dopado con metales como  $Li^{[31]}$ ,  $Sb^{[32]}$ ,  $Y^{[33]}$ ,  $Nb^{[34]}$ . Así mismo también se ha probado la combinación en compositos con PCBM<sup>[35]</sup>,  $C_{60}$  y puntos cuánticos (QD) de grafeno<sup>[36]</sup>, e incluso una nano capa de MgO entre el TCO y ETL, todos demostrando una reducción de la histéresis a través de la mejora en la extracción de electrones<sup>[37]</sup>. Óxido de Zinc (ZnO) es otro compuesto que también ha sido utilizado como ETL para celdas solares de PVK<sup>[38]</sup>. Posee una alta movilidad de electrones y puede ser depositado por diferentes métodos de solución<sup>[39], [40]</sup> y físicos<sup>[41], [42]</sup>. Muchos de los cuales no requieren una alta temperatura de procesamiento, sin embargo, también presenta problemas de estabilidad en su interacción con PVK<sup>[43]</sup>. Por lo que se han propuesto tratamientos para pasiva la superficie de ZnO, así como la introducción de capas buffer, compositos basados en ZnO<sup>[44]</sup> y modificadores interfaciales<sup>[45]</sup>.

Otro óxido metálico que ha sido estudiado es el óxido de Tungsteno ( $WO_x$ ). Este material, al igual que todos los anteriores, posee una conductividad tipo n, presenta una alta movilidad de electrones y un ancho de banda prohibido ajustable de 2 eV - 3 eV. Sin embargo, uno de los inconvenientes es que los dispositivos elaborados con este ETL presentan un voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) bajo y factor de llenado (FF) reducido, provocado por recombinación de carga en la interfaz<sup>[46]</sup> y por una fuerte actividad foto catalítica de manera similar al  $TiO_2$ <sup>[47]</sup>. Para superar este inconveniente se ha trabajado tanto con películas amorfas y combinadas en compositos  $TiO_x$ - $WO_x$ <sup>[48]</sup>, que reducen la recombinación, realizando dopados del material con Niobio (Nb)<sup>[49]</sup> o incorporando  $C_{60}$ <sup>[50]</sup> en la interfaz con PVK, mejorando la estabilidad del dispositivo. Entre algunos otros materiales que han sido utilizados como ETL encontramos Óxido de Cerio ( $CeO_x$ )<sup>[51]</sup>, Óxido de Niobio ( $Nb_2O_5$ )<sup>[52]</sup>, Oxido de indio ( $In_2O_3$ )<sup>[53]</sup>, también encontramos sulfuros metálicos como Sulfuro de Cadmio ( $CdS$ )<sup>[54]</sup>, Sulfuro de Bismuto ( $Bi_2S_3$ )<sup>[55]</sup>, Sulfuro de Indio ( $In_2S_3$ )<sup>[56]</sup>, así como compuestos ternarios ( $Zn_2SnO_4$ )<sup>[57]</sup>.

En particular  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se presenta como una alternativa interesante ya que es un material no tóxico, con alta concentración y movilidad de portadores de carga<sup>[58]</sup>. Debido a que posee un ancho de banda prohibido alrededor de 1.3 eV - 1.7 eV y un coeficiente de absorción alto, inicialmente fue tomado en cuenta como un material absorbedor de luz<sup>[59]</sup>, <sup>[60]</sup>. También fue utilizado como material sensibilizador en celdas solares de  $\text{TiO}_2$ <sup>[61]</sup>, como capa activa en heterouniones en bulto (BHJ) mezclado con polímeros<sup>[62]</sup> y como conductor tipo n en heterouniones con sulfuro de plomo ( $\text{PbS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ )<sup>[63]</sup>. Sin embargo, hasta la fecha la mayor parte de estos dispositivos han presentado eficiencias de conversión bajas, atribuidas principalmente a un corto tiempo de vida y corta longitud de difusión de portadores si es usado como absorbedor de luz, y una tenue conductividad tipo n como aceptor de electrones. De acuerdo a estudios teóricos, la conductividad tipo n que presenta se debe a defectos intrínsecos del material, como vacancias de azufre (S) y defectos intersticiales independientes de la forma de fabricación<sup>[64]</sup>. Estos actúan como donadores, lo que provoca la conductividad tipo n observada y hacen complicada una conductividad tipo p. No obstante, existe un reporte donde  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ha sido utilizado de manera eficiente como conductor tipo n en una celda de perovskita con estructura inversa: ITO/NiO/PVK/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ /Au. En este caso, la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fue depositada por evaporación térmica con estructura cristalina amorfa y mostró una eficiencia de 13% con alta estabilidad debido a la naturaleza hidrofóbica de la película<sup>[55]</sup>. Para mejorar la conductividad de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se han realizado dopados con elementos como Cu<sup>[65]</sup>, Ag<sup>[66]</sup>, Sb<sup>[67]</sup>, Si<sup>[68]</sup>, y Cl<sup>[69]</sup>, sin embargo, su influencia en la conductividad eléctrica no ha sido establecida de manera clara.

Algunos compuestos orgánicos han sido aplicados como ETL en celdas solares de perovskita. Buckminsterfullereno o futboleno ( $\text{C}_{60}$ )<sup>[70]</sup> es un fullereno con gran capacidad de transporte de electrones. Posee una alta movilidad electrónica y puede fabricarse a través de procesos a baja temperatura y utilizarse en estructuras normales de celdas. Es fabricado en procesos de spin coating, o bien procesos que requieren vacío y ha demostrado una baja histéresis en celdas solares utilizando espesores muy bajos<sup>[71]</sup>. [6,6] fenil- $\text{C}_{61}$ -ácido butírico metil ester (PCBM) es un

fullereno que puede recolectar y transportar electrones eficientemente a través de la interfaz PCBM/PVK, además puede pasivar las fronteras de grano y reducir la densidad de trampas. Es utilizado principalmente en celdas solares invertidas<sup>[72]</sup> debido a que representa un desafío depositar una película uniforme y compacta de PVK sobre este material. Sin embargo, esto se ha logrado utilizando dietil éter como solvente ortogonal en un proceso de modificación de solvente que permite depositar una capa de PVK sin dañar el PCBM<sup>[73]</sup>. Este compuesto también se ha utilizado en conjuntos con TiO<sub>2</sub> amorfo (TiO<sub>x</sub>). También han sido utilizadas otras moléculas orgánicas como PCBDAN<sup>[74]</sup>, PEI<sup>[75]</sup> y CPTA<sup>[76]</sup> a manera de capas interfaciales, las cuales ayudan a disminuir la barrera entre el TCO y el ETL y disminuir la histéresis de los dispositivos.

#### Materiales transportadores de huecos (HTL)

En el caso de los materiales conductores de huecos (HTL), el material más utilizado es Spiro-OMeTAD y con su uso se han obtenido eficiencias de conversión altas. Sin embargo, es uno de los materiales más costosos en el dispositivo debido a lo complicado de su síntesis y purificación<sup>[77]</sup>. Además, debido a que presenta una baja conductividad, es dopado con Terbutil-piridina (TBP) y sales de Litio (LiTFSI) disueltas en acetonitrilo, estas últimas son higroscópicas y promueven la degradación de PVK<sup>[78]</sup>. De igual forma se encuentra reportado que durante la evaporación del ánodo (Au), por encima de los 70 °C se produce una migración de los átomos de Au a través de la capa de Spiro OMeTAD, logrando un contacto directo con PVK y provocando una pérdida en V<sub>oc</sub> y FF<sup>[79]</sup>.

En el caso de poli 3-hexiltiofeno (P3HT), uno de los materiales más utilizado en celdas solares orgánicas, posee una respetable movilidad de huecos y buena estabilidad<sup>[80]</sup>. Es una opción libre de dopantes<sup>[81]</sup>, sin embargo, no alcanza las eficiencias de conversión de energía (PCE) mostradas por Spiro-OMeTAD en su estado puro. PEDOT:PSS es otro material que frecuentemente es utilizado como material conductor de huecos en celdas con estructura invertida. Entre sus ventajas se encuentra una baja temperatura y facilidad en su fabricación<sup>[82]</sup>. Sin embargo,

también se sabe que debido a la acidez de su superficie, tiende a promover la degradación en el TCO y en la capa de PVK<sup>[83]</sup>. Algunas alternativas para inhibir este problema son utilizar  $\text{CrO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[84]</sup> como capas interfaciales para cambiar la superficie y eliminar sus efectos negativos.

Por otro lado, existen compuestos inorgánicos que han sido utilizados como HTL, tal es el caso de Tiocianato de Cobre (I) ( $\text{CuSCN}$ ), es un semiconductor tipo p con un ancho de banda prohibido de 3.6 eV. Posee una banda de valencia de -5.4 eV lo cual lo convierte en una buena alternativa para la transferencia de huecos, ha sido depositado por diferentes técnicas tales como: doctor-blade<sup>[85]</sup>, depósito por goteo (drop casting)<sup>[86]</sup>, electrodeposición<sup>[87]</sup>, spin coating<sup>[88]</sup>, y utilizado en celdas solares de PVK tanto en estructuras normales como invertidas, obteniendo una eficiencias altas con una estabilidad mayor con respecto a PEDOT:PSS fabricada con estructura invertida ITO/ $\text{CuSCN}$ /PVK/ $\text{C}_{60}$ /BCP/Ag<sup>[89]</sup>.

Oxido de Níquel ( $\text{NiO}_x$ ) es un material muy bien estudiado desde el punto de vista de los dispositivos electrónicos orgánicos. Es un semiconductor tipo p debido a vacancias de  $\text{Ni}^{2+}$ , con un ancho de banda prohibido de 3.5 eV, el cual depende de las características de su superficie y las condiciones de depósito del material<sup>[90]</sup>.  $\text{NiO}_x$  ha sido fabricado tanto por métodos químicos como por físicos, como erosión catódica (Sputtering)<sup>[91]</sup>, depósito de capa atómica (ALD)<sup>[92]</sup>, depósito por láser pulsado (PLD)<sup>[93]</sup>. Con respecto a los métodos químicos el más empleado es el spin coating. Este puede hacerse partiendo de una solución precursora formada por una sal de Ni, un solvente orgánico y en ocasiones agregando un estabilizador, depositándolo y posteriormente llevarlo a alta temperatura para remover los componentes orgánicos y cristalizar la película<sup>[94]</sup>. Otro acercamiento al método de spin coating está basado en el uso de nanopartículas o cristales pre-sintetizados que pueden ser mezclados con distintos solventes, incluso agua y depositados para formar una capa compacta<sup>[95]</sup>. Tanto en celdas normales como invertidas de perovskita se han obtenido buenos resultados con este material con eficiencias superiores al 16%.



Oxido de Vanadio ( $V_2O_5$ ) es otro compuesto inorgánico que se ha utilizado como HTL en celdas solares de perovskita formando una bicapa con PEDOT:PSS para intentar disminuir la degradación que este provoca al TCO y al PVK<sup>[96]</sup>. Al igual que muchos óxidos, posee una alta transparencia y una buena movilidad de portadores. Es un material que puede ser usado en cualquiera de los dos tipos de estructuras de celdas para facilitar la extracción de huecos. Además de PEDOT: PSS, es un material que se ha combinado con otros como NiPc-(OBu)<sub>8</sub>. Con los cuales se han obtenido eficiencias de 17%<sup>[97]</sup>.

Oxido de Molibdeno ( $MoO_3$ ) es un modificador interfacial utilizado principalmente en celdas solares orgánicas mejorando la transferencia de huecos al ánodo. Posee un ancho de banda prohibido ~ 3 eV. Este tipo de películas presenten deficiencias de oxígeno, por lo que muchas veces tiene la nomenclatura  $MoO_x$ . Debido a este fenómeno posee una conductividad tipo n. Este material presenta una función de trabajo entre 5.3 y 6.9 eV dependiendo del método de fabricación y el tratamiento de superficie<sup>[98]</sup>. Es un material que ha funcionado en celdas solares orgánicas<sup>[99]</sup>, en celdas solares de heterounión de silicio<sup>[100]</sup>, en celdas solares de heterounión de puntos cuánticos de PbS<sup>[101]</sup>, celdas solares tipo CdS/CdTe<sup>[102]</sup> y heterouniones basadas en  $C_{60}$ <sup>[103]</sup>. Sin embargo, en celdas solares de PVK los resultados iniciales no fueron satisfactorios. De acuerdo a estudios de la interfaz PVK/ $MoO_x$ , a través de espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS) y ultravioleta (UPS) se determinó que en esta interfaz se presenta una reacción química en la cual el Yodo (I) dentro de PVK es reducido por transferencia de electrones hacia  $MoO_x$  y se volatiliza, formando una región sin PVK estequiométrica en la interfaz. Así mismo existe un alineamiento energético que provoca una barrera de 1.36 eV que no favorece la extracción de huecos y una barrera muy pequeña de 0.14 eV que no permite el bloqueo de electrones<sup>[104]</sup>.

Debido a esto,  $MoO_x$  ha sido probado en celdas de PVK en conjunto con diferentes HTL como Spiro OMeTAD<sup>[105]</sup>, NPB<sup>[106]</sup>, y F4-TCNQ<sup>[107]</sup> con la finalidad de evitar tanto la reacción química como el incorrecto alineamiento energético. En materiales

como Spiro OMeTAD esto permite tener una capa protectora que lo blindo de la migración de Au en la evaporación y de la humedad ambiental. En este tipo de estructuras, el espesor de MoO<sub>x</sub> es muy importante, ya que, para espesores menores a 4 nm, no se forma una película compacta que facilite la extracción de carga, mientras que espesores por encima de 10 nm provocan una disminución en los parámetros de desempeño de la celda. Observado principalmente en el FF a causa de una mayor resistencia al paso de corriente<sup>[105]</sup>. La conductividad eléctrica y la función de trabajo de MoO<sub>x</sub> puede variar de manera importante dependiendo del tipo de metal usado como ánodo en celdas solares con estructura convencional. Se ha reportado que muy cerca de la interfaz MoO<sub>x</sub>/Au existe una mayor predominancia de estados de oxidación Mo<sup>5+</sup> con respecto a Mo<sup>6+</sup> debido a una transferencia de carga desde el nivel de Fermi de Au hacia la banda de conducción de MoO<sub>x</sub>. Esto provoca un mayor comportamiento semiconductor y semimetálico del material y una disminución en la función de trabajo, sin embargo, esto solo ocurre en los primeros nanómetros de la interfaz MoO<sub>x</sub>/Au<sup>[108]</sup>.

Considerando las celdas solares de PVK con estructura inversa, MoO<sub>x</sub> ha sido evaluado tanto por métodos de solución<sup>[109]</sup> como por procesos de evaporación térmica<sup>[110]</sup>, en ambos casos no requiere de procesamiento a alta temperatura, sin embargo, se ha observado que utilizando únicamente una capa de MoO<sub>x</sub> no es posible obtener eficiencias altas<sup>[111]</sup>. Los mejores resultados de MoO<sub>x</sub> se obtienen cuando la capa es combinada con otro HTL haciendo mezclas en solución con PEDOT:PSS<sup>[112]</sup>, RGO<sup>[109]</sup>, GO<sup>[113]</sup> o bien, bicapas por evaporación térmica con materiales como TaTm<sup>[114]</sup>, y en un caso muy particular, en la elaboración de OLEDs con 4,4-bis(9-carbazolyl)-bisphenyl (CBP) tanto en bicapa como por co-evaporación<sup>[115]</sup>.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Evaporación Térmica

El método de evaporación térmica consiste en el depósito de películas delgadas mediante una fuente de potencia que evapora material a alta temperatura dentro de una cámara en alto vacío. En este método un crisol de tungsteno, molibdeno o cerámico, que puede tener distintas geometrías, es utilizado como recipiente para el material a evaporar. Cuando este crisol se somete a una alta intensidad de corriente directa, el crisol comienza a calentarse hasta alcanzar la temperatura necesaria para la evaporación o sublimación del material de interés. La condición de alto vacío (debajo de  $10^{-4}$  Torr) facilita el movimiento de las partículas vaporizadas desplazándolas directamente hacia el sustrato que se desea recubrir, en el cual las partículas condensarán y cambiarán a un estado sólido<sup>[116]</sup>. Un esquema del sistema de evaporación térmica se muestra en la Figura 19.

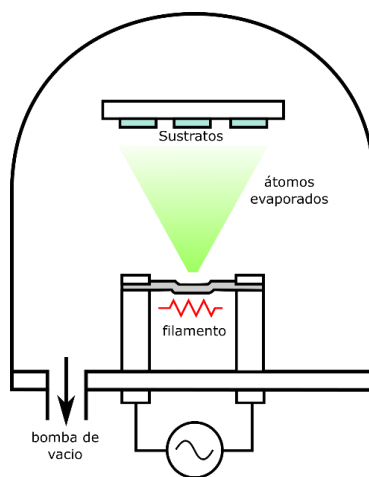


Figura 19. Sistema de evaporación térmica.

### 3.1.1 Metodología de depósito de semiconductores inorgánicos

Utilizando este método de depósito fueron fabricadas tres tipos de películas semiconductoras inorgánicas para su análisis y aplicación en celdas solares de perovskita. El depósito de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoO}_x$  y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  (Co-evaporación) fue realizado utilizando 3 sistemas distintos de evaporación modelo TE12 de INTERCOVAMEX ubicados en el IER-UNAM y en el CIDTER-UPChiapas.

Los sustratos a depositar deben ser lavados con detergente líquido y agua desionizada. Posteriormente se someten a un baño ultrasónico en acetona e isopropanol (IPA). Finalmente son sometidos a un tratamiento UV-Ozono durante 15 min. Posteriormente se coloca cintas de sublimación en las áreas de referencia que no deben ser depositadas. Los sustratos son colocados en el soporte superior mientras que el material a depositar se coloca en el crisol ubicado en la parte inferior de la cámara. La distancia entre material y sustratos es de 25 cm. Mediante bombas se somete a la cámara a un alto vacío del orden de  $10^{-5}$  Torr. Cuando el equipo alcanza esta presión (durante un tiempo estimado de 1.5 – 2 hrs.) se enciende la fuente de potencia y se incrementa paulatinamente la corriente que cruza a través del crisol. Dependiendo de la corriente alcanzada (característica) de cada material inicia la evaporación. La tasa de depósito (en  $\text{Å/s}$ ) se ajusta modificando el valor de corriente en la fuente de potencia para los materiales depositados. En este trabajo osciló entre 0.1 y 1  $\text{Å/s}$ . Una vez que el monitor de espesor (cristal de cuarzo) indica que se alcanzó el espesor deseado, se reduce de manera lenta la corriente de la fuente de poder hasta llegar a cero. Finalmente se ventea la cámara hasta que alcanza la presión ambiental y es posible retirar las muestras depositadas.

Material	Corriente eléctrica	Tasa de depósito
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	40 A – 60 A	0.1 $\text{Å/s}$ – 1.0 $\text{Å/s}$
$\text{MoO}_x$	60 A – 70 A	0.1 $\text{Å/s}$ – 0.5 $\text{Å/s}$
$\text{MoO}_x:\text{Au}$	60 – 70 A @ 120 – 130 A	0.1-0.3 $\text{Å/s}$ @ 0.1-0.3 $\text{Å/s}$

Tabla 2. Condiciones de depósito de semiconductores inorgánicos

### 3.2 Fabricación de celdas solares de perovskita híbrida

Con la finalidad de evaluar el desempeño de los materiales antes mencionados como capas transportadoras de carga (ETL y HTL) o bien como modificadores de interfaz, fueron elaboradas celdas solares de perovskita híbrida con una estructura convencional  $\text{FTO/TiO}_2\text{-c/TiO}_2\text{-mp/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x\text{/HTL/Au}$  bajo la siguiente metodología estandarizada en nuestro laboratorio:

Los sustratos de FTO fueron lavados con detergente líquido, agua desionizada, acetona y alcohol isopropílico en un baño ultrasónico. Los sustratos fueron secados en aire y tratados con UV-Ozono por 15 min. Las películas delgadas de  $\text{TiO}_2\text{-c}$  de 30 nm de espesor fueron preparadas por el método de sol-gel. La solución precursora de titanio se formó con 1.2 ml de isopropóxido de Titanio (Sigma-Aldrich, 97%), disuelto en 20 ml de IPA (Sigma Aldrich, 99.5%) y 0.4 ml de HCl (J.T. Baker, 36.5 – 38 %). La solución fue depositada con una rotación de 2,000 revoluciones por minuto (rpm) durante 1 minuto, secada a 150 °C por 10 minutos y tratada térmicamente a 450°C por 30 minutos. La capa de  $\text{TiO}_2$  mesoporosa ( $\text{TiO}_2\text{-mp}$ ) fue depositada por spin coating a una relación 4:1 de etanol y pasta de  $\text{TiO}_2$  (Greatcell Solar 30NR-D) con una rotación de 4,000 rpm por 30 seg. Posteriormente fue tratada térmicamente a 500°C durante 30 min. La película delgada de PVK híbrida ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) fue preparada en 2 pasos. Inicialmente una solución 1 M de  $\text{PbI}_2$  (Sigma Aldrich, 99%) en Dimetilformamida (DMF) (Anhidro, Sigma Aldrich, 99.8%) fue agitada por 30 minutos a 70 °C. posteriormente 80  $\mu\text{L}$  de la solución fue depositada por goteo y puesta a girar a 3,000 rpm por 40 seg., antes de terminar la rotación se colocan 200  $\mu\text{L}$  de IPA para modificar la morfología de la capa de  $\text{PbI}_2$ <sup>[117]</sup> finalmente esta película es calentada 70 °C por 1 hora. La película de PVK se formó al depositar por spin coating una mezcla de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (MAI) y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  (MACl) (Lumtec 95%) en una relación 0.1 M sobre las películas de  $\text{PbI}_2$  a una velocidad de 4,000 rpm por 10 segundos. Las películas de PVK obtenidas fueron tratadas térmicamente a 140 °C por 30 min.

Uno de los conductores de huecos utilizado fue Spiro-OMeTAD bajo la siguiente metodología. Una solución de Spiro-OMeTAD (Lumtec 97%) fue preparada disolviendo 60 mg de Spiro-OMeTAD en 750  $\mu\text{L}$  de Clorobenceno (CB) (Sigma Aldrich 99.5%) junto con 21.8  $\mu\text{L}$  de 4-terbutilpiridina (tBp) (Sigma Aldrich 96%) y 13.4  $\mu\text{L}$  de una solución de Li-TFSI (260 mg de Li-TFSI (Sigma Aldrich 99.95%) en 500  $\mu\text{L}$  de Acetonitrilo (Sigma Aldrich 99%)). 80  $\mu\text{L}$  de esta solución de Spiro-OMeTAD fue depositada por spin coating encima de la capa de perovskita a 5,000 rpm por 30s y se mantuvo oxidando en aire seco durante 12 horas. Por otra parte, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) fue utilizado también como HTL, bajo la siguiente metodología, 100  $\mu\text{L}$  de una solución de P3HT y CB con una concentración de 20 mg/ml fue agitada durante 8 horas y depositada por spin coating a 1,000 rpm por 1 minuto. Posteriormente se sometió a tratamiento térmico a 120°C durante 30 min. Finalmente se depositó por evaporación térmica una película 80 nm de Au (o en caso alternativo Ag) en alto vacío a una presión de  $\sim 10^{-5}$  Torr.

La estructura de las celdas solares elaboradas puede apreciarse en la Figura 20. El objetivo de aplicación de los semiconductores inorgánicos elaborados es evaluar su uso como ETL y HTL alternativos en las celdas solares de perovskita y de igual forma como modificadores interfaciales considerando dos interfaces de interés en las celdas de perovskita, la interfaz  $\text{TiO}_2/\text{PVK}$  relacionada con los procesos de fotodegradación e histéresis, y la interfaz HTL/Au relacionada con la estabilidad ambiental y la permeabilidad del HTL frente a la migración del ánodo metálico.

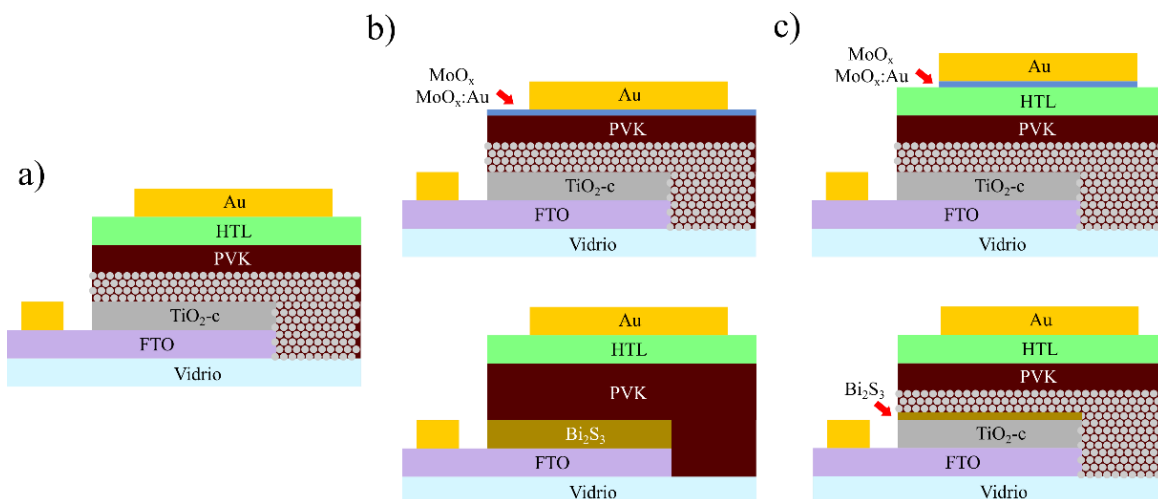


Figura 20. Estructuras de celdas solares de PVK elaboradas a) Referencia, b) Sustitución de ETL o HTL c) Modificación interfacial.

### 3.3 Técnicas de caracterización de semiconductores inorgánicos

#### 3.3.1 Difracción de rayos X

Es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X (XRD) de sólidos en estado cristalino. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico.

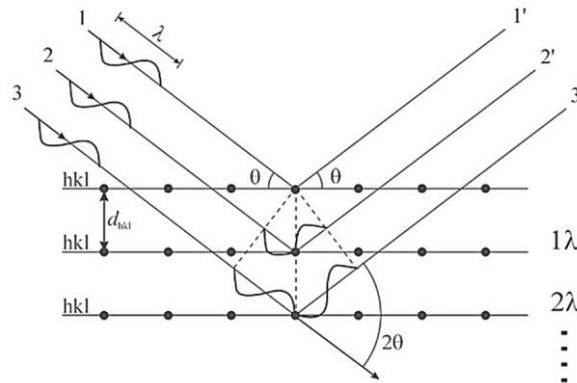


Figura 21. Interferencia constructiva haz de luz-red cristalina.

El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Cuando esta se observa, a un ángulo  $2\theta$ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg (ecuación 3.1).

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

Dónde:  $n$  es un numero entero (orden de difracción),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Para calcular el tamaño promedio de cristales es posible utilizar la ecuación de Scherrer (ecuación 3.2):

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.2)$$

Dónde  $d$  es el tamaño promedio de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $k$  es el factor de forma del pico de difracción,  $\theta$  es el ángulo correspondiente al pico de difracción,  $B$  es  $(FWHM^2_{\text{medido}} - FWHM^2_{\text{instrumental}})^{1/2}$ ,  $FWHM$  correspondiente al pico de difracción que es  $\theta_2 - \theta_1$  (radianes). En particular este tamaño se determina para un pico de difracción del cual se toma el valor del ancho a la mitad del pico ( $FWHM$ ). En este trabajo se utilizó un difractómetro Rigaku DMAX 2200 para identificar la posible estructura cristalina de las películas depositadas. La radiación empleada por el equipo fue Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Las películas fueron medidas por el método de haz rasante utilizando un ángulo de incidencia de  $0.5^\circ$  con la finalidad de evitar la posible radiación producida por el sustrato debido a que se trataron de películas ultra delgadas.

### 3.3.2 Espectroscopía Fotelectrónica de rayos X

Conocida también como espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) Es una espectroscopia semicuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón sale con una energía cinética  $E_K$ , la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura  $E_L$  del átomo en



particular, característica de cada elemento. Para lo cual se mide la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro:

$$E_L = h\nu - E_K \quad (3.3)$$

La emisión de fotoelectrones nos proporciona información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor. Para este trabajo, los estados químicos de películas de MoO<sub>x</sub> y MoO<sub>x</sub>:Au fueron determinados usando un espectrofotómetro PerkinElmer Physical Electronics PHI5100 compuesto de una fuente de rayos X no monocromáticos de Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1,253.6$  eV) y una semiesfera analizadora. La energía de operación fue ajustada a 18 eV. La escala de energía de enlace fue ajustada simultáneamente con C 1s circundante a 285.0 eV y Au 4f<sub>7/2</sub> metálico con un pico de energía de enlace a 83.96 eV.

### 3.3.3 Espectroscopía ultravioleta-visible

A través de la técnica de espectroscopía Ultravioleta-Visible es posible cuantificar la cantidad de luz o radiación que un cuerpo o sistema puede transmitir, absorber o reflejar en función de la longitud de onda. Utiliza la radiación electromagnética que está comprendida en las regiones del ultravioleta cercano (UV), la región visible (VIS) y en ocasiones el infrarrojo cercano (NIR). A través de la interacción de la radiación con un material pueden ocurrir transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

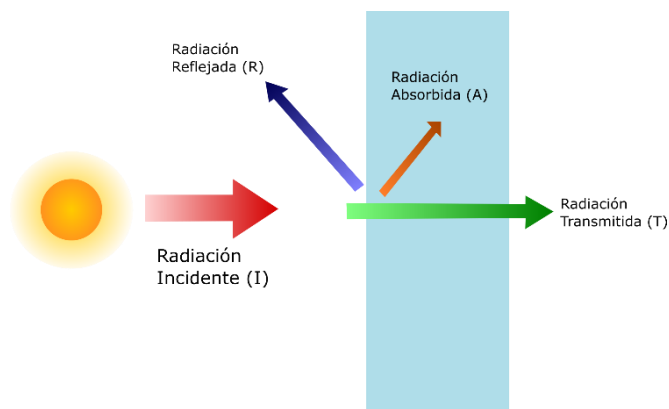


Figura 22. Interacción de la radiación con un material.

A través de este método es posible obtener espectros de Transmitancia (T), Reflectancia (R) o absorbancia (A) de películas delgadas con respecto a la longitud de onda de la radiación. Conociendo estas propiedades en función de la longitud de onda es posible determinar el coeficiente de absorción de determinados materiales a través de la aproximación de un modelo de reflexiones múltiples utilizando la ecuación 3.4:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2} \right] \quad (3.4)$$

Dónde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $d$  es el espesor del material,  $R$  es la reflectancia a una longitud de onda dada,  $T$  es la transmitancia a una longitud de onda dada. La brecha de energía del material se determina graficando  $(ahv)^n$  contra  $hv$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $v$  es la frecuencia de la radiación incidente. Para materiales con brecha directa  $n$  es igual a 2 y para materiales con brecha indirecta  $n$  es igual a  $\frac{1}{2}$ . Para la determinación de las propiedades ópticas, se empleó un espectrofotómetro UV-VIS marca SHIMADZU modelo UV-1100.

### 3.3.4 Elipsometría espectroscópica

El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada, producido por la reflexión sobre una superficie ópticamente plana (Figura 23).

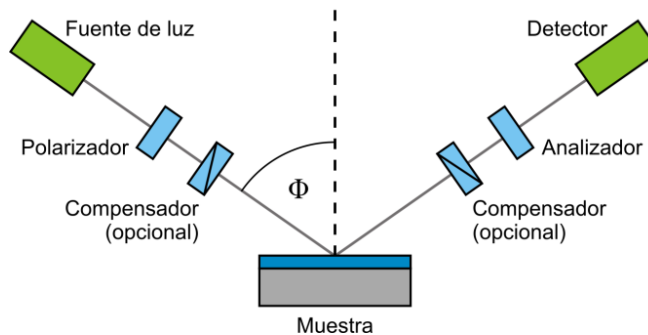


Figura 23. Arreglo de Elipsometría

El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por la  $\tan(\Psi)$  que representa la relación entre los planos perpendicular y paralelo de los rayos y  $\delta$  como la diferencia de fase entre las ondas reflejadas para cada plano. El equipo no determina directamente las constantes ópticas, sino que a través de un modelo de las capas depositadas calcula los valores de  $\Psi$  y  $\delta$ . Cuando estos valores calculados se aproximan a los datos experimentales, el modelo nos da el valor del índice de refracción  $n$ , la constante  $k$  que es la parte imaginaria del índice de refracción y el espesor de la muestra  $d$ .

Para estas mediciones se utilizó un elipsómetro  $\alpha$ -SE de J.A. Woollam Co., Inc. Para estudiar las propiedades ópticas de las películas delgadas bajo esta técnica fue utilizado un modelo teórico de los disponibles en el equipo para realizar las mediciones de elipsometría. Fueron modelados 3 distintos valores de los ángulos ( $\delta$ ,  $\Psi$ ) hasta encontrar un acoplamiento suficientemente concordante. La medición de cada una de las muestras se realizó con ángulos de  $75^\circ$ ,  $70^\circ$  y  $65^\circ$  desde los 300 nm hasta los 900 nm de longitudes de onda.

### 3.3.5 Fotorrespuesta y conductividad eléctrica

La resistencia eléctrica  $R$  de un material es la oposición al paso de una corriente eléctrica a través de este. Para una amplia variedad de materiales, y bajo esquema de valores de voltaje aplicados  $V$  no muy grandes, la corriente eléctrica  $I$  que se mide en el material puede ser linealmente proporcional a  $V$ , obedeciendo a la ley de Ohm (ecuación 3.5):

$$V = R \cdot I \quad (3.5)$$

Donde la constante  $R$  es la resistencia del material. Un objeto de sección transversal uniforme (Figura 24) tiene una resistencia proporcional a su resistividad y la longitud  $S$  e inversamente proporcional a su área de sección transversal  $A$ .

$$R = \rho \frac{S}{A} = \rho \frac{S}{Ld} \quad (3.6)$$

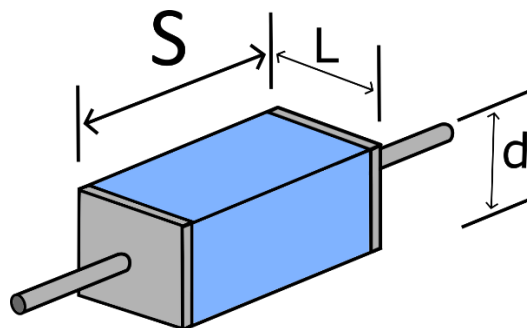


Figura 24. Sección transversal de un material y sus dimensiones.

En particular si consideramos como un caso particular un material cuyo largo es el mismo que el ancho, es decir, de dimensiones cuadradas: ( $S = L$ )

$$R = \frac{\rho}{d} \quad (3.7)$$

Entonces se puede afirmar que la resistencia  $R$  ( $V \cdot I^{-1}$ ) depende solo de la resistividad y del espesor:

$$\frac{V}{I} = \frac{\rho}{d}$$

por lo que es posible despejar la resistividad  $\rho$  y calculando su inverso conocer la conductividad  $\sigma$  del material:

$$\rho = \frac{Vd}{I}$$

$$\sigma = \frac{I}{Vd} \quad (3.8)$$

Las películas fueron caracterizadas eléctricamente a través del método de Fotorrespuesta. Se colocaron dos contactos de Ag de 5 mm de largo, conformando un cuadrado de 25 mm<sup>2</sup> la cual se considera el área de contacto. El espesor fue determinado por Elipsometría para las películas transparentes por debajo de 20 nm y utilizando un perfilómetro Alpha-Step modelo Ambios XP 200 con punta de diamante para películas con espesores mayores.

### 3.3.5 Prueba Kelvin

La prueba Kelvin o sonda Kelvin de barrido (SKP) es un dispositivo que mide el potencial eléctrico de la superficie de una muestra sin entrar en contacto con ella.

Este dispositivo funciona de la siguiente forma: una sonda con forma de punta se coloca cerca de la superficie de la muestra, creando una especie de capacitor. La punta actúa como una de las placas, mientras que la superficie de la muestra actúa como la otra, la diferencia de potencial entre la punta y la superficie de la muestra  $V_s$  genera una carga en la punta; esta punta oscila para variar la distancia desde la superficie de la muestra por donde  $d_0$  es la distancia de la punta a la muestra, y  $2d_1$  es la amplitud de oscilación de la sonda; debido a que la capacitancia está inversamente relacionada con la distancia, la oscilación cambia la capacitancia y altera la carga en la punta; esto genera una corriente cuantificable que se utiliza para calcular la diferencia de potencial entre la punta y la muestra; con un potencial de trabajo constante conocido de la punta metálica, se puede determinar el potencial de la superficie de la muestra<sup>[118]</sup>.

Con la ayuda de esta técnica, utilizando una sonda Kelvin SKP5050 fue estimada la función de trabajo de películas de  $\text{MoO}_x$  y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$

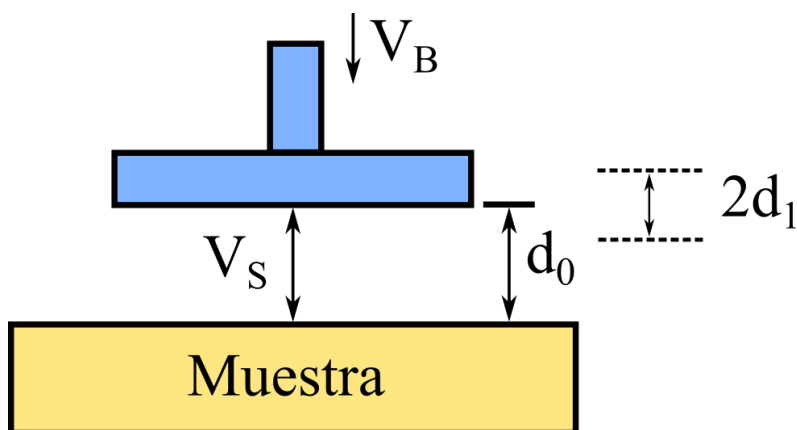


Figura 25. Principios de la prueba Kelvin. La punta y la muestra están acopladas formando un capacitor. Las cargas en la punta cambian con la oscilación de la sonda.

## 3.4 Análisis de desempeño fotovoltaico de celdas solares

### 3.4.1 Curva J-V y parámetros fotovoltaicos

Las curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V) de las celdas solares de perovskita analizadas fueron medidas en un simulador Oriel AAA 81174 bajo condiciones AM 1.5 ( $100\text{mWcm}^{-2}$ ). Las celdas solares fueron enmascaradas para evitar contribuciones externas de absorción y se definió un área activa de  $\sim 0.1\text{ cm}^2$ . Los parámetros fotovoltaicos fueron determinados con los datos de la curva I-V a través de las ecuaciones planteadas en la sección 2.6.3.

### 3.4.2 Eficiencia cuántica externa

La eficiencia cuántica es la relación entre el número de portadores de carga recolectados por la celda solar con respecto al número de fotones dados a una cantidad de energía incidente de una celda solar. La eficiencia cuántica puede estar dada en términos de longitud de onda o de unidades de energía. Obtener un valor de 1.0 implica que todos los fotones a una longitud de onda dada fueron convertidos en electrones a través del dispositivo. La eficiencia cuántica de un dispositivo por debajo del ancho de banda prohibido del material absorbedor es cero.

La eficiencia cuántica externa (EQE) de una celda solar incluye todos los efectos de pérdidas ópticas como transmisión y reflexión de la luz. Por lo que podemos definir otro parámetro como eficiencia cuántica interna (IQE) como aquella relación entre los fotones absorbidos por la celda con respecto a los portadores de carga generados. Conociendo la transmisión y la reflexión del dispositivo es posible conocer este parámetro en función de la longitud de onda. Una reducción general en la curva de EQE puede deberse tanto a defectos reflectivos como a una baja longitud de difusión de portadores dentro de la celda solar.

La eficiencia cuántica externa de las celdas solares de perovskitas fabricadas fueron medidas a través de un sistema Oriel QEPVSI-B asistido por un fotodetector Newport 71889 en un rango de longitud de onda desde 300 nm hasta 900 nm.

## CAPÍTULO 4

# CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS

### 4.1 Caracterización estructural y de composición

#### 4.1.2 Difracción de rayos X

Se encuentra reportado que las películas semiconductoras depositadas por evaporación térmica presentan una estructura amorfa cuando se depositan en sustratos a temperatura ambiente (REF). Se considero adecuado hacer el análisis de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y  $\text{MoO}_x$  para confirmar esté fenómeno, en particular para las muestras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fue útil ya que permitió detectar la presencia de Bi metálico dentro de la película evaporada como resultado de un depósito por evaporación térmica a tasas por encima de  $0.2 \text{ \AA/s}$ .

#### Análisis estructural de $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Las nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  utilizadas para la fabricación de películas delgadas fueron sintetizadas a  $170^\circ\text{C}$  por precipitación química asistida por microondas en nuestro laboratorio<sup>[119]</sup>. A diferencia de las películas, estas nanopartículas fueron analizadas variando el ángulo  $2\theta$  desde  $5^\circ$  hasta  $70^\circ$ . El difractograma en la Figura 26 muestra que la fase cristalina principal es  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ortorrómbico (*bismutinita*, JCPDS file 17-0320). Utilizando la ecuación 3.2 se calculó el tamaño de cristal utilizando el FWHM del segundo pico más intenso a  $2\theta \approx 28.6^\circ$ , el cual corresponde al plano (130) y se encuentra relativamente aislado de los picos de difracción cercanos. A esta temperatura se obtuvo un tamaño de cristal de 38.3 nm.

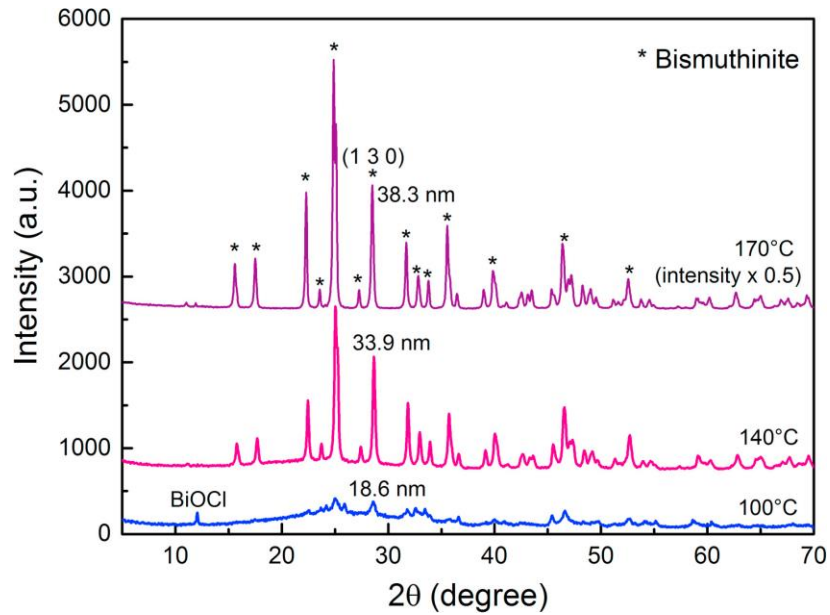


Figura 26. Difractograma de nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Tomada de [doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.042](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.042)

Por otra parte, las primeras películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositadas por evaporación térmica (con una tonalidad negro metálico) a tasas de depósito muy altas ( $0.6 - 1.0 \text{ \AA/s}$ ) presentan una estructura cristalina muy distinta, El difractograma en la Figura 27 muestra que la fase cristalina principal es correspondiente a Bi metálico (*Bi*, PDF#44-1246). Utilizando la ecuación 3.2 se calculó el tamaño de cristal utilizando el FWHM del pico más intenso a  $2\theta \approx 27.16^\circ$ , el cual corresponde al plano (012) obteniendo un tamaño de cristal de 19.6 nm.

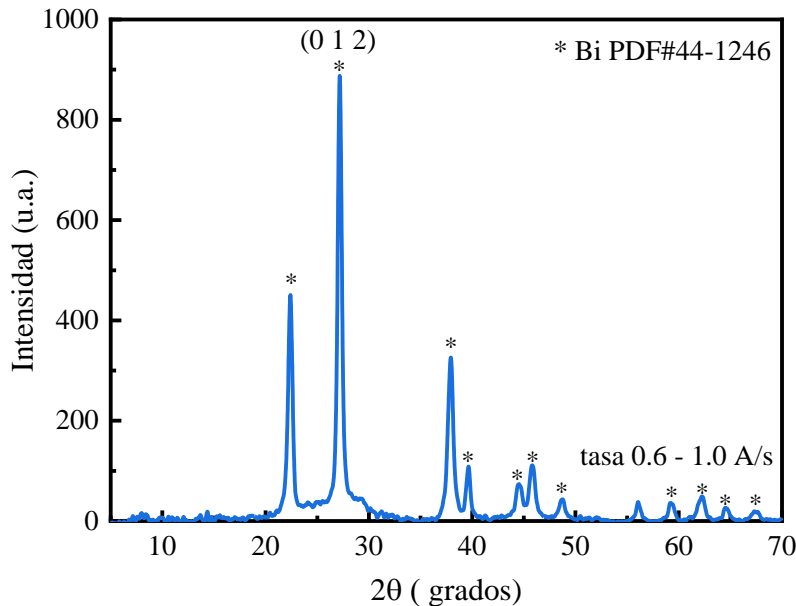


Figura 27. Difractograma película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositada a una tasa de  $0.6 - 1.0 \text{ \AA/s}$



Este fenómeno de disociación de Bi y S en el cual predomina de manera importante el depósito de Bi metálico sobre la superficie de la película se encuentra reportado en la literatura para procesos de evaporación térmica de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en los cuales la temperatura del sustrato se encuentra por debajo de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . En este rango de temperaturas, la tasa de evaporación rápida de azufre (S) es más elevada que la tasa de reacción química entre Bi y S disociado en la sublimación<sup>[120]</sup>. Lo que provoca la pérdida estequiométrica de este último. Si bien es probable que exista una película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  formada al inicio del proceso de depósito, conforme la tasa de depósito aumenta, la relación  $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{S}_3$  crece de manera importante. Debido a que se buscó que las películas semiconductoras inorgánicas obtenidas no requieran procesos de alta temperatura o tratamientos externos para su aplicación en celdas solares emergentes, se consideran la variación de otros parámetros, como la tasa de depósito, con la finalidad de obtener películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con una estequiometría más balanceada. Cuando se depositaron películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con tasas de depósito de  $0.1 - 0.3\text{ \AA/s}$ . El difractograma (Figura 28) indica que las películas presentan una fase amorfa donde se observa una ligera tendencia sobre dos fases cristalinas una en  $23.79^\circ$  para Bi metálico en el plano (101) mientras que otra se encuentra en  $24.92^\circ$  para  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en el plano (130), característico para las nanopartículas.

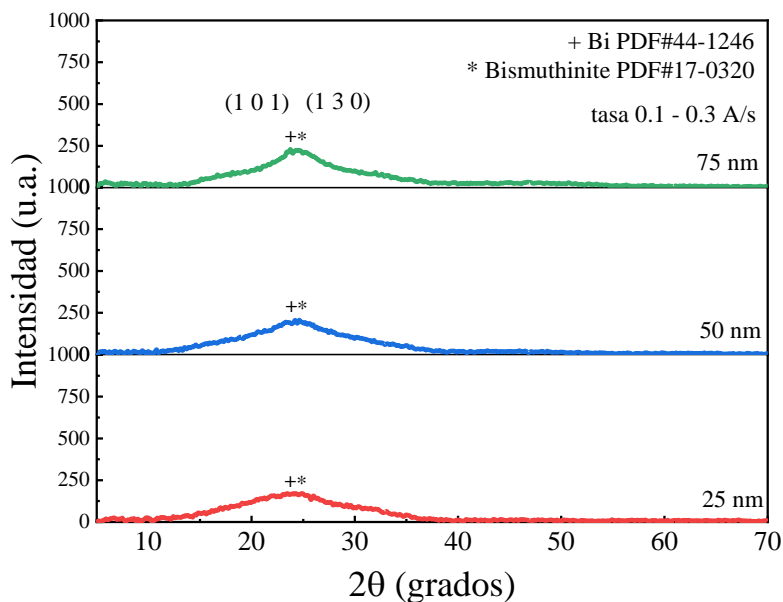
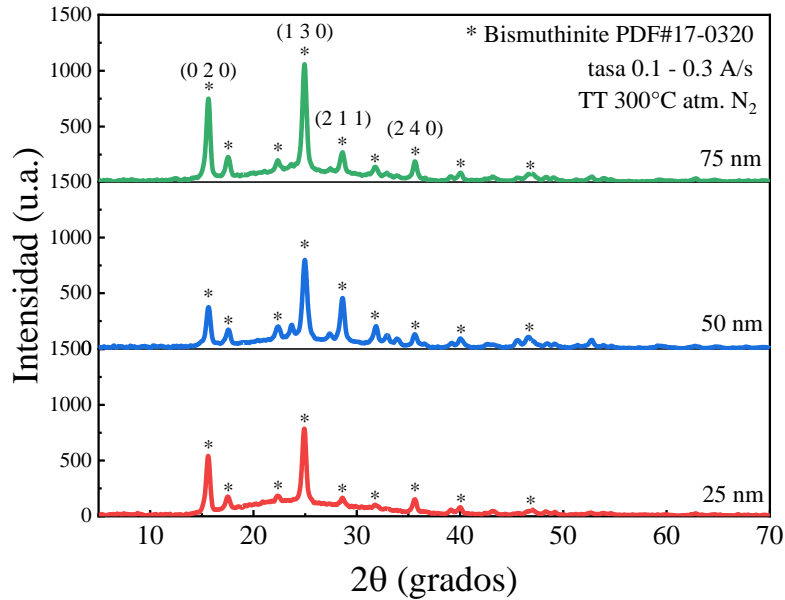


Figura 28. Difractograma de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositadas a una tasa de  $0.1 - 0.3\text{ \AA/s}$

Por lo que es posible afirmar que una tasa de depósito de material más lenta disminuye la rapidez con la que el azufre se evapora, por lo que ahora esta se equipara a la velocidad a la que ocurre la reacción química de formación del material en el sustrato y permite controlar la pérdida de estequiometría de las películas. Con la finalidad de observar si el crecimiento preferencial es afectado en mayor o menor medida por alguno de los dos planos mencionados anteriormente, y se marca una diferencia con respecto a la cristalinidad de las nanopartículas como reactivos de partida. Las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fueron sometidas a un tratamiento térmico de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Los difractogramas obtenidos para las películas tratadas térmicamente se observan en la Figura 29:



**Figura 29.** Difractograma de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositadas a una tasa de  $0.1 - 0.3\text{ \AA/s}$  y tratadas térmicamente.

En la figura anterior podemos apreciar que todos los planos cristalinos corresponden a la fase de *Bismutinita* (PDF#17-0320). El plano cristalino principal para estas películas es el (1 3 0) y para el cual calculamos el tamaño de cristal a partir de la ecuación 3.2 para cada una de las películas con diferente espesor. Considerando el FWHM del pico ubicado a  $24.92^\circ$ , se obtuvieron tamaños de cristal de 16.6 nm, 19.1 nm y 19.7 nm respectivamente para las películas de 25 nm, 50 nm y 75 nm de espesor. Esto confirma que las películas delgadas depositadas a una tasa de depósito lenta permiten obtener muestras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con mayor estequiometría.

### Análisis estructural de MoO<sub>x</sub>

De la misma forma que las películas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> presentan una fase amorfa posterior a su depósito por evaporación térmica. Las películas de MoO<sub>x</sub> presentan el mismo comportamiento debido a que no existe ningún factor que le otorgue algún crecimiento preferencial. Las películas obtenidas sin calentamiento en el sustrato durante su depósito y sin un posterior tratamiento térmico presentan difractogramas como el de la Figura 30:

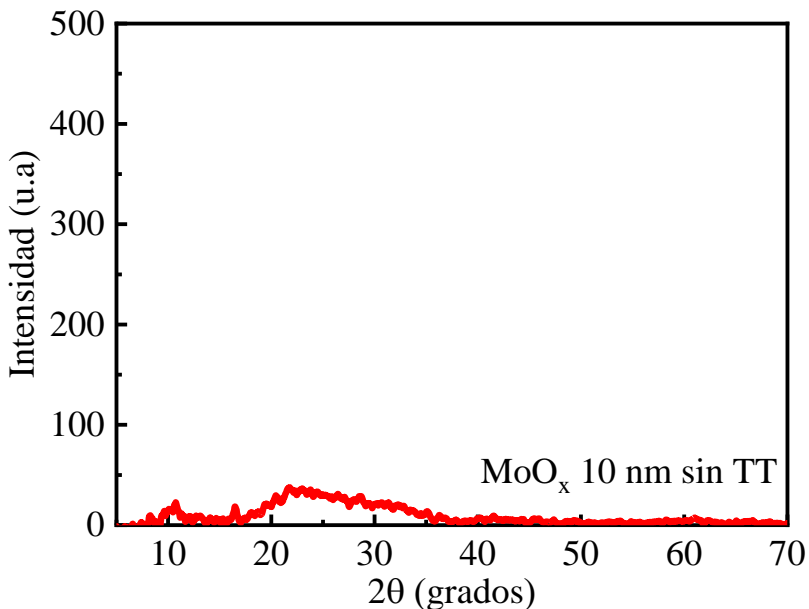


Figura 30. Difractograma de una película de MoO<sub>x</sub> depositada a una tasa de 0.1 Å/s

Debido a que se observó que un depósito a tasas de crecimiento bajo promueve una menor pérdida en la estequiometría y permite obtener un depósito más homogéneo y controlado para la mayoría de los materiales. Todas las películas de MoO<sub>x</sub> fueron depositadas a 0.1 Å/s para su análisis. Durante el trabajo de maestría se observó que el tratamiento térmico de estas películas por encima de los 300°C en aire promueve el crecimiento hacia la fase cristalina característica de MoO<sub>3</sub>. Por lo que ese análisis se omitió en este trabajo. Como se describirá más adelante, la estequiometría y los estados de oxidación es un factor que no depende únicamente de la tasa de depósito o del proceso de evaporación, sino que es una característica que puede cambiar tanto para materiales intrínsecos como para materiales compuestos. por lo que se analizara la distribución de estados de oxidación para MoO<sub>x</sub> y para MoO<sub>x</sub>:Au posterior al proceso de depósito.

### 4.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La estructura química de películas delgadas de  $\text{MoO}_x$  y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  (más adelante se abordara el porqué de la formación de un compuesto de  $\text{MoO}_x$  y  $\text{Au}$ ) en una relación de masa 1:1 fue analizada a través de un análisis de la distribución de los estados de oxidación de molibdeno (Mo) y oxígeno (O). En el caso del nivel Mo 3d, tres señales de fotoemisión fueron observadas. En la primera el pico de Mo  $3d_{5/2}$  centrado a 232.83 eV de energía de enlace que está asociada a  $\text{Mo}^{+6}$ . La segunda fue el pico localizado a 231.50 eV asociado a  $\text{Mo}^{+5}$ . Y la tercera fue el pico localizado a 230.07 eV asignado a  $\text{Mo}^{4+}$ [121]-[125]. Podemos apreciar que la presencia de Au incrementa la intensidad de la señal de  $\text{Mo}^{4+}$  y reduce la de  $\text{Mo}^{6+}$ . Estos resultados muestran que la superficie de las películas de  $\text{MoO}_x$  y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  tienen múltiples estados de oxidación, y que la presencia de Au en el material cambia la intensidad relativa entre estos.

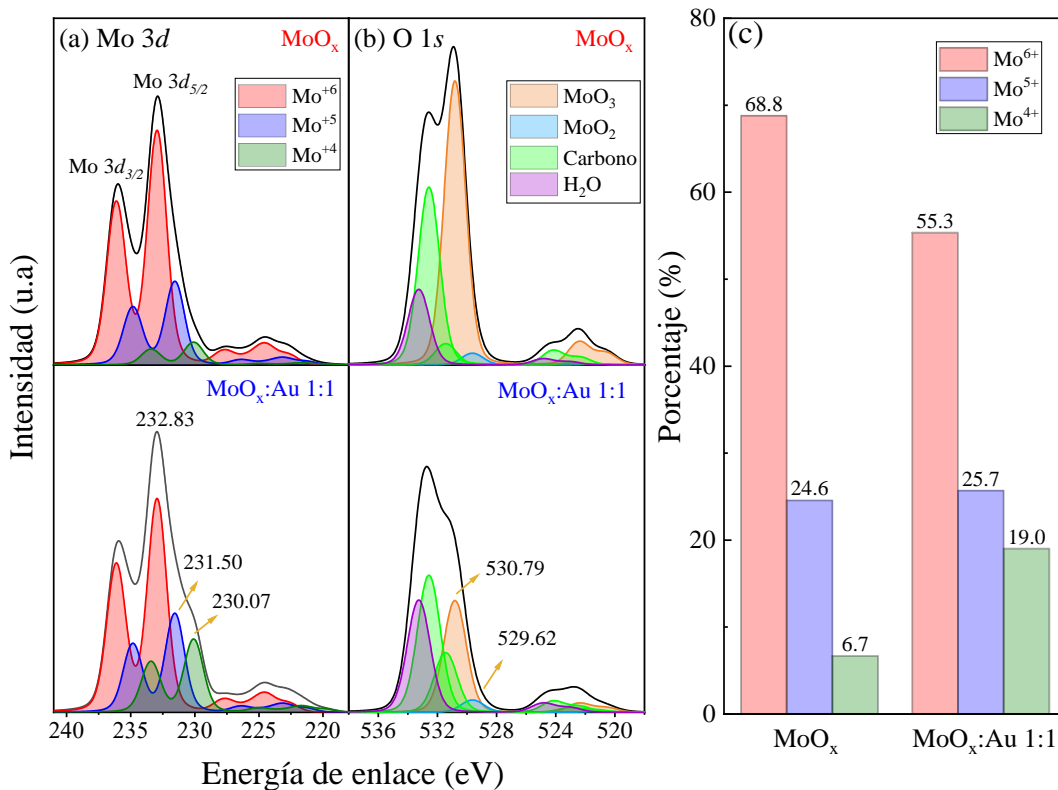


Figura 31. Espectros de alta resolución de XPS de niveles a) Mo 3d y b) O 1s de películas de  $\text{MoO}_x$  y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$ . c) cuantificación de los estados de oxidación de ambas muestras.

El espectro de fotoemisión O 1s expuesto en la Figura 31b exhibe la presencia de dos picos de energía localizados a 529.62 eV y 530.79 eV. Considerando que no

existe un consenso claro acerca del origen de la emisión de estos picos, es conocido que alrededor de 530 eV<sup>[121]</sup> esta emisión puede deberse a cambios en la estructura y defectos del material. Sin embargo, de acuerdo a las referencias <sup>[121], [122]</sup> el pico de mayor energía (530.79 eV) puede asociarse a MoO<sub>3</sub> y el pico de menor energía (529.62 eV) a MoO<sub>2</sub>. El incremento de la señal a 529.62 eV y el decremento de la señal a 530.79 eV para la muestra MoO<sub>x</sub>:Au refuerza el postulado acerca del efecto del Au. Existen algunos otros picos asociados a oxígeno en el espectro, sin embargo, estos pueden provenir de contaminación ambiental proveniente de la transferencia hacia la cámara del XPS. Los picos localizados a 531.42 eV y 532.55 eV se encuentran relacionados con contaminación por carbono (posiblemente especies C-O y C=O) y el pico a 533.24 eV a moléculas de agua absorbidas. Este resultado implica que la superficie de MoO<sub>x</sub> es propensa a retener oxígeno de diferentes formas, lo cual modifica la estequiometría de las películas.

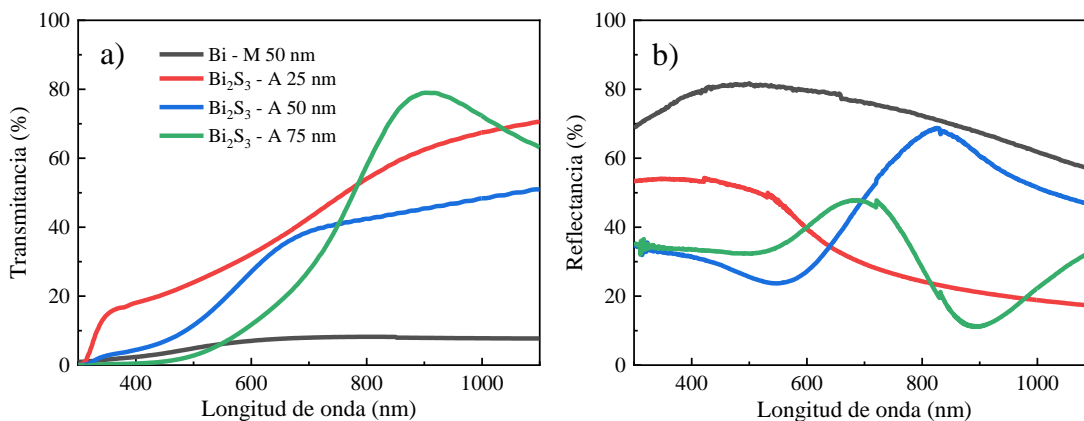
La cuantificación de los espectros de XPS se muestra en la Figura 31c. La proporción de los tres estados de oxidación Mo cambia con la presencia de Au en las películas. Al parecer, este induce la formación de especies de Mo sub-estequiométricas en las películas de MoO<sub>x</sub> evaporado, provocando el incremento del estado Mo<sup>4+</sup> (fase MoO<sub>2</sub>). Por otra parte, la relación atómica O/Mo de los dos tipos de muestra también fue calculada de los resultados de XPS: O/Mo es de 2.22 para MoO<sub>x</sub> y de 2.19 para MoO<sub>x</sub>:Au 1:1. Considerando el reactivo de partida MoO<sub>3</sub>, la obtención de películas sub-estequiométricas con vacancias de oxígeno es una característica típica del depósito por evaporación térmica<sup>[125], [126]</sup>. Con la presencia de Au en las películas delgadas, la relación atómica O/Mo se reduce debido al incremento de estados Mo<sup>4+</sup>. Finalmente la concentración atómica de Au en la película co-evaporada fue calculada como MoO<sub>2.19</sub>:Au = 1.96 para películas MoO<sub>x</sub>:Au con relación 1:1. Considerando que la relación molar de los componentes iniciales es MoO<sub>3</sub>:Au equivalente a 196.96/143.95 = 1.37, se entiende que no todos los átomos de Au evaporados fueron incorporados en las películas co-evaporadas. Esto se relaciona con pequeños obstáculos físicos dentro de la cámara del evaporador cerca del crisol de Au.

## 4.2 Caracterización Óptica

### 4.2.1 Espectroscopia UV-VIS

#### Análisis óptico películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$

En la Figura 32 podemos observar los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de Bi y  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . En primer lugar, se puede apreciar con claridad que para la película de Bi existe una transmitancia por debajo del 10% y una reflectancia superior al 60% en casi todas las longitudes de onda analizadas, lo que nos presente un comportamiento completamente metálico. Por otra parte, las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  amorfas con diferentes espesores muestran valores de transmitancia mayores a Bi y valores de reflectancia menores, relacionado con la mayor presencia de Azufre (S) en estas películas como resultado de una tasa de evaporación más baja. Podemos apreciar en el espectro de transmitancia diferentes ondulaciones para las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , sin embargo, este cambio se encuentra relacionado directamente con el espesor de las muestras.



**Figura 32. Espectros de a) transmitancia y reflectancia de películas de Bi y  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  amorfas con diferentes espesores.**

Por otra parte, las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  cristalinas que fueron analizadas en la sección de XRD también fueron analizadas por espectroscopía UV-VIS, los espectros correspondientes a estas películas se pueden observar en la Figura 33. En estos espectros se aprecia que los cambios con respecto a las películas amorfas no son significativos. Sin embargo, puede notarse una disminución gradual en el porcentaje de transmitancia en todas las longitudes de onda analizada de cada una de las

películas, mientras que en la reflectancia únicamente observamos un incremento en el porcentaje para la película de 25 nm. Si bien la razón de este cambio tan arbitrario para la película cristalina no es clara, esto puede deberse a posibles defectos de la película o posibles errores durante la medición.

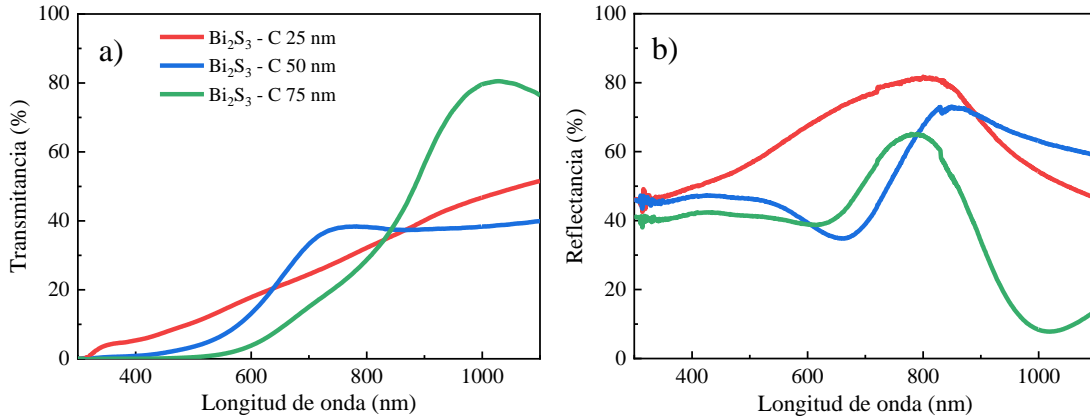


Figura 33. Espectros de a) transmitancia y reflectancia de películas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> cristalinas con diferentes espesores.

A través del gráfico de Tauc (Figura 34) podemos estimar la brecha prohibida de energía correspondiente a cada uno de los materiales analizados con respecto a su espesor. Para las muestras amorfas observamos una disminución del valor de brecha de energía conforme el espesor aumenta. Se obtuvieron valores de 2.12 eV para la película de 25 nm, 1.8 eV para la película de 50 nm y 1.65 eV para la película de 75 nm. Las películas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorfas reportadas en la literatura presentan una brecha de energía por encima de 2 eV.

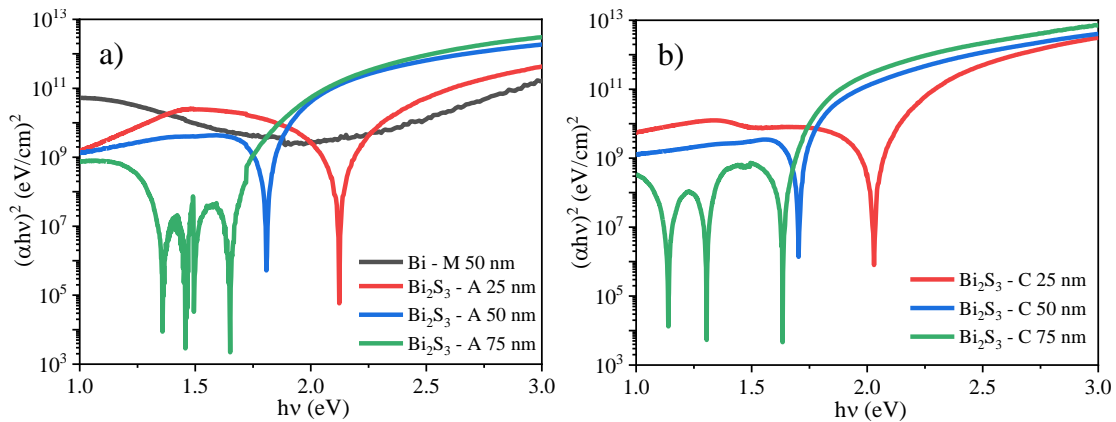
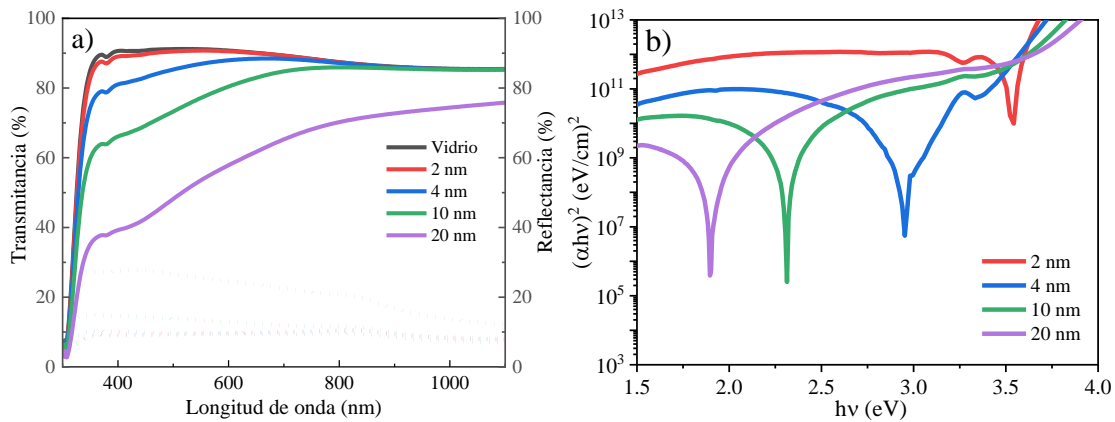


Figura 34. Gráficos de Tauc de: a) películas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorfas y b) películas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> cristalinas con diferentes espesores.

Con respecto a las películas tratadas térmicamente, observamos una ligera reducción en los valores de *bandgap* para las películas de 25 y 50 nm, obteniendo 2.03 eV y 1.7 eV respectivamente, mientras que la muestra de 75 nm presento 1.63 eV, es decir un cambio mínimo. Esto nos indica que para este tipo de películas el cambio en la estructura cristalina como resultado del tratamiento térmico, no modifica de manera importante las transiciones electrónicas de las películas por lo cual es posible evaluar el desempeño de películas amorfas en celdas solares.

Debido a que una de las estrategias de aplicación de las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  es su aplicación como un modificador superficial de celdas solares. Se analizaron películas depositadas a tasas entre  $0.1 \text{ \AA/s}$  y  $0.3 \text{ \AA/s}$  con un espesor menor a 25 nm. En los espectros de transmitancia y reflectancia presentados en la Figura 35 podemos ver que, si bien a menor espesor el porcentaje de transmitancia y reflectancia es bastante menor, podemos ver que entre la película de 10 nm y 20 nm existe un cambio significativo en la transmitancia.



**Figura 35. Espectros de a) transmitancia y reflectancia de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  amorfas con diferentes espesores menores a 25 nm.**

Con respecto a los valores de brecha de banda, se obtuvieron valores de 3.54 eV, 2.95 eV, 2.31 eV, 1.89 eV para las películas de 2 nm, 4 nm, 10 nm, y 20 nm respectivamente. De la misma forma que en el set de películas anteriores podemos apreciar una dependencia del ancho de banda de energía con respecto al espesor, en este caso para el espesor tan delgado que presentan estas muestras esto puede deberse a dos posibles razones: por un lado considerando el espesor tan delgado es posible que el tamaño de partícula sea muy pequeño por lo que es posible que



las películas se vean influenciadas por un efecto de confinamiento cuántico que provoca un desplazamiento hacia longitudes de onda mas grandes, lo cual se ha observado en nanopartículas. O bien por otra parte, estos valores nos hablan de la formación de películas que no son completamente compactas y el valor de brecha reflejado es un promedio cuantitativo entre el valor de la película y el sustrato.

El depósito de las películas a una tasa de evaporación más baja permite equilibrar la reacción entre la evaporación rápida de azufre y la formación de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en el sustrato, sin embargo, en múltiples evaporaciones se observó que después del proceso de evaporación un porcentaje importante de Bi metálico como residuo quedo presente en la superficie del crisol en lugar de nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con apariencia oscura. Esto nos indica que después de un cierto tiempo de evaporación y rebasando los 20 nm de espesor aproximadamente, la mayor parte del azufre ya fue evaporado por lo que de continuar el proceso, dependiendo de la cantidad de masa, es posible comenzar a depositar solo Bi metálico sin importar la tasa de depósito. Debido a esto se probó la estrategia de evaporaciones múltiples para películas con mayor espesor, es decir, depositar en diferentes etapas 10 nm de película, retirar el material sobrante, colocar material nuevo y volver a evaporar buscando prevenir la perdida de azufre en las películas. Después de fabricar las películas se obtuvieron los espectros presentados en la Figura 36:

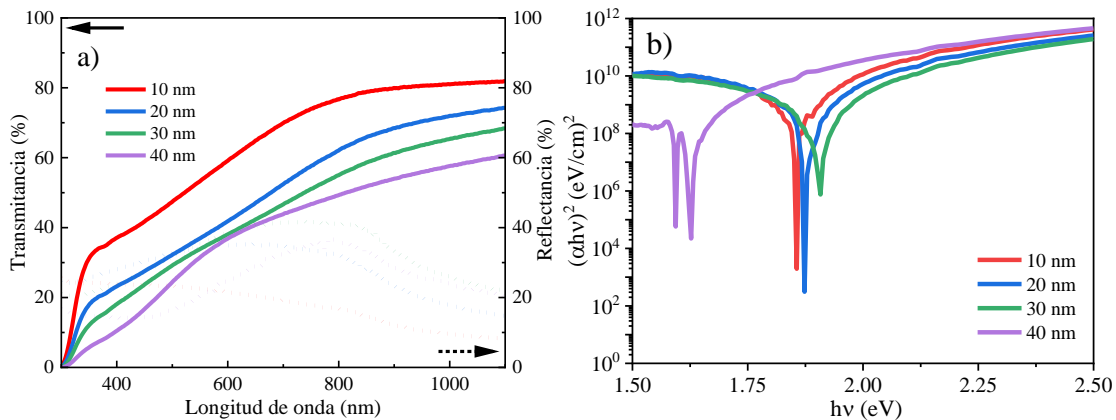


Figura 36. Espectros de a) transmitancia y reflectancia de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  amorfas con diferentes espesores menores a 25 nm.

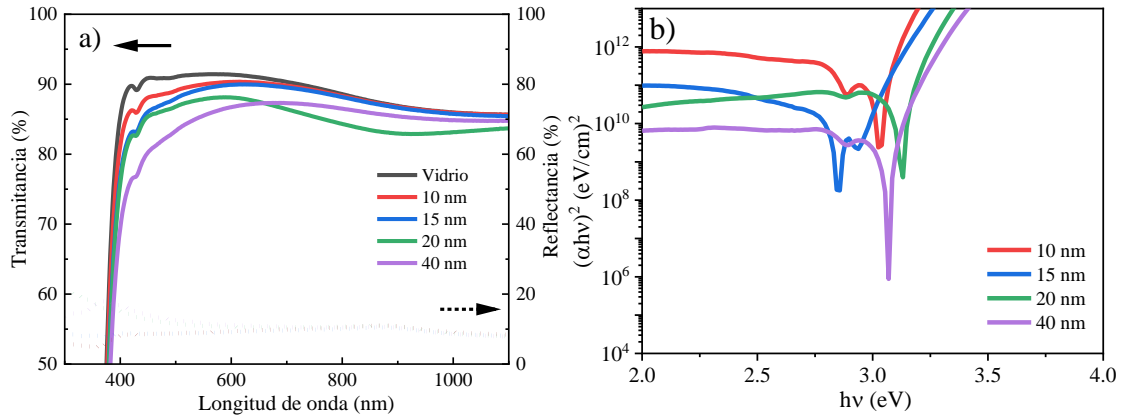
En las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositada por evaporaciones múltiples se decidió mantener una tasa única de  $0.1 \text{ \AA/s}$  buscando mayor uniformidad en el depósito y prevenir en la medida de lo posible la pérdida de azufre. Podemos apreciar que la caída de transmitancia entre la película de 10 nm y 20 nm sigue siendo significativa, sin embargo, para las películas de 30 nm y 40 nm este cambio fue menor, por lo que es probable que a partir de 20 nm se obtuviera una película completamente compacta. Los valores de reflectancia son relativamente grandes, pero no rebasan el 40%. Con respecto a la brecha de energía se obtuvieron valores de 1.85 eV, 1.87 eV, 1.90 eV y 1.62 eV, para las películas de 10 nm, 20 nm, 30 nm y 40 nm respectivamente, el cambio mas grande lo observamos para la película de 40 nm ya que presenta un valor bastante menor que los otros, pero que sigue estando dentro de los valores reportados de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

#### Análisis óptico películas delgadas de $\text{MoO}_x$

Las películas delgadas de  $\text{MoO}_x$  fueron depositadas inicialmente a una tasa entre  $0.1 \text{ \AA/s}$  –  $0.3 \text{ \AA/s}$  bajo la cual inicialmente no se observaron cambios significativos. En la Figura 37 los espectros de transmitancia muestran porcentajes por encima del 70% para la región visible. A medida que el espesor crece, la caída en el porcentaje de transmitancia lo hace gradualmente, sin embargo, se observa que para la película de 20 nm (línea color verde) esta presenta un comportamiento ligeramente distinto en las longitudes entre 500 nm y 800 nm, por cuestiones de metodología, las películas fabricadas con este espesor fueron analizadas en el equipo de UV-VIS muy poco tiempo después de ser fabricadas.

Tal y como se observó en el análisis XPS y de acuerdo a lo reportado en la literatura, la superficie de los óxidos metálicos es susceptible a absorber oxígeno de diferentes maneras en el ambiente, por lo que este efecto es de interés para analizarse más adelante. Con respecto a la reflectancia se observa que presenta porcentajes muy bajos, cercanos a los valores del sustrato de vidrio. De acuerdo a la estimación del ancho de banda prohibido, las películas presentan valores de 3.03 eV, 2.85 eV, 3.12 eV, y 3.06 eV para las películas de 10 nm, 20 nm, 30 nm y 40 nm. En la mayoría de

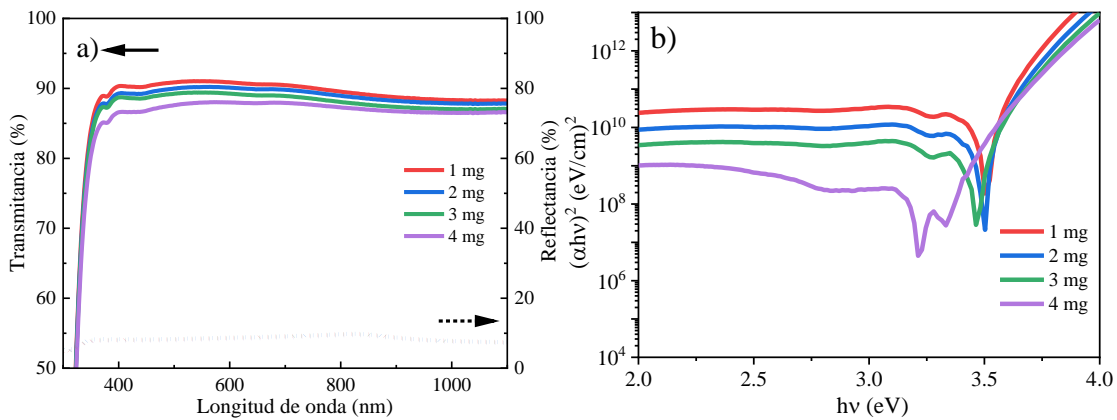
los reportes el ancho de banda prohibido de películas amorfas puede variar desde 2.87 eV<sup>[127]</sup> hasta 3.75 eV<sup>[128]</sup> en función de las condiciones de depósito.



**Figura 37. a) Espectros de transmitancia y reflectancia de películas de MoO<sub>x</sub> con distintos espesores, b) Gráfica de Tauc para la estimación de bandgap.**

Inicialmente dentro del proceso de fabricación de estas películas, el espesor se verificaba a través del monitor de cuarzo del equipo, sin embargo, más adelante se observó que había incongruencias entre los resultados obtenidos y se decidió verificar a través de la técnica de Elipsometría. Por lo que a partir de ese momento se decidió tomar en cuenta como referencia en las evaporaciones la cantidad de masa colocada en el crisol para controlar el espesor a una tasa de depósito específica de 0.1 Å/s. Cabe aclarar que los espesores de las gráficas anteriores ya se encuentran corregidos al valor correcto. Durante la aplicación de estas capas en dispositivos fotovoltaicos se observó que eran demasiado gruesas y afectaban de manera importante el desempeño como se describirá en el capítulo 5, por lo que considerando la relación de masa se evaporaron películas desde 1 mg hasta 5 mg de masa con la finalidad de reducir el espesor y llevarlo a valores desde 3 hasta 5 nm aproximadamente, las propiedades ópticas de estas películas fabricadas pueden observarse en la Figura 38. En estas películas puede apreciarse que la transmitancia se mantiene con valores superiores al 85% y valores de reflectancia menores al 15%, lo cual es adecuado para una película que se desea usar como modificador interfacial, sin embargo, del lado derecho puede apreciarse que los valores de brecha de energía para estas películas se encuentran entre 3.50 eV, 3.51

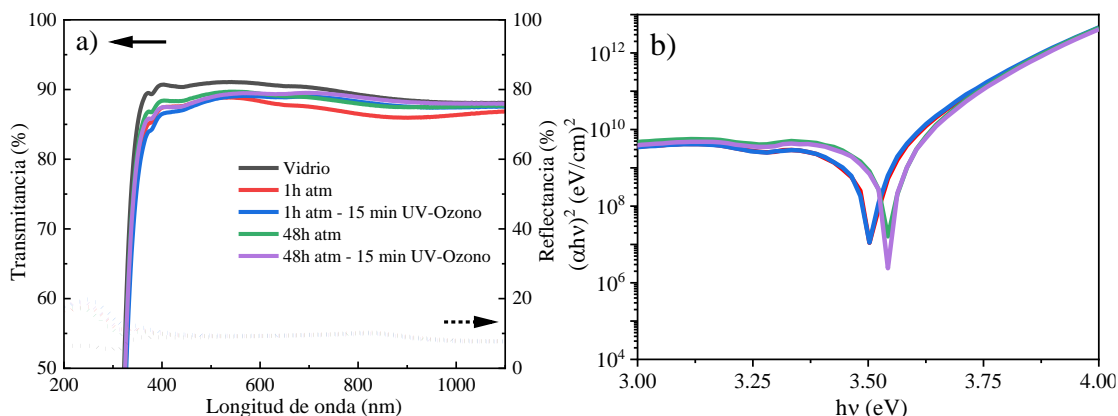
eV, 3.46 eV y 3.21 eV. Para las películas de 1 mg, 2 mg, 3 mg y 4 mg. Esto nos indica un aumento significativo en el incremento del bandgap de las películas. Esto nos dice, de la misma forma que para  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  que las películas fabricadas a espesores muy bajos no se encuentran completamente compactas, en particular únicamente la película de 4 mg presenta valores más cercanos a las primeras películas obtenidas, por lo que el aumento en la cantidad de masa del depósito puede promover una película más robusta, sin embargo, esto perjudica el desempeño fotovoltaico de dispositivos.



**Figura 38.a) Espectros de transmitancia y reflectancia y b) Grafico de Tauc de películas de  $\text{MoO}_x$  en función de la cantidad de masa evaporada**

Con respecto al efecto de la exposición al ambiente de las películas de  $\text{MoO}_x$ , se decidió evaluar dos variables que pueden afectar la absorción de oxígeno en la superficie de películas de  $\text{MoO}_x$ . La primera variable fue el tiempo de exposición al ambiente de las películas, tomando en cuenta muestras medidas 1 hora después de ser fabricadas y muestras medidas 48 horas después. A estas variables se decidió agregar el efecto de un tratamiento por UV-Ozono en las películas. Este tratamiento ayuda a eliminar posibles contaminantes orgánicos de la superficie de las películas, sin embargo, también puede provocar cambios en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas, por lo que se analizaron 4 tipos de muestras como se aprecia en la Figura 39. Todas las muestras se elaboraron con 1 mg de masa como partida inicial. De la misma forma que observamos en los espectros anteriores, el porcentaje de transmitancia es superior al 85% en la mayor parte del espectro, y la reflectancia inferior al 15%. En particular podemos apreciar que la

muestra analizada una hora después de ser expuesta presenta una caída en la transmitancia en la región entre 700 nm y 1,000 nm con respecto a las películas analizadas 48 horas después. Sin embargo, cuando se toman en cuenta las películas que fueron tratadas con UV-Ozono, se aprecia que esta caída desaparece para ambas muestras, por lo que la absorción de oxígeno puede ocurrir tanto por el ambiente, como por la influencia de este tipo de tratamientos. No obstante, al observar grafico de Tauc para analizar la brecha de banda de energía, vemos que existe un desplazamiento hacia longitudes de onda más largas en las películas expuestas al ambiente por 48 horas con respecto a las películas recién fabricadas, sin importar el tratamiento de UV-Ozono. Estos cambios en la transición electrónica pueden relacionarse con el llenado de las vacancias de oxígeno generadas durante el proceso de fabricación de las películas. Observamos una brecha de energía de 3.50 eV para las películas recién fabricadas y 3.54 eV para las películas expuestas durante 48 horas.

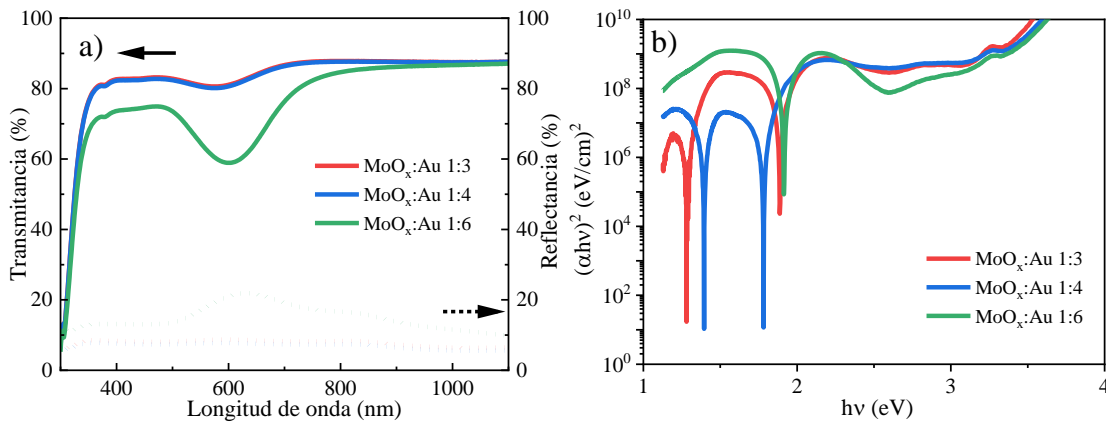


**Figura 39. a) Espectros de transmitancia, reflectancia y b) Grafico de Tauc de películas de MoO<sub>x</sub> en función de su exposición al ambiente y tratamiento de UV-Ozono.**

#### Análisis óptico películas delgadas de MoO<sub>x</sub>:Au

Durante el proceso de análisis de películas delgadas y su aplicación en celdas solares de perovskita, se observó que sin importar la disminución en el espesor, el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos no era el adecuado cuando se aplicaba la película de MoO<sub>x</sub> como modificador en la interfaz Spiro OMeTAD/Au, por lo que dentro de las diferentes alternativas que se evaluaron se optó por llevar a cabo una co-evaporación de MoO<sub>x</sub> y Au con la finalidad de disminuir la resistencia en bulto de la capa y a la vez formar una modificadora más compacta que pueda actuar como

protección frente al ambiente. De acuerdo a esto, se elaboraron dispositivos considerando 1 mg de  $\text{MoO}_x$  y diferentes proporciones de Au las cuales se analizaron tanto por propiedades ópticas y eléctricas como por su desempeño en dispositivos. En los siguientes espectros se muestra cómo afecta la presencia de Au en las propiedades ópticas del composito  $\text{MoO}_x:\text{Au}$ . En la Figura 40 podemos ver que el efecto significativo de la incorporación de Au en las películas de  $\text{MoO}_x$  se presenta en una disminución importante en la transmitancia y en un incremento en la reflectancia para la región entre 500 y 700 nm en función del incremento de Au. Este efecto se debe a la resonancia plasmónica superficial de los átomos de Au evaporados<sup>[129]</sup>, lo cual se encuentra reportado para esta región del espectro visible y ocurre para átomos aislados, es decir, para una capa no continua de Au.



**Figura 40. a) Espectros de transmitancia, reflectancia y b) Grafico de Tauc de películas de  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  en función del incremento en la cantidad de Au**

Con respecto a la brecha de Energía, podemos ver que existe un desplazamiento radical en las caídas, encontrándolas entre 1.0 y 2.0 eV, lo cual se debe a los cambios provocados por la presencia de Au en exceso. En concordancia con los resultados en dispositivos, se decidió fabricar compositos de  $\text{MoO}_x$  y Au con relaciones de masa más equilibradas. En la Figura 41 se presentan los espectros de películas delgadas de  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  con relaciones 1:0, 2:1, 1:1 y 1:2. En esta películas el porcentaje de transmitancia y reflectancia continua siendo afectado por la presencia de Au, sin embargo esto ocurre de manera más gradual. Para las películas con relaciones 1:1 y 2:1 se aprecia una caída del 2.5% con respecto a solo

MoO<sub>x</sub>, mientras que la muestra con relación 1:2 muestra la caída del porcentaje de transmitancia más alta con un 5%. Este mismo efecto de manera menos marcada lo podemos observar en el espectro de reflectancia, por lo que en este grupo de películas el efecto plasmónico de los átomos de Au es menor. Con respecto a las brechas de banda de energía, se obtuvieron valores de 3.52 eV, 3.46 eV, y 3.37 eV para las películas MoO<sub>x</sub>, el mismo para MoO<sub>x</sub>:Au 2:1 y 1:1 y MoO<sub>x</sub>:Au 1:2 respectivamente. De acuerdo a lo que se observa en los espectros ópticos y al análisis por XPS, la resonancia plasmónica superficial de los átomos de Au induce estados superficiales que promueven la reducción del ancho de banda efectivo de los compositos MoO<sub>x</sub>:Au.

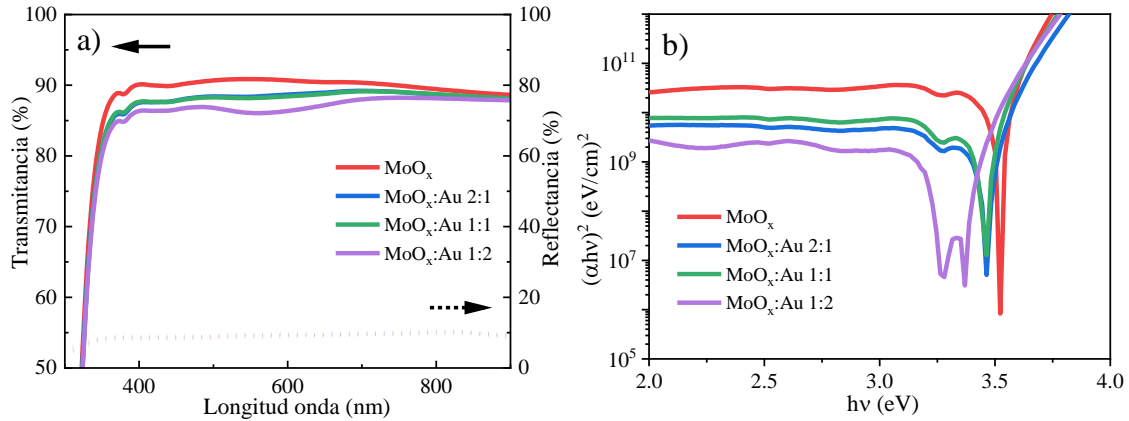


Figura 41. Espectros de transmitancia, reflectancia y b) Grafico de Tauc de películas de MoO<sub>x</sub>:Au con relaciones de masa 1:0, 2:1, 1:1 y 1:2

#### 4.2.2 Elipsometría espectroscópica

Como se observó, la relación de masa entre MoO<sub>x</sub> y Au puede afectar las propiedades ópticas de MoO<sub>x</sub>. Debido a que se decidió utilizar un espesor muy delgado para estas películas, la técnica de elipsometría fue la adecuada para calcular el espesor, el índice de refracción  $n$  y el coeficiente de extinción  $k$  de películas de MoO<sub>x</sub> y MoO<sub>x</sub>:Au al tratarse de materiales transparentes. Los valores de Psi ( $\Psi$ ) y Delta ( $\delta$ ) obtenidos experimentalmente fueron ajustados a través de un

modelo tipo Cody-Lorentz el cual es utilizado para materiales semiconductores amorfos (

Figura 42), cuando los valores de error cuadrado medio (MSE) de discrepancia entre el modelo y los datos experimentales son menores a 5, se considera una buena aproximación. En la Tabla 3 podemos apreciar los valores de MSE y espesor para las 4 muestras representativas analizadas,  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  2:1,  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  1:1 y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  1:2.

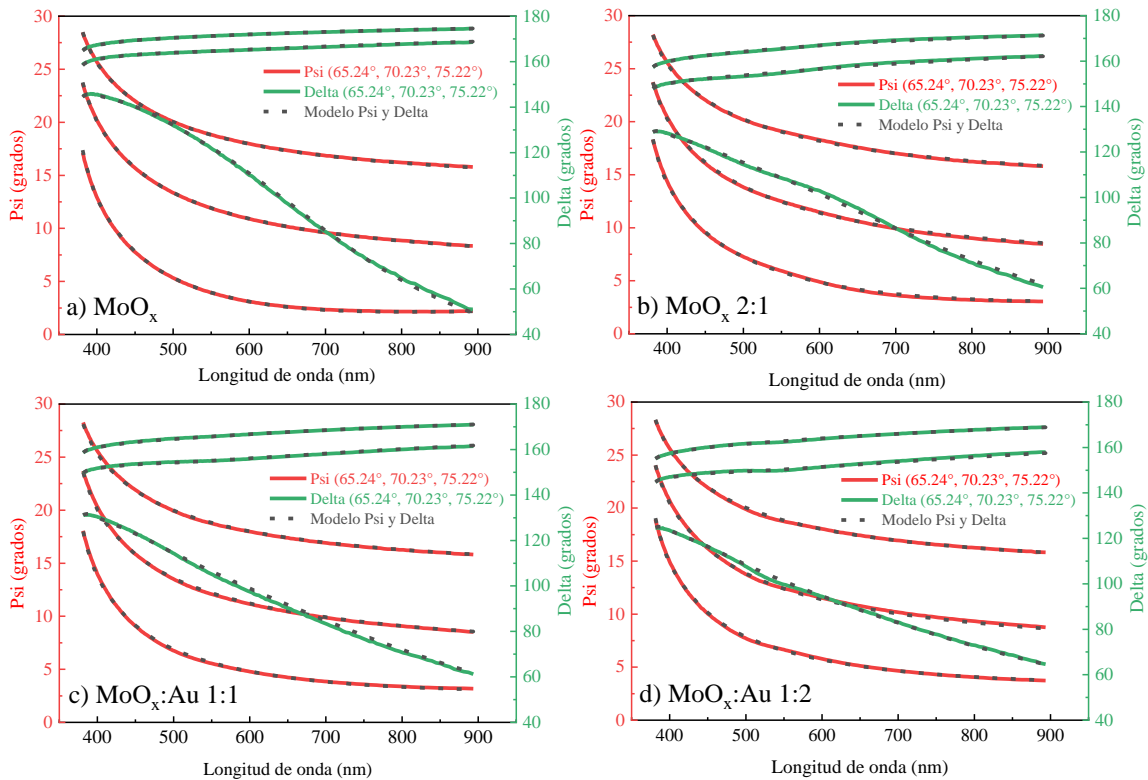


Figura 42. Ajuste de datos experimentales vs datos del modelo de los parámetros Psi y Delta de películas  $\text{MoO}_x$  y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$

De acuerdo al ajuste, el espesor de las muestras fue 10.40 nm, 14.3 nm, 16.05 nm y 19.70 nm para la muestra de  $\text{MoO}_x$  y para las muestras  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  con relaciones 2:1, 1:1 y 1:2. En literatura el índice de refracción para películas cristalinas de  $\text{MoO}_3$  se encuentra entre 1.8 y 2.2<sup>[130]-[132]</sup>, sin embargo, las películas analizadas presentan valores entre 1.12 y 1.15 en la región entre 900 nm y 400 nm (Figura 43).



MoO <sub>x</sub> :Au	1:0	2:1	1:1	1:2
MSE	1.017	3.571	2.329	2.115
<i>d</i> (nm)	10.40 ± 0.4	19.70 ± 1.0	14.33 ± 0.7	16.05 ± 0.7
Relación atómica MoO <sub>x</sub> :Au	1:0	2:0.5*	1.96:1	2:1.5*

Tabla 3. Error cuadrado medio (MSE), espesor de las películas y relación atómica MoO<sub>x</sub>/Au.

El índice de refracción es un parámetro que puede relacionarse con el nivel de robustez de un material, considerando si se forma o no una capa de material compacta. Cuando los átomos de Au son co-evaporados con MoO<sub>x</sub>, los valores del índice de refracción y del coeficiente de extinción cambian en función de la cantidad de Au evaporado. Podemos observar en la Figura 43 que cuando la relación de es 1:1 el doblez que se presenta alrededor de los 400 nm desaparece y el índice de refracción aumenta, sin embargo, cuando analizamos la relación 2:1 vemos que se obtiene un comportamiento similar al de la relación 1:0, pero con mayor intensidad, esto como resultado de una mayor cantidad de MoO<sub>x</sub> en la película. Finalmente, cuando observamos la curva de la relación 1:2, vemos que el índice de refracción en todas las longitudes de onda crece y vuelve a desaparecer el doblez antes mencionado. Este comportamiento de cambio en la forma de la curva y una mayor intensidad también puede ser observado para el coeficiente de extinción *k* para longitudes de onda similares.

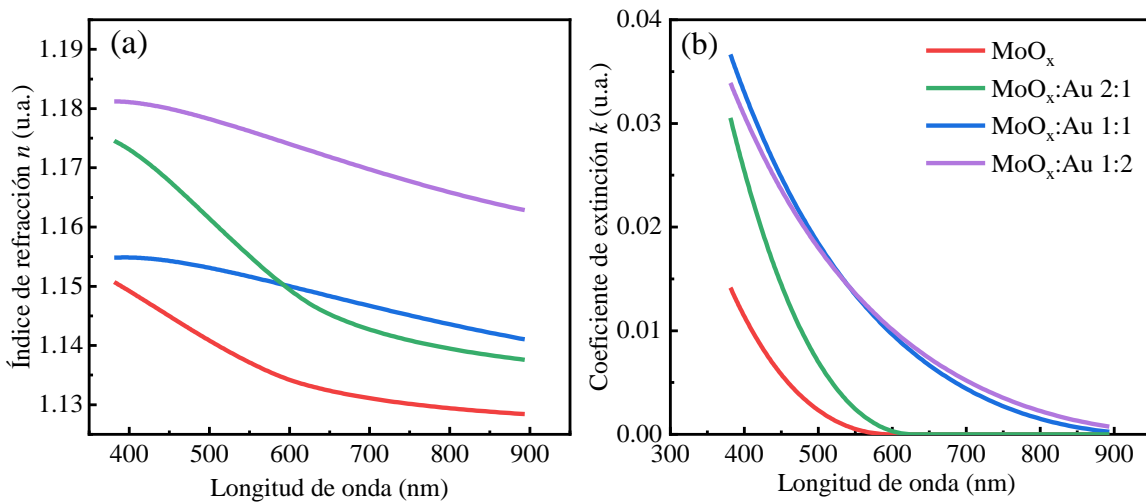


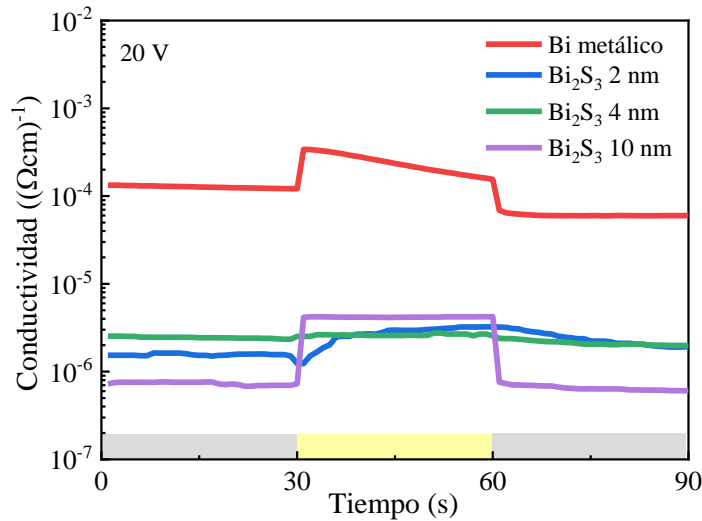
Figura 43. a) Índice de refracción *n* y b) coeficiente de extinción *k* de películas MoO<sub>x</sub> y MoO<sub>x</sub>:Au

### 4.3 Caracterización Eléctrica

#### 4.3.1 Fotorrespuesta

##### Fotorrespuesta películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$

La medición de fotorrespuesta de películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoO}_x$  y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  fue realizada con un potencial de 20 V en intervalos de tiempo definidos de oscuridad, iluminación y oscuridad, en la cual se censaron los cambios en la corriente que atravesó las muestras y así se determinó la conductividad en función del tiempo. Fueron analizadas en primera instancia la película de Bi metálico y películas ultra delgadas de 2 nm, 4 nm y 10 nm ya que eran las de mayor interés como modificadoras interfaciales en celdas solares. Las curvas de conductividad versus tiempo pueden observarse en la Figura 44 :



**Figura 44. Conductividad eléctrica de muestras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con diferentes espesores y Bi metálico en función del tiempo y periodos de oscuridad e iluminación.**

Puede apreciarse en la curva de color rojo que la presencia de bismuto metálico incrementa en dos órdenes de magnitud la conductividad eléctrica del material, sin embargo, observamos una ligera fotorrespuesta asociada a la presencia de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , en los análisis de rayos X se detectaron crecimientos preferenciales para Bi, sin embargo, es probable que exista un porcentaje importante de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  dentro del material, de lo contrario no se observaría la fotorrespuesta. La conductividad eléctrica de Bismuto metálico es del orden de  $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ , por lo que los valores

obtenidos de  $10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$  son resultado de la mezcla solida entre Bi/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Cuando las tasas de depósito de las películas son menores a 0.5 Å/s, observamos que la capa de Bi desaparece, o se forma en una proporción mucho menor, por lo que la conductividad eléctrica de las películas desciende hasta valores de  $10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$  estos valores pueden verse reportados en la literatura para películas amorfas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>[120], [133]</sup>. Para las películas de 2 nm y 4 nm se observa una fotorrespuesta nula, mientras que para la película de 10 nm observamos un efecto de fotorrespuesta bastante uniforme en el que se aprecia un incremento y caída de corriente que no muestra la existencia de estados trampa significativos, este comportamiento frente a la iluminación puede estar relacionado con los valores efectivos de brecha de banda obtenidos, lo cual nos puede confirmar que la película de 10 nm es más compacta con respecto a las otras y permite una mayor fotogeneración de portadores. Con respecto a las películas depositadas por evaporaciones múltiples depositadas a una tasa fija de 0.1 Å/s podemos observar en la Figura 45 que en general la conductividad en oscuridad es del orden de  $10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$  y  $10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$  mientras que bajo iluminación la fotoconductividad crece hasta valores de  $10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$  con un comportamiento rectangular como resultado de la fotogeneración de portadores. Estas películas fueron evaluadas como ETL en celdas solares.

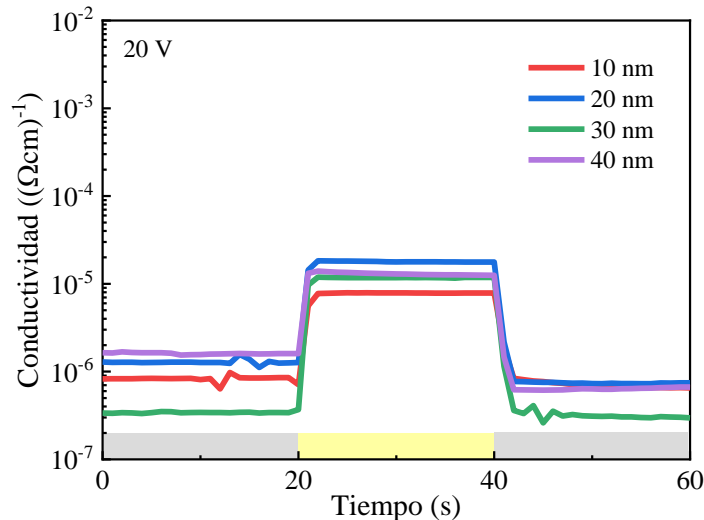
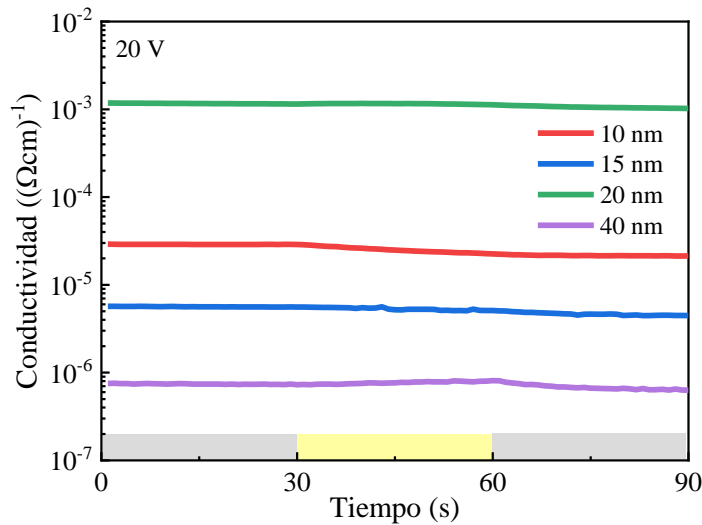


Figura 45. Conductividad eléctrica de muestras de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositadas por evaporaciones múltiples con diferentes espesores en función del tiempo y periodos de oscuridad e iluminación.

Fotorrespuesta y curva IV de películas delgadas de MoO<sub>x</sub>

En la literatura es posible encontrar reportes de conductividad de películas de MoO<sub>x</sub> desde  $10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$  hasta  $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Este cambio tan drástico entre valores se debe tanto a las condiciones de depósito del material<sup>[134]</sup> como a los diferentes tratamientos que pueden aplicarse<sup>[135]</sup>. En general algunos de los efectos que provocan los principales cambios en las películas son la presión de depósito, la temperatura del sustrato, la proporción estequiométrica de estados de oxidación Mo, la presencia de vacancias de oxígeno, responsables de la conductividad tipo n del material, tratamientos térmicos post-depósito y la combinación con otros materiales. La conductividad eléctrica de películas de MoO<sub>x</sub> con espesores desde 10 nm, 15 nm, 20 nm y 40 nm de películas depositadas con una tasa de depósito entre 0.1 Å/s y 0.3 Å/s es mostrada en la Figura 46.



**Figura 46.** Conductividad eléctrica de muestras de MoO<sub>x</sub> depositadas con diferentes espesores en función del tiempo y periodos de oscuridad e iluminación.

Podemos apreciar que existe una variación muy importante en la conductividad del material para las diferentes capas. Esto puede deberse a la arbitrariedad en estos primeros depósitos en el cambio en la tasa de evaporación, lo que puede provocar un efecto distinto en la uniformidad de cada una de las películas. Como se mencionó en la sección de UV-VIS, la película de 20 nm fue la película que tuvo una menor exposición al ambiente al momento de analizar sus propiedades ópticas, sin

embargo, para este análisis ya habían pasado muchas horas después por lo que no se puede tomar en cuenta como una referencia para la caracterización eléctrica. La variación tan grande de conductividad entre  $10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$  hasta  $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$  nos indica que uno de los aspectos importantes es mantener una tasa de depósito constante para garantizar un depósito similar que permita comparar todas las películas bajo las mismas condiciones.

Considerando el criterio anterior, las películas evaporadas en función de la cantidad de masa de  $\text{MoO}_3$  fueron depositadas a una tasa constante de  $0.1 \text{ \AA/s}$ . En la Figura 47a observamos que si bien existe una variación en ordenes de magnitud para la conductividad de películas, podemos apreciar que a medida que aumenta la cantidad de masa evaporada, la conductividad de las películas aumenta, por lo que es posible establecer una relación, esto puede explicarse, debido a que una mayor masa evaporada promueve la formación de una capa cada vez más compacta que facilita el paso de corriente eléctrica. Debido a que fotorrespuesta se trata de una medida de conductividad superficial, fue de interés evaluar la resistencia de las películas de  $\text{MoO}_x$  en bulto, en la Figura 47 del lado derecho se observa la curva I-V de dispositivos ITO/ $\text{MoO}_x$ /Ag.

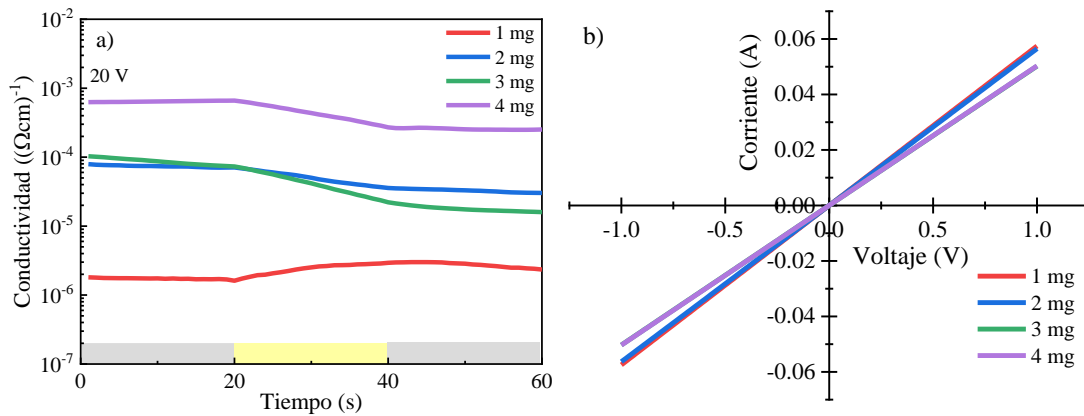


Figura 47. a) Conductividad eléctrica de películas de  $\text{MoO}_x$  en función de la cantidad de masa evaporada y b) Curva I-V de dispositivos ITO/ $\text{MoO}_x$ /Ag.

Este tipo de curvas además de ayudarnos a evaluar la resistencia en bulto del material, nos permite ver si existe un contacto óhmico entre capas, necesario para la formación de uniones adecuadas en dispositivos fotovoltaicos, o por el contrario se presentan comportamientos no lineales como resultado de barreras energéticas

a raíz de un incorrecto alineamiento de niveles. Las curvas I-V muestran una tendencia de menor resistencia a medida que la cantidad de masa evaporada disminuye esto como resultado de películas más gruesas o bien más compactas que dificultan el paso de la corriente. Por lo que se confirma que las películas con mayor masa evaporada pueden tener una conductividad más alta, sin embargo, esto afecta de manera directa la resistencia en bulto y dificulta su aplicación en celdas solares.

Con respecto a las películas de  $\text{MoO}_x$  que fueron analizadas en función a su exposición al ambiente, cabe destacar que en este grupo tanto el análisis óptico como eléctrico se realizaron en el momento adecuado para que los efectos del ambiente no se vieran modificados, podemos observar que las películas que se mantuvieron en ambiente durante 48h presentan los valores de conductividad más altos, en particular se puede apreciar que para estas películas el tratamiento de UV-Ozono ayuda a obtener valores un poco más altos. Sin embargo, para las muestras expuestas solo una hora, apreciamos que el tratamiento de UV-Ozono genera un efecto negativo en la conductividad al descender un orden de magnitud.

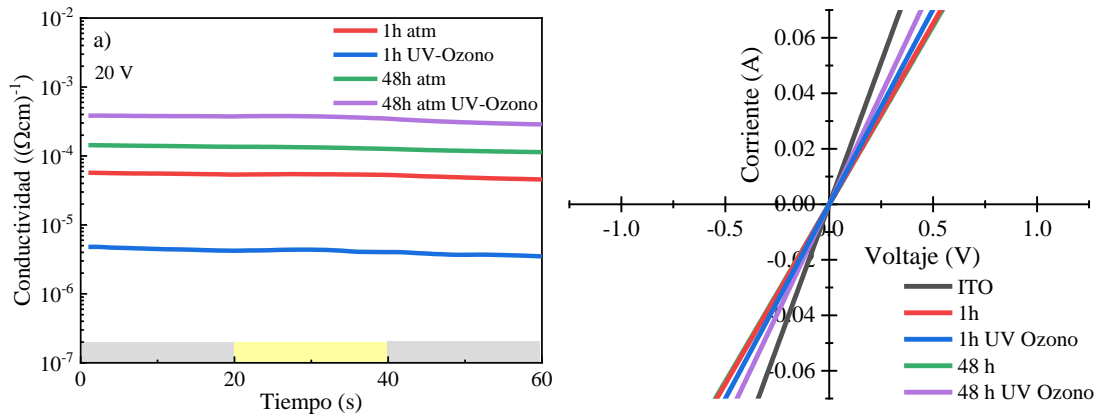


Figura 48. a) Conductividad eléctrica de películas de  $\text{MoO}_x$  en función la exposición al ambiente y b) Curva I-V de dispositivos ITO/ $\text{MoO}_x$ /Ag.

Este efecto del tratamiento de UV-Ozono se relaciona con el impacto que tiene en los estados superficiales del  $\text{MoO}_x$  antes y después de absorber el oxígeno del ambiente. Debido a que un llenado efectivo de las vacancias presentes en la superficie puede conducir a una película más aislante. Con respecto a la curva I-V de este tipo de películas observamos que, bajo las mismas condiciones de masa de

evaporación, las películas que presentan el tratamiento de UV Ozono tienen la menor resistencia en bulbo, mientras que las que no lo tienen presentan una resistencia ligeramente mayor. Esto puede deberse a la eliminación de impurezas presentes en la superficie y el valor intrínseco de conductividad de las muestras.

Fotorrespuesta de películas delgadas de MoO<sub>x</sub>:Au

Cuando se realizó la co-evaporación de películas de MoO<sub>x</sub>:Au, uno de los aspectos importantes en el control de depósito, fue controlar al mismo tiempo la potencia de depósito de ambos materiales con la finalidad de formar un compuesto uniforme y no una bicapa de dos materiales. Como resultado de eso en la fabricación de este material las tasas de depósito no siempre son uniformes, lo que puede llegar a afectar los valores de conductividad obtenidos.

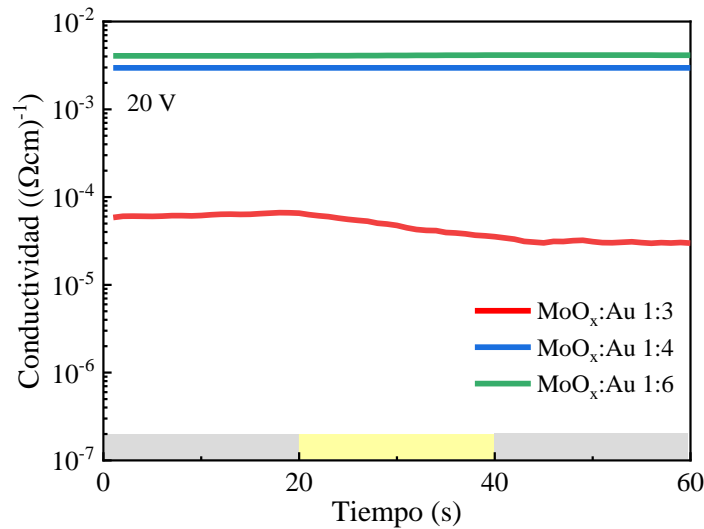


Figura 49. a) Conductividad eléctrica de películas de MoO<sub>x</sub>:Au en función de la proporción de Au.

En la Figura 49 podemos apreciar los valores de conductividad para muestras en las que se incrementó “en exceso” la masa de Au, podemos darnos cuenta que en particular para las relaciones 1:4 y 1:6 la conductividad alcanza valores de 10<sup>-3</sup> (Ωcm)<sup>-1</sup>, lo cual es una conductividad alta considerando la base de MoO<sub>x</sub>, sin embargo, una capa muy conductiva no necesariamente produce un efectivo positivo cuando lo que se busca es un modificador selectivo de cargas. El desempeño de estas capas fue evaluado en dispositivos fotovoltaicos y debido a los resultados se

optó por depositar nuevas capas con relaciones entre  $\text{MoO}_x$  y Au más equilibradas. Por lo que fueron planteados análisis considerando películas con relaciones 1:0, 2:1, 1:1 y 1:2 entre los dos materiales antes mencionados para ver el comportamiento eléctrico. En la Figura 50 podemos ver el resultado del análisis de fotoconductividad de películas  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  y las curvas I-V de dispositivos ITO/ $\text{MoO}_x/\text{Au}$ .

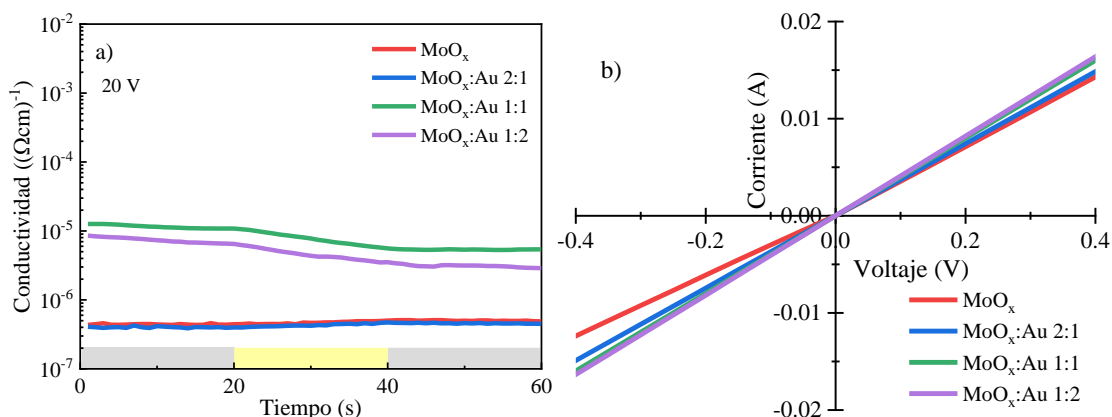


Figura 50. a) Conductividad eléctrica de películas de  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  con diferentes relaciones y b) Curva I-V de dispositivos ITO/ $\text{MoO}_x/\text{Au}/\text{Ag}$ .

En estas muestras podemos apreciar que a medida que la proporción de Au disminuye, obtenemos una conductividad eléctrica menor, Se destaca de manera importante que para las relaciones 1:0 y 2:1, la conductividad eléctrica es muy baja, esto puede deberse a que, al no haber un control preciso en el depósito de las capas, no se forman capas tan uniformes como las depositadas a tasas fijas de  $0.1 \text{ \AA}/\text{s}$ . Por otra parte vemos que cuando la proporción de Au aumenta, la conductividad incrementa, sin embargo los valores obtenidos no rebasan los de algunas películas de  $\text{MoO}_x$  intrínsecas obtenidas, esto se debe a que el incremento de conductividad no proviene de primera mano de la presencia del Au, sino de la proporción de los estados de oxidación Mo presentados en la sección de XPS, la presencia de estados  $\text{Mo}^{4+}$  generados por la presencia de Au promueve el incremento de conductividad en ambas muestras. De la misma forma, la presencia de Au facilita la formación de una capa más compacta que puede traer ventajas en su uso en la interfaz Spiro-OMETAD/Au.



### 4.3.2 Prueba Kelvin

A partir de la prueba *Scan Kelvin Probe* (SKP), se analizaron las funciones de trabajo ( $W_F$ ) o niveles de Fermi de las muestras de  $\text{MoO}_x$ : Au con relación 1:0, 1:1 y 1:2 la muestra de  $\text{MoO}_x$ : Au 2:1 no se incluyó porque mostraba propiedades ópticas similares a las de la muestra 1:1 (Figura 41). De acuerdo al análisis, la película delgada de  $\text{MoO}_x$  tiene un valor de  $W_F$  igual a 5.18 eV con respecto al nivel de vacío, para  $\text{MoO}_x$ : Au con relación 1:1 el valor de  $W_F$  corresponde a 5.24 eV, y finalmente para la relación 1:2 una  $W_F$  correspondiente a 5.37 eV. Como referencia, una película de solo Au presenta un valor de  $W_F$  de 5.05 eV. Se encuentran reportadas para películas de  $\text{MoO}_3$  intrínsecas y con estructura cristalina (de más de 100 nm de espesor)  $W_F$  de aproximadamente 6.8-6.9 eV, medidas a través de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta (UPS) bajo un nivel de ultra alto vacío<sup>[136][128]</sup>. Dado que las películas delgadas de  $\text{MoO}_3$  son extremadamente sensibles al oxígeno y la humedad, se reducen fácilmente a  $\text{MoO}_x$  con un valor de  $x$  menor a 3 y la exposición ambiental cambia los valores de  $W_F$  de las películas de  $\text{MoO}_x$  hasta 5.3-5.9 eV<sup>[128]</sup>. Por otro lado, se encuentra reportado en la literatura que el valor de  $W_F$  de compositos  $\text{MoO}_3$ -Au presenta un desplazamiento más cercano a los valores de Au cuando aumenta la concentración de este mismo, sin embargo, los valores de  $W_F$  para las películas de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ -Au (Au 30%) y  $\text{MoO}_3$ -Au (Au 50%) son 5.54 eV, 5.39 eV y 5.16 eV, respectivamente<sup>[137]</sup>. Los valores de  $W_F$  obtenidos en la SKP muestran una tendencia contraria y puede entenderse debido a las propiedades ópticas y eléctricas de las películas  $\text{MoO}_x$ :Au. Todos ellos muestran características semiconductoras de  $\text{MoO}_x$ , y el potencial de la superficie puede estar dominado por la matriz  $\text{MoO}_x$ . Otro de los aspectos importantes es que la inclusión de Au en las películas  $\text{MoO}_x$ :Au promueve la formación de un material de largo orden más compacto, lo que puede tener un efecto significativo en la obtención de valores de función de trabajo más lejanos al nivel de vacío.

## CAPÍTULO 5

### DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO DE CELDAS SOLARES

#### 5.1 Celdas solares basadas en $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Las películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fueron aplicadas como capas conductoras de electrones (ETL) y como capas modificadoras en celdas solares híbridas y en celdas solares basadas en perovskitas híbridas.

##### 5.1.1 Celdas solares híbridas con P3HT

Partiendo de la estructura de una celda solar híbrida con una heterounión  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  se evaluó el desempeño de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  como un modificador de interfaz de la heterounión original y posteriormente como ETL en sustitución de la capa de  $\text{TiO}_2$  y como posible alternativa a sulfuros metálicos más tóxicos como  $\text{CdS}$ . La estructura de los dispositivos elaborados puede apreciarse en la Figura 51:

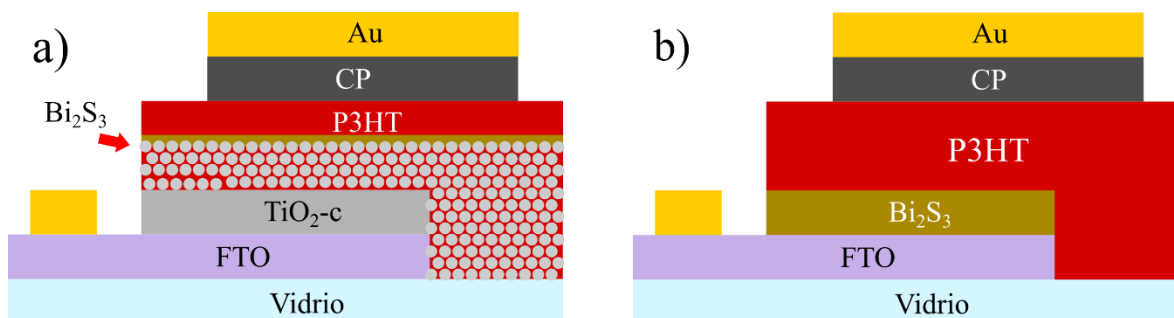


Figura 51. Estructura de celdas solares híbridas basadas en P3HT a)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  como modificador interfacial, b)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  como ETL

Basado en esto, se elaboraron 5 tipos de estructura de celda solar, evaluando el desempeño de la incorporación de la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con diferentes espesores.

Los mejores contactos de estas estructuras y sus parámetros fotovoltaicos se aprecian en la Figura 52. De acuerdo a los datos obtenidos, la estructura 1 formada por una heterounión  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  presenta un  $V_{oc}$  de 0.357 V y una  $J_{sc}$  de 0.340  $\text{mA}/\text{cm}^2$  con un FF de 32.59 %, dando como resultado un PCE de 0.0404 %. Cuando se incorpora en la heterounión una capa de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (ya sea de 5 nm o de 10 nm). Podemos notar una caída importante en el  $V_{oc}$  de los dispositivos, hasta valores alrededor de 230 mV, si bien es cierto que los niveles de banda de conducción y valencia de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se encuentra reportado alrededor de 4.2 y 5.4 eV respectivamente, lo que representaría un correcto alineamiento energético con P3HT, sin embargo, por mediciones UPS se ha observado que la función de trabajo de este material es alrededor de 4.8 eV<sup>[138]</sup>. Esto nos habla de un comportamiento tipo n tenue, que impacta de manera directa en el  $V_{oc}$  obtenido. Por otra parte, es posible observar que los valores de  $J_{sc}$  crecen de manera importante (1.27  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y 1.51  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) con respecto al dispositivo de referencia, esto como resultado de una disociación de excitones mas eficiente en la interfaz entre  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y P3HT<sup>[139]</sup>. Como resultado de esta mayor generación de portadores, se observan valores de PCE alrededor de 0.1%.

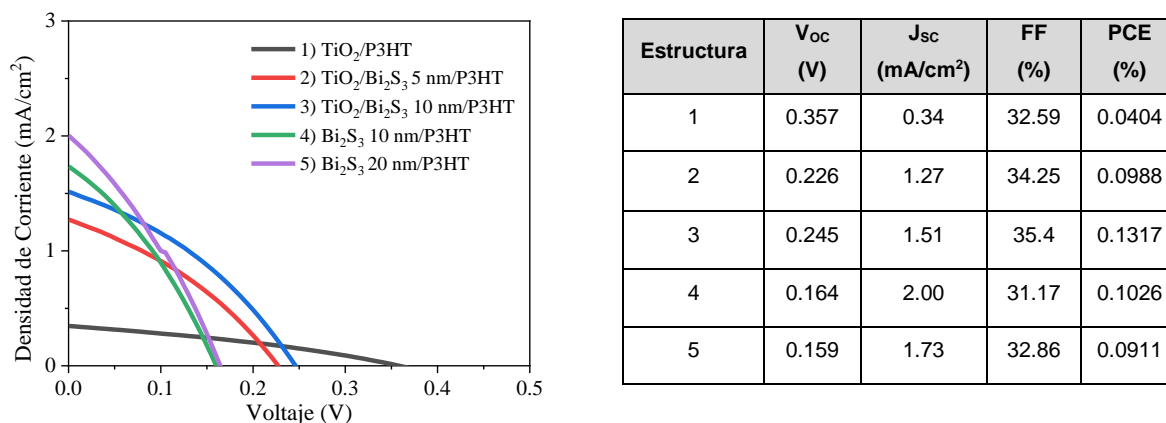


Figura 52. Curva J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas basadas en P3HT

En el caso de los dispositivos con una heterounión  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$  podemos confirmar que en ausencia de  $\text{TiO}_2$ , el valor de  $V_{oc}$  disminuye hasta valores alrededor de 0.16 V. Mientras que la  $J_{sc}$  presenta valores más altos, alcanzando un máximo de 2.0 eV para la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con 10 nm. Por lo que es posible confirmar que bajo la estructura planar la heterounión  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$  no brinda buenos resultados, algunos

trabajos en la literatura con eficiencias más altas reportan la formación de nanoestructuras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  inmersas en una matriz de P3HT con la finalidad de mejorar la transferencia de carga.

### 5.1.2 Celdas solares de PVK

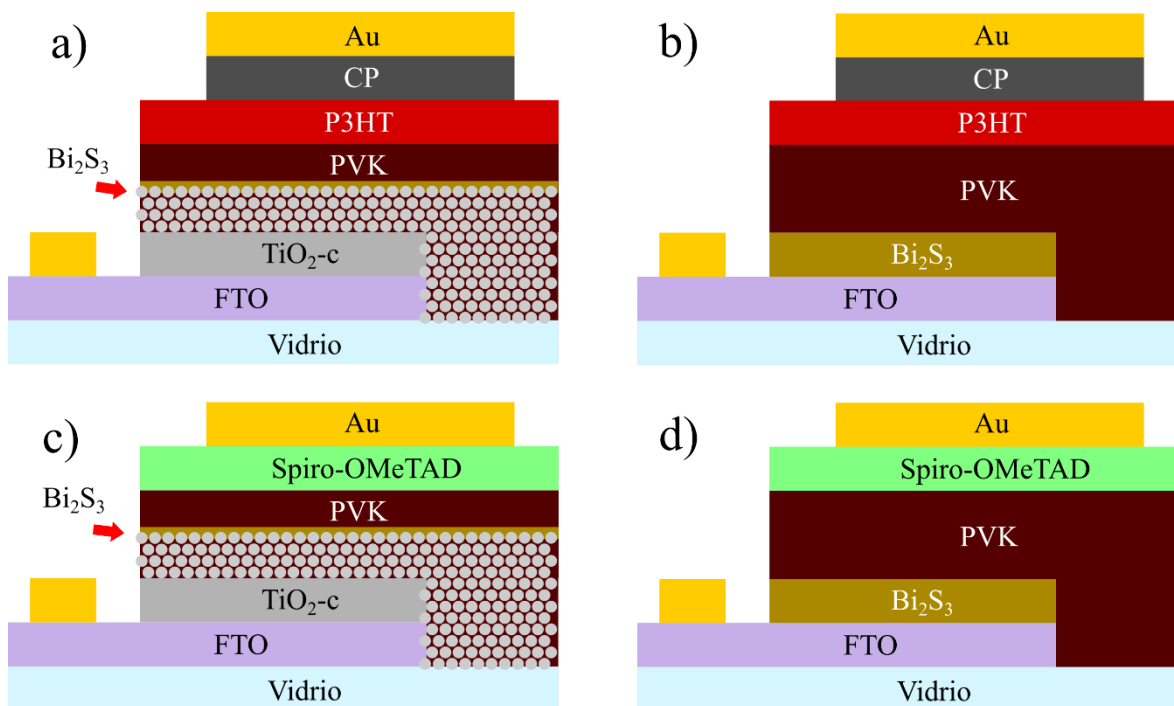


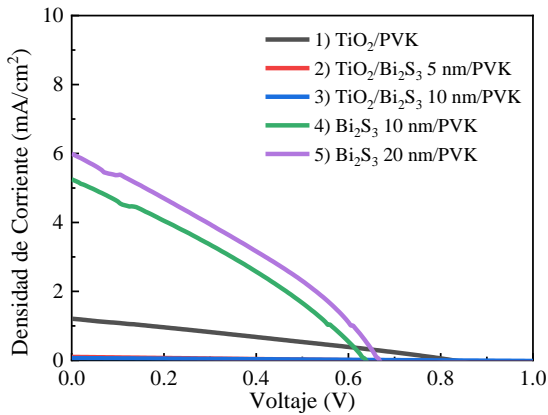
Figura 53. Celdas solares con  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  como: a) modificador con P3HT, b) ETL con P3HT, c) modificador con Spiro-OMeTAD, d) ETL con Spiro-OMeTAD

De manera similar al grupo de celdas solares anterior, la capa de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fue evaluada en celdas solares de perovskita híbrida, tanto como modificador superficial, como ETL alternativo. En el caso de esta estructura, además, fue evaluado el efecto de diferentes tipos de conductores de huecos en la celda solar.

### Celdas solares con P3HT como HTL

Inicialmente fueron evaluados espesores de 5 nm, 10 nm y 20 nm. Para ambos de estructura de celdas, Podemos observar que de manera similar a las estructuras con P3HT, las celdas solares donde se aplica  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  como modificador interfacial presentan eficiencias de conversión muy bajas (< 0.3%) con respecto a lo esperado en este tipo de dispositivos. Sin embargo, en los dispositivos con heterounión

$\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PVK}$  podemos apreciar que se obtuvieron mejores parámetros de desempeño superando el 1% de eficiencia de conversión. Los valores de  $V_{oc}$  menores a 0.7 V son bajos comparado con otros ETL, sin embargo, son interesantes debido a que se trata de una película sin ningún tratamiento térmico posterior. Debido a que la película de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  de 20 nm presentó mejores parámetros con respecto a la película de 10 nm, se planteó un grupo con espesores mayores, se consideró evaluar Spiro OMeTAD como conductor de huecos y reducir el espesor de las películas aplicadas como modificador interfacial.

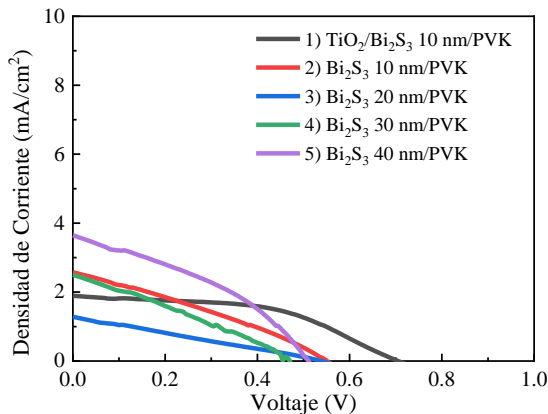


Estructura	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	PCE (%)
1	0.823	1.20	27.34	0.2726
2	0.646	0.10	25.00	0.0162
3	0.797	0.06	24.97	0.0132
4	0.636	5.25	31.21	1.04
5	0.664	5.99	31.73	1.2653

Figura 54. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas basadas en perovskita híbrida con P3HT incorporando  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  de 5 nm, 10 nm y 20 nm.

### Celdas solares con Spiro-OMeTAD como HTL

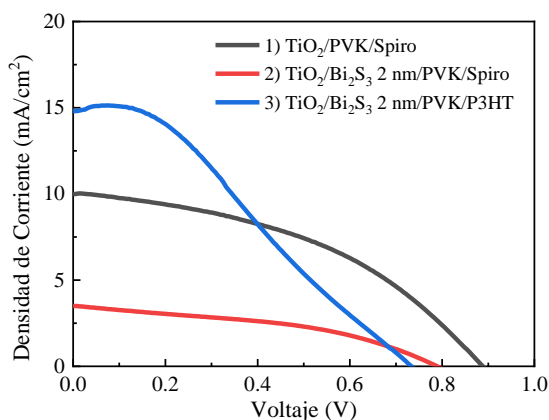
Considerando celdas solares elaboradas de manera similar al grupo anterior, podemos ver que en el caso de las celdas de heterounión  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PVK}$  se presenta un descenso en todos los parámetros fotovoltaicos.



Estructura	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	PCE (%)
1	0.706	1.95	50.9	0.701
2	0.549	2.57	30.3	0.429
3	0.535	1.28	25.32	0.174
4	0.466	2.49	28.84	0.336
5	0.510	3.64	36.99	0.689

Figura 55. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas basadas en perovskita híbrida con P3HT incorporando  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  de 5 nm, 10 nm y 20 nm.

Si bien es cierto que Spiro-OMeTAD es considerando un mejor conductor de huecos que P3HT debido a la función de trabajo de 5.2 eV y a una transferencia de portadores más efectiva, frente a la incorporación de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en la interfaz, es posible que exista un mayor balance entre la transferencia de electrones y huecos con P3HT con respecto a Spiro-OMeTAD, algo que también se observará más adelante. Debido a que se observó un límite importante en la elaboración de celdas con heterounión  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PVK}$ , la aplicación de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en celdas solares de perovskita se enfocó en la aplicación como modificador interfacial por lo que se aplicó con un espesor más delgado (2 nm) con la finalidad de disminuir el efecto resistivo de la capa. Fueron elaboradas 3 tipos de celdas solares considerando el efecto de la capa de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y del conductor de huecos.



Estructura	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	PCE (%)
1	0.886	10.01	42.81	3.801
2	0.787	3.508	41.78	1.1549
3	0.733	14.91	31.72	3.469

**Figura 56. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas basadas en perovskita híbrida con  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  como modificador interfacial.**

En la Figura 56 podemos ver que en este grupo de celdas los parámetros fotovoltaicos crecieron de manera importante. En particular, la celda de referencia sin  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  presentó una eficiencia de conversión de 3.8%. En el caso de las celdas solares que incorporaron el modificador superficial, se puede observar de nueva cuenta que la celda con P3HT presenta mejores parámetros fotovoltaicos que la celda con Spiro-OMeTAD, reforzando el resultado obtenido anteriormente, si bien la eficiencia de la celda con P3HT es ligeramente inferior que la celda de referencia, la diferencia radica en una  $J_{sc}$  más alta ( $14.91 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) para la celda con  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con respecto a la celda de referencia ( $10.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ). Uno de los aspectos importantes en la modificación interfacial entre  $\text{TiO}_2$  y PVK es evaluar la estabilidad del

dispositivo frente a la foto degradación provocada por  $\text{TiO}_2$  y frente a condiciones ambientales. Por lo que los dispositivos fueron monitoreados durante 5 semanas para analizar su estabilidad en almacenamiento. En la Figura 57 se puede observar la eficiencia normalizada de los dispositivos, así como las curvas J-V medidas en la semana 5.

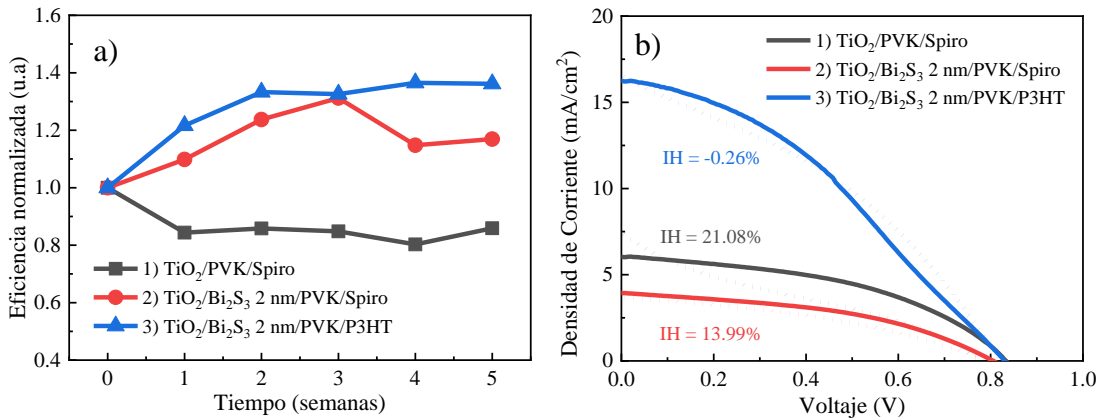


Figura 57. a) Eficiencia normalizada en función del tiempo de celdas de perovskita híbrida con  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , b) Curvas J-V de celdas en ambas direcciones de medición en semana 5

Estructura	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1	0.831	6.05	45.03	2.268
2	0.804	3.93	43.22	1.369
3	0.828	16.23	36.14	4.860

Es posible apreciar que conforme el tiempo avanzó, las celdas que incorporaron el modificador interfacial presentaron un incremento sustancial en la eficiencia de conversión con respecto a la celda de referencia, que cayó a un valor cercano al 80% con respecto al valor original. Por otra parte, observando las curvas J-V podemos confirmar que casi todas las celdas presentan valores de  $V_{oc}$  muy similares, entre 0.8 V y 0.83 V. Por lo que este valor se incrementó para las celdas con  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y disminuyó para las celdas de referencia. Un caso similar ocurrió para la  $J_{sc}$ . Debido a que uno de los fenómenos recurrentes en las celdas de perovskita híbrida es la histéresis que presentan estos dispositivos como resulta de la dirección de barrido de voltaje de medición en curvas J-V, se evaluó el índice de histéresis con la finalidad de observar posibles cambios como resultado de la modificación interfacial. En la mayoría de celdas solares de perovskita híbrida es común obtener

un área bajo la curva J-V y de manera general más eficiencia de conversión en las mediciones *reverse* con respecto a *forward*, sin embargo, en la celda solar con la modificación de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y P3HT como HTL se aprecia el efecto contrario. Por lo general en la literatura es aceptado que la existencia del fenómeno de histéresis puede ser atribuido a la acumulación de iones o portadores de carga en interfaces dentro de la celda de perovskita, esto en combinación con fenómenos de atrapamiento en trampas profundas en los materiales utilizados<sup>[140]</sup>. Se cree que esto afecta de manera importante la interfaz entre óxidos metálicos como TiO<sub>2</sub> y ZnO y PVK, debido a que este fenómeno ocurre en mucho menor medida en celdas solares con estructura inversa. Sin embargo, en estos resultados se observa la modificación de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y el uso de P3HT en conjunto permiten tener un índice de histéresis negativo. Por lo que es probable que ambas interfaces y el fenómeno de transferencia de carga de ambas jueguen un rol importante en este fenómeno.

Independientemente de los resultados anteriores, se observó que en general todas las celdas solares basadas en Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> elaboradas hasta este punto presentaban eficiencias de conversión muy bajas con respecto a lo reportado en la literatura. Debido a que estos dispositivos eran elaborados en dos etapas separadas (las películas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> eran depositadas en la Universidad Politécnica de Chiapas) por un espacio de tiempo importante y la exposición al ambiente de películas de TiO<sub>2</sub> puede provocar un efecto negativo en el desempeño. Se decidió fabricar las celdas solares completas en el IER con la finalidad de eliminar esa variable y observar únicamente el efecto de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> depositado bajo las mismas condiciones y el efecto del HTL. Por lo que en el siguiente grupo de celdas se elaboraron celdas de referencia tanto para Spiro OMeTAD como para P3HT con la incorporación de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Para las mediciones de semana 1 se evaluó el índice de histéresis. En la Figura 58 se puede observar que las curvas J-V presentan un desempeño mucho más cercano al esperado en celdas solares de perovskita híbrida. Una vez que el efecto de exposición al ambiente es eliminado, podemos notar que las celdas de referencia presentan eficiencias de conversión más altas con respecto a las celdas solares modificadas con Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Con valores de 8.44% y 4.60% en función del conductor de



huecos utilizado con respecto a 2.24% y 1.74% respectivamente. Esto nos permite confirmar que la adsorción de oxígeno y agua en la superficie del TiO<sub>2</sub> cuando es expuesto al ambiente juega un rol negativo en el desempeño de este tipo de dispositivos.

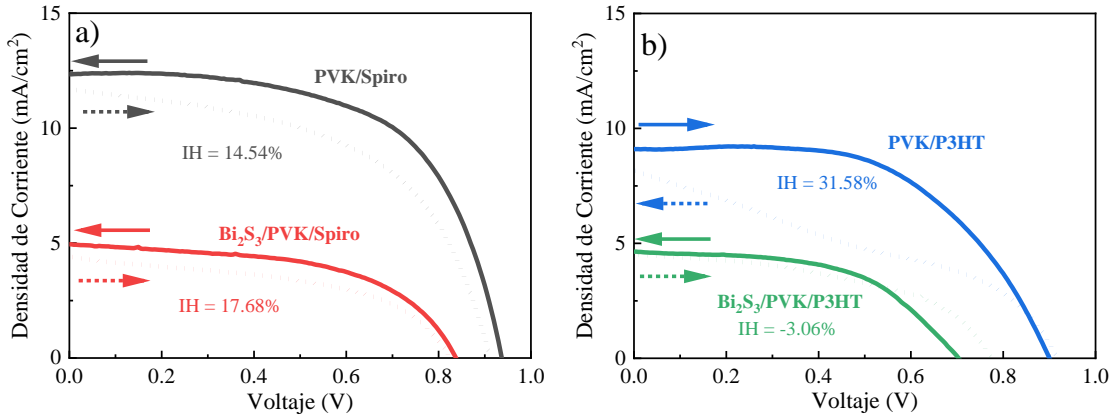


Figura 58. Curvas J-V de celdas solares de perovskita de referencia e incorporando Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a) Usando Spiro OMeTAD, b) Usando P3HT

Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
PVK/Spiro	0.939	15.08	59.61	8.44
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PVK/Spiro	0.837	4.94	54.23	2.24
PVK/P3HT	0.900	9.10	56.12	4.60
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PVK/P3HT	0.679	4.84	48.69	1.74

En el caso de los índices de histéresis obtenidos, podemos observar que de nueva cuenta la celda que incorpora Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y P3HT presenta un índice de histéresis negativo. Por lo que, si bien se ha demostrado que la modificación interfacial con estos materiales no genera un efecto positivo en las celdas solares, la modificación si puede provocar cambios importantes en el fenómeno de histéresis y en la estabilidad de los dispositivos, por lo que resulta de interés continuar la investigación en este ámbito con la finalidad de encontrar los materiales adecuados que supriman el efecto de histéresis y mejoren la estabilidad sin disminuir el desempeño fotovoltaico.

## 5.2 Celdas solares basadas en MoO<sub>x</sub>

Las películas delgadas de MoO<sub>x</sub> con diferentes espesores fueron aplicadas en la interfaz Spiro OMeTAD/Electro metálico con la finalidad de observar cambios en el desempeño y la estabilidad de celdas solares de perovskita híbrida.

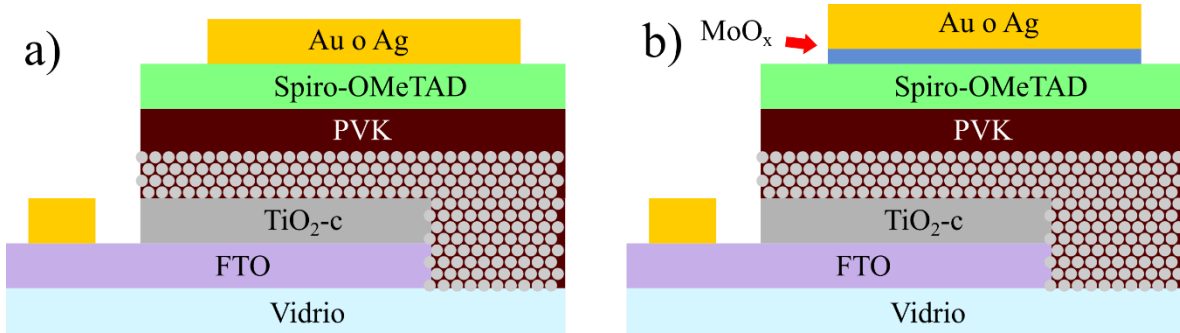
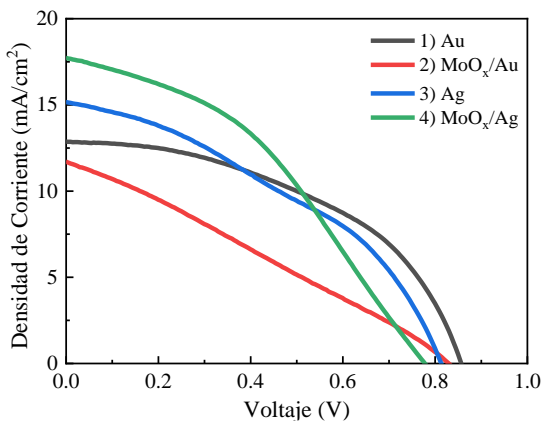


Figura 59. Estructura de celdas solares de perovskita híbrida a) referencia, b) incorporando MoO<sub>x</sub>

### 5.2.3 Efecto de contactos metálicos incorporando 20 nm MoO<sub>x</sub>

#### Comparación contactos Au y Ag

En la estructura convencional de celdas solares de perovskita híbrida, por lo general Oro (Au) es el contacto metálico más reportado, sin embargo, debido a su alto costo es de interés la evaluación de algunos otros materiales para electrodos. Uno de estos materiales es la Plata (Ag) por su alta conductividad eléctrica. En este grupo de celdas fueron evaluados ambos contactos metálicos con espesores similares (alrededor de 80 nm) en conjunto con la capa modificadora MoO<sub>x</sub>.



Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Au	0.856	12.86	47.59	5.24
MoO <sub>x</sub> /Au	0.829	11.69	27.40	2.65
Ag	0.813	15.15	39.15	4.82
MoO <sub>x</sub> /Ag	0.777	17.72	39.23	5.40

Figura 60. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita evaluando la incorporación de MoO<sub>x</sub> en función del ánodo metálico.

Si bien originalmente el espesor de estas películas fue considerado de 2 nm, tal y como se presentó en los avances semestrales, la corrección de espesor con ayuda de la técnica de Elipsometría permitió estimar un valor de espesor más cercano a la realidad para estas películas. Como se puede observar en la tabla de la Figura 60, las celdas solares con mejor desempeño fueron la celda de referencia de Au y la celda de MoO<sub>x</sub>/Ag. Si bien este último dispositivo presentó el valor de V<sub>oc</sub> más bajo (0.777 V) también presentó el valor de J<sub>sc</sub> más alto (17.72 mA/cm<sup>2</sup>) por lo que, si bien el alineamiento energético no es el óptimo dada la función de trabajo de Spiro OMeTAD y Ag, la interfaz Spiro/MoO<sub>x</sub>/Ag permite una transferencia de huecos adecuada. Observando la Figura 61 podemos observar cómo los 4 parámetros fotovoltaicos cambian en función del tiempo de almacenamiento bajo condiciones ambientales.

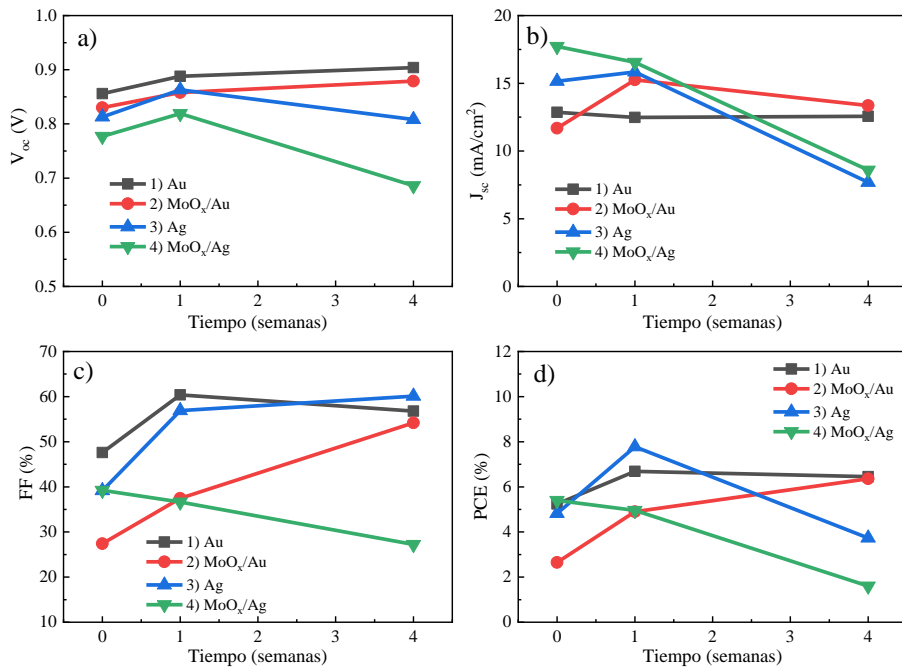


Figura 61. Parámetros fotovoltaicos de celdas de referencia y MoO<sub>x</sub> con distinto electrodo metálico en función del tiempo.

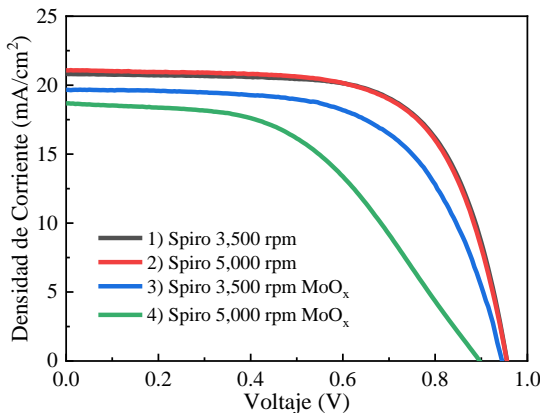
Tal y como se aprecia en muchas de las celdas de perovskita elaboradas por el grupo de trabajo, se presenta un ligero aumento de los parámetros fotovoltaicos en las celdas solares para la semana 1. Sin embargo, podemos apreciar que esto no se presenta para la celda solar con interfaz MoO<sub>x</sub>/Ag. A excepción del V<sub>oc</sub>, todos los parámetros fotovoltaicos disminuyen de manera importante. Conforme las semanas

avanzan, podemos apreciar que ambas celdas solares con contacto de Ag presentan un descenso importante en su desempeño fotovoltaico, este fenómeno se encuentra reportado como resultado de la migración de iones Iodo desde la capa de perovskita hacia el contacto de plata, independientemente de la aplicación de MoO<sub>x</sub>. En el caso de las celdas solares con Au, observamos que conforme el tiempo avanza las diferencias en el desempeño fotovoltaico de la celda de referencia con respecto a la que incorpora la capa de MoO<sub>x</sub> son mínimas. Esto puede deberse a cambios tanto de la distribución de dopantes en la capa de Spiro OMeTAD, lo que afecta su conductividad, así como cambios en la capa de MoO<sub>x</sub> en función de la exposición al ambiente, lo que puede modificar propiedades como la conductividad o la función de trabajo de ambas capas. Debido a esto se optó por utilizar solo contactos de Au y se consideró hacer pruebas en el espesor de las capas de Spiro OMeTAD y MoO<sub>x</sub> debido a la alta resistencia en serie observada en las curvas J-V.

### 5.2.2 Efecto del Espesor de Spiro OMeTAD y MoO<sub>x</sub>

#### Celdas solares con diferente espesor de Spiro-OMeTAD y 15 nm de MoO<sub>x</sub>

Con base a los resultados preliminares se decidió evaluar una capa de MoO<sub>x</sub> más delgada (~15 nm) y dos condiciones de depósito de la capa de Spiro OMeTAD, 3,500 rpm y 5,000 rpm, con espesores de ~272 nm y ~214 nm respectivamente. En la Figura 62 podemos observar las curvas J-V y los parámetros fotovoltaicos obtenidos.



Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1	0.955	20.83	67.70	13.48
2	0.955	11.69	66.70	13.42
3	0.945	15.15	62.0	11.53
4	0.896	17.72	49.0	8.22

Figura 62. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita evaluando espesor de Spiro OMeTAD y la incorporación de 15 nm MoO<sub>x</sub>.

En primer lugar, es posible apreciar que, en las celdas solares de referencia, la diferencia entre los parámetros fotovoltaicos entre el dispositivo con Spiro OMeTAD de 3,500 rpm y 5,000 rpm son mínimas. En la literatura se encuentra reportado que un espesor óptimo de esta capa es del orden de los 200 nm. Una capa más delgada puede permitir la difusión de Au y entrar en contacto directo con PVK, mientras que una capa muy gruesa impacta directamente la resistencia en serie del dispositivo. Para la semana 1 no se observan diferencias significativas. Sin embargo, en los dispositivos que incorporan MoO<sub>x</sub> podemos ver que todos los parámetros fotovoltaicos descienden, de manera particular para la celda solar con Spiro OMeTAD de 5,000 rpm. Sin embargo, en la Figura 63 se puede observar que de la misma forma que el grupo anterior, las celdas solares con MoO<sub>x</sub> presentan un aumento en sus parámetros fotovoltaicos para la semana 2, principalmente en V<sub>oc</sub> y FF. Si bien es cierto que la eficiencia de conversión de los dispositivos con MoO<sub>x</sub> para la semana 8 no supera la de los dispositivos de referencia, puede verse que se obtiene resultados muy buenos con eficiencias de conversión por encima del 14%. Por lo que se optó con evaluar películas de MoO<sub>x</sub> mucho más delgadas y establecer como condición base de depósito de Spiro OMeTAD 5,000 rpm.

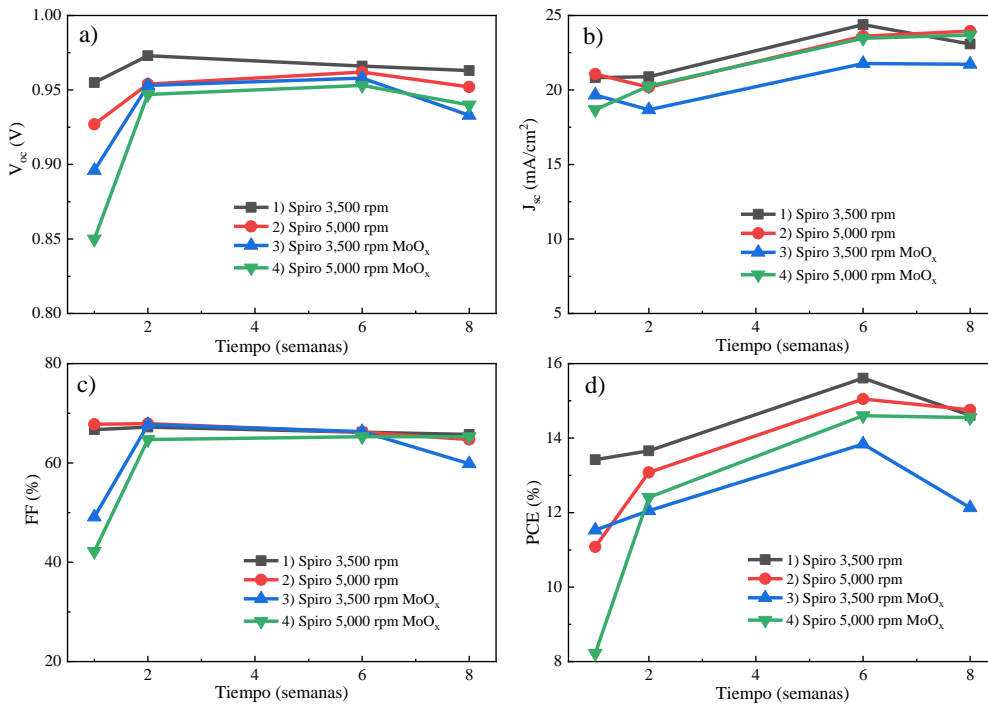
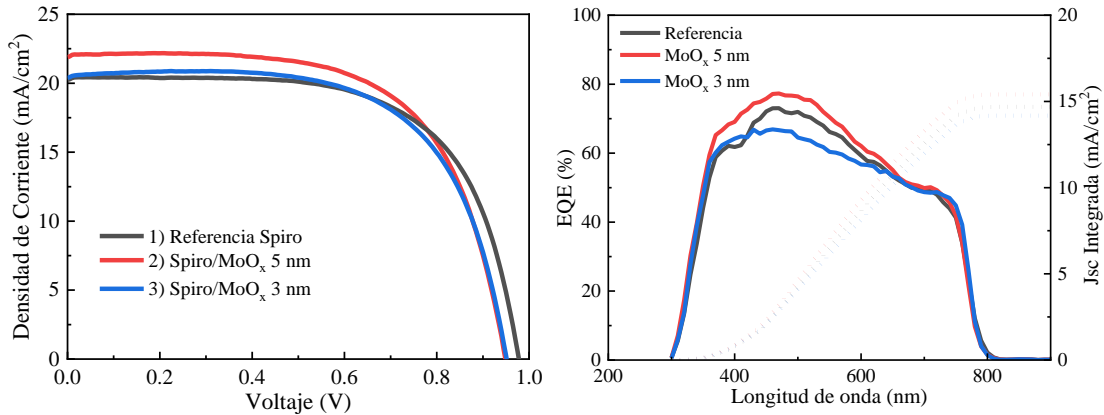


Figura 63. Parámetros fotovoltaicos de celdas de referencia y MoO<sub>x</sub> evaluando espesor de Spiro-OMeTAD

Celdas solares incorporando MoO<sub>x</sub> con espesor de 5 nm y 3 nm

Una vez definida la condición de depósito de Spiro OMeTAD se evaluaron dos espesores para la capa modificadora de MoO<sub>x</sub>, 5 nm y 3 nm. Los resultados pueden apreciarse en la Figura 64. En las curvas J-V podemos ver el comportamiento de los dispositivos con MoO<sub>x</sub> es muy similar al dispositivo de referencia. En particular la celda solar con 5 nm de MoO<sub>x</sub> presenta una eficiencia de conversión de 13.39%, mayor al 12.99% de los dispositivos de referencia, esto se debe a una mayor J<sub>sc</sub>. No obstante, es posible notar que los valores de V<sub>oc</sub> y FF para la semana 1 son menores. Por lo que se puede entender que, a pesar de su espesor, la capa de MoO<sub>x</sub> sigue impactando en la resistencia en serie del dispositivo. El dispositivo con la capa de MoO<sub>x</sub> de 3 nm presenta la eficiencia de conversión más baja, esto es posible debido a que un espesor tan delgado no forma una capa completamente compacta, por lo que, si bien este dispositivo posee un V<sub>oc</sub> más alto comparado con el de 5 nm, presenta una J<sub>sc</sub> y un FF más bajos debido a que no logra un beneficio en la transferencia de huecos hacia el ánodo, tal y como ocurre en la celda con 5 nm de MoO<sub>x</sub>.



**Figura 64. Curvas J-V y Curvas de eficiencia cuántica externa de celdas solares de perovskita de referencia e incorporando MoO<sub>x</sub> con un espesor de 5 nm y 3 nm**

Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1	0.976	20.32	65.47	12.99
2	0.947	21.95	64.36	13.39
3	0.956	20.75	61.40	12.19

A través de la curva de eficiencia cuántica externa (EQE) podemos notar que la celda con 5 nm de MoO<sub>x</sub> presenta una densidad de corriente mayor debido a que

recolecta y transfiere de manera más eficiente electrones generados por fotones con longitudes de onda entre 400 y 600 nm. Con la finalidad de confirmar si esta mejora en los parámetros fotovoltaicos con la incorporación de MoO<sub>x</sub> permanece a través del tiempo de manera estable, estos dispositivos fueron monitoreados durante varias semanas. En la Figura 65 podemos observar que en el caso del V<sub>oc</sub>, todas las celdas se mantuvieron relativamente estables, con una ligera disminución en el dispositivo con 5 nm de MoO<sub>x</sub>. En el caso de la J<sub>sc</sub> si podemos ver una caída importante en el dispositivo de 5 nm de MoO<sub>x</sub>, por lo que a partir de la semana 3 presenta una J<sub>sc</sub> inferior a la del dispositivo de referencia, como resultado de esto podemos ver que el valor de eficiencia de conversión disminuye notablemente con respecto al dispositivo de referencia para la semana 7. De acuerdo a los resultados obtenidos, una capa muy gruesa impacta de manera importante en la resistencia en serie de los dispositivos, mientras que una capa muy delgada no permite la formación de una capa compacta que mejore la transferencia de carga en la interfaz Spiro OMeTAD/Au, por lo que fue necesario evaluar diferentes modificaciones a la capa de MoO<sub>x</sub> que nos permitieran obtener mejores resultados en términos de desempeño y estabilidad.

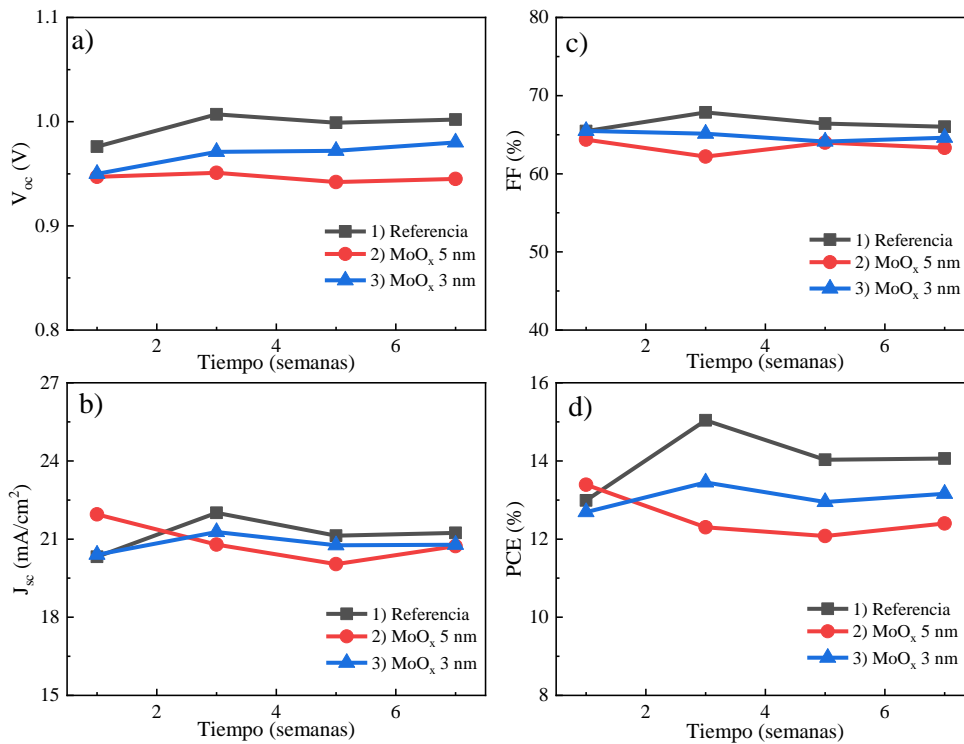


Figura 65. Parámetros fotovoltaicos de celdas de referencia y MoO<sub>x</sub> con espesor de 5 nm y 3 nm.

### 5.3 Celdas solares basadas en $\text{MoO}_x:\text{Au}$

Basado en los resultados obtenidos en las celdas solares de perovskita híbrida que incorporaron las películas  $\text{MoO}_x$ , se determinó que era necesaria una modificación en esta capa con la finalidad de observar una mejora en la transferencia de carga y en la estabilidad, considerando la ubicación de la capa de  $\text{MoO}_x$  en el dispositivo no era posible aplicar tratamientos térmicos, con solventes, etc. Por lo que dentro de las alternativas se consideró el co-evaporar la película de  $\text{MoO}_x$  con Au. Debido a que, como se explicó en la sección 2.7.1, el contacto entre  $\text{MoO}_x$  y algunos metales como Au, provoca cambios en la proporción de los estados de oxidación y por ende, en las propiedades electrónicas del material. Las estructuras de celdas planteadas a elaborar pueden observarse en la Figura 66.

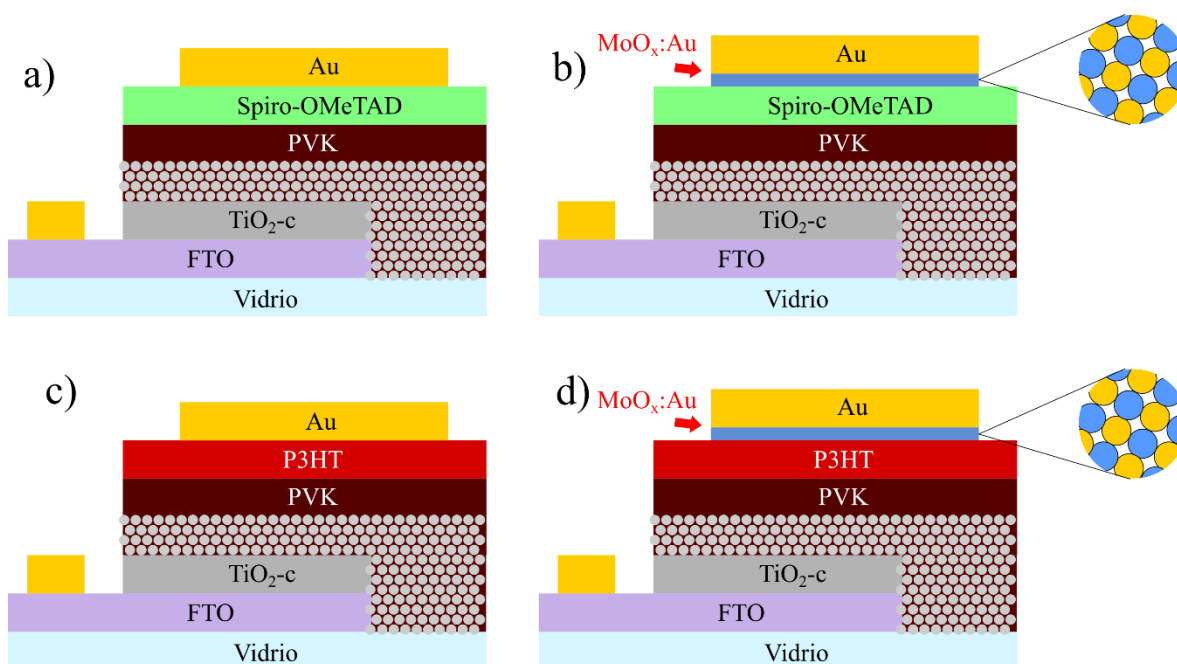


Figura 66. Estructura de celdas solares de perovskita híbrida a) y c) referencia, b) y d) incorporando  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  con diferentes HTL

Debido a la co-evaporación de la capa compuesto  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  se consideró pertinente evaluar el comportamiento de este material con Spiro-OMeTAD, P3HT y además, en algunos dispositivos sin conductor de huecos, debido a imprecisiones iniciales en la optimización del proceso de co-evaporación los primeros composites fueron fabricados con exceso de Au y sin un control preciso en el depósito del metal.



Posteriormente la tasa de depósito fue ajustada de la misma forma que la relación  $\text{MoO}_x/\text{Au}$  con base a los resultados en las celdas solares fabricadas.

### 5.3.1 Efecto del incremento en exceso de Au

#### Relaciones $\text{MoO}_x/\text{Au}$ 1:6, 1:4 y 1:3

En la Figura 67 se pueden apreciar las celdas solares de referencia, y las celdas solares que incorporan  $\text{MoO}_x/\text{Au}$  con 3 distintas relaciones, 1:6, 1:4 y 1:3, En el caso de la relación 1:6 solo fueron fabricados dispositivos con Spiro OMeTAD, mientras que para las otras 2 relaciones fue de interés evaluar también el desempeño de celdas solares que solo incorporan el compuesto como HTL.

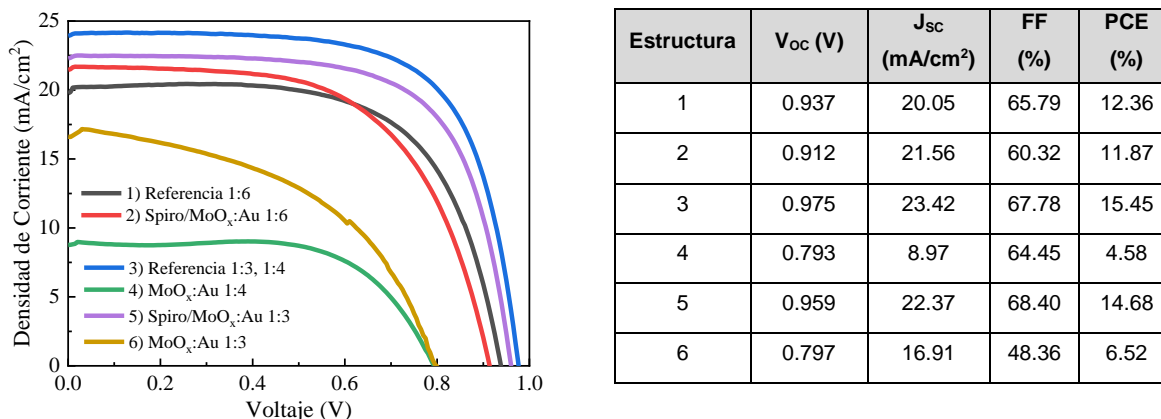


Figura 67. Curvas J-V de celdas solares de perovskita con diferentes relaciones  $\text{MoO}_x/\text{Au}$

En el caso de la celda solar de referencia con respecto a la celda solar que incorporó  $\text{MoO}_x/\text{Au}$  1:6, podemos ver que la incorporación del compuesto permitió obtener una  $J_{sc}$  más alta,  $21.56 \text{ mA}/\text{cm}^2$  comparado con  $20.05 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Sin embargo, podemos ver una ligera caída en el  $V_{oc}$  y el FF del dispositivo, por lo que el desempeño del dispositivo con el compuesto es menor y probablemente la cantidad tan grande de Au con respecto a  $\text{MoO}_x$  no es adecuada. Evaluando los resultados con relaciones 1:3 y 1:4, podemos apreciar que en las celdas solares con Spiro OMeTAD, la relación 1:3 muestra una menor diferencia de  $V_{oc}$  en los dispositivos, sin embargo, en este caso se observa una  $J_{sc}$  menor, por lo que si bien estos sin ejemplos de dispositivos con una eficiencia de conversión superior al 14%, no se observa un beneficio directo del compuesto. En el caso de los dispositivos sin HTL, podemos ver que el  $V_{oc}$  generado es muy similar para las relaciones 1:4 y 1:3, del orden de 0.8

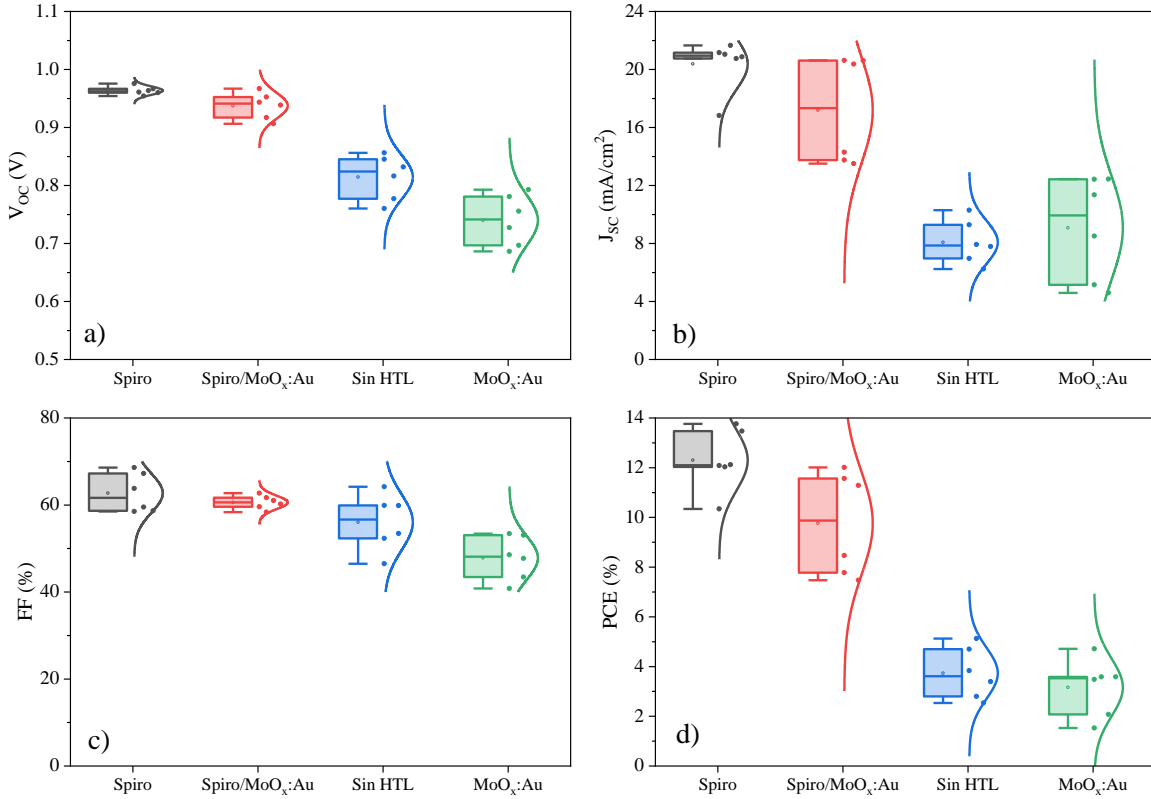
V. en este parámetro se aprecia de manera particular el efecto de eliminar la capa de Spiro OMeTAD, no obstante, existe una diferencia significativa en la  $J_{sc}$  de los dispositivos, obteniendo para la relación 1:3 una densidad de corriente de 16.91 mA/cm<sup>2</sup> con respecto a 8.91 mA/cm<sup>2</sup> de la relación 1:4, se encuentra reportado que los dispositivos con solo MoO<sub>x</sub> en una celda solar de perovskita son ineficientes y por lo general la reacción entre PVK y MoO<sub>x</sub> promueve la degradación del dispositivo, en el caso del composito, se observa que la presencia del Au modifica la interacción y permite obtener dispositivos de mejor desempeño. De acuerdo a los resultados, el composito de MoO<sub>x</sub>:Au puede reemplazar la capa HTL convencional en celdas de perovskita, sin embargo los resultados indican que la eficiencia de conversión no supera el 7%. Dados estos resultados se consideraron reformular ciertos aspectos para la elaboración de celdas solares incorporando el composito MoO<sub>x</sub>:Au. Se determinó cambiar las relaciones entre MoO<sub>x</sub> y Au hacia porcentajes con mayor equilibrio, 2:1, 1:1, 1:2. Debido a que se obtuvieron resultados interesantes en las celdas solares sin HTL, se consideró elaborar de nuevo este tipo de dispositivos, así como la exploración de otras opciones de HTL, como P3HT, bajo condiciones distintas con respecto a las celdas de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Así mismo se decidió fabricar un mayor número de dispositivos con la finalidad de verificar la tendencia en el cambio de los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos fabricados.

### 5.3.2 Efecto de relaciones optimizadas entre MoO<sub>x</sub> y Au

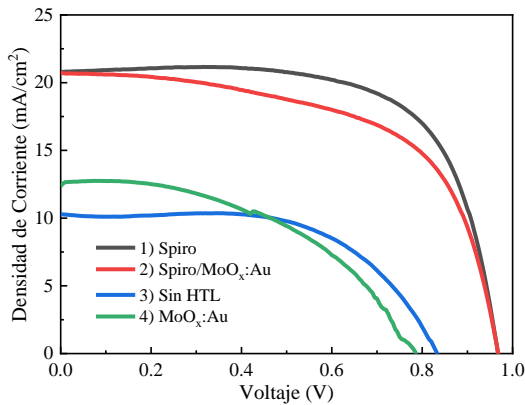
#### Relaciones MoO<sub>x</sub>:Au 1:2

Una vez determinadas relaciones en masa más equilibradas del composito, se comenzó con una relación 1:2 en la cual persiste una mayor cantidad de Au con respecto a MoO<sub>x</sub>, pero que es consecuente con las relaciones fabricadas previamente. En la Figura 68 se puede observar una distribución de los parámetros de desempeño fotovoltaico para los 4 tipos de estructuras de celdas fabricadas, en función del HTL utilizado y de la incorporación de MoO<sub>x</sub>:Au 1:2. En las celdas que incorporan Spiro OMeTAD, podemos notar una caída importante en los parámetros de desempeño (a excepción de FF), por lo que es posible deducir que compositos

con mayor proporción de masa de Au con respecto a MoO<sub>x</sub> no favorecen el desempeño fotovoltaico de los dispositivos. De manera general puede observarse que el promedio de eficiencia de conversión de las celdas solares de referencia es de 12% con respecto a un promedio debajo del 10% a las celdas solares con MoO<sub>x</sub>:Au con relación 1:2.



**Figura 68. Distribución de parámetros de desempeño de celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO<sub>x</sub>:Au con una relación 1:2**



Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1	0.960	20.86	67.25	13.47
2	0.967	20.62	60.21	12.00
3	0.831	10.29	59.86	5.12
4	0.780	12.43	48.53	4.71

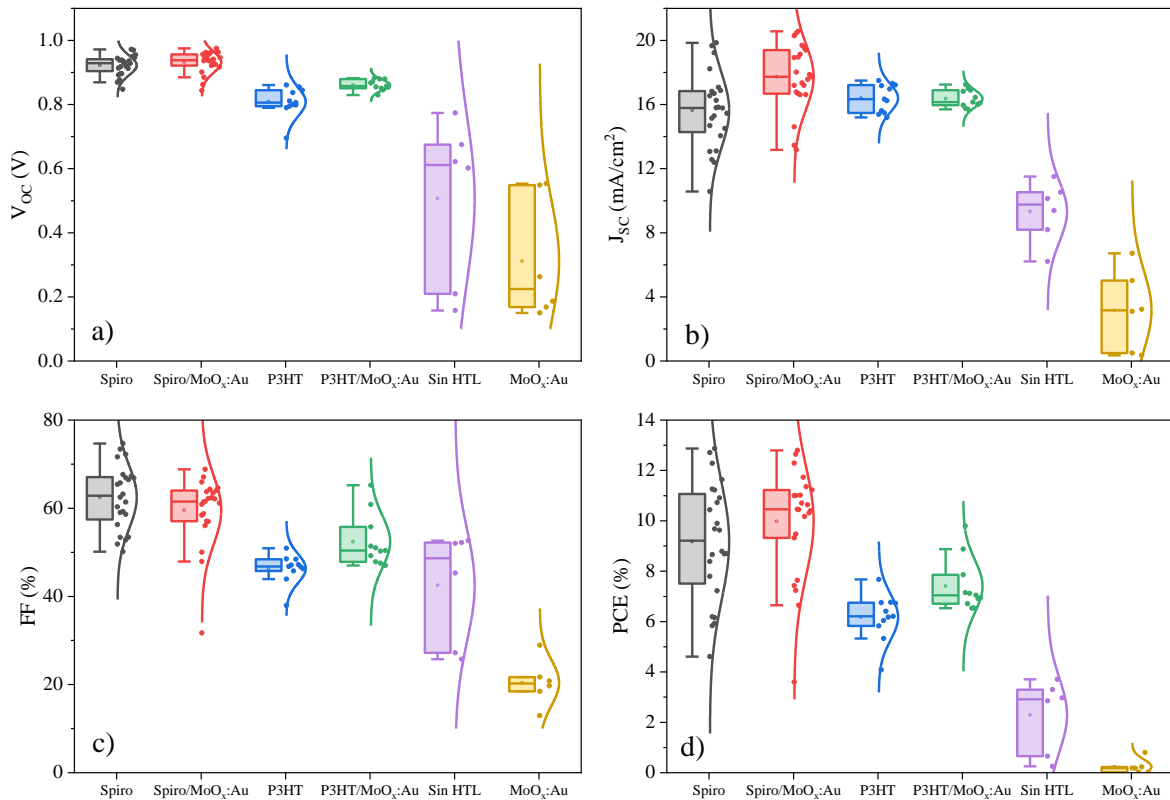
**Figura 69. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de mejores celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO<sub>x</sub>:Au 1:2**

En el caso de las celdas solares sin HTL, podemos ver un comportamiento similar, en el que las celdas solares de referencia presentan un menor desempeño fotovoltaico. Dentro de los aspectos beneficiosos de la capa modificadora puede notarse un aumento en el promedio de  $J_{sc}$ . En este tipo de dispositivos es interesante notar que la eficiencia de conversión es menor a las celdas solares con mayor cantidad de Au con respecto a  $MoO_x$  de la sección anterior, por lo que la relación óptima para este tipo de dispositivos no necesariamente es la misma para los que incorporan Spiro OMeTAD. Analizando la estabilidad en el tiempo en la Figura A1 (Anexos) de este grupo de celdas, podemos ver que la estabilidad para es similar y no cambia de manera significativa para los dispositivos con Spiro OMeTAD, mientras que en los dispositivos sin HTL observamos una caída progresiva, por lo que el HTL juega un rol importante en la estabilidad, independientemente de la capa modificadora.

#### Relaciones $MoO_x: Au$ 1:1

Basado en el hecho de que la presencia del HTL es importante analizando la estabilidad de las celdas solares que incorporan  $MoO_x: Au$ , para este grupo se consideró evaluar 3 condiciones diferentes de HTL, Spiro-OMeTAD, sin HTL, y P3HT, basados en las primeras experiencias con este material, se decidió hacer modificaciones buscando un mejor desempeño, la capa de P3HT fue depositada a una velocidad de giro de depósito mayor con respecto a las celdas de  $Bi_2S_3$  (5,000 rpm) con la finalidad de formar una capa más delgada que facilite un mejor transporte de huecos, dada la corta longitud de difusión de este material, y la eliminación de la capa de CP utilizada originalmente en las celdas solares híbridas, pero que en celdas de perovskita no aporta mejoras en el desempeño. Considerando estos cambios se elaboraron dispositivos de referencias y dispositivos que incorporaron  $MoO_x: Au$  1:1 Tal y como se observa en la Figura 70, En el caso de los dispositivos con Spiro OMeTAD, podemos ver que la incorporación del compuesto eleva el promedio de parámetros como  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , y PCE. Por lo que para la relación 1:1 se presenta una mejora en el desempeño en el cual la cantidad de Au permite que la resistencia en serie no crezca de manera importante mientras

que la presencia de MoO<sub>x</sub> facilita la transferencia de huecos. Esto se debe a que la relación 1:1 presenta un equilibrio entre ambos materiales que se reflejan en una función de trabajo más adecuada con respecto a los otros compositos (Prueba Kelvin). En la Figura A2 (Anexo) se presenta la estabilidad en función del tiempo para estas celdas y se puede apreciar que la incorporación de la capa modificadora permite retener el desempeño fotovoltaico por mayor tiempo. En el caso de las mejores celdas, se observa que la celda de referencia presenta una eficiencia de conversión mayor, sin embargo, conforme avanzan las semanas puede notarse que esto cambia principalmente a un incremento en el V<sub>oc</sub> y FF. Esto se debe a que en las celdas que incorporan Spiro OMeTAD, la formación de huecos en esta capa permite una distribución de los dopantes en función de la presencia de oxígeno y humedad, lo cual puede aumentar de manera significativa su conductividad eléctrica, sin embargo, una exposición prolongada promueve la degradación del dispositivo. Al insertar la capa modificadora existe una barrera física que ralentiza este proceso.



**Figura 70. Distribución de parámetros de desempeño de celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO<sub>x</sub>:Au con una relación 1:1**

En el caso de las celdas solares con P3HT podemos observar un efecto similar con la incorporación del compuesto en relación 1:1. En este caso podemos ver que incluso parámetros como FF presentan un aumento. En celdas solares orgánicas se encuentra reportado que una bicapa P3HT/MoO<sub>x</sub> favorece el desempeño fotovoltaico de los dispositivos y la estabilidad, remarcado principalmente en parámetros como V<sub>oc</sub>, y FF. En el caso de las celdas sin HTL puede confirmarse que a medida que la proporción de Au disminuye los dispositivos muestran peores resultados en el desempeño fotovoltaico.

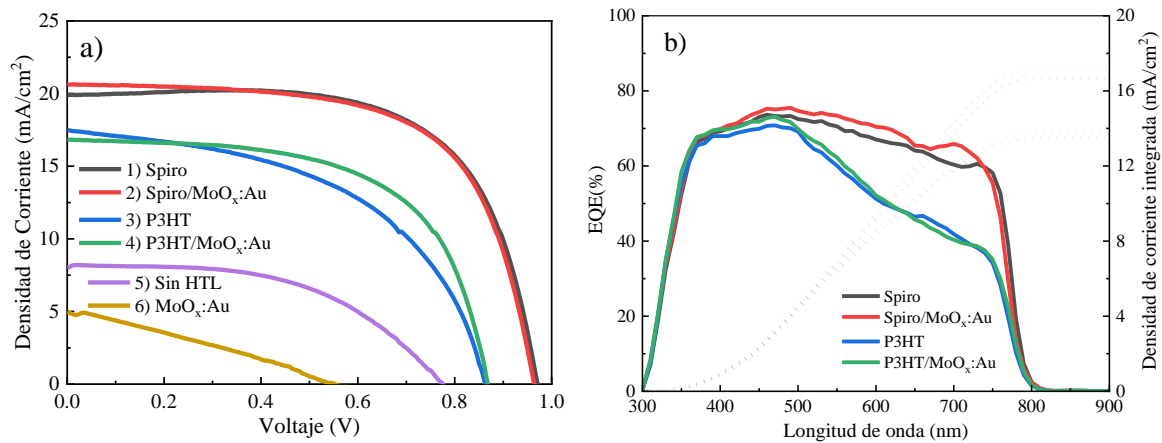


Figura 71. a) Curvas J-V y b) Curvas de EQE de celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoO<sub>x</sub>:Au con relación 1:1

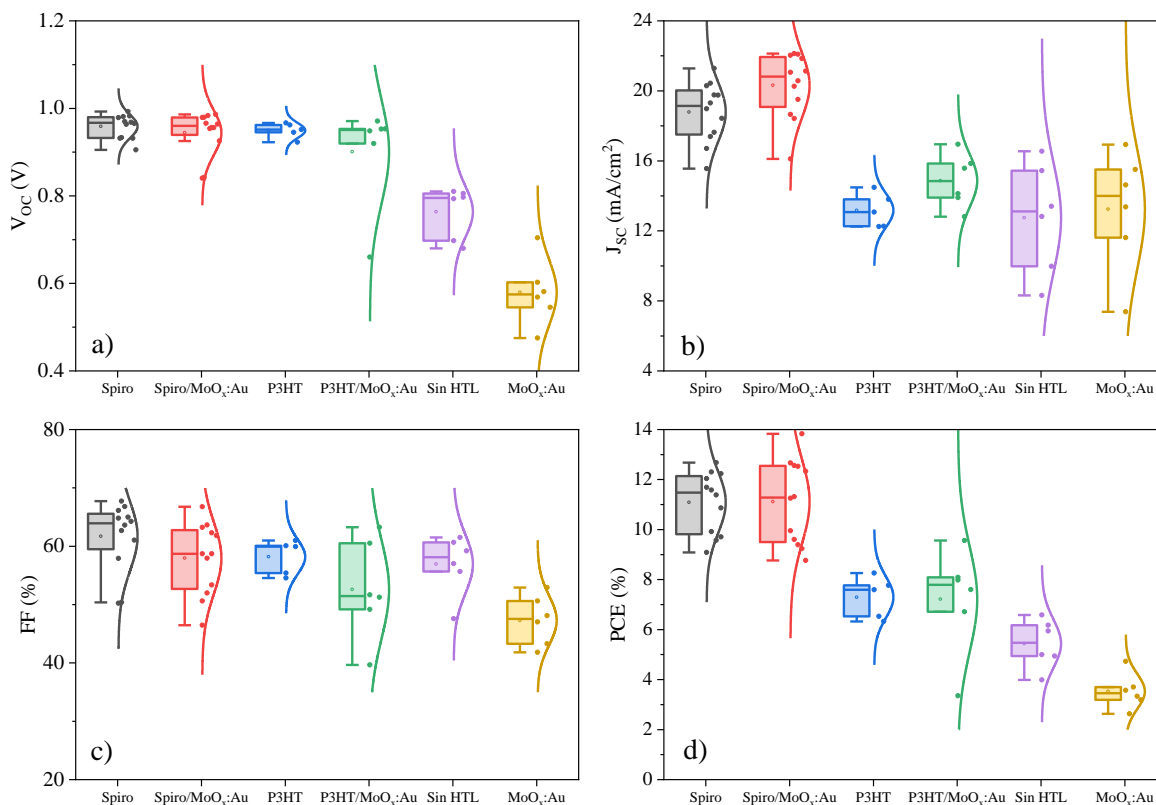
Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1	0.969	19.85	66.88	12.87
2	0.962	20.57	64.61	12.79
3	0.861	17.49	50.93	7.67
4	0.870	17.24	65.21	9.79
5	0.774	8.19	51.99	3.29
6	0.553	5.01	28.90	0.80

En la Figura 71b se observan las curvas de EQE de dispositivos con Spiro OMeTAD y P3HT. Podemos ver que en el primer caso la incorporación del compuesto mejora la eficiencia cuántica de electrones generados por fotones con longitudes de onda más larga (entre 500 y 800 nm) los cuales en principio poseen menor energía. Por lo que la interfaz Spiro/MoO<sub>x</sub>:Au 1:1 mejora de manera significativa la transferencia

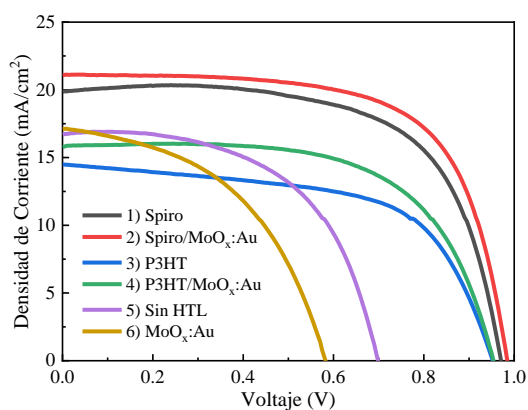
de portadores de carga generados por fotones con menor longitud de onda. Esta diferencia en las regiones del espectro electromagnético se aprecia si comparamos esta curva con la generada para la interfaz de Spiro/MoO<sub>x</sub>. En el caso de las celdas solares con P3HT, podemos notar que en términos de portadores de carga la diferencia entre incorporar o no el composito es mínima. Debido a que, como se mencionó anteriormente, el impacto de esta capa en la interfaz P3HT/MoO<sub>x</sub>:Au 1:1 se nota de mejor formar en parámetros como  $V_{oc}$  o FF como resultado de una mejor alineación en los niveles energéticos y una interfaz más compacta. También se puede apreciar que las celdas solares con P3HT presentan una menor  $J_{sc}$  que los dispositivos con Spiro OMeTAD debido a que presenta una mayor recombinación de los portadores de carga producidos por fotones con longitud de onda mayor debido a la corta longitud de difusión del polímero.

#### Relaciones MoO<sub>x</sub>:Au 2:1

En el caso de los dispositivos elaborados con una relación de masa 2:1 podemos apreciar que la mayor proporción de MoO<sub>x</sub>, no genera un impacto significativo en la tendencia de los parámetros de desempeño de las celdas solares, de la misma forma que ocurría en las celdas con solo MoO<sub>x</sub>, el mayor impacto se puede observar en la densidad de corriente de los dispositivos. Una mayor presencia de este óxido metálico con respecto Au da como resultado un incremento en la resistencia en serie de los dispositivos, por lo que tampoco a diferencia de la relación 1:1, no representa una proporción adecuada en la fabricación de dispositivos. En el caso de las celdas solares con P3HT vemos un efecto similar en el que solo la densidad de corriente en los dispositivos aumenta. Para los dispositivos elaborados sin HTL, las celdas solares de referencias muestran un mejor desempeño fotovoltaico en todos los parámetros. Analizando el comportamiento de los parámetros de las mejores celdas a través del tiempo, almacenadas en condiciones ambientales, notamos que los dispositivos con Spiro OMeTAD presentan una estabilidad similar independiente de la inclusión del composito, mientras que los dispositivos sin HTL presentan una degradación importante a partir de la segunda semana.



**Figura 72. Distribución de parámetros de desempeño de celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoOx:Au con una relación 2:1**



Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1	0.969	19.76	66.12	12.67
2	0.983	21.06	66.76	13.83
3	0.922	14.48	59.93	8.25
4	0.953	15.85	63.27	9.56
5	0.697	16.55	57.02	6.58
6	0.581	16.92	48.10	4.73

**Figura 73. Curvas J-V y parámetros fotovoltaicos de mejores celdas solares de perovskita híbrida incorporando MoOx:Au 2:1**

Como se observó, la relación MoOx:Au 1:1 presento los mejores resultados debido a que mejoró la transferencia de carga y la estabilidad ambiental en las celdas solares de perovskita híbrida debido a que esta proporción entre el óxido metálico y el metal permite obtener una función de trabajo adecuada sin aumentar la resistencia en serie del dispositivo.



## CONCLUSIONES

A través del proceso de depósito por evaporación térmica en alto vacío fue posible obtener películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoO}_x$  y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$ . Todas las películas delgadas presentan una fase amorfa cuando no son sometidas a ningún tratamiento térmico. Las películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  presentan cambios en la estequiometría en función de la tasa de depósito. Para tasas de depósito entre 0.5 y 1.0 Å/s las películas presentan una deficiencia importante de azufre obteniendo Bismuto metálico, mientras que para tasas entre 0.1 y 0.3 Å/s las películas presentan una estequiometría más cercana a  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

El análisis de las películas delgadas de  $\text{MoO}_x$  y  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  1:1 por XPS demostró que la proporción entre los distintos estados de oxidación disponibles para Mo (+4, +5, +6) puede variar en función las vacancias de oxígeno generadas en el proceso de depósito y la incorporación de metales en el material como Au. La presencia de Au en las películas incrementa la proporción de estados  $\text{Mo}^{4+}$  y reduce la proporción de estados  $\text{Mo}^{6+}$ . Obteniendo una relación O/Mo de 2.22 para  $\text{MoO}_x$  y de 2.19 para  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  1:1.

Se demostró que las propiedades ópticas y la brecha de energía de las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  pueden variar en función de la estequiometría de la película y del espesor. Para espesores mayores a 20 nm se obtuvieron brechas de energía entre 1.5 y 2.0 eV, mientras que, para películas más delgadas, se obtuvieron brechas de energía entre 2.0 y 3.5 eV.

Las películas delgadas de  $\text{MoO}_x$  presentaron valores de transmitancia superiores al 80% y de reflectancia menores al 10%. Obteniendo brechas de energía entre 3.0 y 3.5 eV. Estas propiedades pueden cambiar en función de la exposición al ambiente de las películas y la aplicación de tratamientos como UV-Ozono. Las películas delgadas de  $\text{MoO}_x$  que incorporan Au presentan una disminución en el porcentaje de transmitancia entre los 500 y 700 nm en función de la cantidad de Au debido a la resonancia plasmónica superficial de los átomos de Au evaporados. Se observó

que el índice de refracción  $n$  en las muestras  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  aumenta en función de la cantidad de Au presente en las muestras. Por lo que las películas con mayor cantidad de Au son más compactas que las películas con solo  $\text{MoO}_x$ .

Por análisis de fotorrespuesta de las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se observó que las películas con vacancias de azufre presentan una conductividad en luz de  $10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$  influenciadas por una mayor presencia de Bi metálico. Las películas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con un control preciso en la tasa de depósito presentan una conductividad eléctrica en luz de  $10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ .

Las películas delgadas de  $\text{MoO}_x$  no muestran un cambio significativo en la conductividad en oscuridad o luz debido a su brecha de energía. En ambos casos presentaron conductividades desde  $10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$  hasta  $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Tasas de depósito muy bajas promueven una conductividad más alta, mientras que la exposición a ambiente afecta también esta propiedad. Las películas de  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  muestran que el incremento de Au favorecen el aumento de conductividad hasta valores de  $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Por lo que la presencia de Au no cambia de manera drástica la conductividad eléctrica del compuesto.

La función de trabajo de muestras de  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  con relación 1:0, 1:1 y 1:2 fue obtenida por SKP. la película delgada de  $\text{MoO}_x$  tiene un valor de  $W_F$  igual a 5.18 eV con respecto al nivel de vacío, para  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  con relación 1:1 el valor de  $W_F$  corresponde a 5.24 eV, y finalmente para la relación 1:2 una  $W_F$  correspondiente a 5.37 eV. A diferencia de la conductividad eléctrica, la presencia de Au produce cambios en la proporción de estados de oxidación que impactan en la función de trabajo del material.

Las celdas solares híbridas de heterounión  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$  y  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$  mostraron un desempeño fotovoltaico muy bajo con respecto a la literatura, obteniendo eficiencias de conversión del orden de 0.1%. Se confirmó que el mal alineamiento entre  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y P3HT produce  $V_{oc}$  bajos (0.15 V – 0.3 V).

Las celdas solares de perovskita híbrida que incorporaron  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  como capa ETL mostraron una eficiencia de conversión por encima del 1%, presentando  $V_{oc}$  del orden de 0.65 V,  $J_{sc}$  de 5.0  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y FF de 31%. En esta estructura el coeficiente de absorción tan alto de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  limita de manera importante la cantidad de luz que puede absorber PVK independiente del espesor.

La capa de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fue aplicada como modificador interfacial en celdas solares de perovskita híbrida con heterounión  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PVK}$ . Los resultados mostraron que la eficiencia de conversión de los dispositivos con el modificador era significativamente más baja (2-3%) con respecto a los dispositivos de referencia (8-10%). Por lo que no es una estrategia adecuada para mejorar el desempeño o estabilidad de estos dispositivos. Sin embargo, se observó que la inserción de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en combinación con P3HT como HTL, puede invertir el índice de histéresis de este tipo de dispositivos como resultado de un cambio en los procesos de transferencia de carga. Por lo que la modificación interfacial puede explorarse con otros materiales más adecuados con la finalidad de eliminar este efecto indeseado.

Se evaluó el desempeño de celdas solares de perovskita híbrida con la inserción de películas de  $\text{MoO}_x$  en la interfaz Spiro OMeTAD/Metal. Se determinó que en combinación con  $\text{MoO}_x$ , Au es el metal más adecuado para el dispositivo en términos de estabilidad. A su vez se confirmó que el espesor de la capa de  $\text{MoO}_x$  influye directamente en el desempeño de los dispositivos. Se evaluaron películas desde 20 nm hasta 3 nm. Sin embargo, ninguna mostró una mayor eficiencia de conversión y estabilidad con respecto a los dispositivos de referencia.

Las celdas solares de perovskita híbrida que incorporan  $\text{MoO}_x:\text{Au}$  fueron evaluadas con distintas proporciones, las celdas solares con la relación 1:1 mostraron en promedio mejores parámetros fotovoltaicos con respecto a los dispositivos de referencia. Esta mejora se debe a que el compuesto presenta una función de trabajo más adecuada en la estructura, mayor conductividad eléctrica y forma una capa más robusta que impide la degradación frente a condiciones ambientales.

## PRODUCTIVIDAD

### Publicaciones en revistas indexadas

[1] P. M. Moreno-Romero, A. N. Corpus-Mendoza, M. A. Millán-Franco, C. A. Rodríguez-Castañeda, **D. M. Torres-Herrera**, F. Liu, and H. Hu, "Roughness and structural modification of  $\text{PbI}_2$  thin films by isopropanol treatment to improve methylammonium lead halide formation and solar cell efficiency," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 18, (2019), doi: 10.1007/s10854-019-02100-7.

[2] **D. M. Torres-Herrera**, P. M. Moreno-Romero, D. Cabrera-German, H. J. Cortina-Marrero, M. Sotelo-Lerma, and H. Hu, "Thermal co-evaporated  $\text{MoO}_x$ :Au thin films and its application as anode modifier in perovskite solar cells," *Sol. Energy*, vol. 206, pp. 136–144, (2020), doi: 10.1016/j.solener.2020.05.105.

[3] C. A. Rodríguez-Castañeda, P. M. Moreno-Romero, **D. M. Torres-Herrera**, C. A. Enríquez-Alamares, H. J. Cortina-Marrero, I. Montoya De Los Santos, M. Courel, F. J. Sánchez-Rodríguez, H. Hu, and L. Hechavarría-Difur, "Impact of  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  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.*, pp. 1–12, (2020), doi: 10.1007/s10854-020-04766-w.

### Estancias académicas

Del 01 marzo al 30 abril de 2017, Universidad Politécnica de Chiapas. Evaporación térmica de sulfuros metálicos.

### Participación en congresos

**Trabajo:** *Efecto de la incorporación de películas delgadas de  $\text{MoO}_x$ :Au en celdas solares de perovskita híbrida.*  
**Modalidad:** Presentación oral  
**Evento:** 3er Congreso Internacional en Energías Renovables  
**Lugar y Fecha:** Huatulco, México, noviembre de 2019

**Trabajo:** -  
**Modalidad:** Recepción de trabajos, evaluador de póster y presentaciones orales.  
**Evento:** Congreso Nacional de Estudiantes de Energías Renovables  
**Lugar y Fecha:** Temixco, México, octubre de 2019

**Trabajo:** -  
**Modalidad:** Evaluador de póster y presentaciones orales.  
**Evento:** Congreso Nacional de Estudiantes de Energías Renovables  
**Lugar y Fecha:** Temixco, México, septiembre de 2018

**Trabajo:** *Thermal Evaporation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ultra-thin films for hybrid solar cells applications.*  
**Modalidad:** Presentación oral  
**Evento:** XXVI International Materials Research Congress  
**Lugar y Fecha:** Cancún, México, agosto de 2017

## **Talleres impartidos y trabajo de divulgación**

Taller de la Unidad de Educación Continua: *Fabricación de celdas solares de perovskita híbrida.* Dirigido a académicos y estudiantes. Realizado del 02 al 06 de diciembre de 2019.

Jornada de las Energías Renovables 2019, *Explicación breve acerca del proceso de evaporación térmica y electrodos metálicos de celdas solares.* Dirigida a estudiantes de secundaria y preparatoria. Realizada el 07 de noviembre de 2019.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. R. Weart, "The idea of anthropogenic global climate change in the 20th century," *Wiley Interdiscip. Rev. Clim. Chang.*, vol. 1, no. 1, pp. 67–81, Jan. 2010, doi: 10.1002/wcc.6.
- [2] R. Ramprabhu, K. Sanjay, V. Saran Kumar, A. C. Santhosh, M. Saravanan, and J. Ajayan, "An Overview of Recent Developments in Silicon Solar Cells," in *2019 5th International Conference on Advanced Computing and Communication Systems, ICACCS 2019*, Mar. 2019, pp. 1120–1122, doi: 10.1109/ICACCS.2019.8728339.
- [3] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, "Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 9, no. 6, pp. 1863–1867, Nov. 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2019.2937218.
- [4] B. M. Kayes, H. Nie, R. Twist, S. G. Spruytte, F. Reinhardt, I. C. Kizilyalli, and G. S. Higashi, "27.6% Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination," in *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2011, pp. 000004–000008, doi: 10.1109/PVSC.2011.6185831.
- [5] W. K. Metzger, S. Grover, D. Lu, E. Colegrove, J. Moseley, C. L. Perkins, X. Li, R. Mallick, W. Zhang, R. Malik, J. Kephart, C. S. Jiang, D. Kuciauskas, D. S. Albin, M. M. Al-Jassim, G. Xiong, and M. Gloeckler, "Exceeding 20% efficiency with in situ group V doping in polycrystalline CdTe solar cells," *Nat. Energy*, vol. 4, no. 10, pp. 837–845, Oct. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0446-7.
- [6] W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, "Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 27, pp. 4653–4658, Jul. 2014, doi: 10.1002/adma.201306281.
- [7] Y. Yang, M. Yang, D. T. Moore, Y. Yan, E. M. Miller, K. Zhu, and M. C. Beard, "Top and bottom surfaces limit carrier lifetime in lead iodide perovskite films," *Nat. Energy*, vol. 2, no. 2, p. 16207, Feb. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2016.207.
- [8] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. Il Seok, "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange.," *Science*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–7, Jun. 2015, doi: 10.1126/science.aaa9272.
- [9] S. T. Williams, A. Rajagopal, C.-C. Chueh, and A. K.-Y. Jen, "Current Challenges and Prospective Research for Upscaling Hybrid Perovskite Photovoltaics," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 811–819, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b02651.
- [10] P. Schulz, E. Edri, S. Kirmayer, G. Hodes, D. Cahen, and A. Kahn, "Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, p. 1377, Mar. 2014, doi: 10.1039/c4ee00168k.
- [11] M. J. Aschwanden, "CHAPTER 4 - The Sun A2 - McFadden, Lucy-Ann," P. R. Weissman and T. V. B. T.-E. of the S. S. (Second E. Johnson, Eds. San Diego: Academic Press, 2007, pp. 71–98.
- [12] P. Murdin, "Black-Body Radiation," in *The Encyclopedia of Astronomy and Astrophysics*, IOP Publishing Ltd.
- [13] G. Kopp and J. L. Lean, "A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and climate significance," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 38, no. 1, p. n/a-n/a, Jan. 2011, doi: 10.1029/2010GL045777.
- [14] a. Einstein, "Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light," *Am. J. Phys.*, vol. 33, no. 5, p. 367, 1965, doi: 10.1119/1.1971542.
- [15] C. A. Gueymard, "The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models," *Sol. Energy*, vol. 76, no. 4, pp. 423–453, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.solener.2003.08.039.
- [16] F. Ye, H. Chen, F. Xie, W. Tang, M. Yin, J. He, E. Bi, Y. Wang, X. Yang, and L. Han, "Soft-cover deposition of scaling-up uniform perovskite thin films for high cost-performance solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 2295–2301, Jul. 2016, doi: 10.1039/c6ee01411a.
- [17] U. Khan, Y. Zhinong, A. A. Khan, A. Zulfiqar, and Q. U. Khan, "Organic–inorganic hybrid perovskites based on methylamine lead halide solar cell," *Sol. Energy*, vol. 189, pp. 421–425, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.06.061.

- [18] T. Leijtens, G. E. Eperon, N. K. Noel, S. N. Habisreutinger, A. Petrozza, and H. J. Snaith, "Stability of metal halide perovskite solar cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 20, pp. 1–23, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500963.
- [19] M. Jeong, I. W. Choi, E. M. Go, Y. Cho, M. Kim, B. Lee, S. Jeong, Y. Jo, H. W. Choi, J. Lee, J. H. Bae, S. K. Kwak, D. S. Kim, and C. Yang, "Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss," *Science (80-. )*, vol. 369, no. 6511, pp. 1615–1620, Sep. 2020, doi: 10.1126/science.abb7167.
- [20] W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraful, M. Gratzel, and L. Han, "Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers," *Science (80-. )*, vol. 350, no. 6263, pp. 944–948, Nov. 2015, doi: 10.1126/science.aad1015.
- [21] Y. Guo, C. Liu, H. Tanaka, and E. Nakamura, "Air-Stable and Solution-Processable Perovskite Photodetectors for Solar-Blind UV and Visible Light," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 535–539, Feb. 2015, doi: 10.1021/jz502717g.
- [22] H. Li, W. Shi, W. Huang, E.-P. Yao, J. Han, Z. Chen, S. Liu, Y. Shen, M. Wang, and Y. Yang, "Carbon Quantum Dots/TiO<sub>x</sub> Electron Transport Layer Boosts Efficiency of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells to 19%," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 2328–2335, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b05177.
- [23] Y. Zhang, S. Farsinezhad, B. D. Wiltshire, R. Kisslinger, P. Kar, and K. Shankar, "Optical anisotropy in vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 37, p. 374001, Sep. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa7d9d.
- [24] R. Ranjan, A. Prakash, A. Singh, A. Singh, A. Garg, and R. K. Gupta, "Effect of tantalum doping in a TiO<sub>2</sub> compact layer on the performance of planar spiro-OMeTAD free perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 3, pp. 1037–1047, Jan. 2018, doi: 10.1039/c7ta09193a.
- [25] W. Ke, G. Fang, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, H. Tao, J. Wang, H. Lei, B. Li, J. Wan, G. Yang, and Y. Yan, "Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 21, pp. 6730–6733, Jun. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b01994.
- [26] E. H. Anaraki, A. Kermanpur, L. Steier, K. Domanski, T. Matsui, W. Tress, M. Saliba, A. Abate, M. Grätzel, A. Hagfeldt, and J.-P. Correa-Baena, "Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 10, pp. 3128–3134, Oct. 2016, doi: 10.1039/C6EE02390H.
- [27] X. Liu, K.-W. Tsai, Z. Zhu, Y. Sun, C.-C. Chueh, and A. K.-Y. Jen, "A Low-Temperature, Solution Processable Tin Oxide Electron-Transporting Layer Prepared by the Dual-Fuel Combustion Method for Efficient Perovskite Solar Cells," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 13, p. 1600122, Jul. 2016, doi: 10.1002/admi.201600122.
- [28] J.-Y. Chen, C.-C. Chueh, Z. Zhu, W.-C. Chen, and A. K.-Y. Jen, "Low-temperature electrodeposited crystalline SnO<sub>2</sub> as an efficient electron-transporting layer for conventional perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 164, pp. 47–55, May 2017, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2017.02.008.
- [29] C. Wang, L. Guan, D. Zhao, Y. Yu, C. R. Grice, Z. Song, R. A. Awni, J. Chen, J. Wang, X. Zhao, and Y. Yan, "Water Vapor Treatment of Low-Temperature Deposited SnO<sub>2</sub> Electron Selective Layers for Efficient Flexible Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 2118–2124, Sep. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00644.
- [30] J. Song, E. Zheng, J. Bian, X. F. Wang, W. Tian, Y. Sanehira, and T. Miyasaka, "Low-temperature SnO<sub>2</sub>-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 20, pp. 10837–10844, May 2015, doi: 10.1039/c5ta01207d.
- [31] M. Park, J.-Y. Kim, H. J. Son, C.-H. Lee, S. S. Jang, and M. J. Ko, "Low-temperature solution-processed Li-doped SnO<sub>2</sub> as an effective electron transporting layer for high-performance flexible and wearable perovskite solar cells," *Nano Energy*, vol. 26, pp. 208–215, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.NANOEN.2016.04.060.
- [32] Y. Bai, Y. Fang, Y. Deng, Q. Wang, J. Zhao, X. Zheng, Y. Zhang, and J. Huang, "Low Temperature Solution-Processed Sb:SnO<sub>2</sub> Nanocrystals for Efficient Planar Perovskite Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 18, pp. 2686–2691, Sep. 2016, doi:

- 10.1002/cssc.201600944.
- [33] G. Yang, H. Lei, H. Tao, X. Zheng, J. Ma, Q. Liu, W. Ke, Z. Chen, L. Xiong, P. Qin, Z. Chen, M. Qin, X. Lu, Y. Yan, and G. Fang, "Reducing Hysteresis and Enhancing Performance of Perovskite Solar Cells Using Low-Temperature Processed Y-Doped SnO<sub>2</sub> Nanosheets as Electron Selective Layers," *Small*, vol. 13, no. 2, p. 1601769, Jan. 2017, doi: 10.1002/sml.201601769.
- [34] E. Halvani Anaraki, A. Kermanpur, M. T. Mayer, L. Steier, T. Ahmed, S.-H. Turren-Cruz, J. Seo, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, W. R. Tress, T. Edvinsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt, and J.-P. Correa-Baena, "Low-Temperature Nb-Doped SnO<sub>2</sub> Electron-Selective Contact Yields over 20% Efficiency in Planar Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 773–778, Apr. 2018, doi: 10.1021/acsenerylett.8b00055.
- [35] W. Ke, D. Zhao, C. Xiao, C. Wang, A. J. Cimaroli, C. R. Grice, M. Yang, Z. Li, C.-S. Jiang, M. Al-Jassim, K. Zhu, M. G. Kanatzidis, G. Fang, and Y. Yan, "Cooperative tin oxide fullerene electron selective layers for high-performance planar perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 37, pp. 14276–14283, Sep. 2016, doi: 10.1039/C6TA05095F.
- [36] J. Xie, K. Huang, X. Yu, Z. Yang, K. Xiao, Y. Qiang, X. Zhu, L. Xu, P. Wang, C. Cui, and D. Yang, "Enhanced Electronic Properties of SnO<sub>2</sub> via Electron Transfer from Graphene Quantum Dots for Efficient Perovskite Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 11, no. 9, pp. 9176–9182, Sep. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b04070.
- [37] J. Ma, G. Yang, M. Qin, X. Zheng, H. Lei, C. Chen, Z. Chen, Y. Guo, H. Han, X. Zhao, and G. Fang, "MgO Nanoparticle Modified Anode for Highly Efficient SnO<sub>2</sub>-Based Planar Perovskite Solar Cells," *Adv. Sci. (Weinheim, Baden-Wurtemberg, Ger.)*, vol. 4, no. 9, p. 1700031, 2017, doi: 10.1002/advs.201700031.
- [38] M. A. Mahmud, N. K. Elumalai, M. B. Upama, D. Wang, K. H. Chan, M. Wright, C. Xu, F. Haque, and A. Uddin, "Low temperature processed ZnO thin film as electron transport layer for efficient perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 159, pp. 251–264, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2016.09.014.
- [39] M. H. Kumar, N. Yantara, S. Dharani, M. Graetzel, S. Mhaisalkar, P. P. Boix, and N. Mathews, "Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 94, p. 11089, Oct. 2013, doi: 10.1039/c3cc46534a.
- [40] D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 133–138, Feb. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2013.342.
- [41] S. Li, P. Zhang, Y. Wang, H. Sarvari, D. Liu, J. Wu, Y. Yang, Z. Wang, and Z. D. Chen, "Interface engineering of high efficiency perovskite solar cells based on ZnO nanorods using atomic layer deposition," *Nano Res.*, vol. 10, no. 3, pp. 1092–1103, Mar. 2017, doi: 10.1007/s12274-016-1407-0.
- [42] X. Zhao, H. Shen, Y. Zhang, X. Li, X. Zhao, M. Tai, J. Li, J. Li, X. Li, and H. Lin, "Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 12, pp. 7826–7833, Mar. 2016, doi: 10.1021/acsaami.6b00520.
- [43] X. Jia, L. Zhang, Q. Luo, H. Lu, X. Li, Z. Xie, Y. Yang, Y.-Q. Li, X. Liu, and C.-Q. Ma, "Power Conversion Efficiency and Device Stability Improvement of Inverted Perovskite Solar Cells by Using a ZnO:PFN Composite Cathode Buffer Layer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 28, pp. 18410–18417, Jul. 2016, doi: 10.1021/acsaami.6b03724.
- [44] J. Song, E. Zheng, X.-F. Wang, W. Tian, and T. Miyasaka, "Low-temperature-processed ZnO–SnO<sub>2</sub> nanocomposite for efficient planar perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 144, pp. 623–630, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2015.09.054.
- [45] C. A. Rodríguez-Castañeda, H. Hu, P. M. Moreno-Romero, A. N. Corpus-Mendoza, G. Suárez-Campos, M. Miranda-Hernández, and M. Sotelo-Lerma, "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.*, vol. 3, no. 10, pp. 9618–9627, Oct. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01106.
- [46] K. Wang, Y. Shi, Q. Dong, Y. Li, S. Wang, X. Yu, M. Wu, and T. Ma, "Low-Temperature and Solution-Processed Amorphous WO<sub>x</sub> as Electron-Selective Layer for Perovskite Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 755–759, Mar. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00010.



- [47] A. Gheno, T. T. Thu Pham, C. Di Bin, J. Bouclé, B. Ratier, and S. Vedraïne, "Printable WO<sub>3</sub> electron transporting layer for perovskite solar cells: Influence on device performance and stability," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 161, pp. 347–354, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2016.10.002.
- [48] K. Wang, Y. Shi, B. Li, L. Zhao, W. Wang, X. Wang, X. Bai, S. Wang, C. Hao, and T. Ma, "Amorphous Inorganic Electron-Selective Layers for Efficient Perovskite Solar Cells: Feasible Strategy Towards Room-Temperature Fabrication," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 9, pp. 1891–1897, Mar. 2016, doi: 10.1002/adma.201505241.
- [49] K. Wang, Y. Shi, L. Gao, R. Chi, K. Shi, B. Guo, L. Zhao, and T. Ma, "W(Nb)O<sub>x</sub>-based efficient flexible perovskite solar cells: From material optimization to working principle," *Nano Energy*, vol. 31, pp. 424–431, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.NANOEN.2016.11.054.
- [50] V. O. Eze, Y. Seike, and T. Mori, "Efficient planar perovskite solar cells using solution-processed amorphous WO<sub>x</sub>/fullerene C60 as an electron extraction layers," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 46, pp. 253–262, 2017, doi: 10.1016/j.orgel.2017.04.024.
- [51] X. Wang, L.-L. Deng, L.-Y. Wang, S.-M. Dai, Z. Xing, X.-X. Zhan, X.-Z. Lu, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, and L.-S. Zheng, "Cerium oxide standing out as an electron transport layer for efficient and stable perovskite solar cells processed at low temperature," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 4, pp. 1706–1712, Jan. 2017, doi: 10.1039/C6TA07541J.
- [52] A. Kogo, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Blocking Layer for High Open-circuit Voltage Perovskite Solar Cells," *Chem. Lett.*, vol. 44, no. 6, pp. 829–830, 2015, doi: 10.1246/cl.150167.
- [53] M. Qin, J. Ma, W. Ke, P. Qin, H. Lei, H. Tao, X. Zheng, L. Xiong, Q. Liu, Z. Chen, J. Lu, G. Yang, and G. Fang, "Perovskite Solar Cells Based on Low-Temperature Processed Indium Oxide Electron Selective Layers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 13, pp. 8460–8466, Apr. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b12849.
- [54] H. Peng, W. Sun, Y. Li, W. Yan, P. Yu, H. Zhou, Z. Bian, and C. Huang, "High-performance cadmium sulphide-based planar perovskite solar cell and the cadmium sulphide/perovskite interfaces," *J. Photonics Energy*, vol. 6, no. 2, p. 022002, Apr. 2016, doi: 10.1117/1.JPE.6.022002.
- [55] D. B. Li, L. Hu, Y. Xie, G. Niu, T. Liu, Y. Zhou, L. Gao, B. Yang, and J. Tang, "Low-Temperature-Processed Amorphous Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Film as an Inorganic Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells," *ACS Photonics*, vol. 3, no. 11, pp. 2122–2128, 2016, doi: 10.1021/acsphotonics.6b00582.
- [56] Y. Hou, X. Chen, S. Yang, Y. L. Zhong, C. Li, H. Zhao, and H. G. Yang, "Low-temperature processed In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> electron transport layer for efficient hybrid perovskite solar cells," *Nano Energy*, vol. 36, pp. 102–109, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.NANOEN.2017.04.033.
- [57] S. S. Shin, W. S. Yang, J. H. Noh, J. H. Suk, N. J. Jeon, J. H. Park, J. S. Kim, W. M. Seong, and S. Il Seok, "High-performance flexible perovskite solar cells exploiting Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> prepared in solution below 100 °C," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 7410, Dec. 2015, doi: 10.1038/ncomms8410.
- [58] H. Song, X. Zhan, D. Li, Y. Zhou, B. Yang, K. Zeng, J. Zhong, X. Miao, and J. Tang, "Rapid thermal evaporation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> layer for thin film photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 146, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.11.019.
- [59] E. Pineda, M. E. Nicho, P. K. Nair, and H. Hu, "Optoelectronic properties of chemically deposited Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films and the photovoltaic performance of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/P3OT solar cells," *Sol. Energy*, vol. 86, no. 4, pp. 1017–1022, 2012, doi: 10.1016/j.solener.2011.06.015.
- [60] G.-Y. Liu, L.-Y. Xu, F. Zhou, Y. Zhang, H. Li, Q. F. Xu, and J. M. Lu, "Dynamic random access memory devices based on bismuth sulfide nanoplates prepared from a single source precursor," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 27, p. 11554, Jun. 2013, doi: 10.1039/c3cp50700a.
- [61] W. Li, J. Yang, Q. Jiang, Y. Luo, Y. Hou, S. Zhou, Y. Xiao, L. Fu, and Z. Zhou, "Electrochemical atomic layer deposition of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quantum dots co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanorods solar cells," *J. Power Sources*, vol. 307, pp. 690–696, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2016.01.035.
- [62] L. Whittaker-Brooks, J. Gao, A. K. Hailey, C. R. Thomas, N. Yao, and Y.-L. Loo, "Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowire networks as electron acceptor layers in solution-processed hybrid solar cells," *J.*

- Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 11, pp. 2686–2692, 2015, doi: 10.1039/C4TC02534B.
- [63] A. K. Rath, M. Bernechea, L. Martinez, F. P. G. de Arquer, J. Osmond, and G. Konstantatos, “Solution-processed inorganic bulk nano-heterojunctions and their application to solar cells,” *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 8, pp. 529–534, Jul. 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.139.
- [64] D. Han, M. H. Du, C. M. Dai, D. Sun, and S. Chen, “Influence of defects and dopants on the photovoltaic performance of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: First-principles insights,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 13, pp. 6200–6210, 2017, doi: 10.1039/c6ta10377d.
- [65] Z.-H. Ge, B.-P. Zhang, Y. Liu, and J.-F. Li, “Nanostructured Bi<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>S<sub>3</sub> bulk materials with enhanced thermoelectric performance,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 13, p. 4475, Mar. 2012, doi: 10.1039/c2cp23955h.
- [66] L.-J. Zhang, B.-P. Zhang, Z.-H. Ge, C.-G. Han, N. Chen, and J.-F. Li, “Synthesis and transport properties of AgBi<sub>3</sub>S<sub>5</sub> ternary sulfide compound,” *Intermetallics*, vol. 36, pp. 96–101, May 2013, doi: 10.1016/J.INTERMET.2013.01.013.
- [67] Y. Kawamoto and H. Iwasaki, “Thermoelectric Properties of (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with Orthorhombic Structure,” *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 1475–1479, Jun. 2014, doi: 10.1007/s11664-013-2742-5.
- [68] D. Becerra, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Analysis of a Bismuth Sulfide/Silicon Junction for Building Thin Film Solar Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 7, p. H741, 2011, doi: 10.1149/1.3591045.
- [69] X. Du, F. Cai, and X. Wang, “Enhanced thermoelectric performance of chloride doped bismuth sulfide prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 587, pp. 6–9, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2013.10.185.
- [70] M. F. Xu, L. S. Cui, X. Z. Zhu, C. H. Gao, X. B. Shi, Z. M. Jin, Z. K. Wang, and L. S. Liao, “Aqueous solution-processed MoO<sub>3</sub> as an effective interfacial layer in polymer/fullerene based organic solar cells,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 2, pp. 657–664, 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2012.12.016.
- [71] W. Ke, D. Zhao, C. R. Grice, A. J. Cimaroli, J. Ge, H. Tao, H. Lei, G. Fang, and Y. Yan, “Efficient planar perovskite solar cells using room-temperature vacuum-processed C<sub>60</sub> electron selective layers,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 35, pp. 17971–17976, Aug. 2015, doi: 10.1039/C5TA04313A.
- [72] J. You, Z. Hong, Y. (Michael) Yang, Q. Chen, M. Cai, T.-B. Song, C.-C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou, and Y. Yang, “Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1674–1680, Feb. 2014, doi: 10.1021/nn406020d.
- [73] S. Ryu, J. Seo, S. S. Shin, Y. C. Kim, N. J. Jeon, J. H. Noh, and S. Il Seok, “Fabrication of metal-oxide-free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells processed at low temperature,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 7, pp. 3271–3275, Feb. 2015, doi: 10.1039/C5TA00011D.
- [74] J. Xie, X. Yu, J. Huang, X. Sun, Y. Zhang, Z. Yang, M. Lei, L. Xu, Z. Tang, C. Cui, P. Wang, and D. Yang, “Self-Organized Fullerene Interfacial Layer for Efficient and Low-Temperature Processed Planar Perovskite Solar Cells with High UV-Light Stability,” *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 8, p. 1700018, Aug. 2017, doi: 10.1002/advs.201700018.
- [75] L.-L. Deng, S.-Y. Xie, and F. Gao, “Fullerene-Based Materials for Photovoltaic Applications: Toward Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 10, p. 1700435, Oct. 2018, doi: 10.1002/aelm.201700435.
- [76] Y.-C. Wang, X. Li, L. Zhu, X. Liu, W. Zhang, and J. Fang, “Efficient and Hysteresis-Free Perovskite Solar Cells Based on a Solution Processable Polar Fullerene Electron Transport Layer,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 21, p. 1701144, Nov. 2017, doi: 10.1002/aenm.201701144.
- [77] Z. Hawash, L. K. Ono, and Y. Qi, “Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 1, pp. 1–22, 2018, doi: 10.1002/admi.201700623.
- [78] J. Zou, J. Wu, W. Sun, M. Zhang, X. Wang, P. Yuan, Q. Zhu, J. Yin, X. Liu, and Y. Yang, “Solvent engineering of LiTFSI towards high-efficiency planar perovskite solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 194, pp. 321–328, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.10.067.
- [79] K. Domanski, J. P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, “Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced

- Degradation in Perovskite Solar Cells,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 6306–6314, 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b02613.
- [80] K. Tremel and S. Ludwigs, “Morphology of P3HT in Thin Films in Relation to Optical and Electrical Properties,” Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 39–82.
- [81] F. Di Giacomo, S. Razza, F. Matteocci, A. D’Epifanio, S. Licocchia, T. M. Brown, and A. Di Carlo, “-hexylthiophene) hole transport layer High efficiency CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(3-x)Clx perovskite solar cells with poly(3,” *J. Power Sources*, vol. 251, pp. 152–156, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.11.053.
- [82] O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, and H. J. Bolink, “Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 128–132, Feb. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2013.341.
- [83] A. Guerrero, J. You, C. Aranda, Y. S. Kang, G. Garcia-Belmonte, H. Zhou, J. Bisquert, and Y. Yang, “Interfacial Degradation of Planar Lead Halide Perovskite Solar Cells,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 218–224, Jan. 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b03687.
- [84] D. Wang, N. K. Elumalai, M. A. Mahmud, M. Wright, M. B. Upama, K. H. Chan, C. Xu, F. Haque, G. Conibeer, and A. Uddin, “V2O5-PEDOT: PSS bilayer as hole transport layer for highly efficient and stable perovskite solar cells,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 53, no. October 2017, pp. 66–73, 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2017.10.034.
- [85] P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3834, Dec. 2014, doi: 10.1038/ncomms4834.
- [86] S. Chavhan, O. Miguel, H.-J. Grande, V. Gonzalez-Pedro, R. S. Sánchez, E. M. Barea, I. Mora-Seró, and R. Tena-Zaera, “Organo-metal halide perovskite-based solar cells with CuSCN as the inorganic hole selective contact,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 32, pp. 12754–12760, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4TA01310G.
- [87] A. S. Subbiah, A. Halder, S. Ghosh, N. Mahuli, G. Hodes, and S. K. Sarkar, “Inorganic Hole Conducting Layers for Perovskite-Based Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. 1748–1753, May 2014, doi: 10.1021/jz500645n.
- [88] K. Zhao, R. Munir, B. Yan, Y. Yang, T. Kim, and A. Amassian, “Solution-processed inorganic copper( i ) thiocyanate (CuSCN) hole transporting layers for efficient p–i–n perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 41, pp. 20554–20559, Oct. 2015, doi: 10.1039/C5TA04028K.
- [89] J. W. Jung, C.-C. Chueh, and A. K.-Y. Jen, “High-Performance Semitransparent Perovskite Solar Cells with 10% Power Conversion Efficiency and 25% Average Visible Transmittance Based on Transparent CuSCN as the Hole-Transporting Material,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 17, p. 1500486, Sep. 2015, doi: 10.1002/aenm.201500486.
- [90] B. Abdollahi Nejad, V. Ahmadi, and H. R. Shahverdi, “New Physical Deposition Approach for Low Cost Inorganic Hole Transport Layer in Normal Architecture of Durable Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 39, pp. 21807–21818, Oct. 2015, doi: 10.1021/acsam.5b05477.
- [91] J. Cui, F. Meng, H. Zhang, K. Cao, H. Yuan, Y. Cheng, F. Huang, and M. Wang, “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-Based Planar Solar Cells with Magnetron-Sputtered Nickel Oxide,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22862–22870, Dec. 2014, doi: 10.1021/am507108u.
- [92] S. Seo, I. J. Park, M. Kim, S. Lee, C. Bae, H. S. Jung, N.-G. Park, J. Y. Kim, and H. Shin, “An ultra-thin, un-doped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic-inorganic hybrid perovskite solar cells,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 22, pp. 11403–12, Jun. 2016, doi: 10.1039/c6nr01601d.
- [93] J. H. Park, J. Seo, S. Park, S. S. Shin, Y. C. Kim, N. J. Jeon, H.-W. Shin, T. K. Ahn, J. H. Noh, S. C. Yoon, C. S. Hwang, and S. Il Seok, “Efficient CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured p-Type NiO Electrode Formed by a Pulsed Laser Deposition,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 27, pp. 4013–4019, Jul. 2015, doi: 10.1002/adma.201500523.
- [94] X. Yin, M. Que, Y. Xing, and W. Que, “High efficiency hysteresis-less inverted planar heterojunction perovskite solar cells with a solution-derived NiO<sub>x</sub> hole contact layer,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 48, pp. 24495–24503, Dec. 2015, doi: 10.1039/C5TA08193A.
- [95] X. Yin, P. Chen, M. Que, Y. Xing, W. Que, C. Niu, and J. Shao, “Highly Efficient Flexible

- Perovskite Solar Cells Using Solution-Derived NiO<sub>x</sub> Hole Contacts,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 3, pp. 3630–3636, Mar. 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b08135.
- [96] Z. Liu, T. He, H. Wang, X. Song, H. Liu, J. Yang, K. Liu, and H. Ma, “Improving the stability of the perovskite solar cells by V2O5 modified transport layer film,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 30, pp. 18456–18465, Mar. 2017, doi: 10.1039/c7ra01303e.
- [97] M. Cheng, Y. Li, M. Safdari, C. Chen, P. Liu, L. Kloo, and L. Sun, “Efficient Perovskite Solar Cells Based on a Solution Processable Nickel(II) Phthalocyanine and Vanadium Oxide Integrated Hole Transport Layer,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 14, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1002/aenm.201602556.
- [98] S. Chen, J. R. Manders, S.-W. Tsang, and F. So, “Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 46, p. 24202, Nov. 2012, doi: 10.1039/c2jm33838f.
- [99] J. J. Jasieniak, J. Seifert, J. Jo, T. Mates, and A. J. Heeger, “A Solution-Processed MoO<sub>x</sub> Anode Interlayer for Use within Organic Photovoltaic Devices,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 2594–2605, Jun. 2012, doi: 10.1002/adfm.201102622.
- [100] C. Battaglia, S. M. de Nicolás, S. De Wolf, X. Yin, M. Zheng, C. Ballif, and A. Javey, “Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO<sub>x</sub> contact,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 11, p. 113902, Mar. 2014, doi: 10.1063/1.4868880.
- [101] P. R. Brown, R. R. Lunt, N. Zhao, T. P. Osedach, D. D. Wanger, L.-Y. Chang, M. G. Bawendi, and V. Bulović, “Improved Current Extraction from ZnO/PbS Quantum Dot Heterojunction Photovoltaics Using a MoO<sub>3</sub> Interfacial Layer,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 2955–2961, Jul. 2011, doi: 10.1021/nl201472u.
- [102] H. Lin, Irfan, W. Xia, H. N. Wu, Y. Gao, and C. W. Tang, “MoO<sub>x</sub> back contact for CdS/CdTe thin film solar cells: Preparation, device characteristics, and stability,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 99, pp. 349–355, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2012.01.001.
- [103] M. Zhang, Irfan, H. Ding, Y. Gao, and C. W. Tang, “Organic Schottky barrier photovoltaic cells based on MoO<sub>x</sub>/C60,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 18, p. 183301, May 2010, doi: 10.1063/1.3415497.
- [104] P. Liu, X. Liu, L. Lyu, H. Xie, H. Zhang, D. Niu, H. Huang, C. Bi, Z. Xiao, J. Huang, and Y. Gao, “Interfacial electronic structure at the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/MoO<sub>x</sub> interface,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 19, p. 193903, 2015, doi: 10.1063/1.4921339.
- [105] Y. Zhao, A. M. Nardes, and K. Zhu, “Effective hole extraction using MoO<sub>x</sub>-Al contact in perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 21, 2014, doi: 10.1063/1.4880899.
- [106] B. S. Kim, T. M. Kim, M. S. Choi, H. S. Shim, and J. J. Kim, “Fully vacuum-processed perovskite solar cells with high open circuit voltage using MoO<sub>3</sub>/NPB as hole extraction layers,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 17, pp. 102–106, 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2014.12.002.
- [107] L. Chen, Q. Xie, L. Wan, W. Zhang, S. Fu, H. Zhang, X. Ling, J. Yuan, L. Miao, C. Shen, X. Li, W. Zhang, B. Zhu, and H.-Q. Wang, “Solution-Processed MoO<sub>x</sub> Hole-Transport Layer with F4-TCNQ Modification for Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 5862–5870, Aug. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b01004.
- [108] M. T. Greiner, L. Chai, M. G. Helander, W. M. Tang, and Z. H. Lu, “Metal/metal-oxide interfaces: How metal contacts affect the work function and band structure of MoO<sub>3</sub>,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 215–226, 2013, doi: 10.1002/adfm.201200993.
- [109] B. Xie, Y. Zhang, Y. Li, W. Chen, X. Hu, and S. Zhang, “Solution preparation of molybdenum oxide on graphene: a hole transport layer for efficient perovskite solar cells with a 1.12 V high open-circuit voltage,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 8, pp. 6248–6254, Apr. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03179-z.
- [110] Z. L. Tseng, L. C. Chen, C. H. Chiang, S. H. Chang, C. C. Chen, and C. G. Wu, “Efficient inverted-type perovskite solar cells using UV-ozone treated MoO<sub>x</sub> and WO<sub>x</sub> as hole transporting layers,” *Sol. Energy*, vol. 139, pp. 484–488, 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.10.005.
- [111] M. Xiao, M. Gao, F. Huang, A. R. Pascoe, T. Qin, Y. B. Cheng, U. Bach, and L. Spiccia, “Efficient Perovskite Solar Cells Employing Inorganic Interlayers,” *ChemNanoMat*, vol. 2, no. 3, pp. 182–188, 2016, doi: 10.1002/cnma.201500223.

- [112] C. Duan, Z. Liu, L. Yuan, H. Zhu, H. Luo, and K. Yan, "PEDOT:PSS-Metal Oxide Composite Electrode with Regulated Wettability and Work Function for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2000216, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1002/adom.202000216.
- [113] S. S. Bhosale, E. Jokar, A. Fathi, C. M. Tsai, C. Y. Wang, and E. W. G. Diau, "Functionalization of Graphene Oxide Films with Au and MoOx Nanoparticles as Efficient p-Contact Electrodes for Inverted Planar Perovskite Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 37, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/adfm.201803200.
- [114] K. P. S. Zanoni, D. Pérez-del-Rey, C. Dreessen, A. Ma, A. S. S. de Camargo, M. Sessolo, P. P. Boix, and H. J. Bolink, "Use of Hydrogen Molybdenum Bronze in Vacuum-Deposited Perovskite Solar Cells," *Energy Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 1–4, 2020, doi: 10.1002/ente.201900734.
- [115] Z. Gao, Z. Feng, W. Chen, W. Qu, W. Ao, T. Yang, J. Li, and F. Gao, "The application of a non-doped composite hole transport layer of [MoO<sub>3</sub>/cBP]: N with multi-periodic structure for high power efficiency organic light-emitting diodes," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 9, pp. 4957–4962, 2019, doi: 10.1039/c8ra09010f.
- [116] A. Bashir, T. I. Awan, A. Tehseen, M. B. Tahir, and M. Ijaz, "Interfaces and surfaces," in *Chemistry of Nanomaterials*, Elsevier, 2020, pp. 51–87.
- [117] P. M. Moreno-Romero, A. N. Corpus-Mendoza, M. A. Millán-Franco, C. A. Rodríguez-Castañeda, D. M. Torres-Herrera, F. Liu, and H. Hu, "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.*, vol. 30, no. 18, pp. 17491–17503, Sep. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02100-7.
- [118] *Bioimpedance and Bioelectricity Basics*. Elsevier, 2015.
- [119] E. B. Díaz-Cruz, O. A. Castelo-González, C. Martínez-Alonso, Z. Montiel-González, M. C. Arenas-Arocena, and H. Hu, "Morphology control in microwave synthesized bismuth sulfide by using different bismuth salts," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 75, pp. 311–318, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2017.10.042.
- [120] M. E. Rincón, M. Sánchez, P. J. George, A. Sánchez, and P. K. Nair, "Comparison of the Properties of Bismuth Sulfide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation and Chemical Bath Deposition," *J. Solid State Chem.*, vol. 136, no. 2, pp. 167–174, 1998, doi: 10.1006/jssc.1997.7670.
- [121] J. G. Choi and L. T. Thompson, "XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 93, no. 2, pp. 143–149, Feb. 1996, doi: 10.1016/0169-4332(95)00317-7.
- [122] P. A. Spevack and N. S. McIntyre, "Thermal reduction of molybdenum trioxide," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 22, pp. 9029–9035, Oct. 1992, doi: 10.1021/j100201a062.
- [123] D. Wu, R. Shen, R. Yang, W. Ji, M. Jiang, W. Ding, and L. Peng, "Mixed Molybdenum Oxides with Superior Performances as an Advanced Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–9, Mar. 2017, doi: 10.1038/srep44697.
- [124] W. Ji, R. Shen, R. Yang, G. Yu, X. Guo, L. Peng, and W. Ding, "Partially nitrated molybdenum trioxide with promoted performance as an anode material for lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 3, pp. 699–704, Jan. 2014, doi: 10.1039/c3ta13708b.
- [125] C. Wang, I. Irfan, X. Liu, and Y. Gao, "Role of molybdenum oxide for organic electronics: Surface analytical studies," *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 32, no. 4. AVS Science and Technology Society, p. 040801, Jul. 15, 2014, doi: 10.1116/1.4886364.
- [126] M. Anwar, C. A. Hogarth, and R. Bulpett, "An XPS study of amorphous MoO<sub>3</sub>/SiO films deposited by co-evaporation," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 1784–1788, Mar. 1990, doi: 10.1007/BF01045385.
- [127] B. Han, M. Gao, Y. Wan, Y. Li, W. Song, and Z. Ma, "Effect of post-annealing on the properties of thermally evaporated molybdenum oxide films: Interdependence of work function and oxygen to molybdenum ratio," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 75, no. November 2017, pp. 166–172, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2017.11.037.
- [128] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, "Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 40, pp. 5408–5427, 2012, doi: 10.1002/adma.201201630.

- [129] A. Schaub, P. Slepíčka, I. Kašpárková, P. Malinský, A. MacKová, and V. Švorčík, "Gold nanolayer and nanocluster coatings induced by heat treatment and evaporation technique," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-249.
- [130] P. A. Arasu and R. V. Williams, "The dielectric studies on sol–gel routed molybdenum oxide thin film," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 07, no. 02, p. 1750011, Apr. 2017, doi: 10.1142/S2010135X17500114.
- [131] Z. Hussain, "Ellipsometric Investigations of Electronic Polarizability and Thermo-optic Coefficients of  $ZxMoO_3$  ( $Z = H^+, Li^+$ ) Bronzes," *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 11, pp. 7427–7440, Nov. 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07548-1.
- [132] A. Szekeres, T. Ivanova, and K. Gesheva, "Spectroscopic ellipsometry study of CVD molybdenum oxide films: effect of temperature," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 7, no. 1, pp. 17–20, Dec. 2002, doi: 10.1007/s10008-002-0285-4.
- [133] P. K. Nair, J. Campos, A. Sanchez, L. Banos, and M. T. S. Nair, "Amorphous-crystalline transformation and conductivity enhancement in annealed bismuth sulphide thin films," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 5, pp. 393–396, 1991, doi: 10.1088/0268-1242/6/5/014.
- [134] N. Miyata, T. Suzuki, and R. Ohyama, "Physical properties of evaporated molybdenum oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 281–282, no. 1–2, pp. 218–222, Aug. 1996, doi: 10.1016/0040-6090(96)08617-8.
- [135] L. Meng and A. Yamada, "Low-resistance orthorhombic  $MoO_3-x$  thin film derived by two-step annealing," *Thin Solid Films*, vol. 665, no. August, pp. 179–183, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.09.017.
- [136] M. T. Greiner and Z. Lu, "Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces," *NPG Asia Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. e55-16, 2013, doi: 10.1038/am.2013.29.
- [137] H. Pan, L. Zuo, W. Fu, C. Fan, B. Andreasen, X. Jiang, K. Norrman, F. C. Krebs, and H. Chen, "MoO<sub>3</sub>-Au composite interfacial layer for high efficiency and air-stable organic solar cells," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 3, pp. 797–803, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2012.12.020.
- [138] L. Whittaker-Brooks, J. Gao, A. K. Hailey, C. R. Thomas, N. Yao, and Y. L. Loo, "Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowire networks as electron acceptor layers in solution-processed hybrid solar cells," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 11, pp. 2686–2692, Mar. 2015, doi: 10.1039/c4tc02534b.
- [139] L. Martinez, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, and G. Konstantatos, "Near IR-Sensitive, Non-toxic, Polymer/Nanocrystal Solar Cells Employing Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as the Electron Acceptor," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 1029–1035, Nov. 2011, doi: 10.1002/aenm.201100441.
- [140] U. Bin Qasim, H. Bin Qasim, M. M. Saeed, M. H. Riaz, and H. Imran, "Investigating physical origin of dominant hysteresis phenomenon in perovskite solar cell," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 4, pp. 5274–5285, Feb. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05258-1.

# ANEXOS

## Estabilidad celdas 1:2

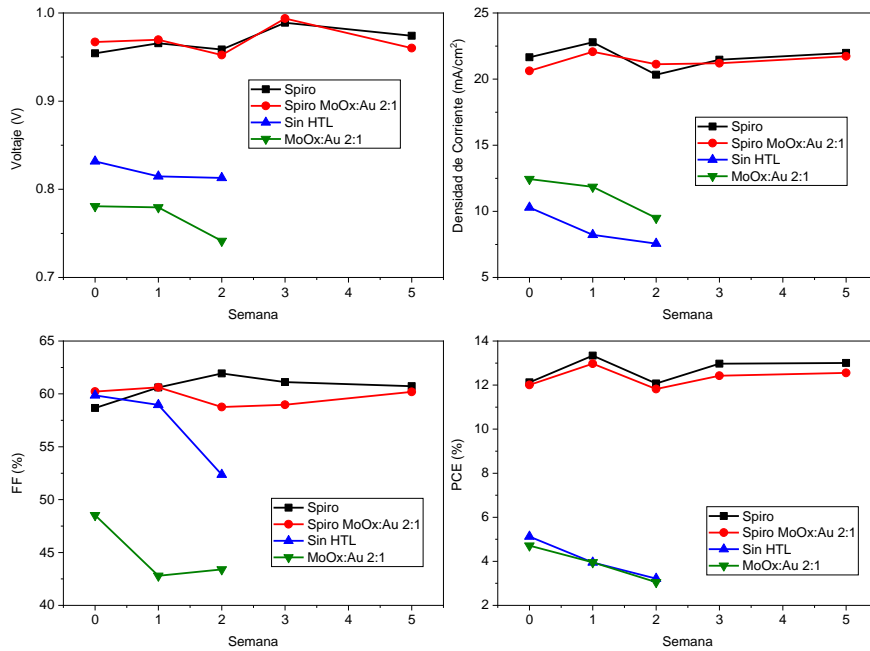


Figura A1. Estabilidad en el tiempo de los parámetros fotovoltaicos de celdas solares que incorporan MoOx:Au con relación 1:2

## Estabilidad celdas 1:1

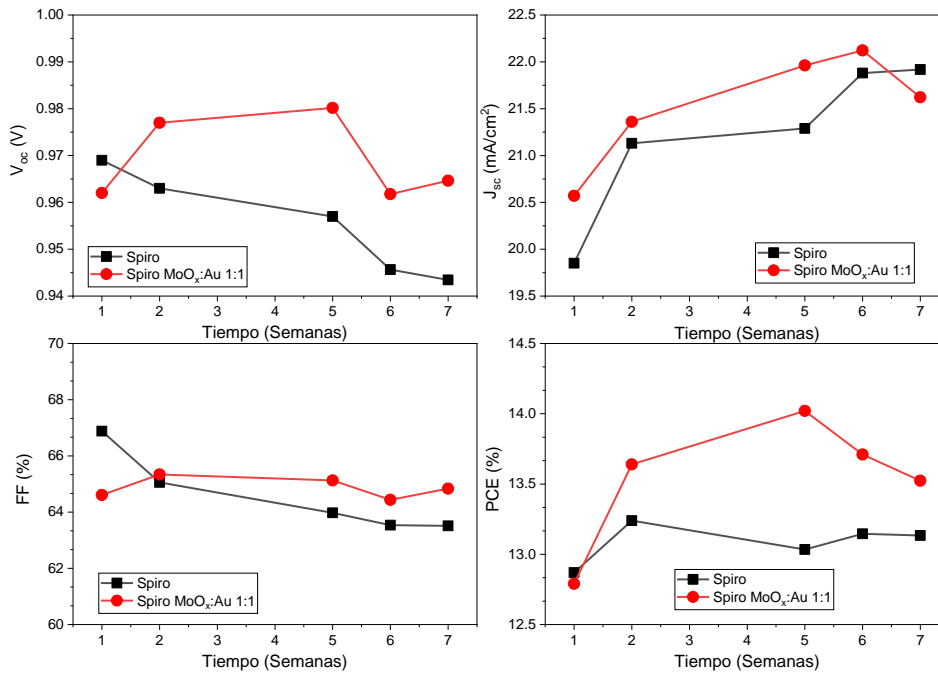
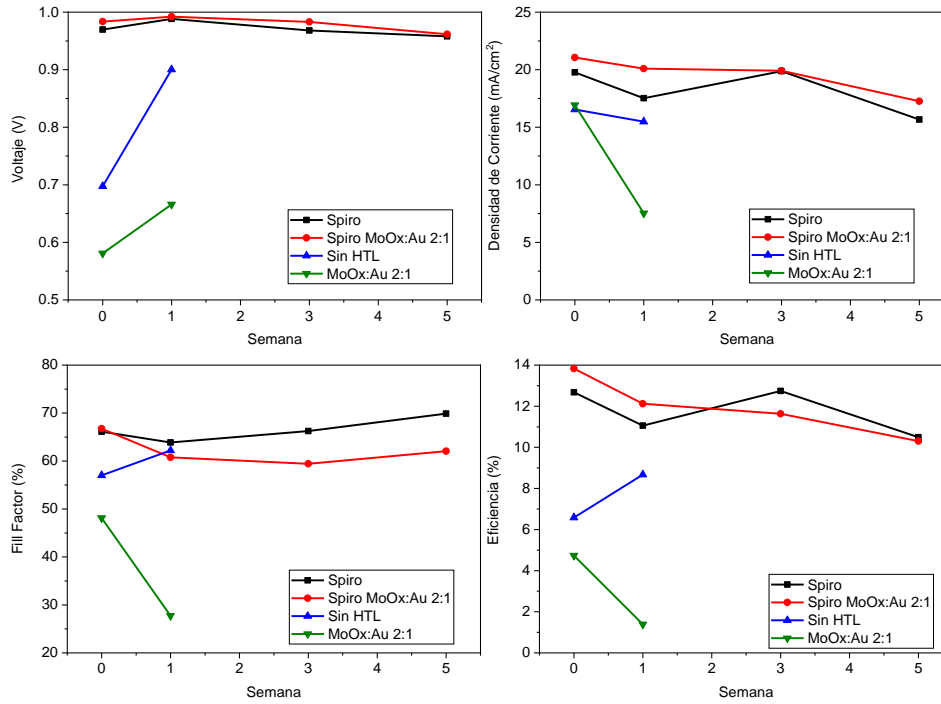


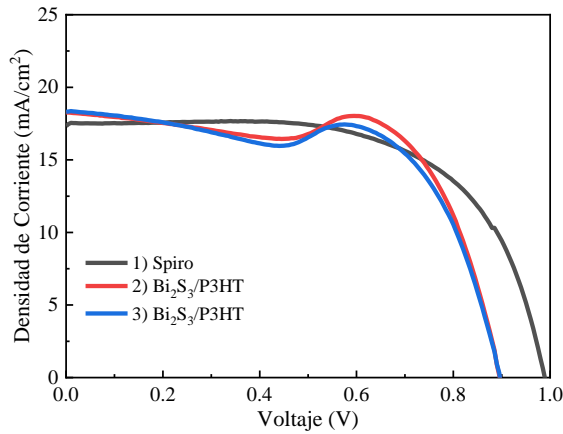
Figura A2. Estabilidad en el tiempo de los parámetros fotovoltaicos de celdas solares que incorporan MoOx:Au con relación 1:1

**Estabilidad celdas 2:1**



**Figura A2. Estabilidad en el tiempo de los parámetros fotovoltaicos de celdas solares que incorporan MoOx:Au con relación 2:1**

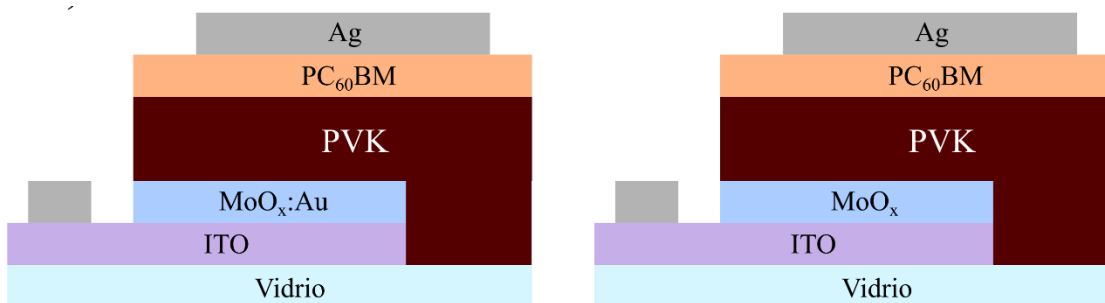
**Celdas solares con P3HT/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> como HTL**



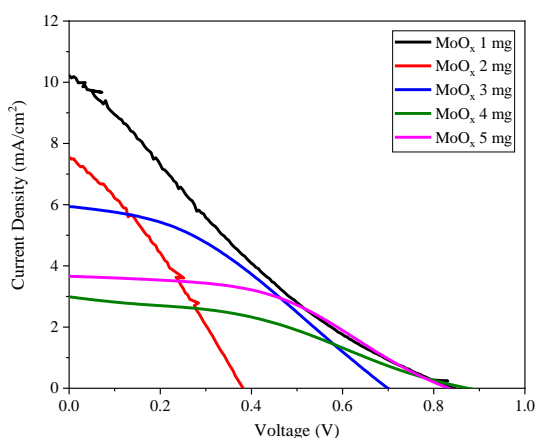
	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1	0.988	17.51	63.86	11.05
2	0.895	18.24	70.28	11.47
3	0.894	18.34	66.39	10.89



Celdas solares con estructura inversa

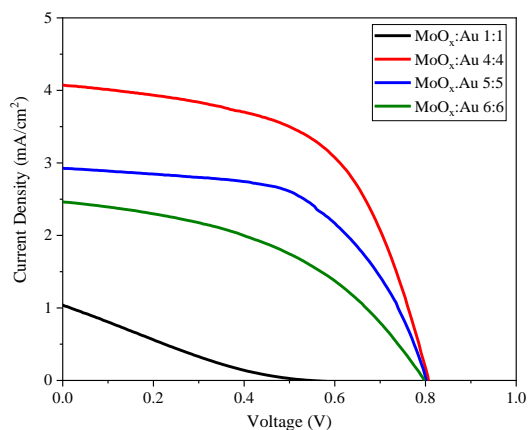


Celdas solares de MoO<sub>x</sub> y con estructura inversas



	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1 mg	844.0	10.22	19.6	1.70
2 mg	381.6	7.56	31.4	0.91
3 mg	699.7	5.94	36.2	1.51
4 mg	874.6	2.99	36.8	0.96
5 mg	833.2	3.66	44.9	1.37

Celdas solares de MoO<sub>x</sub>:Au con estructura inversa



	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1:1	0.545	1.03	19.92	0.11
4:4	0.806	4.07	56.3	1.85
5:5	0.801	2.93	56.9	1.34
6:6	0.797	2.46	44.6	0.88