

**Centro de Investigación y de Estudios
Avanzados del Instituto Politécnico Nacional**

Unidad Zacatenco
Departamento de Ingeniería Eléctrica
Sección de Electrónica del Estado Sólido

**Simulación y Fabricación de Celdas Solares de
Perovskita Híbrida con arquitectura invertida (p-i-n)**

T E S I S
Que presenta

David Oswaldo Rocha Cadena

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

En la Especialidad de Ingeniería Eléctrica

Director de Tesis:

Dr. Velumani Subramaniam

Ciudad de México

Enero, 2023

La parte experimental del presente trabajo fue realizada en las instalaciones del Instituto de Investigación XLIM de la colaboración Universidad de Limoges/CNRS ubicado en la Facultad de Ciencias y Tecnologías en Limoges, Francia.

Agradecimientos

A mi supervisor de tesis, el Dr. Velumani Subramaniam, por sus enseñanzas, su guía y ayuda para poder realizar una estancia de investigación en Francia.

A mi asesor externo Johann Bouclé, Profesor en el Instituto de Investigación XLIM y a su grupo de investigación ELITE -Printed Electronics for Telecoms and Energy en Limoges, Francia.

A mi comité de evaluación, la Dra. Ma de la Luz Olvera Amador y al Dr. Yasuhiro Matsumoto por sus comentarios y apoyo durante mi estancia en el Cinvestav.

A mi familia por apoyarme siempre para concretar este trabajo.

A mi hoy prometida Denisse, por ser un apoyo invaluable en todos los aspectos de mi vida.

A todos los miembros de nuestro grupo de investigación por su apoyo para mejorar la calidad de este trabajo.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) y a todo el personal por su apoyo y servicio para concluir mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico recibido para poder realizar este trabajo de tesis.

Índice

Índice de figuras	6
Índice de tablas	10
Abreviaturas	12
Resumen	13
Abstract	14
1. Introducción	15
1.1. Planteamiento del problema	18
1.2. Hipótesis	19
1.3. Objetivo General	19
1.4. Objetivos Particulares	19
1.5. Justificación	19
1.6. Estructura de la Tesis	20
2. Marco Teórico	22
2.1. Semiconductores	22
2.1.1. Unión p-n	22
2.1.2. Principios físicos de la transformación fotoeléctrica	24
2.1.3. Perovskita híbrida	25
2.1.4. Principio de operación de celdas solares de perovskita híbrida	25
2.2. Métodos de Depósito	28
2.2.1. Depósito por centrifugado (<i>Spin Coating</i>)	28
2.2.2. Evaporación Térmica	31
2.3. Técnicas de Caracterización	33
2.3.1. Difracción de Rayos X (XRD)	33
2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	34
2.3.3. Espectroscopía UV-Visible	34
2.3.4. Medición de Curvas Corriente - Voltaje (I-V)	34
2.3.5. Eficiencia Cuántica	40
2.4. Antecedentes	41

3. Desarrollo Experimental	45
3.1. Optimización de BCP	49
3.2. Optimización de PCBM	50
3.3. Incorporación de MACl en la perovskita	50
3.4. Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos	52
4. Resultados Experimentales	54
4.1. Caracterización de la Perovskita $[\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3]$	54
4.2. Condiciones de adquisición de curvas I-V	56
4.3. Variación del espesor de BCP	58
4.4. Variación del espesor de PCBM	63
4.5. Efecto del la concentración de MACl en la perovskita	70
4.6. Conclusiones	80
5. Simulación Numérica	81
5.1. SCAPS-1D	81
5.1.1. Manipulación del software	82
5.2. Diseño de experimentos	85
5.2.1. Diseño factorial (Matriz Ortogonal)	87
5.3. Cálculos de Simulación	88
5.3.1. Simulación en SCAPS-1D	88
5.3.2. Cálculos de la matriz ortogonal	89
5.4. Resultados de la simulación de la celda invertida de perovskita	91
5.5. Comparación de los resultados experimentales con la simulación	94
5.6. Conclusiones	96
5.7. Perspectivas futuras	97
6. Referencias	98

Índice de figuras

1.	Tendencia de las mejores eficiencias certificadas por el NREL de tecnologías emergentes en celdas solares [1].	17
2.	Diagrama de bandas de energía de una unión p-n de un semiconductor tipo p de lado izquierdo y un semiconductor tipo n de lado derecho: a) antes de la unión y b) después de la unión alcanzando el equilibrio. . .	23
3.	a) Circuito de un fotoelemento en régimen de compuerta y b) circuito de un fotoelemento para detección de luz.	24
4.	Estructura de la perovskita híbrida en función del factor de tolerancia [2].	25
5.	Esquema de las principales arquitecturas de celdas solares de perovskita: a) planar directa (n-i-p) y b) planar invertida (p-i-n)	26
6.	Diagrama de energía ideal para el funcionamiento de una celda solar de perovskita con estructura convencional.	27
7.	Alineamiento de bandas de los distintos materiales empleados como HTL, ETL y composiciones de perovskita empleados en celdas solares [3].	28
8.	Aproximación de Emslie, Bonner and Peck del disco infinito rotatorio.	30
9.	Distribución de átomos vaporizados desde una fuente puntual y distribución del espesor de una película formada sobre una superficie plana encima de la fuente.	32
10.	Cuadrantes en una curva I-V.	35
11.	Representación de una curva I-V típica de una celda solar bajo iluminación.	37
12.	Circuito equivalente de una celda solar.	38
13.	Diagrama del circuito equivalente de una celda solar modelando un doble diodo incluyendo efecto de las resistencias en serie y paralelo. . .	39
14.	Curvas I-V en escala semilogarítmica.	39
15.	Curva de EQE con indicando las pérdidas de eficiencia dependiendo la región de una celda solar de perovskita con estructura invertida [4]. . .	41
16.	Curvas de densidad de corriente - voltaje de dispositivos fabricados mediante solución (curvas azules con triángulos) y mediante vaporización (curvas rojas con círculos) obtenidas de [5].	42
17.	Evolución de la eficiencia de las celdas solares de perovskita y mini-módulos con arquitectura invertida [6].	44

18.	Preparación de sustratos de vidrio/ITO para la fabricación de dos celdas solares por sustrato (el achurado muestra las regiones que deben cubrirse con cinta para realizar el decapado).	46
19.	a) Vista superior de las regiones que se deben remover de cada capa de la celda para una correcta caracterización y b) máscara empleada para depositar los electrodos de Ag.	50
20.	Equipos utilizados en la caracterización de las celdas solares: a) Unidad fuente-medición Keithley 2440, b) celda solar (Si) de calibración marca Newport, c) Simulador solar K.H. Steuernagel Lichttechnik GmbH y d) equipo de medición de eficiencia cuántica QE-R Enlitech Co. . . .	53
21.	Patrón de difracción de rayos X de la película de perovskita depositada sobre FTO.	55
22.	a) Micrografía de SEM de la película de perovskita, b) histograma de distribución de tamaño de grano.	55
23.	Espectro de absorbancia de la perovskita y cálculo de E_G óptico mediante gráfico de Tauc.	56
24.	Curvas I-V de una celda solar en oscuridad variando el tiempo que dura la aplicación de voltaje durante la medición.	57
25.	Curvas I-V de una celda solar en oscuridad variando el parámetro NPCL.	58
26.	Estructura de la celda solar de perovskita del presente trabajo, BCP como capa de estudio.	59
27.	Imágenes de microscopía óptica de los depósitos de BCP a distintas velocidades: a) ITO sin BCP , b) 2000, c) 3000, d) 4000, e) 5000 y f) 7000 rpm.	60
28.	Curvas I-V en oscuridad de las celdas solares variando la velocidad de depósito de BCP.	61
29.	Curvas I-V bajo iluminación AM1.5G de las celdas solares variando la velocidad de depósito de BCP.	62
30.	Parámetros fotovoltaicos en función de la velocidad de depósito de BCP.	63
31.	Estructura de la celda solar de perovskita fabricada en este trabajo. . .	63
32.	Morfología y espesor de las películas de PCBM en función de la velocidad de depósito: a) 1500, b) 2000, c) 2500 y d) 3000 rpm.	64
33.	Gráfica del espesor en función de la velocidad de depósito de PCBM.	65
34.	Curvas I-V en oscuridad de las celdas solares variando la velocidad de depósito de PCBM.	66
35.	Curvas I-V bajo iluminación AM1.5G de las celdas solares variando la velocidad de depósito de PCBM.	67

36.	Promedio de parámetros fotovoltaicos en función de la velocidad de depósito de PCBM.	68
37.	Curvas de EQE de los dispositivos fotovoltaicos variando la velocidad de depósito de PCBM (1500, 2000, 2500 y 3000 rpm).	69
38.	a) Esquema de la celda solar de perovskita invertida y b) Sección Transversal de SEM.	70
39.	Imágenes fotográficas de las películas de perovskita con MACl para diferentes tiempos de tratamiento térmico y con el empleo de dos anti-solventes (dietiléter(DEE) y clorbenzeno (CBZ)).	71
40.	Micrografías de SEM con una magnificación de 6000x de la película de perovskita con concentración de 0.3:1 de MACl:FAI empleando distintos antisolventes: a)clorbenzeno (CBZ) y b)dietiléter (DEE). . .	73
41.	Micrografías de SEM de la película de perovskita con relación 0.30:1 (MACl:FAI) secadas a 150°C por: a)15 min, b)30 min y c)45 min. . .	74
42.	Histogramas de los tamaños de grano de cada condición.	74
43.	Micrografías de SEM de la película de perovskita con relación 0.15:1 (MACl:FAI) secadas a 150°C 30 min empleando dos antisolventes: a) dietiléter y b) clorbenzeno.	75
44.	Histogramas del tamaño de grano de cada condición.	75
45.	Espectros de absorbancia de las películas de perovskita incorporando 0.15:1 (MACl:FAI) con tratamientos térmicos de 15 y 45 min a 150°C empleando DEE y CBz como antisolvente.	76
46.	Espectros de absorbancia de las películas de perovskita incorporando 0.3:1 (MACl:FAI) con tratamientos térmicos de 15, 30 y 45 min a 150°C empleando DEE como antisolvente.	77
47.	Curvas J-V, en oscuridad y bajo iluminación, de las celdas solares empleando perovskita sin MACl (línea azul) y con MACl (línea roja). . .	78
48.	Curva de EQE de las celdas solares empleando perovskita sin MACl (línea azul) y con MACl (línea roja).	79
49.	Panel de acción en la ventana principal de SCAPS-1D.	83
50.	Panel de definición de la celda solar en SCAPS-1D.	84
51.	Panel de propiedades de la capa en SCAPS-1D.	85
52.	Distribución de las capas empleadas en la simulación en SCAPS-1D. .	88
53.	Efecto del espesor de cada capa (Perovksita, PEDOT:PSS, PCBM y BCP) en la eficiencia final del dispositivo.	92
54.	Efecto del espesor de PEDOT:PSS (HTL) sobre los parámetros fotovoltaicos V_{OC} , J_{SC} , FF y η	93

55.	Efecto del espesor de PCBM (ETL) sobre los parámetros fotovoltaicos V_{OC} , J_{SC} , FF y η	94
56.	Efecto de la resistencia en serie sobre el rendimiento de la celda solar ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/BCP.	95
57.	Efecto de la resistencia en paralelo sobre el rendimiento de la celda solar ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/BCP.	96

Índice de tablas

1.	Resumen de los parámetros fotovoltaicos obtenidos de dos dispositivos con distintas composiciones de capa absorbente (FACsPb(I _{Br}) ₃ y MAFACsPb(I _{Br}) ₃).	79
2.	Diseño de experimentos de matriz ortogonal para hasta cuatro parámetros (p_1 a p_4), cada uno variado entre tres niveles posibles (bajo, medio y alta). El resultado obtenido por el i -ésimo experimento es denotado por Q_i	87
3.	Parámetros empleados en la simulación en SCAPS-1D	89
4.	Diseño de experimentos de matriz ortogonal basado en el espesor de Perovsita, PEDOT:PSS, PCBM y BCP variando tres niveles posibles (bajo, medio y alta) en cada capa, evaluando la eficiencia como resultado cuantificable.	90

Abreviaturas

- IPSC** celda solar de perovskita con arquitectura invertida (*inverted perovskite solar cell*)
- HTL** capa conductora de huecos (*hole transport layer*)
- ETL** capa conductora de electrones (*electron transport layer*)
- TCO** óxido conductor transparente (*transparent conductive oxide*)
- PET** tereftalato de polietileno (*polyethylene terephthalate*)
- GaAs** arsenuro de galio
- CIGS** CuInGaSe_2
- CdTe** telurio de cadmio
- ITO** óxido de indio dopado con estaño
- FTO** óxido de estaño dopado con flúor
- MBV** máximo de la Banda de Valencia
- MBC** mínimo de la Banda de Conducción
- PEDOT:PSS** poli(3,4-etilendioxitiofeno) (sulfonato de poliestireno)
- PCBM** (6,6)-fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester
- BCP** batocuproína (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)
- SRC** condiciones de informe estándar (*Standard Report Conditions*)
- FF** factor de forma (*fill factor*)
- V_{OC} voltaje de circuito abierto
- J_{SC} densidad de corriente de corto-circuito
- BV** banda de valencia
- BC** banda de conducción

E_G brecha energética prohibida

MEB microscopio electrónico de barrido

UV ultravioleta

Vis luz visible

IR infrarrojo

Si silicio

PTAA poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina

poli-TPD poli(N,N'-bis-4-butilfenil-N,N'-bisfenil) bencidina

PCDTBT poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]

MoO₃ trióxido de molibdeno

V₂O₅ pentóxido de vanadio

WO₃ trióxido de tungsteno

PFN (9,9)-bis(3-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)

LiF fluoruro de litio

FIB haz de iones focalizados (*focus ion beam*)

MAPI triyoduro de plomo de metilamonio

MACl cloruro de metilamonio

FAI yoduro de formamidinio

DEE dietiléter

CBZ clorobenceno

VB-DOS densidad de estados en la banda de valencia

CB-DOS densidad de estados (*density of states*) en la banda de conducción

Resumen

Las celdas solares de perovskita (PSC) han llamado gran atención en los últimos años debido al rápido incremento en la eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica empleando técnicas de depósito de bajo costo. Aunque las eficiencias reportadas superan el 15 %, la estructura convencional (n-i-p) de las PSC posee graves problemas de degradación y poca confiabilidad de los dispositivos fotovoltaicos debido a la histéresis que presentan. Las PSC con arquitectura invertida (p-i-n) han demostrado mayor resistencia al ambiente y a la humedad debido a los materiales que emplea, una supresión de histéresis en sus curvas I-V y abre la posibilidad para integrar celdas en tándem con otras tecnologías como Si o CIGS.

En el presente trabajo se fabricó una celda solar de perovskita con arquitectura invertida (IPSC) optimizando los parámetros de depósito por centrifugado (*e.g.* velocidad y tiempo de giro) de la capa conductora de electrones (PCBM), la capa pasivante (BCP) y la capa absorbente de perovskita para fabricar una celda con estructura ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/BCP/Ag. A menor velocidad de depósito (2000 rpm) se produjo una película uniforme de BCP donde se obtuvo una eficiencia del 2 %. Incrementando la velocidad de depósito de 1500 a 3000 rpm se redujo el espesor de la película de PCBM y se mejoró su morfología incrementando la densidad de corriente de corto-circuito (J_{SC}), el factor de forma (*fill factor*) (FF) y la eficiencia (η) a un 3 %. Posteriormente se implementó un triple catión en la perovskita con la introducción de cloruro de metilamonio (MACl). El precursor con MACl en una relación molar 0.15:1 (MACl:FAI) incrementó el tamaño de grano en más de un 200 % con un ligero incremento (4.4 %) del E_g . La celda solar con esta composición de perovskita mostró un incremento en el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) con una ligera reducción en la J_{SC} .

Para complementar el trabajo, se desarrolló una IPSC mediante simulación en SCAPS-1D para identificar los factores con mayor influencia en el rendimiento de la celda y se hace una comparación con los resultados experimentales. Los resultados mostraron que el espesor de PEDOT:PSS es el parámetro que afecta en mayor medida a la eficiencia final (en un 63.9 %), seguido del espesor de perovskita, BCP y PCBM. La comparación del trabajo experimental con la simulación mostró que la resistencia en serie reduce la eficiencia de la celda de 20 % a 5 % con un valor de $R_s = 100 \Omega cm^2$, siendo éste el principal factor que limita la eficiencia de manera experimental.

Palabras clave: perovskita híbrida, arquitectura invertida, SCAPS-1D

Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) have attracted much attention in recent years due to the rapid increase in solar-to-electrical energy conversion efficiency using low-cost deposition techniques. Although reported efficiencies exceed 15 %, the conventional (n-i-p) structure of PSCs has serious degradation problems and poor reliability of photovoltaic devices due to hysteresis. PSCs with inverted architecture (p-i-n) have demonstrated greater resistance to the environment and humidity due to the materials used, hysteresis suppression in their I-V curves and open the possibility of integrating cells in tandem with other technologies such as Si or CIGS.

The experimental study of the present work was carried out at the XLIM Research Institute of the University of Limoges (France). Here, an inverted architecture perovskite solar cell (IPSC) was fabricated by optimizing the spin coating parameters (e.g., speed and time of rotation) of the electron transport layer (PCBM), the passivating layer (BCP) and the perovskite absorber layer to fabricate a cell with ITO/PEDOT:PSS/Perovskite /PCBM/BCP/Ag structure. At lower deposition speed (2000 rpm) a uniform BCP film was produced where an efficiency of 2 % was obtained. Increasing the deposition speed from 1500 to 3000 rpm reduced the thickness of the PCBM film and improved its morphology by increasing J_{SC} , FF and efficiency (η) to 3 %. Subsequently, a triple cation was implemented in the perovskite with the introduction of methylammonium chloride (MACl). The precursor with MACl in a 0.15:1 molar ratio (MACl:FAI) increased the grain size by more than 200 % with a slight increase (4.4 %) of the E_g . The solar cell with this perovskite composition showed an increase in V_{OC} with a slight reduction in J_{SC} .

To complement the work, an inverted perovskite solar cell (IPSC) was developed using SCAPS-1D simulation to identify the factors with the greatest influence on the cell performance and a comparison is made with experimental results. The results showed that PEDOT:PSS thickness is the parameter that affects the final efficiency the most (by 63.9 %), followed by perovskite, BCP and PCBM thicknesses. Comparison of the experimental work with the simulation showed that series resistance reduces the cell efficiency from 20 % to 5 % with a value of $R_S = 100 \Omega \cdot cm^2$, this being the main factor limiting the efficiency experimentally.

Key words: Hybrid perovskite, inverted architecture, SCAPS-1D

Capítulo I

1. Introducción

En los últimos años el consumo de energía eléctrica ha aumentado significativamente en consecuencia al rápido desarrollo tecnológico, incorporando cada vez más dispositivos “inteligentes” en nuestra vida cotidiana. Esta situación ya suponía un reto dentro de la industria energética para satisfacer las demandas de la población y reconocía la importancia del uso de las energías renovables. Además de todo esto, la pandemia de COVID-19 provocó un estado de recesión bajando considerablemente la demanda de electricidad en todo el mundo hacia finales de 2019 y principios de 2020 debido al paro casi por completo de diversos procesos industriales; esta situación promovió el aumento de la producción de electricidad a partir de energías renovables debido a la baja demanda (principalmente energía eólica y solar), haciendo que varios inversionistas contemplaran las energías renovables como una oportunidad de crecimiento [7]. Por otra parte, la preocupación global por el cambio climático ha llevado a la firma de acuerdos internacionales que comprometen a varios países (entre ellos México) a reducir los niveles de CO₂ que se liberan al ambiente, promoviendo de manera acelerada la implementación de infraestructura basada en energías renovables y limpias.

Entre las distintas fuentes de energías renovables, la hidroeléctrica, la eólica, la geotérmica y la biomasa son las más desarrolladas, alcanzando costos que compiten con la producción basada en la quema de combustibles fósiles. Aunque la energía solar todavía tiene costos ligeramente elevados, es la más limpia y eficiente porque permite transformar la energía solar a energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico sin pasos intermedios evitando pérdidas de eficiencia y costos adicionales, lo que será importante en el futuro para establecer este tipo de energía como principal fuente eléctrica.

Dentro del área fotovoltaica se maneja el concepto de “generaciones” lo cual hace referencia primero al tipo de tecnología y luego al rendimiento que se puede obtener respecto al límite de Shockley-Queisser [8]. La primera generación hace referencia a dispositivos basados en silicio (Si) cristalino; la segunda generación se refiere a tecnologías de películas delgadas como telurio de cadmio (CdTe), CuInGaSe₂ (CIGS) o Si amorfo o microcristalino (a-Si, μ c-Si). El rendimiento de las primeras dos generaciones se encuentra por debajo del límite teórico para una celda simple; sin embargo, la tercera generación engloba diversas tecnologías que en principio puedan sobrepasar ese límite

teórico reduciendo costos de fabricación de las celdas. A esta generación pertenecen las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC), celdas solares orgánicas (OSC), celdas solares de perovskita (PSC), celdas solares de puntos cuánticos (QDSC), entre otras.

Aunque dentro de la comunidad científica ya se tenía vislumbrado el potencial de la energía fotovoltaica, fue hasta la década de los años 50 que tomó gran importancia su uso debido a que durante esa década se produjeron los primeros dispositivos fotovoltaicos con la eficiencia suficiente como para sufragar la inversión en su fabricación [9]. A partir de ese momento se inició una carrera por desarrollar dispositivos cada vez más eficientes basados principalmente en silicio, alcanzando hoy en día eficiencias superiores al 26 % [1]. Sin embargo, los costos de producción de las celdas solares de silicio han sido un factor importante que ha detenido la implementación de éstos sistemas fotovoltaicos como principal recurso energético a gran escala. En los años recientes, las celdas solares de perovskita (PSC) han atraído gran atención debido a que los dispositivos basados en esta tecnología han alcanzado eficiencias récord del 25.7 % en una quinta parte del tiempo que le tomó a la tecnología del silicio alcanzar dichas eficiencias. Además, las técnicas de depósito de los materiales empleados para la fabricación de estas celdas (*e.g.* el depósito por centrifugado) son bastante sencillas de implementar y de bajo costo; asimismo, los materiales que se utilizan en su producción son económicos en comparación con el silicio. Estas características hacen que las PSC sean consideradas como uno de los principales contendientes para liderar la tecnología fotovoltaica en el futuro. En la figura 1 se muestra el progreso de la eficiencia de las celdas solares de tecnología emergente en donde la línea roja con círculos de relleno amarillo muestran las celdas de perovskita de una simple unión.

Las PSC se conforman de 5 principales capas: un óxido conductor transparente (*transparent conductive oxide*) (TCO) (por sus siglas en inglés), una capa conductora de electrones (*electron transport layer*) (ETL) (por sus siglas en inglés), el material absorbente –la perovskita–, una capa conductora de huecos (*hole transport layer*) (HTL) (por sus siglas en inglés) y un contraelectrodo. En el desarrollo de celdas se puede optar por dos configuraciones principales: la estructura directa o convencional (n-i-p) o la estructura invertida (p-i-n). La estructura directa es la más estudiada hasta el momento y se conforma por TCO/ETL/Perovskita/HTL/electrodo; sin embargo, esta estructura presenta graves problemas de histéresis. Recientemente, las celdas solares de perovskita con estructura invertida (p-i-n) han llamado mucho la atención debido a la simplicidad de su estructura, las bajas temperaturas empleadas en su fabricación (< 200°C), su his-

téresis despreciable y su compatibilidad con tecnología flexible [10, 11].

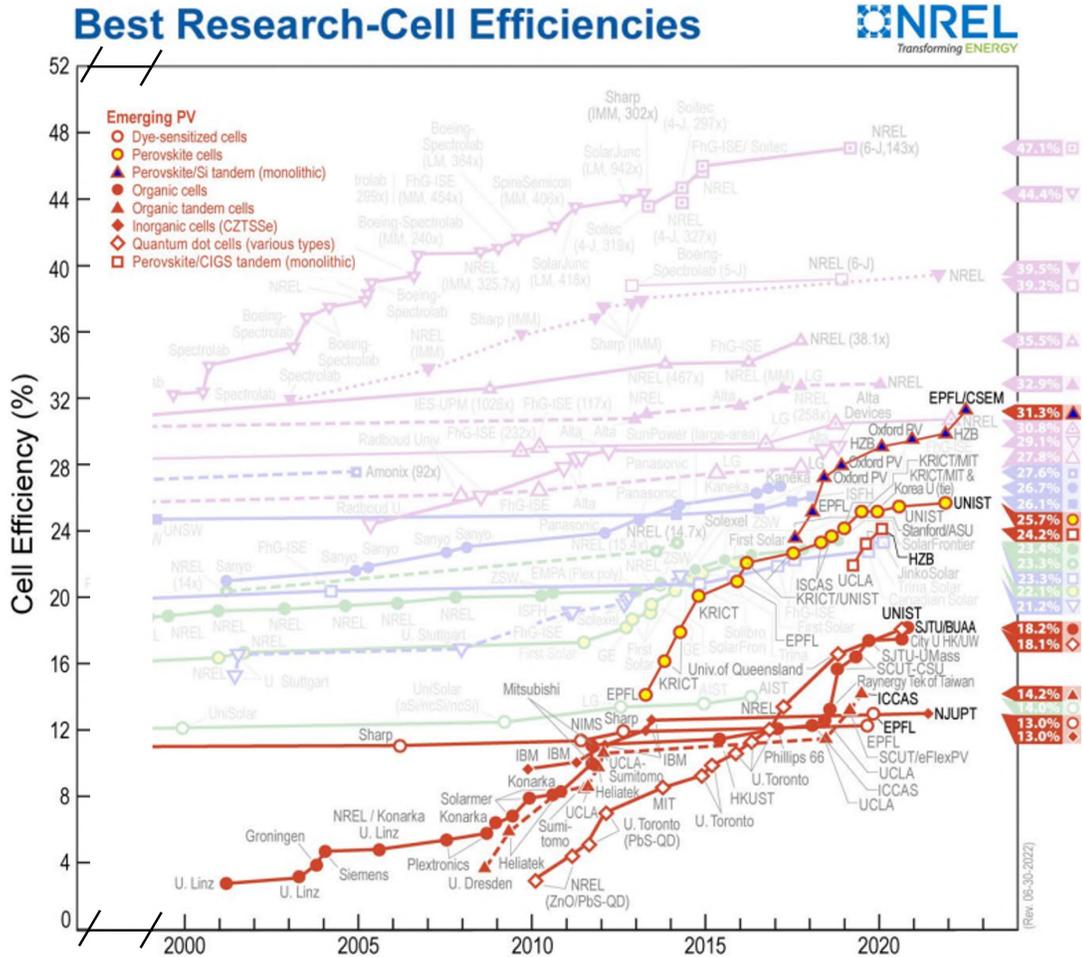


Figura 1: Tendencia de las mejores eficiencias certificadas por el NREL de tecnologías emergentes en celdas solares [1].

En el estado del arte se tienen diversos enfoques para mejorar la eficiencia de la celda solar de perovskita con arquitectura invertida (*inverted perovskite solar cell*) (IPSC); los fulerenos (C_{60} , C_{70}) y su forma soluble (6,6)-fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester (PCBM) [12] son los materiales preferidos como ETL ya que se ha demostrado que ayudan a suprimir la presencia de histéresis –que es un fenómeno relacionado con la dirección y tasa de escaneo, y es generado por varios factores como: la migración de iones, la ferroelectricidad, la naturaleza de la capa de perovskita y la densidad de trampas de carga que se generan dentro y en la superficie de la capa de perovskita–. Se

ha trabajado mayormente en su forma soluble debido a que ayuda a balancear la movilidad de electrones y huecos generando un incremento en el FF y el V_{OC} . Sin embargo, debido a su alto costo, inestabilidad y poco control sobre su morfología se ha adoptado el uso de PCBM adicionado con pequeñas cantidades de otros materiales tales como sales de amonio y fosfonio, diiodooctano (DIO), 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1H-benzimidazol (DMBI), trimetilbromuro de cetilo bromuro de amonio (CTAB), entre otros [13, 12]. Como HTL, el material mayormente utilizado es el PEDOT:PSS principalmente por su alta transparencia óptica en el rango del visible y su baja temperatura de procesabilidad, aunque las publicaciones de IPSC no son completamente satisfactorias, ya que no existe un buen acople entre PEDOT:PSS y los materiales de perovskita en relación a la función de trabajo, la conductividad, el crecimiento de la película y la hidrofobicidad [14], por lo que se han implementado modificaciones a este material.

1.1. Planteamiento del problema

La calidad de la perovskita resulta el factor más importante que impacta el rendimiento de la celda solar. La perovskita más popular es el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) que ha alcanzando eficiencias superiores al 18 % en IPSC [11]. Sin embargo esta perovskita presenta problemas de estabilidad ya que sufre una transición de fase tetragonal a cúbica alrededor de los 56 °C, perdiendo sus propiedades de absorción. La sustitución del ion metilamonio (MA) por el ion formamidinio (FA) resulta en una perovskita más estable, aunque esta composición produce dos fases: la fase amarilla hexagonal no absorbente (fase δ) y fase negra cúbica absorbente (fase α) [15]. Para tener un mayor control de las propiedades, *e.g.* en la estabilidad de la fase absorbente, en el E_g , en la morfología y en el acople entre la ETL y la HTL; se reporta en la literatura que las perovskitas de doble o triple catión aprovechan las ventajas de cada composición de perovskita. Aunque existen diversos trabajos que presentan celdas altamente eficientes, una constante presente en varias publicaciones relacionadas con la PSC es que los protocolos de producción reportados para los dispositivos resultan complicados de seguir o carecen de toda la información requerida para replicar el proceso de fabricación; así como de otros parámetros ambientales que se ha reportado afectan las características de la perovskita [16]. Esto hace complicada la reproducibilidad de los dispositivos y detiene el avance científico ya que cada grupo de investigación debe optimizar los parámetros de depósito dependiendo de las condiciones que tenga en su laboratorio. En este sentido, las herramientas de simulación son una propuesta atractiva para comenzar con la implementación de un sistema fotovoltaico en el laboratorio ya que permite identi-

ficar los factores que influyen en mayor medida con el desempeño de la celda que se quiere desarrollar, sin la necesidad de gastar recursos como reactivos, energía eléctrica de los aparatos de depósito y caracterización, y tiempo en el laboratorio hasta tener un panorama general de los factores más críticos del proceso.

1.2. Hipótesis

Es posible fabricar una celda solar de perovskita con arquitectura invertida empleando una perovskita de doble catión [$\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$] que ya ha sido implementada en una arquitectura directa, empleando *spin coating* como técnica principal de depósito de HTL, perovskita y ETL.

1.3. Objetivo General

Desarrollar una celda solar con arquitectura invertida (p-i-n) de perovskita híbrida de doble catión (FA-Cs) a partir del depósito de las capas ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/BCP/Ag.

1.4. Objetivos Particulares

1. Optimizar el depósito del PCBM y BCP mediante *spin coating* e integrar el dispositivo fotovoltaico.
2. Caracterizar las propiedades ópticas y morfológicas de cada película que constituye la celda solar.
3. Medir el desempeño fotovoltaico del dispositivo fotovoltaico.
4. Incorporar cloruro de metilamonio (MACl) a la perovskita de doble catión y caracterizar las propiedades ópticas y morfológicas de la película de perovskita.
5. Simular el desempeño fotovoltaico de la celda solar invertida ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/BCP/Ag en SCAPS-1D y hacer una comparación con los resultados experimentales.

1.5. Justificación

La perovskita de doble catión $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ ha reportado una eficiencia superior al 15 % en la estructura convencional [17]; sin embargo, es ampliamente

conocido en la literatura científica que la estructura convencional de las celdas solares de perovskita (n-i-p) poseen problemas de histéresis –presentan variaciones en las curvas I-V dependiendo de la aplicación de voltaje, ya sea de valores negativos a positivos o viceversa–, lo cual reduce la confiabilidad de los dispositivos para su empleo comercial. Aunado a esto, en la estructura convencional (n-i-p), el material más ampliamente utilizado como HTL es el Spiro-OMeTAD el cual es higroscópico y presenta defectos de vacancias en su estructura lo cual permite la difusión iónica entre el electrodo y la perovskita que a su vez promueve la degradación de la perovskita al igual que el contacto con la humedad [18]. Por ello, el objetivo del presente trabajo es desarrollar una celda solar de perovskita híbrida con estructura invertida (p-i-n) basada en la perovskita de doble catión con la intención de reducir la histéresis a niveles despreciables y mejorar la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos al emplear PEDOT:PSS como HTL y PCBM como ETL. Además, se emplea una herramienta de simulación en 1 dimensión que nos permite ahorrar recursos y tiempo de trabajo en el laboratorio para identificar los factores que impactarán principalmente en nuestra estructura previo a la fabricación del dispositivo. Por otra parte, como otra aproximación para mejorar el desempeño fotovoltaico y estabilidad de la celda se busca incrementar el tamaño de grano de la película de perovskita con la introducción de MACl, ya que se ha reportado que los iones Cl^- ralentizan la cristalización de la perovskita promoviendo la coalescencia de granos pequeños obteniendo granos de mayor tamaño [19, 20, 21, 22].

1.6. Estructura de la Tesis

La memoria de esta tesis se estructura de la siguiente manera:

- Capítulo I - Este capítulo es introductorio al trabajo de tesis, se pone en contexto la tecnología fotovoltaica y se presenta el estado del arte en celdas solares de perovskita híbrida. Se describe la estructura invertida de la celda solar de perovskita y se resaltan las ventajas que ofrece este tipo de estructura. Se plantea la hipótesis y los objetivos del presente trabajo.
- Capítulo II - En este capítulo se profundiza en la teoría de celdas solares, se describe la unión p-n, se presenta la estructura cristalina de la perovskita híbrida y se detalla el funcionamiento de una celda solar de perovskita. Posteriormente se describen las técnicas de depósito empleadas en la fabricación de las celdas solares y las técnicas de caracterización que se emplearon para analizarlas. El capítulo

cierra con los antecedentes reportados en la literatura acerca de las celdas solares de perovskita híbrida con arquitectura invertida.

- Capítulo III - En este capítulo se detalla el procedimiento que se siguió para la fabricación de las celdas solares, desde la limpieza de los sustratos hasta la conformación de los dispositivos. Asimismo, se describe el protocolo para la caracterización de las celdas mediante la medición de curvas I-V y EQE.
- Capítulo IV - En este capítulo se presentan todos los resultados obtenidos de la parte experimental del presente trabajo realizada en el Instituto de Investigación XLIM en Limoges, Francia. Se presentan los resultados de la optimización de la adquisición de curvas J-V, de la optimización de las capas que componen la celda y de la modificación de la perovskita para mejorar su morfología.
- Capítulo V - Este capítulo es el último del trabajo, en él se presenta todo el trabajo realizado referente a la simulación de celdas solares. Se describe el programa SCAPS-1D empleado para la simulación y se detalla el procedimiento y los parámetros empleados en la simulación. Se presentan los resultados obtenidos y se hace una discusión para concluir el capítulo realizando una comparación entre la simulación y el trabajo experimental. Además se presenta la perspectiva que se tiene para el futuro de este trabajo.

Capítulo II

2. Marco Teórico

En este capítulo se presentan los temas relevantes para la comprensión del trabajo realizado durante la investigación. En primera instancia se describe el principio básico de funcionamiento de una celda solar y se profundiza en el funcionamiento de una celda solar de perovskita. Posteriormente se describen las técnicas de depósito empleadas en la fabricación de las celdas y se describen las técnicas de caracterización empleadas para analizarlas.

2.1. Semiconductores

De acuerdo con la teoría de bandas, los semiconductores se definen como materiales que a temperatura absoluta igual a cero ($T = 0K$) poseen la penúltima banda de estados electrónicos completamente llena (banda de valencia (BV)) separada de la última banda que se encuentra completamente vacía (banda de conducción (BC)) por una brecha energética prohibida (conocida como E_G). En estas condiciones el material se comporta como un aislante perfecto; sin embargo, conforme se incrementa la temperatura (inclusive a temperatura ambiente $T = 298.15K$) algunos electrones adquieren la suficiente energía térmica para ser excitados a través de la E_G a la BC. Esto deja parcialmente llenas tanto la BV como la BC lo cual contribuye a la conducción de electrones en la BC y de huecos en la BV. Por ello, los semiconductores son materiales que tienen un comportamiento intermedio entre un aislante y un conductor. Si la energía térmica es suficiente para generar la excitación de los portadores de carga, a este material se le denomina semiconductor intrínseco (*e.g.* Si, Ge). Sin embargo, es posible incorporar elementos que aporten un exceso de electrones a los semiconductores intrínsecos (*e.g.* P, As, Sb) generando semiconductores de conductividad eléctrica tipo n o elementos que produzcan un exceso de huecos (*e.g.* B, Al, Ga) generando semiconductores de conductividad eléctrica tipo p.

2.1.1. Unión p-n

El principio de funcionamiento de una celda solar se basa en la unión entre dos semiconductores de distinta conductividad eléctrica (tipo n y tipo p), lo que constituye un diodo, unión rectificante o unión p-n. Dependiendo de las características de los semiconductores empleados en la unión se pueden formar distintos tipos de uniones: una

homounión – cuando el contacto se da entre dos semiconductores iguales con distinta función trabajo– y una heterounión – cuando se tienen dos semiconductores distintos con diferente brecha energética prohibida (E_G)–.

A continuación nos enfocaremos en describir la unión abrupta entre un semiconductor tipo p (del lado izquierdo) y un semiconductor tipo n (de lado derecho) como se muestra en la figura 2-a. Para ello, primero se define χ como el trabajo necesario para que los electrones pasen del nivel de Fermi al vacío; se emplea un subíndice n o p cuando se trata de semiconductores con diferente conductividad (p ó n). Asimismo, ε_0 indica en nivel del vacío en términos de energía, ε_C el mínimo de la banda de conducción, ε_V el máximo de la banda de valencia, y ε_{F_p} y ε_{F_n} indican el nivel de Fermi para un semiconductor tipo p y tipo n, respectivamente.

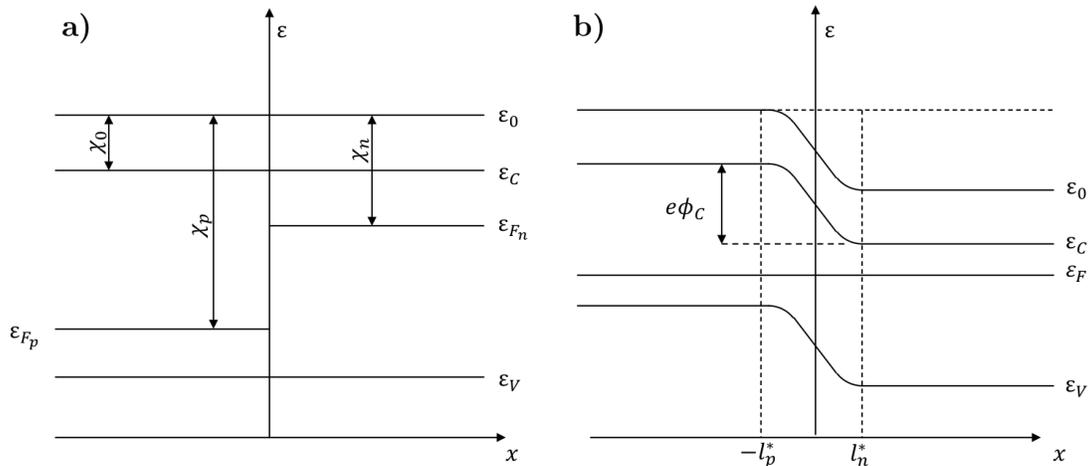


Figura 2: Diagrama de bandas de energía de una unión p-n de un semiconductor tipo p de lado izquierdo y un semiconductor tipo n de lado derecho: a) antes de la unión y b) después de la unión alcanzando el equilibrio.

Considerando que $\chi_p > \chi_n$ en la unión de dos semiconductores con mismo E_G antes del equilibrio mostrado en el diagrama de energía de la figura 2-a, al momento de contacto se generará un flujo de electrones (huecos) del lado tipo n (p) hacia el lado tipo p (n) debido a difusión; pero a su vez, en la interfaz de ambos materiales, se creará una capa de agotamiento de carga de un espesor l_n^* (l_p^*) en el lado n (p) formada por cargas inmóviles, lo que constituye un campo eléctrico que se opone al flujo de electrones que salen del lado n y al flujo de huecos que salen del lado p cuya magnitud aumenta hasta alcanzar el equilibrio (diagrama mostrado en la figura 2-b). Cuando se alcanza dicho estado se establece una diferencia de potencial en la interfaz cuya altura de la unión es:

$$\phi_C = \frac{1}{e}(\chi_n - \chi_p) = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{n0} p_{p0}}{n_i^2} \quad (1)$$

En la siguiente sección se discutirá lo que sucede cuando una unión p-n es irradiada por una fuente de iluminación y los circuitos que se pueden fabricar para aprovechar las características que se generan en la unión.

2.1.2. Principios físicos de la transformación fotoeléctrica

Cuando una unión p-n es iluminada, dependiendo de la energía de la radiación incidente se pueden presentar dos casos principales:

- Si $\hbar\omega < \varepsilon_G$, la energía del cuanto no es suficiente para excitar electrones desde la BV a la BC, por lo que la absorción de luz estará relacionada con la interacción entre ondas electromagnéticas con huecos, electrones libres y fonones.
- Si $\hbar\omega > \varepsilon_G$, habrá generación de fotoelectrones y fotohuecos cerca de la unión, los cuales se concentrarán en la región de agotamiento de carga ($l_n^* < x < l_p^*$).

Por las condiciones descritas en los casos anteriores, es posible formar dos circuitos. Si se tiene un circuito como el que se muestra en la figura 3-a, en donde se tiene una carga o una resistencia R conectada a la unión, se obtiene el régimen de compuerta en donde la unión p-n transforma la energía solar en energía eléctrica. Por otra parte, se puede formar el circuito fotodiodo (figura 3-b), en este caso, se aplica un voltaje intenso en inverso a la unión sin iluminación, entonces se producirá una pequeña corriente de saturación que aumentará fuertemente cuando exista iluminación misma que se puede medir con la caída de potencial en la resistencia R ; por ello, este circuito es empleado principalmente para la detección de luz.

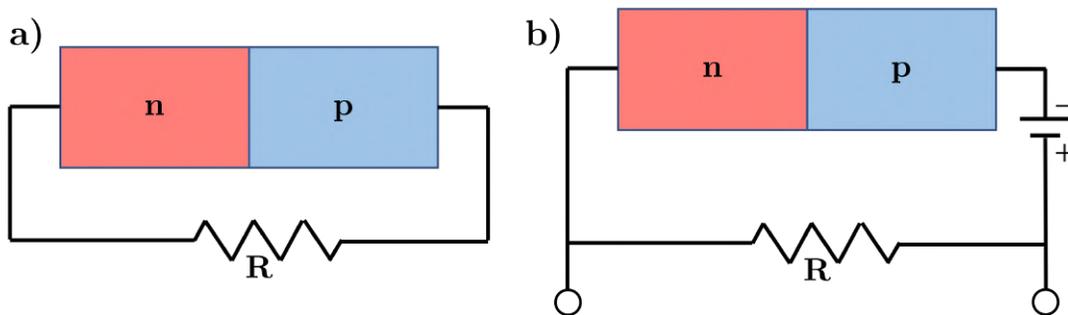


Figura 3: a) Circuito de un fotoelemento en régimen de compuerta y b) circuito de un fotoelemento para detección de luz.

En la siguiente sección se introducirá el término de perovskita y se explica el modo de operación de las celdas solares basadas en perovskitas.

2.1.3. Perovskita híbrida

El término "perovskita" se utilizó por primera vez para describir el mineral CaTiO_3 en honor al mineralogista ruso L.A. Perovski, aunque posteriormente se utilizó para referirse a la estructura que presentan otros compuestos (principalmente óxidos metálicos). Tiene la forma general ABX_3 donde A representa un catión relativamente grande, B un catión metálico pequeño y X es oxígeno o un halógeno. En las perovskitas híbridas, el catión A se limita al metilamonio $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]$, al etilamonio $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_3^+]$ o al formamidinio $[(\text{NH}_2)_2^+]$, los cationes metálicos (B) suelen ser iones divalentes de Pb^{2+} , Sn^{2+} y Ge^{2+} ; mientras que los aniones halógenos son comúnmente I^- , Br^- o Cl^- [23]. Toda la familia de perovskitas híbridas son estables a variaciones en su factor de tolerancia Goldschmidt (t), definido como $t = (R_A + R_X)/\sqrt{2}(R_B + R_X)$ donde R_A , R_B y R_X son los radios del catión A, el catión B y los aniones X, respectivamente; oscilando entre $0.71 < t < 1.11$ adquiriendo una estructura de simetría diferente según su valor, como se muestra en la figura 4 [24].

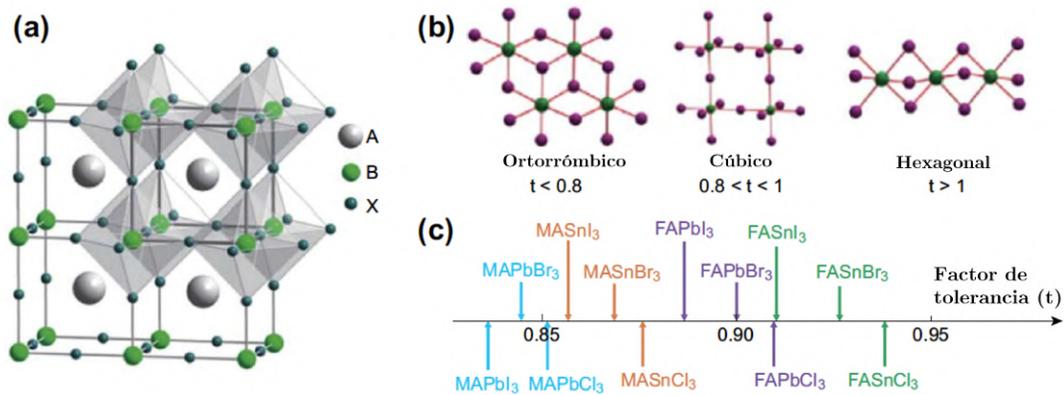


Figura 4: Estructura de la perovskita híbrida en función del factor de tolerancia [2].

2.1.4. Principio de operación de celdas solares de perovskita híbrida

La principal ventaja que ofrecen las celdas solares de perovskita híbrida es la relativa simplicidad con la que se pueden fabricar; intercalando una película delgada de perovskita ($\sim 500\mu\text{m}$) entre una capa conductora de electrones (ETL) y una capa conductora de huecos (HTL) se pueden obtener altos porcentajes de conversión (mayores al 20 %) mediante procesos de fabricación relativamente sencillos, en contraste con otras

tecnologías como la del Si, arsenuro de galio (GaAs) y CIGS.

La estructura básica de una celda solar de perovskita es TCO/ETL/Perovskita/HTL/metal, dependiendo de la posición del ETL y la HTL se pueden obtener dos principales arquitecturas: a) estructura directa (n-i-p) o convencional, y la estructura invertida (p-i-n). La figura 5 muestra la estructura de ambos tipos de estructuras. En este contexto, "p", "i" y "n" denotan HTL, la perovskita (generalmente empleada como una capa intrínseca) y la ETL, respectivamente; y no a capas dopadas de perovskita como se entiende en la tecnología tradicional de celdas solares.

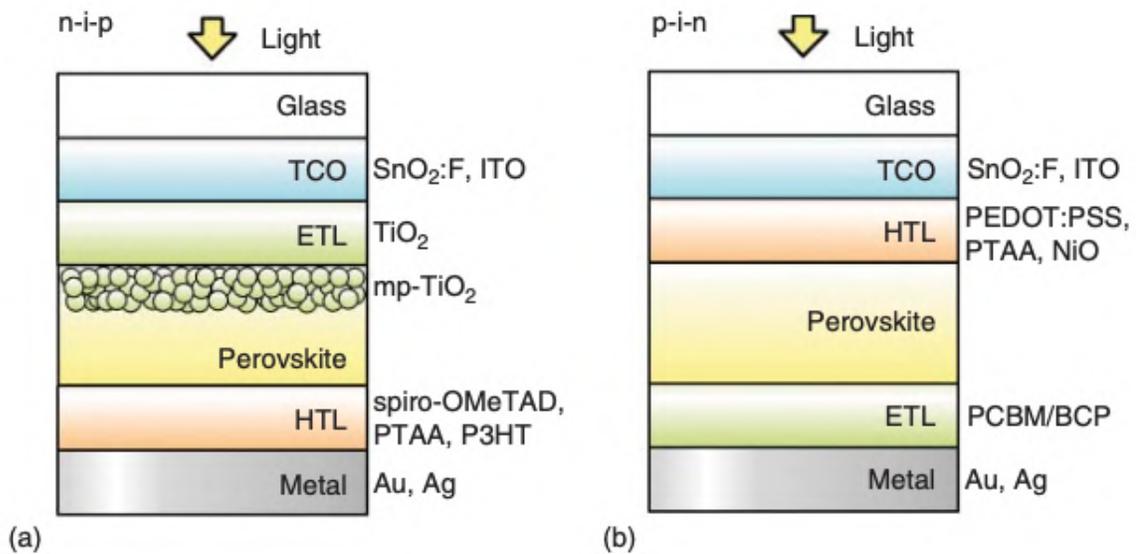


Figura 5: Esquema de las principales arquitecturas de celdas solares de perovskita: a) planar directa (n-i-p) y b) planar invertida (p-i-n)

En la figura 6 se muestra un diagrama de energía simplificado que indica el alineamiento de bandas (*i.e* la posición en energía del máximo de la Banda de Valencia (MBV) y el mínimo de la Banda de Conducción (MBC) de las capas que constituyen la celda solar. El funcionamiento de la celda solar de perovskita es como sigue:

- la radiación solar incide desde el lado del TCO hasta llegar a la película delgada de perovskita
- En la película de perovskita, la luz es absorbida generando electrones y huecos libres

- Los electrones y huecos son colectados por la ETL y HTL respectivamente, y se transmiten hacia el circuito exterior a través del TCO y el electrodo posterior.

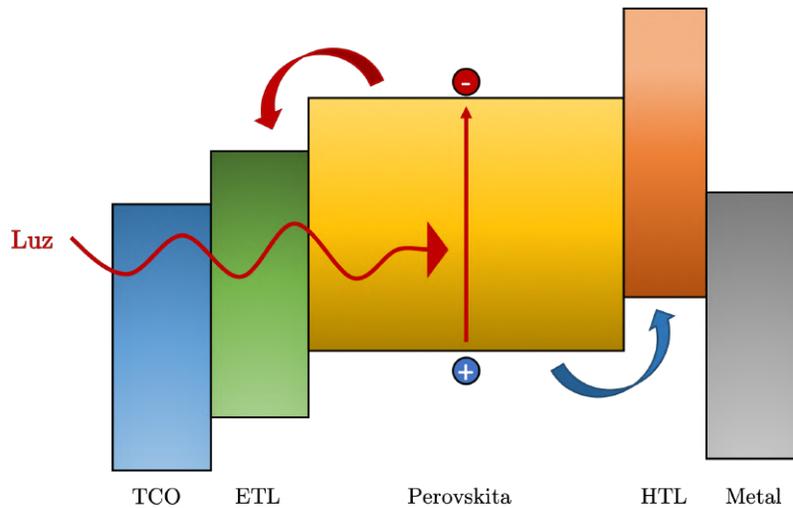


Figura 6: Diagrama de energía ideal para el funcionamiento de una celda solar de perovskita con estructura convencional.

La elección de la ETL y la HTL es de vital importancia para que sus niveles de energía se acoplen con el MBV y el MBC de la perovskita, de tal manera que los portadores puedan ser colectados sin barreras de energía. De manera general, los materiales empleados como TCO son SnO:F (óxido de estaño dopado con flúor (FTO)) e In₂O₃:Sn (óxido de indio dopado con estaño (ITO)); mientras que Ag y Au son empleados como contactos posteriores para garantizar reflexión en la capa posterior. En el caso de la estructura convencional (n-i-p), TiO₂ y spiro-OMeTAD son usados como ETL y HTL, respectivamente; mientras que en la estructura invertida se utilizan PTAA o PEDOT:PSS como HTL y (6,6)-fenil-C₆₁-ácido butírico metil ester (PCBM) en combinación con una película delgada de batocuproína (batocuproína (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) (BCP)) como ETL. Sin embargo, existe una gran variedad de materiales tanto orgánicos como inorgánicos que se han utilizado para generar ambas estructuras de celdas solares. En la figura 7 se muestran algunos materiales con sus respectivos niveles de energía [25, 3].

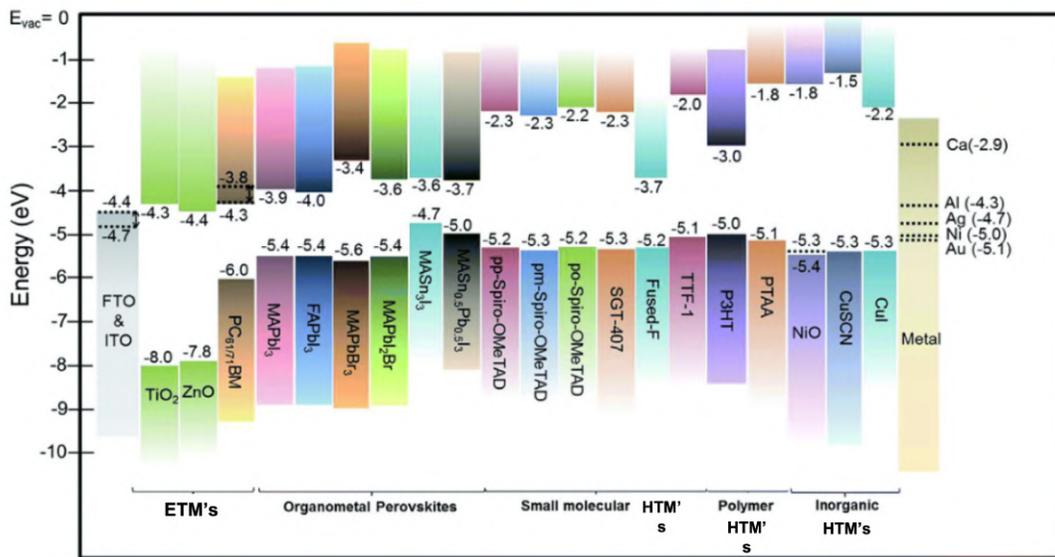


Figura 7: Alineamiento de bandas de los distintos materiales empleados como HTL, ETL y composiciones de perovskita empleados en celdas solares [3].

2.2. Métodos de Depósito

En la siguiente sección se describen de manera general la técnicas de depósito empleadas para la elaboración del presente trabajo, El depósito por centrifugado es la técnica empleada para depositar todas las películas que componen la celda solar exceptuando el electrodo posterior, el cual se deposita mediante evaporación térmica.

2.2.1. Depósito por centrifugado (*Spin Coating*)

El depósito por centrifugado es una de las técnicas más comúnmente utilizada en la industria tecnológica para depositar películas delgadas sobre sustratos relativamente pequeños (desde unos cuantos milímetros a unos cm). Cuando la solución de un material y un solvente se hace girar a gran velocidad, la fuerza centrípeta y la tensión superficial del líquido crean conjuntamente una cobertura uniforme. Una vez evaporado el solvente restante, el recubrimiento por centrifugación da lugar a una película delgada cuyo espesor oscila entre unos pocos nanómetros a unos pocos micrómetros.

Las principales ventajas del depósito por centrifugado son:

- La simplicidad y la relativa facilidad con la que se puede configurar un proceso, junto con el recubrimiento fino y uniforme que se puede lograr con distintos

espesores, lo hace ideal tanto para la investigación como para la creación rápida de prototipos.

- La capacidad de tener altas velocidades de centrifugado conduce a tiempos de secado rápidos (debido al alto flujo de aire), lo que a su vez da lugar a una alta consistencia en las escalas de longitud macroscópica y nano, y a menudo elimina la necesidad de un tratamiento térmico posterior al depósito.
- Es una técnica económica de procesar lotes de sustratos individuales en comparación con otros métodos, muchos de los cuales requieren equipos más caros y procesos de alta energía.

La principal desventaja de la técnica es que se trata de un proceso intrínsecamente por lotes (un solo sustrato) y, por lo tanto, tiene un rendimiento relativamente bajo en comparación con los procesos de *roll-to-roll* [26] o el revestimiento con *Slot-Die* [27]. La cantidad de material efectivamente empleada en el película final en un proceso de recubrimiento por centrifugado también suele ser muy bajo (en torno al 10 % o menos), ya que el resto se desprende y se desperdicia. Esto no suele ser un problema para los entornos de investigación, pero es claramente un desperdicio para la fabricación a gran escala.

Teoría del *Spin Coating*

De manera general, el espesor de una película delgada obtenida mediante depósito por centrifugado es proporcional el inverso de la raíz de la velocidad de centrifugado, como muestra la ecuación 2 en donde ω es la velocidad angular (velocidad de centrifugado) y t_f es el espesor final de la película.

$$t_f \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (2)$$

Sin embargo, el espesor exacto de la película depende de la compactación del material y la tasa de evaporación del solvente (que a su vez depende de la viscosidad, presión de vapor, temperatura y humedad local); por este motivo las curvas de velocidad de giro-espesor de determinan empíricamente. Han existido varios intentos de describir el proceso de manera más rigurosa. El primero (y de los más simples) es el propuesto por Emslie, Bonner, and Peck en 1958. El análisis propuesto por ellos ignora los efectos de evaporación (cuya validez depende de la volatilidad del solvente) e ignora la posibilidad de comportamiento no-Newtoniano (*i.e.* se asume que la viscosidad del

fluido no cambia por el estrés). El modelo propuesto por Emslie para un fluido viscoso no volátil girando sobre un disco infinito (ver figura 2) se describe por la ecuación 3.

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\rho\omega^2 r}{\eta} h^2 \frac{\partial h}{\partial r} = -\frac{2\rho\omega^2 h^3}{3\eta} \quad (3)$$

Donde t es el tiempo medido desde el inicio del proceso, ω es la velocidad angular, r es la distancia desde el centro de rotación, ρ es la densidad, η es la viscosidad y h es el espesor de la película del fluido (en lugar de la película final seca). Y por ende, $\frac{\partial h}{\partial t}$ y $\frac{\partial h}{\partial r}$ representan la tasa de cambio del espesor y tasa de dispersión, respectivamente [28].

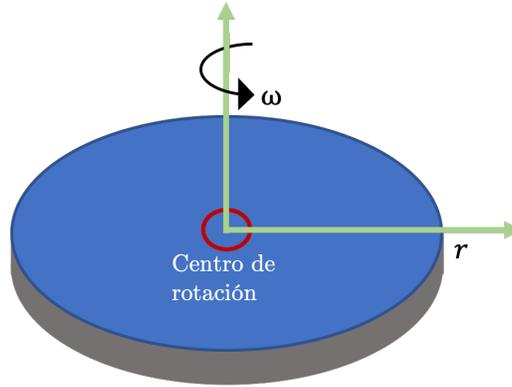


Figura 8: Aproximación de Emslie, Bonner and Peck del disco infinito rotatorio.

Si la película es considerada inicialmente uniforme, el espesor de la película del fluido se describe por la ecuación 4.

$$h = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2}{3\eta} h_0^2 t\right)^{1/2}} \quad (4)$$

Donde h_0 es el espesor inicial uniforme a $t = 0$. Sin embargo, como este modelo no toma en cuenta la evaporación, no puede utilizarse para calcular el espesor exacto de la película seca final. Se puede calcular un espesor seco aproximado a partir del espesor de la película de fluido utilizando la concentración de soluto y la densidad de la solución. Para obtener un valor exacto, se deben incluir otros aspectos como la viscosidad del solvente y la tensión superficial, entre otras cosas. Para este propósito se han publicado otros modelos como el de Meyerhofer en 1978 que modifica las ecuaciones de Emslie para incluir los efectos de evaporación, más información al respecto se puede encontrar en [29, 28].

2.2.2. Evaporación Térmica

La técnica de evaporación térmica en vacío (del inglés *Thermal Evaporation*) es un tipo de depósito físico de vapor (PVD) en donde se calienta un material en una cámara de depósito con un adecuado nivel de vacío para que los átomos o moléculas del material de la fuente de vaporización lleguen a la superficie del sustrato sin colisiones con el gas residual dentro de la cámara.

Para que el depósito se lleve a cabo, el material debe evaporarse libremente, *i.e.* el material evaporado debe dejar la superficie sin colisiones por encima de la superficie. Una vez establecida esta condición, la tasa de evaporación es proporcional a la presión de vapor y viene descrita por la ecuación de vaporación de Hertz-Knudsen:

$$dN/dt = C(2\pi mKT)^{-1/2}(p^* - p) \quad [s^{-1}] \quad (5)$$

En donde:

dN = número de átomos que se evaporan por cm^2 de superficie

C = es una constante que depende de los grados de libertad rotacional en el líquido y vapor

p^* = presión de vapor del material a cierta temperatura

p = presión de vapor encima de la superficie

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

m = masa de las especies vaporizadas

La tasa máxima de vaporización ocurre cuando $p = 0$ y $C = 1$; sin embargo, en realidad la tasa de evaporación de un tercio a una décima parte de la tasa máxima debido a colisiones encima de la superficie (*i.e.* $p > 0$ y $C \neq 1$), contaminación en la superficie, entre otros efectos.

Dentro de las técnicas de calentamiento más empleadas para evaporación/sublimación se encuentran: el calentamiento resistivo, haz de electrones de alta energía, haz de electrones de baja energía, y calentamiento inductivo (radiofrecuencia). De todas ellas, el calentamiento resistivo es el método más común para vaporizar materiales a temperaturas por debajo de los 1500 °C poniéndolo en contacto con un material que es calentado con una fuente AC de bajo voltaje (<10 Volts) y muy alta corriente (>varios cientos de Amperes). El soporte empleado para calentar puede tener forma de alambre (generalmente trenzado), bote, canasta, crisol, entre otros; y generalmente se fabrican

de W, Ta, Mo, C y el composito cerámico conductor BN/TiB₂.

Distribución del Flujo del Material Vaporizado

Para bajas tasas de evaporación la distribución del flujo se puede describir por la distribución de coseno (ver figura 9). Considerando que no hay colisiones, el material viaja en línea recta desde la fuente hasta el sustrato dependiendo de la distancia y la orientación del sustrato de acuerdo con la ecuación:

$$dm/dA = (E/\pi r^2) \cos(\phi) \cos(\theta) \quad (6)$$

donde:

dm/dA = es la masa por unidad de área

E = es la masa evaporada total

r = es la distancia entre la fuente y el sustrato

θ = es el ángulo medido desde la normal hasta la superficie de vaporización

ϕ = es el ángulo de una línea desde la fuente hacia un punto sobre el sustrato (para visualizar estos ángulos referirse a la figura 9) [30].

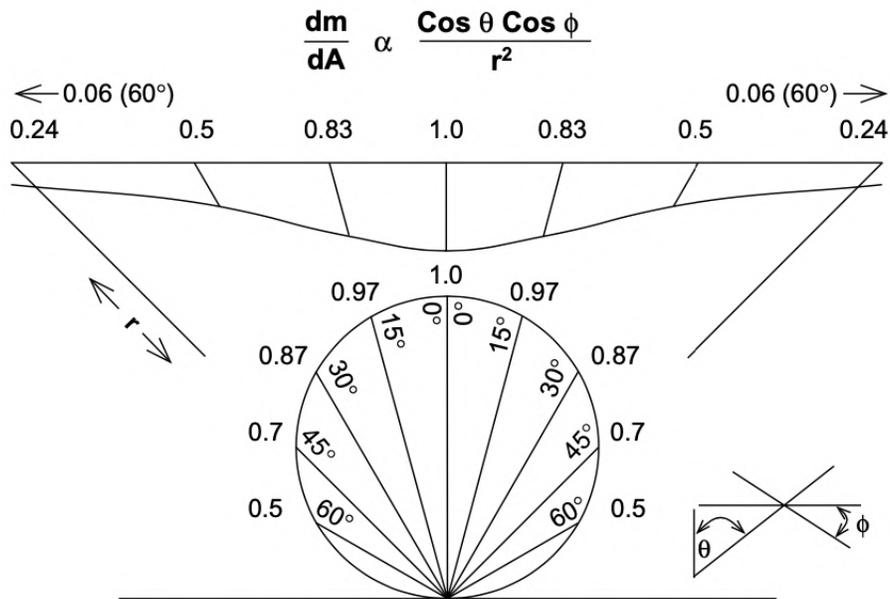


Figura 9: Distribución de átomos vaporizados desde una fuente puntual y distribución del espesor de una película formada sobre una superficie plana encima de la fuente.

2.3. Técnicas de Caracterización

En el ámbito de las celdas solares, las técnicas de caracterización son principalmente eléctricas para determinar la corriente que fluye en el dispositivo. En los párrafos siguientes se describen las técnicas más generales y ampliamente utilizadas para caracterizar celdas solares.

2.3.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La interacción entre los rayos X y una muestra de estudio puede dar lugar a dispersión elástica o dispersión inelástica dependiendo de la energía del fotón incidente y la naturaleza de la muestra. La dispersión inelástica ocurre cuando un fotón impacta un electrón débilmente enlazado el cual absorbe parte de la energía del fotón incidente, por ende el fotón emitido es de menor energía y mayor longitud de onda (efecto Compton). Si la energía de los fotones incidentes es superior a las energías de transición de los electrones se da la absorción completa del fotón; la conservación de energía del proceso puede resultar en la emisión de rayos X por la relajación de los electrones a estados de energía menor (fluorescencia) o involucrar una transición adicional con la emisión de un electrón (Proceso Auger) [31].

El equipo de difracción emplea una fuente de rayos X que posee una cierta distribución de energía y direcciones. Las posibles trayectorias de los fotones se definen por la colimación de los rayos entre la fuente y la muestra y por la interacción de los fotones y la muestra. El instrumento utilizado para llevar a cabo el experimento promedia las contribuciones de todos estos fotones y creará el patrón de difracción observado. Dichos patrones de difracción muestra picos de intensidad que muestran interferencia constructiva de acuerdo con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del fotón incidente, d es el espacio entre planos cristalinos y θ es el ángulo entre la dirección del fotón incidente y el plano de dispersión. Por ello, el patrón de difracción nos brinda información acerca de la cristalinidad de la muestra [32]. En el presente trabajo se empleó un difractómetro modelo Bruker D-8 Advance (Karlsruhe, Alemania) para obtener los patrones de difracción.

2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización de muestras con una resolución superior a la que se puede obtener con el mejor microscopio óptico. Esto debido a que el área bajo examinación se irradia con un haz de electrones el cual impacta la superficie y produce una serie de señales que pueden ser electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos x característicos y fotones de diversas energías. Estas señales se generan en una cierta región volumétrica de la muestra y son captadas y procesadas por el equipo para generar imágenes que nos permiten analizar distintas características de la muestra como composición, topografía, cristalografía, entre otras [33]. Para conocer un poco más acerca del instrumento de medición revisar [34]. En este trabajo se empleó el microscopio electrónico de barrido Zeiss Leo de alta resolución, equipado con un haz de iones focalizados (*focus ion beam*) (FIB) para la obtención de micrografías en sección transversal.

2.3.3. Espectroscopía UV-Visible

Los electrones que se encuentran en las capas más externas de los átomos se denominan electrones de valencia, estos electrones se involucran en transición en el rango energías de 1-6 eV y pueden ser excitados con radiación ultravioleta (UV), luz visible (Vis) e incluso con infrarrojo (IR) cercano con longitudes de onda entre los 200 nm a los 3000 nm. La espectroscopia óptica (que involucra absorción, luminiscencia/fosforescencia, reflexión y dispersión) analiza la frecuencia e intensidad de los haces emergentes en función de la frecuencia e intensidad del haz incidente, lo que constituye una excelente herramienta para obtener información sobre la estructura electrónica de los centros absorbentes/emisores (átomos, iones, defectos, etc.), su ubicación en la red y su entorno. En particular, en el espectro de absorción de los materiales semiconductores se manifiesta un rápido aumento del coeficiente de absorción cuya región suele denominarse borde de absorción fundamental [35]. Todos los espectros de absorbancia se obtuvieron con el espectrómetro UV-Visible Agilent Cary 300.

2.3.4. Medición de Curvas Corriente - Voltaje (I-V)

La curva I-V es una representación gráfica de la relación que existe entre el voltaje aplicado en un dispositivo eléctrico y la corriente que fluye en él. Propiedades clave del dispositivo pueden extraerse de la forma y los detalles de la curva I-V, los cuales varían de acuerdo con el tipo de dispositivo que se analice. El funcionamiento básico de un

dispositivo electrónico puede deducirse de la posición de la curva en el gráfico I-V. Un gráfico I-V puede dividirse en cuadrantes alrededor de los ejes, como se muestra en el diagrama 10. Dependiendo de la posición de la curva en los 4 cuadrantes se pueden obtener dos tipos de dispositivos [36]:

- Pasivo – si la curva pasa únicamente por los cuadrantes I y III, donde tanto la corriente como la tensión tienen la misma polaridad (*i.e.*, son ambas positivas o ambas negativas). Por ejemplo, la curva 1 de la figura 10.
- Activo – si la curva pasa por los cuadrantes II y IV, donde la corriente y la tensión tienen polaridades opuestas. Este dispositivo genera energía eléctrica mientras se encuentra en estos cuadrantes; por ejemplo, la curva 2 de la figura 10 posee una región de la curva ubicada en el cuadrante IV en donde se produce energía.

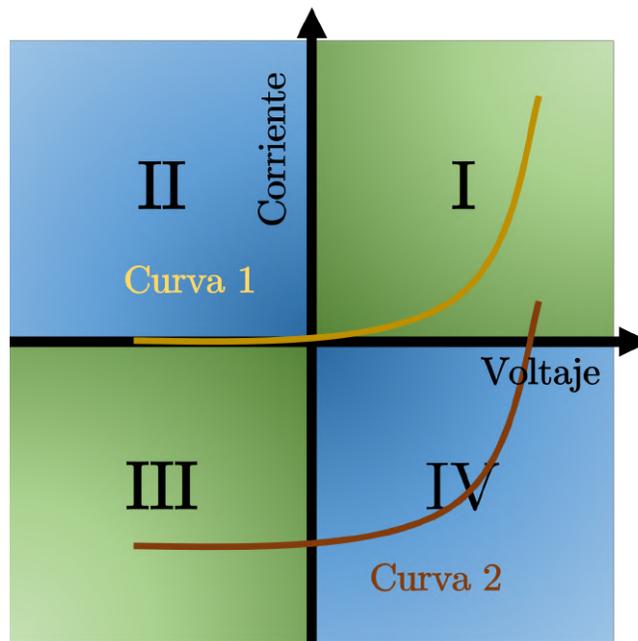


Figura 10: Cuadrantes en una curva I-V.

Una celda solar es un dispositivo activo que produce electricidad cuando es iluminado. Su comportamiento es como el de un diodo pero cuando es iluminado, la curva I-V del dispositivo se desplaza hacia el cuadrante IV como se muestra en la figura 11-a); sin embargo, por conveniencia se suele voltear la curva I-V y analizarla como se muestra en la figura 11-b). Distintos parámetros que se utilizan para caracterizar las celdas

solares se pueden extraer de la curva I-V como los son: la corriente de corto-circuito (I_{SC}) –la corriente cuando $V = 0$ –, el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) –voltaje cuando $I = 0$ –, el factor de llenado (FF) y la eficiencia de la celda solar (η). La potencia máxima que entrega la celda solar es el producto entre el voltaje y la corriente máximos obtenidos de la celda que se pueden observar en la figura 11-a), se describe por la ecuación 8.

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (8)$$

El FF se define como la razón entre la potencia máxima obtendia de la celda (P_{max}) y el producto de I_{SC} y V_{OC} de acuerdo con la ecuación 9.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC}V_{OC}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{SC}V_{OC}} \quad (9)$$

A su vez, la eficiencia de la celda solar se determina como la fracción de la potencia incidente que se convierte en electricidad y se define como [37]:

$$\eta = \frac{I_{SC}V_{OC}FF}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (10)$$

La eficiencia depende del espectro y de la intensidad de la radiación incidente, así como de la temperatura de la celda. Por ello, para realmente poder hacer comparaciones entre dos celdas solares, las curvas I-V se deben obtener en las mismas condiciones de operación. El principal conjunto de condiciones de funcionamiento son las condiciones de informe estándar (*Standard Report Conditions*) (SRC) (por sus siglas en inglés) que indican el uso de un espectro de masa de aire 1.5 global (AM1.5G) con una irradiancia total de 1000 W/m^2 a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) de acuerdo con el estándar internacional ASTM G173-03 [38, 39].

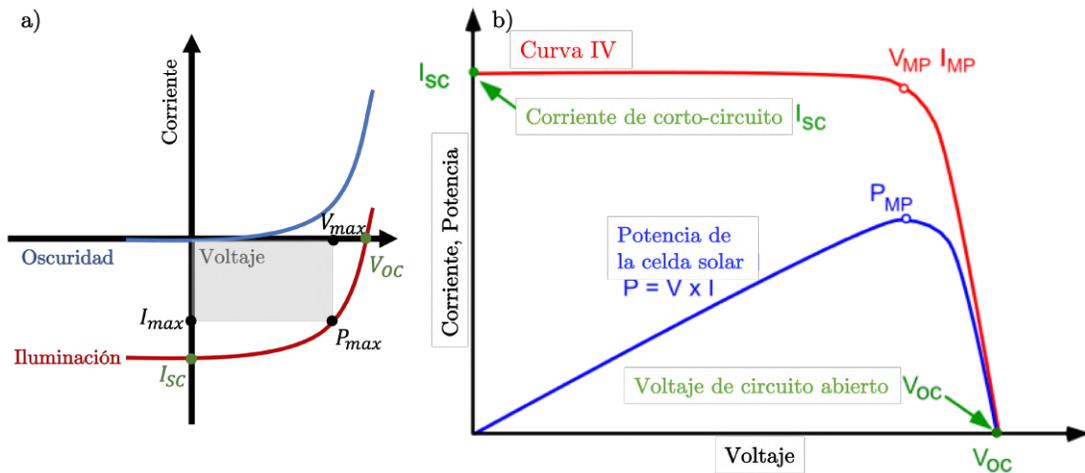


Figura 11: Representación de una curva I-V típica de una celda solar bajo iluminación.

Las dos funciones principales de una celda solar se describen por dos elementos diferentes del circuito equivalente de una celda solar ideal (ver figura 12). El primer elemento es una fuente de corriente accionada por la iluminación, *i.e.* el generador de fotocorriente y el segundo elemento debe realizar la separación de carga, *i.e.* la corriente puede pasar en una dirección pero no en la otra, comportamiento propio de un diodo. Idealmente, estos dos elementos constituyen una celda solar; sin embargo, en la realidad se tienen pérdidas debido a resistencias óhmicas principalmente en los contactos o en los materiales que dan lugar a resistencias en serie (R_S) y algunas imperfecciones dentro de los materiales pueden dar lugar a resistencias en paralelo (R_P). Tomando esto en cuenta, el circuito equivalente de una celda solar real es como se muestra en la figura 12 y el comportamiento de la celda viene descrito por la ecuación 11 [37, 40].

$$I = I_L - I_0 \exp \left[\frac{q(V + IR_S)}{nkT} \right] - \frac{V + IR_S}{R_P} \quad (11)$$

En donde:

I_L es la fotocorriente ideal (sin efectos de resistencias)

I_0 es la corriente de saturación del diodo

I es la corriente que fluye en el circuito

q es la carga del electrón

V es el voltaje aplicado

n es el factor de idealidad del diodo

k es la constante de Boltzmann

T es la temperatura absoluta

R_S es la resistencia en serie
 R_P es la resistencia en paralelo.

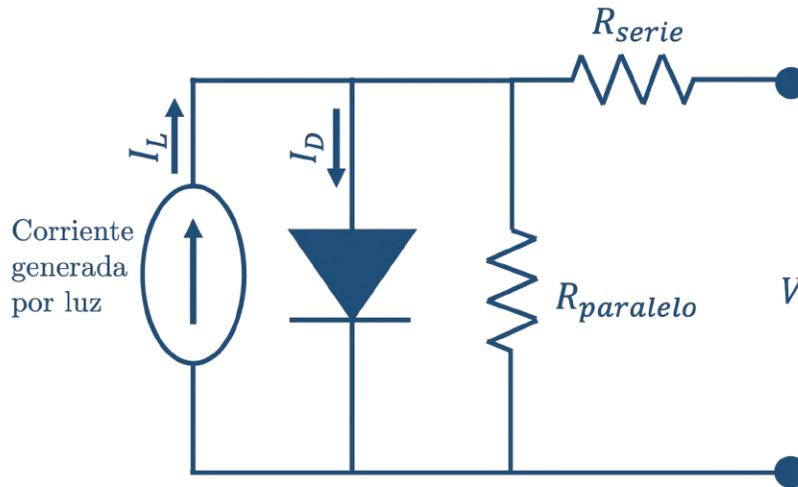


Figura 12: Circuito equivalente de una celda solar.

De la ecuación 11, el factor de idealidad (n) es una medida que indica qué tan cerca el diodo sigue la ecuación del diodo ideal ($n = 1$). La ecuación ideal del diodo asume que la recombinación de los portadores ocurre via banda-banda o mediante trampas dentro de la regiones en bulto dentro del dispositivo (*i.e.* no en las interfaces). En la práctica, el valor de n puede desviarse de 1 lo cual nos ayuda a determinar otros mecanismos de recombinación que se susciten en nuestro dispositivo. Por otra parte, la ecuación 11 también asume un valor constante de n ; pero en realidad n es una función de voltaje aplicado en el dispositivo. Este efecto puede ser modelado añadiendo un segundo diodo al circuito equivalente como se muestra en la figura 13. Para voltajes altos, la recombinación del dispositivo es dominada por la regiones en bulto ($n = 1$), mientras que para voltajes bajos la recombinación es dominada por interfaces ($n = 2$). En la figura 14, se muestran las gráficas de ambos modelos en escala semilogarítmica para su comparación, así como el efecto de R_S y R_P en modelo de doble diodo [37].

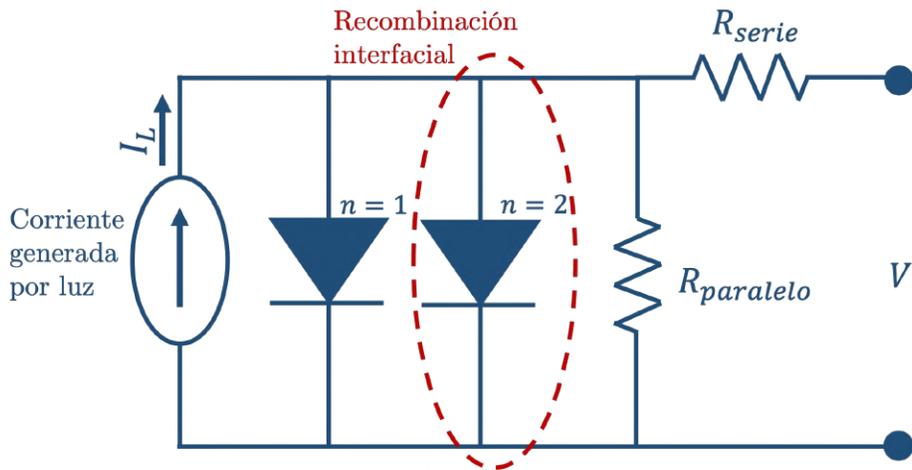


Figura 13: Diagrama del circuito equivalente de una celda solar modelando un doble diodo incluyendo efecto de la resistencias en serie y paralelo.

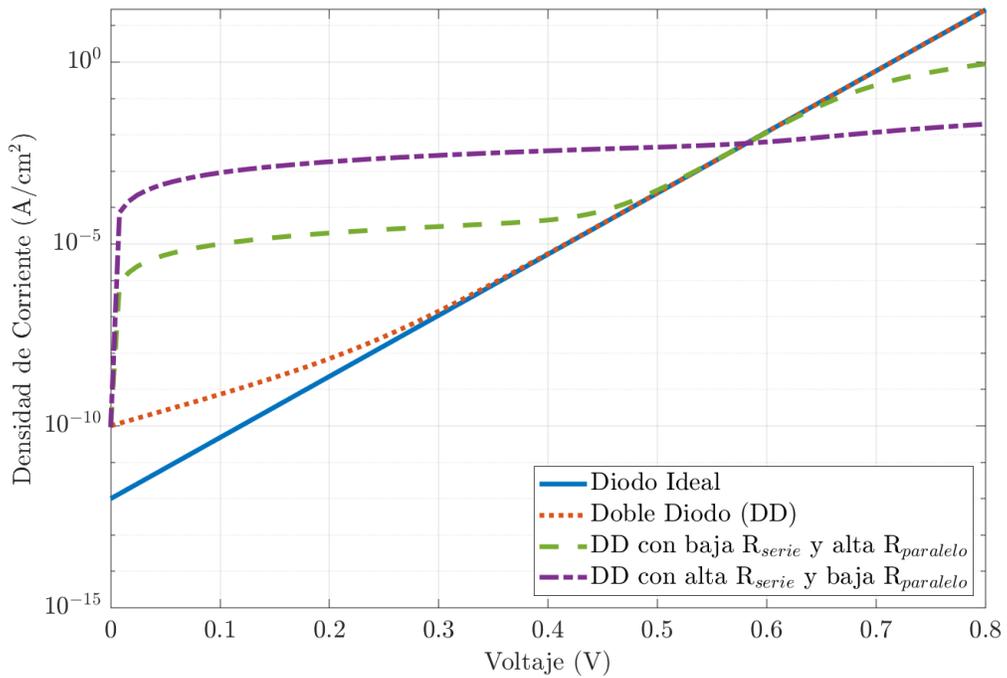


Figura 14: Curvas I-V en escala semilogarítmica.

2.3.5. Eficiencia Cuántica

La eficiencia cuántica (QE) es una medición que permite conocer la eficiencia de conversión de luz a electricidad para cada longitud de onda. Existen dos tipos de QE: Eficiencia Cuántica Externa (EQE) que es la razón entre el número de portadores de carga que son colectados por la celda solar respecto al número de fotones incidentes; mientras que la Eficiencia Cuántica Interna (IQE) únicamente toma en cuenta el número de fotones absorbidos. Por esta razón la IQE siempre suele ser mayor a EQE, ambas pueden ser expresadas en función de la longitud de onda o de la energía del fotón. El valor de QE es la unidad cuando todos los fotones son absorbido por la celda a determinada longitud de onda, aunque en realidad siempre es menor. Para obtener el valor de QE, primero es necesario hacer la medición de la respuesta espectral (SR) que es la razón entre la corriente generada en la celda respecto a la potencia incidente. La ecuación 12 muestra la relación que existe entre SR y EQE.

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} SR = \frac{hc J_{SC}}{q\lambda P_{in}} \quad (12)$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío, q es la carga del electrón y λ es la longitud de onda. De acuerdo con el estándar internacional IEC-60904-8, el sistema de medición para EQE/SR debe tener los siguientes componentes principales:

- Fuente de luz
- Monocromador - para generar luz monocromática de una longitud de onda específica (prisma, filtro pasa banda, rejilla, etc.)
- Chopper óptico - para modular la radiación monocromática a una frecuencia específica
- Fotodetector - para calibrar la energía de la radiación incidente a la muestra
- Amplificado Lock-In - Para medir la foto-corriente generada en la celda solar

Dividiendo la foto-corriente generada entre la energía de los fotones incidentes se obtiene el valor de la respuesta espectral (SR), y al obtener la SR en función de la longitud de onda se puede obtener la EQE de acuerdo con la ecuación 12.

La forma de la curva de EQE nos brinda información acerca de las pérdidas presentes en el dispositivo, en la figura 15 se muestra un espectro de EQE de una celda solar de perovskita invertida indicando las pérdidas debido a reflexión óptica, reflexión en la

interfaces metal/semiconductor, la absorción del TCO y la absorción debido a la ETL y HTL, así como recombinación en todas las interfaces de las capas de la celda [41, 4].

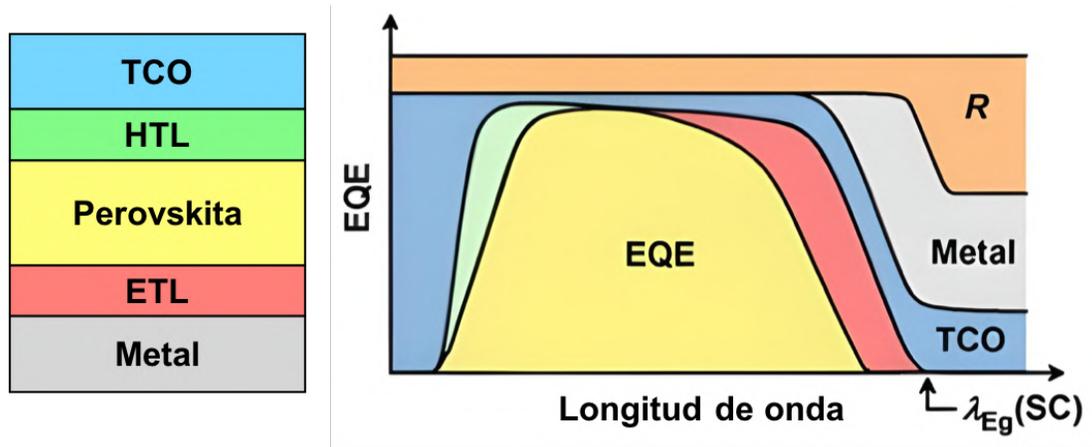


Figura 15: Curva de EQE con indicando las pérdidas de eficiencia dependiendo la región de una celda solar de perovskita con estructura invertida [4].

2.4. Antecedentes

Las celdas fotovoltaicas basadas en perovskitas de haluros organo-metálicos, surgen a partir de modificaciones a las celdas Grätzel o celdas sensibilizadas con colorante (DSSC, por sus siglas en inglés). Miyasaka y sus colaboradores fueron los primeros en presentar una celda fotovoltaica sensibilizada con nanocristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ depositados sobre una película delgada de TiO_2 mesoporosa, en la que reportaron una eficiencia del 3.8 % [42]. Posteriormente, Park et. al. lograron incrementar la eficiencia de las celdas a 6.54 % al emplear puntos cuánticos (QD) de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ sobre una superficie de TiO_2 [43]. Con el desarrollo de una heterounión mesoscópica al depositar nanopartículas de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ (triyoduro de plomo de metilamonio (MAPI)) sobre una capa mesoporosa de anatasa, Grätzel y Park lograron potenciar la eficiencia de las celdas de perovskita hasta un 9.7 % [44]. Un año más tarde, Snaith y sus colaboradores demostraron que una simple heterounión plana de perovskita podía alcanzar una eficiencia superior al 15 % sin la necesidad de trabajar con materiales nanoestructurados; ellos emplearon un sustrato de TiO_2 continuo sobre vidrio con FTO sobre el cual se depositó una película delgada de perovskita al evaporar simultáneamente $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbCl_2 , empleando Spiro-OMeTAD como HTL y Ag como electrodo posterior, las curvas medidas por ellos se muestran en la figura 16 [5]. En 2014 la eficiencia del poder de conversión (PCE) se incrementó hasta un 17.9 %

certificado y en 2016 rebasó el 20 % manteniendo el 93 % de sus propiedades iniciales después de 1000 h, en estos trabajos se empleó la estructura convencional (n-i-p) [45].

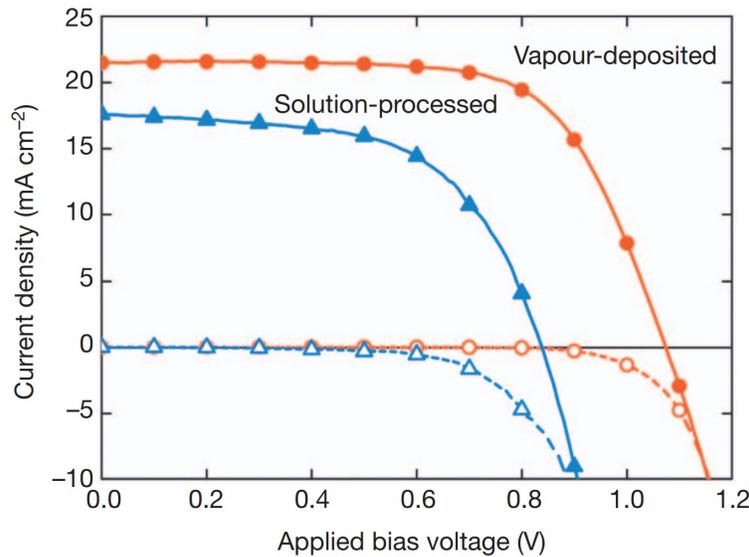


Figura 16: Curvas de densidad de corriente - voltaje de dispositivos fabricados mediante solución (curvas azules con triángulos) y mediante vaporización (curvas rojas con círculos) obtenidas de [5].

La primera celda con estructura invertida (p-i-n) fue propuesta en 2013 por Jeng y sus colaboradores conformada por un sustrato de vidrio con ITO/ poli(3,4-etilendioxitiofeno) (sulfonato de poliestireno) (PEDOT:PSS)/ MAPI /fulereno (C₆₀)/BCP /Al que reportaron una eficiencia del 1.6 % [46]. Debido a que la arquitectura convencional ya reportaba eficiencias superiores al 20 %, la estructura invertida pasó desapercibida; fue hasta 2015 que comenzó a adquirir gran interés ya que se reportaron distintas celdas solares invertidas con eficiencias superiores al 15 %, pero lo que atrajo mayor atención fue la reducción de la histéresis de las curvas J-V de los dispositivos [47, 48, 49] y el incremento del tiempo de vida útil conservando más del 90 % de sus propiedades iniciales después de 1000 h [50]. Por otra parte, Wang L. et al. demostraron la viabilidad de implementar la estructura invertida en dispositivos de gran superficie con alta eficiencia y estabilidad a largo plazo cuando lograron desarrollar un mini módulo con 36.6 cm² de área activa con una PCE de 16.06 % y una retención del 90 % de su rendimiento inicial después de 250 h [51].

Por esos años, la investigación en IPSC estuvo enfocada en incrementar la eficien-

cia mediante ingeniería de solventes y métodos de depósito para mejorar la calidad de la perovskita. Huang y su grupo de investigación implementaron un depósito secuencial de dos pasos para depositar películas delgadas de MAPI de alta calidad sobre PEDOT:PSS, primero depositando MAI y posteriormente PbI_3 mediante *spin coating*. Este método produjo dispositivos altamente reproducibles con eficiencia alrededor del 15 % [52]. Diversas investigaciones que se enfocaron a mejorar la calidad de la película de perovskita mostraron el efecto que tiene el sustrato sobre la misma, la cual depende de la naturaleza del HTL. El material mayormente usado es el PEDOT:PSS pero pronto se plantearon otros candidatos como NiO_x con el cual se logró incrementar el V_{OC} [53], y poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina (PTAA) con lo que se logró incrementar la eficiencia a 18.3 % [54]. Otras propuestas para modificar o sustituir el PEDOT:PSS incluyen poli(N,N'-bis-4-butilfenil-N,N'-bisfenil) bencidina (poli-TPD), poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT), trióxido de molibdeno (MoO_3), pentóxido de vanadio (V_2O_5), trióxido de tungsteno (WO_3), entre otros [6, 55, 54, 56].

La ingeniería de interfaces también se ha aplicado a la ETL, donde PCBM es el material más ampliamente utilizado como material conductor de electrones. Sin embargo se ha demostrado que el fullereno por sí solo no logra formar un contacto óhmico perfecto con el metal del electrodo posterior por lo que se ha empleado diversas capas buffer como BCP [57], (9,9)-bis(3-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene) (PFN) [58], fluoruro de litio (LiF) [59], derivados de C_{60} [60], y óxidos metálicos como ZnO y TiO_2 combinados con fullerenos [61]. En la figura 17 se muestra la evolución de las eficiencias reportadas en celdas solares invertidas tanto para celdas individuales como para mini módulos.

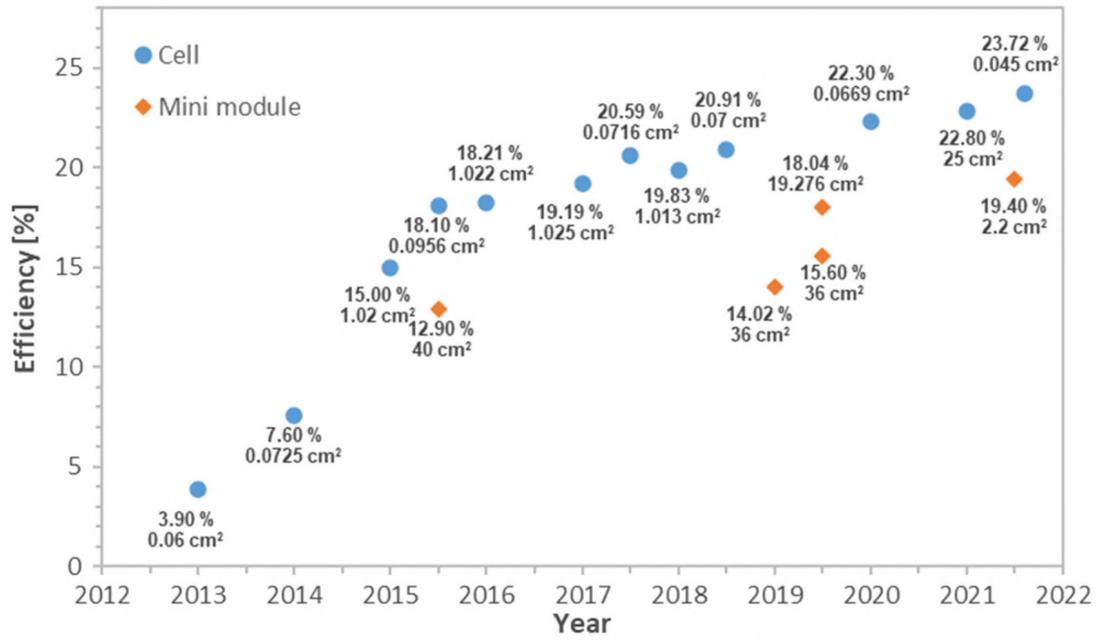


Figura 17: Evolución de la eficiencia de las celdas solares de perovskita y mini-módulos con arquitectura invertida [6].

Capítulo III

3. Desarrollo Experimental

En los siguientes párrafos se describe el proceso experimental que se siguió para la fabricación de todos los dispositivos fotovoltaicos, así como el procedimiento para su caracterización.

Preparación y limpieza de sustratos

Para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos se emplearon sustratos cuadrados de 12 mm por lado de ITO sobre vidrio de 2 mm de espesor, siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

- Primero se verifica el lado del ITO empleando un multímetro para medir continuidad. Una vez localizado, se utiliza una punta de diamante para marcar el lado del vidrio y diferenciar ambos lados posteriormente.
- Para remover el ITO del vidrio y formar 2 celdas solares por sustrato, éstos se colocan sobre un soporte metálico para evitar movimiento y se cubren las áreas marcadas en la figura 18 con dos tipos distintos de cinta adhesiva.
- Se coloca un poco de polvo de Zinc sobre la superficie expuesta, se moja ligeramente un hisopo en una solución de HCl y se frota con ligera presión sobre la superficie para remover el ITO hasta que se dejen de observar burbujas sobre la superficie (2 minutos máximo).
- Con un pañuelo de algodón húmedo se limpia la superficie del sustrato para detener la reacción y posteriormente se colocan sobre el chorro de agua para eliminar los últimos residuos de Zinc y HCl.
- Se remueve la cinta y se verifica con el multímetro que el decapado se hizo correctamente.
- Finalmente, se colocan todos los sustratos en un vaso de precipitados con 50 % H₂O DI - 50 % acetona y se someten a baño ultrasónico durante 10 min. Posteriormente, se moja un hisopo de algodón con acetona y se frota la superficie para remover cualquier residuo de adhesivo de las cintas.

- Para la limpieza de los sustratos se aplica un baño ultrasónico durante 15 min en distintos solventes de acuerdo con el siguiente orden:
 1. Acetona
 2. Etanol
 3. Isopropanol
- Los sustratos limpios se almacenan en isopropanol hasta su empleo.
- Se usa un flujo de N para secar los sustratos antes de su utilización.

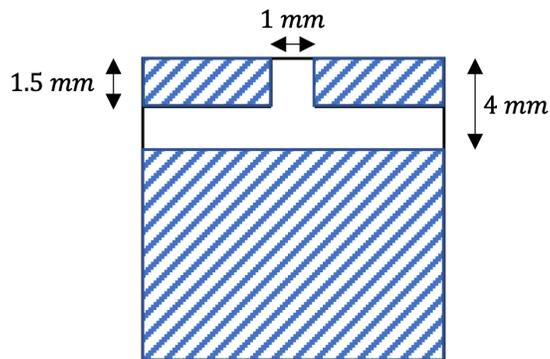


Figura 18: Preparación de sustratos de vidrio/ITO para la fabricación de dos celdas solares por sustrato (el achurado muestra las regiones que deben cubrirse con cinta para realizar el decapado).

Preparación de soluciones precursoras

Todas las soluciones se preparan el mismo día o con máximo un día de antelación a la fabricación del dispositivo dependiendo de los procesos de agitación que se requiera cada material. A continuación se enlistan todos los precursores empleados con su pureza y marca.

Materiales Precursores

- Yoduro de formamidinio (FAI) ($>99.99\%$, Greatcell Solar Materials),
- yoduro de cesio (CsI) (99.9% , trace metals basis, Sigma Aldrich),

- yoduro de plomo (PbI_2) (99 %, Sigma Aldrich),
- bromuro de plomo (PbBr_2) (≥ 98 %, Sigma Aldrich),
- PC_{60}BM (>98 %, 1-material Inc.),
- 2-9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (BCP) (98 %, Acr̄os Organics),
- 1-8-diiodooctano (DIO) (98 %, con cobre como estabilizador, Sigma Aldrich),
- clorobenceno (CB, anhídrido, 99.8 %, Sigma Aldrich),
- N-N dimetilformamida (DMF, anhídrido, 99.8 %, Sigma Aldrich),
- dimetilsulfóxido (DMSO, anhídrido, ≥ 99.9 %, Sigma Aldrich),
- polvo puro de Zinc (Sigma Aldrich),
- dietiléter (DEE, ≥ 99.5 %, GC, Sigma Aldrich),
- isopropanol (IPA, anhídrido, 99.5 %, Sigma Aldrich),
- ácido clorhídrico (HCl, ACS reagent, 37 %, Sigma Aldrich),
- acetona y etanol (99 %, desnaturalizado, Lamberty - sarp industries, France).

Todos los reactivos fueron utilizados como se recibieron. En las siguientes secciones se detallan los pasos seguidos para la preparación de las soluciones precursoras de cada capa del dispositivo.

PEDOT:PSS - Capa conductora de huecos (HTL)

Se extrae una pequeña cantidad ($\sim 800\mu\text{L}$, dependiendo de la cantidad de muestras a depositar) de solución de PEDOT:PSS AL8043 del refrigerador y se coloca en un vial de vidrio limpio. Se añade un agitador magnético al vial y se sella con parafilm para evitar fugas y contaminación. Luego se coloca el vial en un baño ultrasónico durante 30 min. Pasado el tiempo, la solución dentro del vial se transfiere a una parrilla eléctrica a $50\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante (7000 rpm) y se mantiene ahí durante 20 min. Posteriormente, se filtra la solución con un filtro de $0.45\mu\text{m}$ de tamaño de poro fabricado de politetrafluoroetileno (PTFE). La solución filtrada se mantiene en la parilla eléctrica a $50\text{ }^\circ\text{C}$ hasta el depósito con agitación constante.

Perovskita $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$

Para la preparación de la perovskita se pesan y se añaden a un vial limpio los siguientes reactivos en las cantidades señaladas:

- 39 mg de yoduro de cesio (CsI)
- 146.3 mg de yoduro de formamidinio (FAI)
- 392 mg de yoduro de plomo (PbI_2)
- 55.4 mg de yoduro de bromo (BrI_2)

Luego, se añaden 600 μL de N,N-dimetilformamida (DMF) y 78 μL de dimetilsulfóxido (DMSO) al vial y se mantiene en agitación de 2 a 3 horas a 60 °C. Antes del depósito, la solución se filtra con un filtro de PFTE de 0.45 μm .

PCBM - Capa conductora de electrones (ETL)

Se emplea una solución de PC_{60}BM en clorobenceno (CB) de 40 mg/mL con 3 % vol. de diiodooctano (DIO). Para preparar la mitad de la receta, se pesan 20 mg de PC_{60}BM y se colocan en un vial limpio, se añaden 500 μL de CB anhídrido y 15 μL de DIO. La solución se mantiene en agitación (7000 rpm) a 60 °C durante 24 horas.

BCP - Capa pasivante

Se emplea una solución de 1 mg/mL de BCP en isopropanol anhídrido (IPA). La solución se mantiene en agitación (7000 rpm) a 60 °C durante 24 horas.

Fabricación de Dispositivos Fotovoltaicos

Para la fabricación de los dispositivos, primero se secan los sustratos limpios con un flujo de Nitrógeno (N) y posteriormente se les aplica un tratamiento de UV-Ozono durante 20 min para funcionalizar la superficie y favorecer el mojado con la solución de la HTL.

Para depositar la HTL, en condiciones ambientales se colocan los sustratos en el recubridor por centrifugado (del inglés *spin coater*) y se depositan 50-55 μL de la solución de PEDOT:PSS sobre el sustrato. Posteriormente se hace girar el sustrato a 3000

rpm con una aceleración de 2500 rpm/s durante un tiempo de 50 s. Una vez finalizado, se toma un hisopo de algodón, se remoja ligeramente en metanol y se limpian los bordes y la región marcada en la figura 19-a del sustrato para dejar expuesto el ITO y poder realizar la caracterización de los dispositivos. Finalmente, cada sustrato se somete a un tratamiento térmico de 100 °C durante 40 min.

Finalizado el tratamiento, los sustratos se dejan enfriar a temperatura ambiente y luego se trasladan a la cámara de guantes. Dentro de la cámara se deposita la perovskita, la ETL y la capa pasivante de BCP. Para el depósito de la perovskita, se emplea el método de un sólo paso con antisolvente; para ello, se preparan dos micropipetas: una con 30 μL de solución de perovskita y otra con 500 μL de antisolvente (dietiléter o clorobenceno). Primero se coloca la solución de perovskita sobre el sustrato y posteriormente se hace girar a 4000 rpm, con una aceleración de 2000 rpm/s durante un tiempo total de 30 s. Después de 10 s de iniciar el giro, se coloca al antisolvente en el centro del sustrato en un solo movimiento de manera continua para evitar la aparición de remolinos en la superficie. Finalmente, los sustratos se someten a un tratamiento térmico de 100 °C durante 5 min y luego 150 °C durante 15 min. Antes de depositar la capa siguiente, con un hisopo remojado ligeramente en DMF se remueve el material como se muestra en la figura 19-a.

3.1. Optimización de BCP

Una vez depositada la perovskita se depositó la capa de PCBM empleando 30 μL de solución con los siguientes parámetros en el *spin coater*: velocidad de giro = 1500 rpm, aceleración = 1000 rpm/s y tiempo = 45 s. Finalmente se aplica un tratamiento térmico a 60 °C durante 10 min.

Para la capa pasivante de BCP se emplearon 50 μL de solución y se varió la velocidad de depósito desde 2000 hasta 8000 rpm con 2000 rpm/s de aceleración durante un tiempo de 30 s. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico a 60 °C durante 10 min; luego, con un hisopo remojado ligeramente en CB se remueven tanto la ETL y el BCP de acuerdo con la figura 19-a.

Para finalizar el dispositivo, se depositan 100 nm de plata (Ag) mediante evaporación térmica empleando una máscara (ver figura 19-b) para dar una área activa de 0.12 cm^2 en cada celda solar.

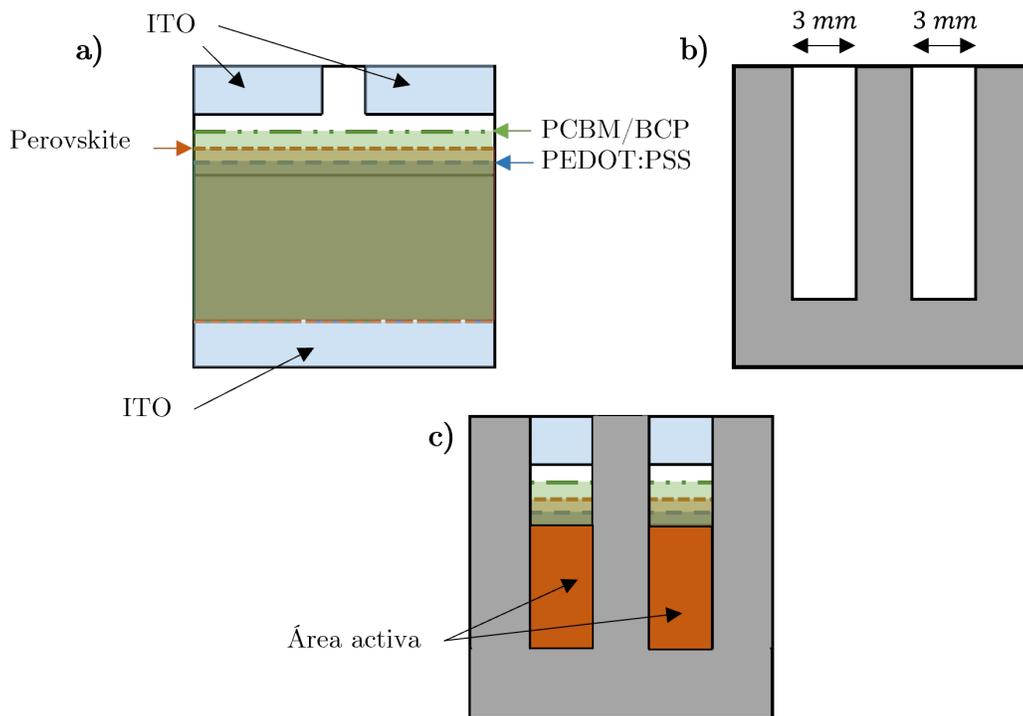


Figura 19: a) Vista superior de las regiones que se deben remover de cada capa de la celda para una correcta caracterización y b) máscara empleada para depositar los electrodos de Ag.

3.2. Optimización de PCBM

Una vez depositada la perovskita se depositó la capa de PCBM empleando $30 \mu\text{L}$ de solución variando la velocidad de centrifugado (1500, 2000, 2500 y 3000 rpm), manteniendo la aceleración en 1000 rpm/s y un tiempo de 45 s. Al final se aplicó un tratamiento térmico a 60°C durante 10 min a todos los sustratos.

Para la película de BCP se emplearon las mejores condiciones de depósito de la sección anterior y se finalizó el dispositivo como se describe en el final de la sección anterior.

3.3. Incorporación de MACl en la perovskita

Para observar el efecto del MACl en la morfología de la perovskita se probaron dos concentraciones de MACl respecto a FAI: 0.15:1 y 0.30:1. El cálculo para determinar el peso de los reactivos que se deben pesar para obtener la concentración molar (0.15:1)

se muestra a continuación:

Si x es la concentración de MACl, entonces:

$$MA_xFA_{0.85-x}Cs_{0.15}Pb(Cl_xI_{0.85-x}Br_{0.15})$$
$$\therefore \frac{x}{0.85-x} = 0.15$$
$$\rightarrow x = \frac{0.1275}{1.15} = 0.111$$

Una vez encontrado el valor de x , la cantidad de reactivo a pesar se obtiene con el peso molecular del reactivo como sigue:

$$0.111 \text{ mol}_{MACl} \times \frac{67.52 \text{ g}_{MACl}}{1 \text{ mol}_{MACl}} \times \frac{1}{\text{Pureza}} = 7.49 \text{ g}_{MACl}$$

En el caso antes descrito, el último término se despreció debido a que la pureza del reactivo empleado es $>99.99\%$. Con un proceso similar para obtener el peso de los demás reactivos, las cantidades de precursores para obtener la perovskita con concentración (0.15:1) MACl:FAI son:

- 7.5 mg MACl
- 127.1 mg FAI
- 39 mg CsI
- 344.1 mg PbI₂
- 56.2 mg PbBr₂

Y las cantidades para la perovskita con concentración (0.30:1) son:

- 13.2 mg MACl
- 112.5 mg FAI
- 39 mg CsI
- 304.5 mg PbI₂
- 56.2 mg PbBr₂

Para completar las soluciones se añaden 600 μL de N,N-dimetilformamida (DMF) y 78 μL de dimetilsulfóxido (DMSO), se mantiene la solución en agitación de 2 a 3 horas a 60 °C. Antes del depósito, la solución se filtra con un filtro de PTFE de 0.45 μm . En el depósito de la perovskita se empleó dietiléter y clorobenceno como antisolvente siguiendo el mismo proceso anteriormente descrito, y en el tratamiento térmico se varió el tiempo de 15, 30 y 45 min.

Una vez preparadas las soluciones se siguió el mismo procedimiento para fabricar la celda solar empleando las mismas condiciones de depósito de la perovskita sin MAI.

Finalmente, todos los dispositivos fueron caracterizados como se describe en la siguiente subsección.

3.4. Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

Para la obtención de curvas I-V de los dispositivos se empleó una unidad fuente-medición marca Keithley 2440 controlada por computadora bajo la radiación provista por un simulador solar fabricado por K.H. Steuernagel Lichttechnik GmbH equipado con un filtro AM1.5G. La irradiación se calibró usando una celda solar de Si Newport certificada considerando el factor de desajuste para asegurar 100 mWcm^{-2} de densidad de potencia de luz sobre la muestra a medir. Las imágenes de los equipos empleados se muestran en la figura 20. El área activa de todos los dispositivos fue definida por la máscara empleada para depositar el electrodo superior, siendo 0.12 cm^2 .

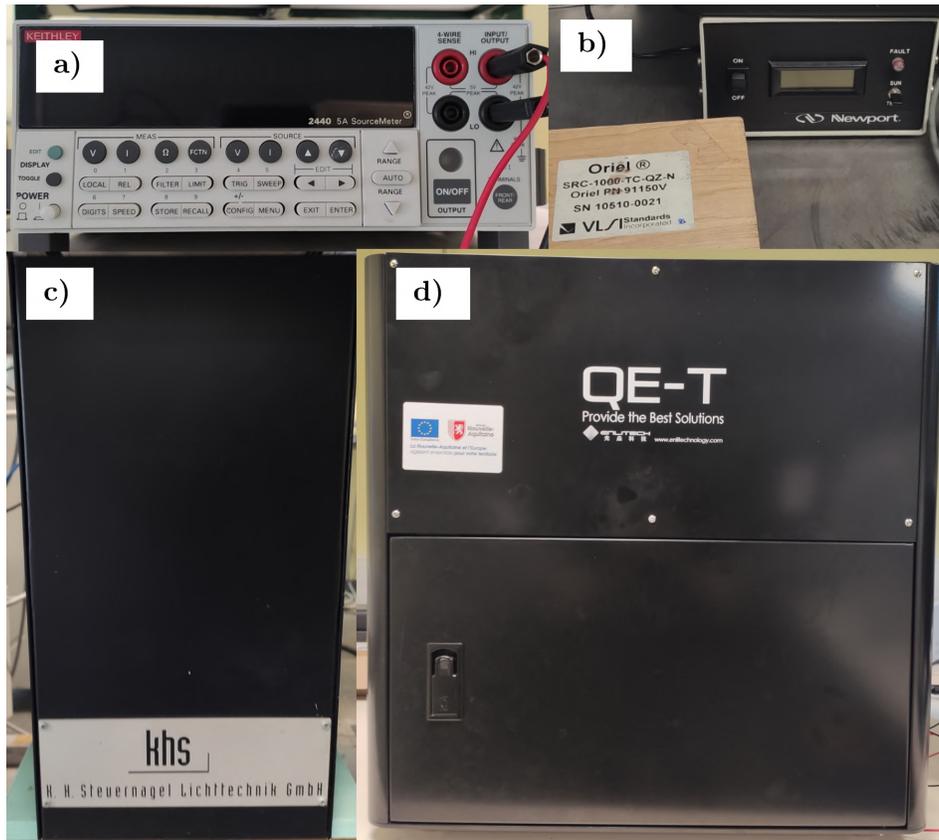


Figura 20: Equipos utilizados en la caracterización de las celdas solares: a) Unidad fuente-medición Keithley 2440, b) celda solar (Si) de calibración marca Newport, c) Simulador solar K.H. Steuernagel Lichttechnik GmbH y d) equipo de medición de eficiencia cuántica QE-R Enlitech Co.

Las mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) se obtuvieron empleando el equipo QE-R, Enlitech Co. en modo AC sin variaciones entre alta y baja frecuencia, la imagen del equipo se muestra en la figura 20-d).

Capítulo IV

4. Resultados Experimentales

Debido a las facilidades necesarias para desarrollar las celdas solares de perovskita, el trabajo experimental del presente trabajo de tesis se realizó durante una estancia de investigación con una duración de 6 meses en un laboratorio extranjero en el Instituto de Investigación XLIM en la Universidad de Limoges, Francia bajo la supervisión conjunta del Dr. Johann Bouclé y el Dr. Velumani Subramaniam. En las siguientes secciones se presentan todos los resultados experimentales obtenidos durante el presente trabajo de investigación; se dividen por secciones respecto al efecto que se estudió en cada subsección. Los resultados comienzan con la caracterización de la perovskita debido a que es la capa de mayor importancia en la estructura.

4.1. Caracterización de la Perovskita [$\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$]

En la figura 21 se muestra el patrón de difracción de rayos x de la película de perovskita depositada sobre FTO. Como se observa en la figura, el difractograma presenta picos de intensidad en las posiciones de 2θ : 14.2° , 20.1° , 24.6° , 28.5° , 31.9° , 35.0° , 37.9° , 40.7° y 43.3° ; los cuales están asociados a las familias de planos cristalinos de la fase cúbica (α) de la perovskita FAPbI_3 (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220) y (221), respectivamente [62]. El pequeño desplazamiento de los picos hacia valores mayores de 2θ respecto a la perovskita FAPbI_3 se debe a la incorporación de Br dentro de la estructura lo que a su vez reduce el parámetro de red con el incremento del porcentaje de Br en la estructura como se reporta en [63].

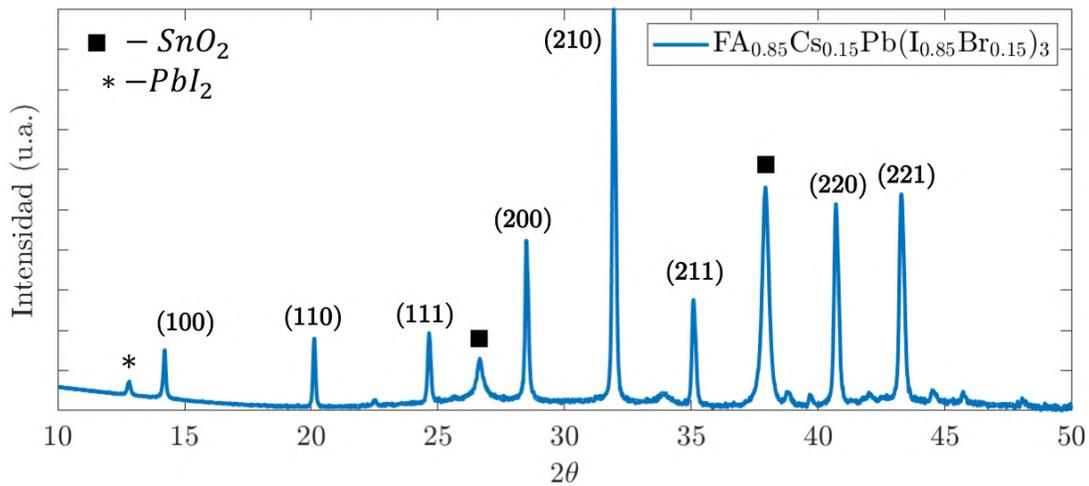


Figura 21: Patrón de difracción de rayos X de la película de perovskita depositada sobre FTO.

La micrografía de SEM de la perovskita se muestra en la figura 22-a, se puede observar un depósito uniforme que cubre completamente el sustrato. El tamaño de grano promedio fue de 368 nm y el tamaño de grano de la mayoría de los granos osciló entre los 300 y 400 nm, el histograma de distribución de tamaños se muestra en la figura 22-b.

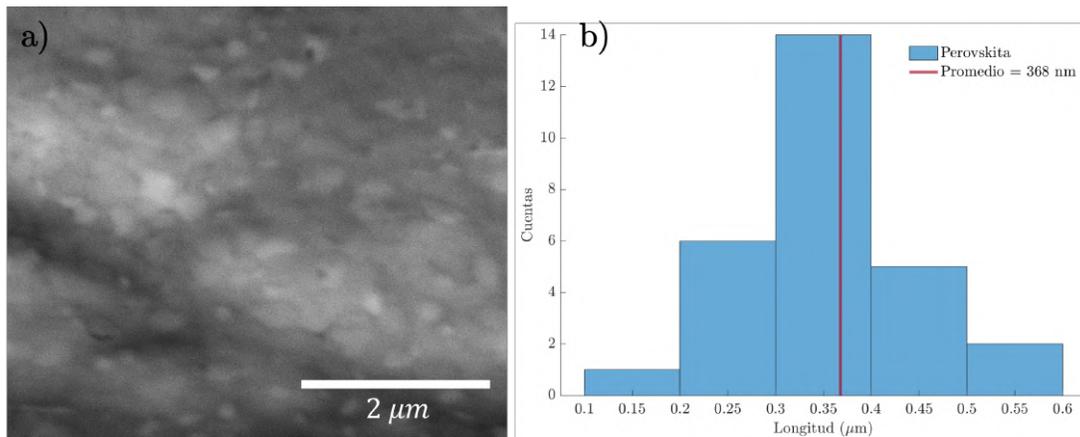


Figura 22: a) Micrografía de SEM de la película de perovskita, b) histograma de distribución de tamaño de grano.

El espectro UV-Visible obtenido de la perovskita se muestra en la figura 23. En el espectro de absorbancia se muestra un gran incremento de absorción alrededor de los

770 nm; la energía del ancho de banda prohibida se determinó a partir del gráfico de Tauc mostrado la imagen insertada en la figura 23, el cual fue de 1.6 eV. La composición corresponde a un semiconductor de ancho de banda directo de acuerdo a la relación $\alpha(h\nu)^2 \propto h\nu$.

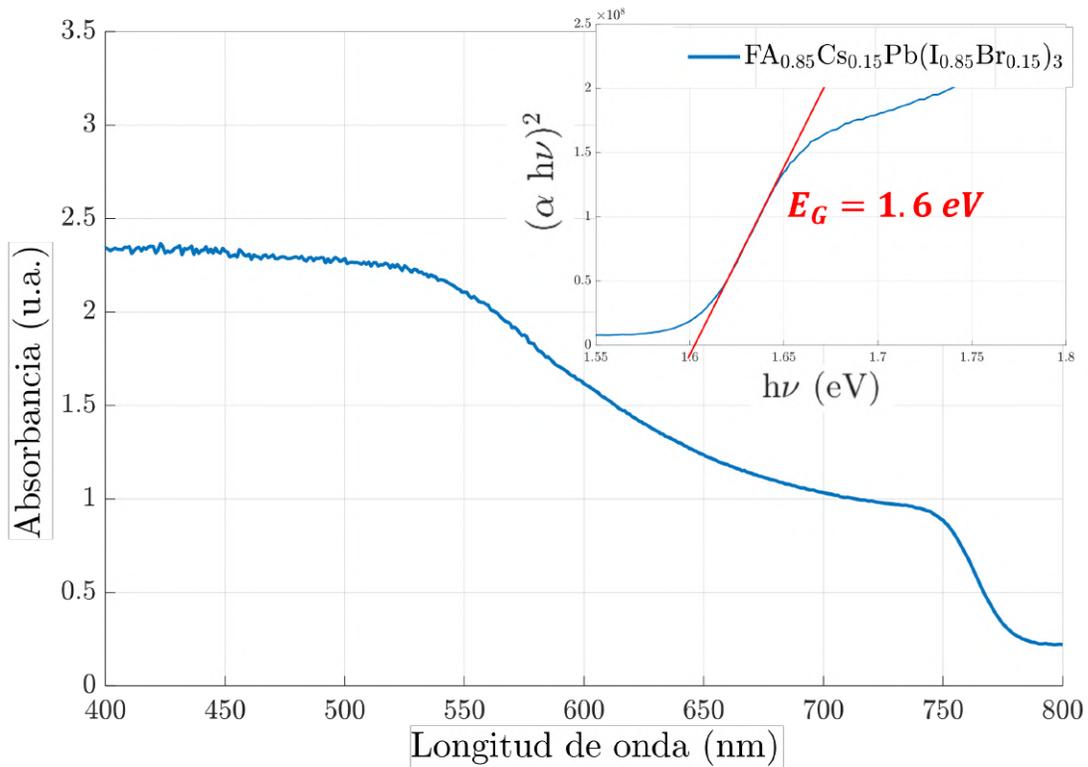


Figura 23: Espectro de absorbancia de la perovskita y cálculo de E_G óptico mediante gráfico de Tauc.

Cabe mencionar que no se incluyeron las caracterizaciones de XRD de las demás películas debido a que en el laboratorio ya se tenían optimizados los materiales y se enfocó el estudio en el depósito homogéneo de las películas y a la integración del dispositivo. A continuación se describe el proceso para obtener las curvas I-V asegurando un estado estacionario.

4.2. Condiciones de adquisición de curvas I-V

Las primeras curvas I-V obtenidas de las celdas solares presentaron variaciones entre una medición y otra debido principalmente a movilidad iónica que es afectada por

el voltaje aplicado y la iluminación. La condición de estado estacionario es un factor importante que debe asegurarse durante las mediciones para evitar dichas variaciones en las curvas I-V. Estas variaciones dificultan la comparación entre dispositivos y por ello se deben modificar algunos parámetros del equipo de medición para asegurar un estado estacionario. En el equipo de adquisición de curvas I-V, los parámetros que se pueden modificar para establecer el estado estacionario son: el tiempo que el voltaje es aplicado para una medición y el tiempo de integración –tiempo que tarda el equipo para adquirir una medición–.

En la figura 24 se evidencia la variación en la obtención de las curvas I-V en oscuridad para distintos tiempos de voltaje aplicado de una misma muestra. La variación en las curvas es mínima y sólo es apreciable en la región del voltaje de 0.3 a 0.5 V. Para subsiguientes mediciones, éste parámetro se mantuvo en el menor tiempo de aplicación para evitar inducir movimientos iónicos durante la medición aunque la variación en las curvas fue mínima.

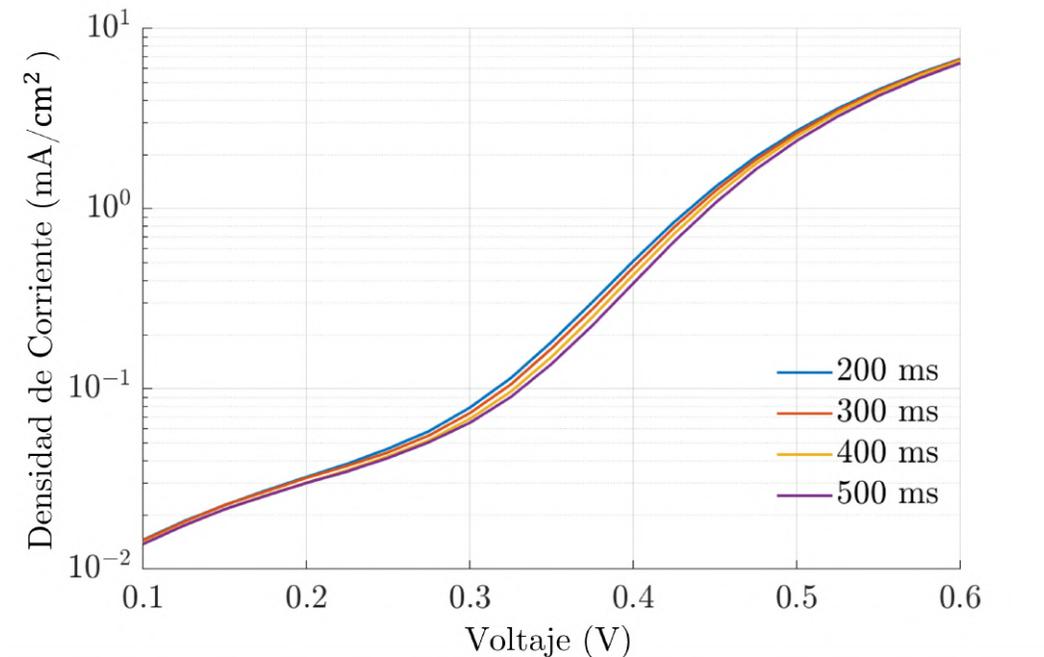


Figura 24: Curvas I-V de una celda solar en oscuridad variando el tiempo que dura la aplicación de voltaje durante la medición.

También se analizó el efecto del valor de NPCL (del inglés *Number Of Power Cycles*

Lines), parámetro relacionado con el tiempo de integración para adquirir una medición. La figura 25 muestra el efecto de este parámetro sobre las curvas I-V. Aumentar el valor de NPCL resulta de gran utilidad cuando se realizan mediciones con ruido de fondo que además tiene alguna periodicidad, ya que con un mayor tiempo en la adquisición de una medición se puede filtrar dicho ruido. En el caso de las mediciones obtenidas en nuestros dispositivos existe una gran diferencia en las curvas conforme se incrementa el valor del NPCL, como se aprecia en la figura 25 indicando que existe gran movilidad iónica, y por lo tanto, variabilidad en la medición a pesar de caracterizar el mismo dispositivo en distintas ocasiones. Por lo tanto, las mediciones deben realizarse lo más pronto posible manteniendo el valor del parámetro $NPCL = 1$ (Valor mínimo) para evitar que las especies iónicas móviles afecten la medición de las curvas.

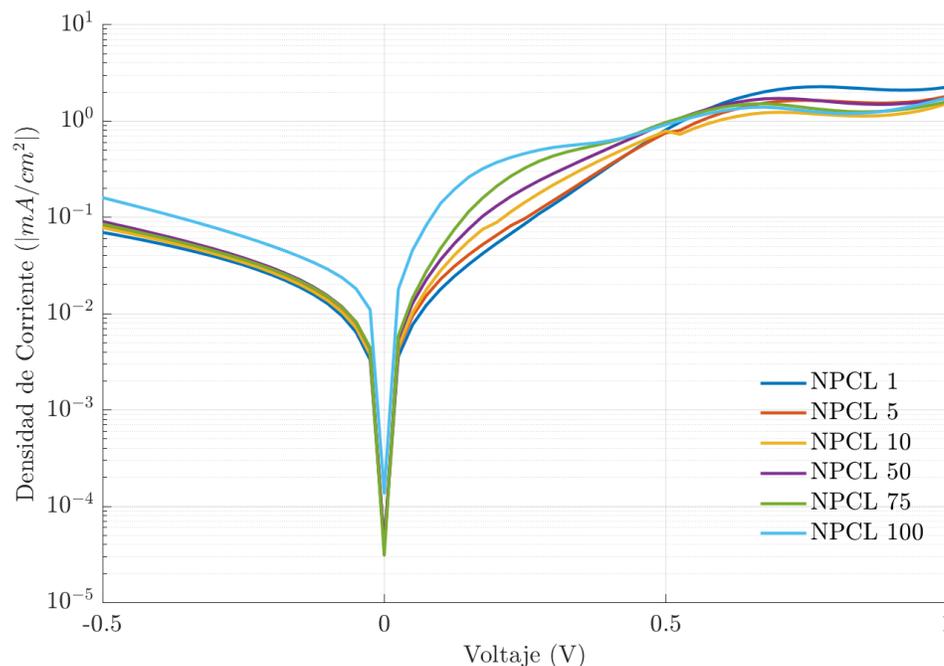


Figura 25: Curvas I-V de una celda solar en oscuridad variando el parámetro NPCL.

4.3. Variación del espesor de BCP

Se comenzó realizando experimentación para obtener una capa uniforme de la capa conductora de electrones (PCBM) ya que fue el material que presentó mayor dificultad para formar una película. Tras varios intentos que incluyeron hacer variaciones tanto en la elaboración de la solución precursora como en los parámetros de depósito, se logró

formar una película uniforme con un espesor de 150 nm; éstas condiciones corresponden a las características de la película de PCBM de la figura 32-a que se describe en la siguiente sección. Sobre esta película se estudió el efecto del espesor de la capa pasivante de BCP variando la velocidad de giro en el depósito, en la figura 26 se esquematiza la película que se estudia en esta sección.



Figura 26: Estructura de la celda solar de perovskita del presente trabajo, BCP como capa de estudio.

Previo a fabricar los dispositivos se intentó determinar el espesor de las capas de BCP mediante perfilometría pero no fue posible; únicamente se estimó que para todos los casos, éste debía ser menor a los 10 nm lo cual se encuentra dentro de los límites aceptables para el espesor de esta capa reportados en la literatura [64, 65, 57].

Se estudió la morfología de las películas de BCP y los resultados se muestran en la figura 27. Para este estudio se depositó la película de BCP directamente sobre el sustrato de ITO, en la figura 27-a se muestra una imagen del sustrato de ITO limpio para comparación. De la figura 27-b hasta la -f se muestran los depósitos incrementando la velocidad de giro. En el caso de 2000 rpm (figura 27-b) se obtuvo una película homogénea en todo el sustrato; sin embargo, desde los 3000 hasta los 7000 rpm se aprecian pequeñas aglomeraciones en forma circular posiblemente por la rápida evaporación del solvente que evita que existan los suficientes sitios de nucleación para cubrir todo el sustrato. Aunque se tuvo una idea de la morfología de la película de BCP que se obtendría en el dispositivo, no se pudo hacer una predicción directa debido a que la capa subyacente en la celda sería distinta. Por ello se fabricaron los dispositivos variando la velocidad de giro en 2000, 4000, 6000 y 8000 rpm para evaluar el desempeño fotovoltaico. En la figura 28 se muestran las curvas obtenidas en oscuridad.

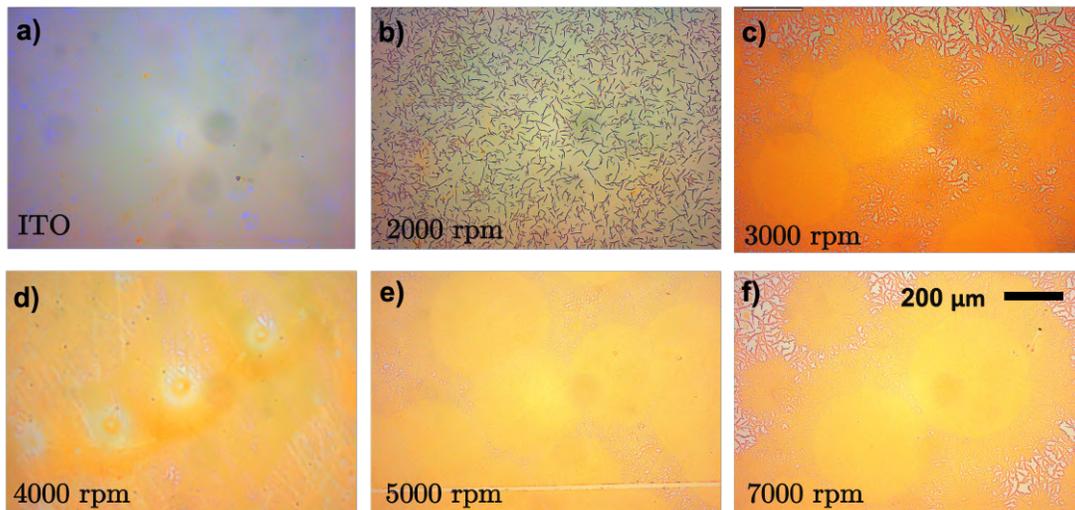


Figura 27: Imágenes de microscopía óptica de los depósitos de BCP a distintas velocidades: a) ITO sin BCP , b) 2000, c) 3000, d) 4000, e) 5000 y f) 7000 rpm.

En las curvas en oscuridad (ver figura 28) se observó buena rectificación en todos los dispositivos, pero no se observó una clara diferencia en cuanto a las resistencias en paralelo presentes en el dispositivo de acuerdo con el modelo del doble diodo. A menores voltajes es donde se observó una clara diferencia entre los dispositivos debido a un cambio en la corriente de saturación J_0 . Por otra parte, la resistencia en serie resultó ser menor en la muestra depositada a 2000 rpm y se incrementó conforme se lo hizo la velocidad de giro en el depósito, esta tendencia se puede observar más claramente en la figura 28-b. Lo cual indica que existe menor resistencia a la extracción de portadores en la muestra depositada a 2000 rpm.

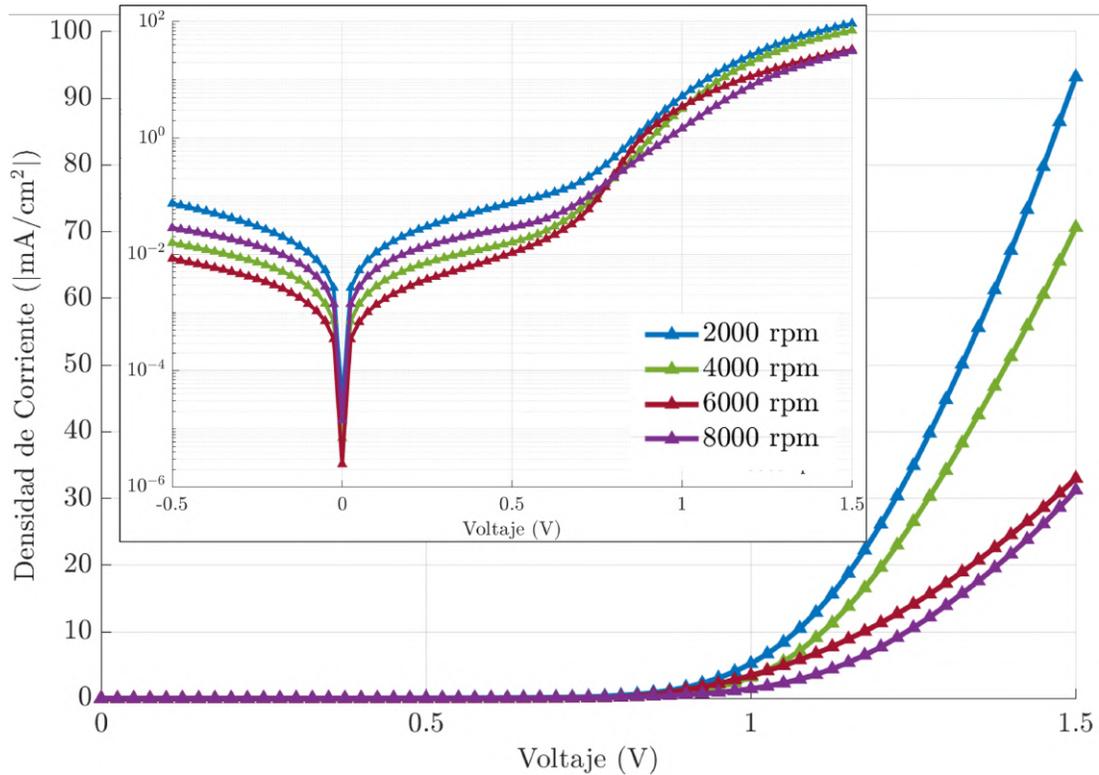


Figura 28: Curvas I-V en oscuridad de las celdas solares variando la velocidad de depósito de BCP.

El análisis bajo iluminación se muestra en la figura 29 tanto para la medición en directo (de - a +) como en inverso (de + a -). En todas las curvas se observa que la histéresis es despreciable y las curvas únicamente presentan grandes variaciones en el sentido del escaneo para valores de voltaje superiores al V_{OC} , el cual es casi constante (alrededor de 0.8 V) para todos los dispositivos. En cuanto a la J_{SC} el dispositivo de 2000 rpm presentó el mayor valor alrededor de los 6.5 mA/cm² lo cual concuerda con lo observado en las curvas en oscuridad; el dispositivo depositado a 6000 rpm resultó ser el menor J_{SC} con un valor alrededor de 3 mA/cm², cuando se esperaba que fuese el dispositivo de 8000 rpm. Esta diferencia pudo deberse a variaciones en el proceso de depósito, dado que todo el proceso es manual, algún cambio durante la fabricación de la celda pudo alterar el resultado; sin embargo para velocidades de depósito superiores a los 4000 rpm, la morfología de la película de BCP no se pudo controlar perfectamente como se mostró en la figura 27.

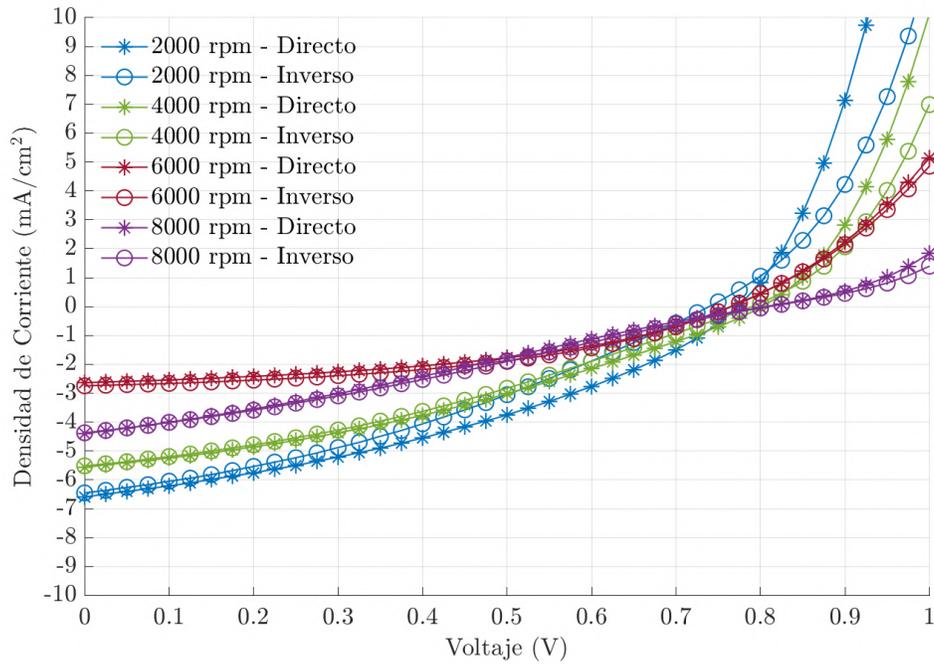


Figura 29: Curvas I-V bajo iluminación AM1.5G de las celdas solares variando la velocidad de depósito de BCP.

Para obtener un panorama general, en la figura 30 se muestran los parámetros fotovoltaicos para cada velocidad de depósito, así como la resistencia en serie y en paralelo. El factor de llenado (FF) y la eficiencia (η) son calculados a partir de las j_{SC} y el V_{OC} extraídos de las curvas en 29 de acuerdo con las ecuaciones 9 y 10. De la figura se puede observar una clara disminución de J_{SC} y η conforme se incrementa la velocidad de giro mientras que aumenta la resistencia en serie. En todos los dispositivos el FF se mantuvo bajo, siendo el principal motivo por el cual se obtuvieron eficiencias bajas.

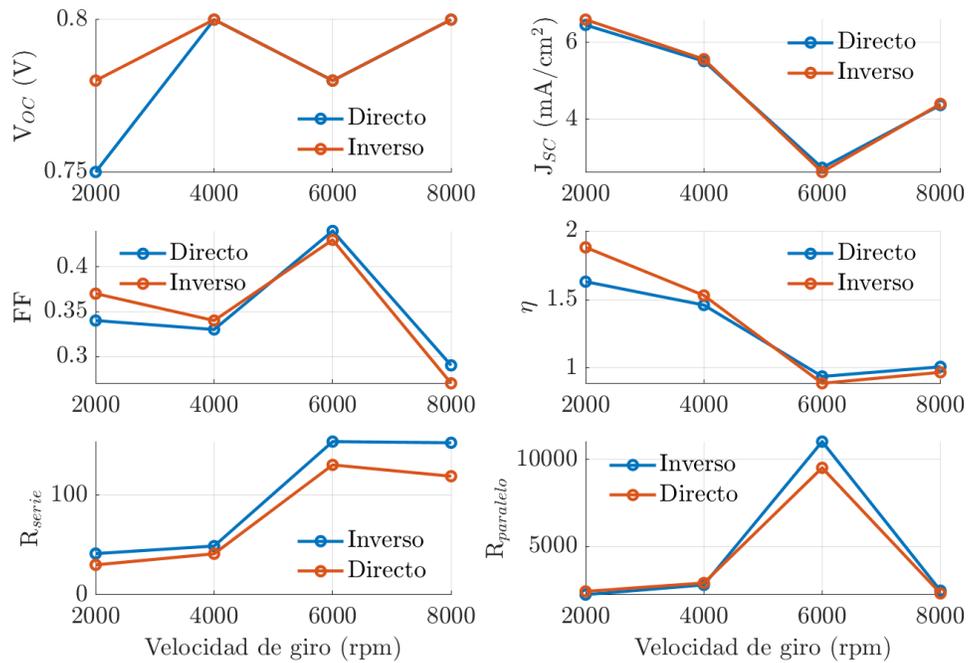


Figura 30: Parámetros fotovoltaicos en función de la velocidad de depósito de BCP.

4.4. Variación del espesor de PCBM

Para esta sección se trabajó con la optimización de la película de PCBM, en la figura 31 se muestra la posición de la película de estudio. En este caso los parámetros de depósito de BCP se mantuvieron a 2000 rpm durante 30 s, ya que fue la película que mostró las mejores características.

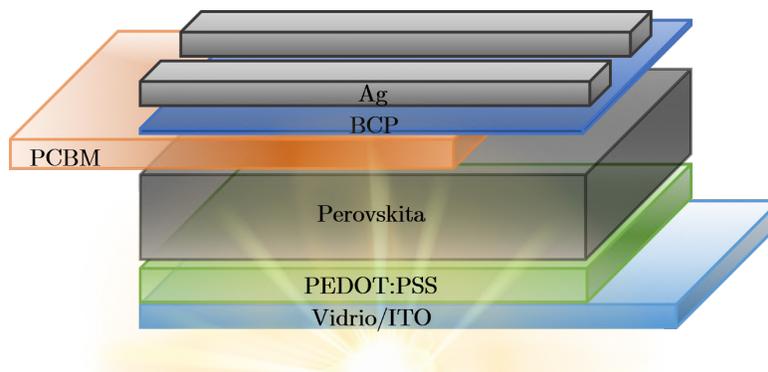


Figura 31: Estructura de la celda solar de perovskita fabricada en este trabajo.

Se optimizó la película de PCBM variando la velocidad de depósito de 1500 hasta 3000 rpm. Se determinó el espesor de cada película y se obtuvieron imágenes de microscopía óptica, los resultados se muestran en la figura 32. En todas las películas se logró cubrir completamente el sustrato; sin embargo, se observaron pequeños huecos sobre la superficie de la película seca cuyo tamaño y cantidad se redujeron conforme se disminuyó el espesor, tal como se aprecia en las figuras 32a-d. Al aumentar la velocidad de depósito el espesor de la película se redujo proporcionalmente al inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de giro previsto por la ecuación 2, tal como se aprecia en la figura 33.

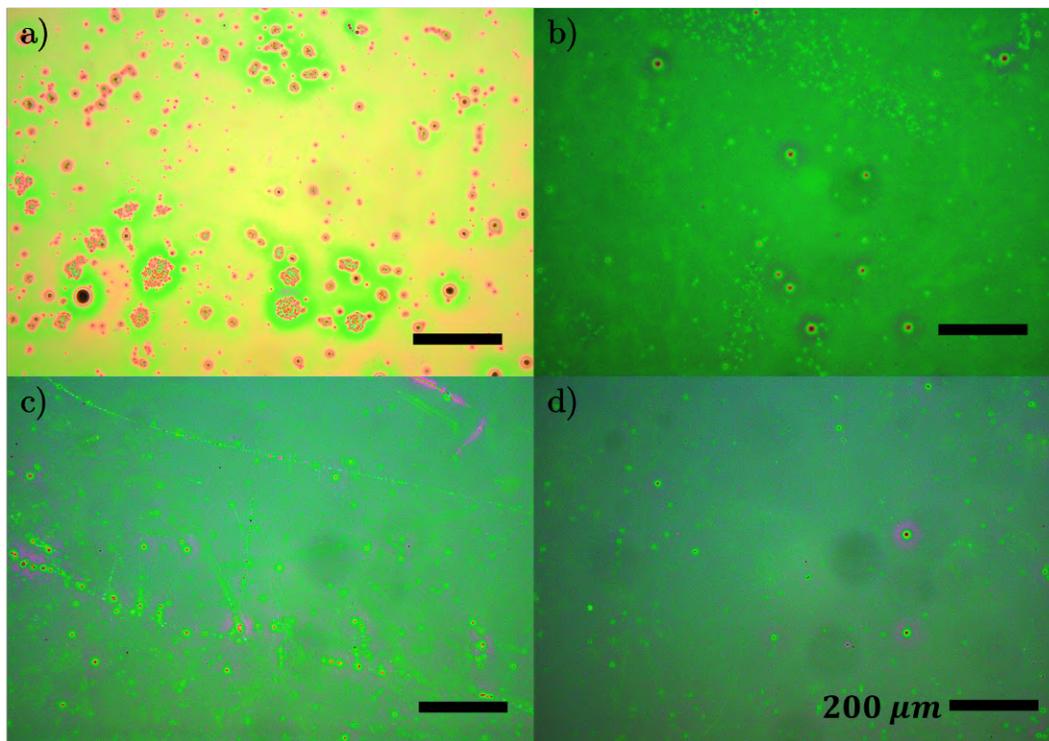


Figura 32: Morfología y espesor de las películas de PCBM en función de la velocidad de depósito: a) 1500, b) 2000, c) 2500 y d) 3000 rpm.

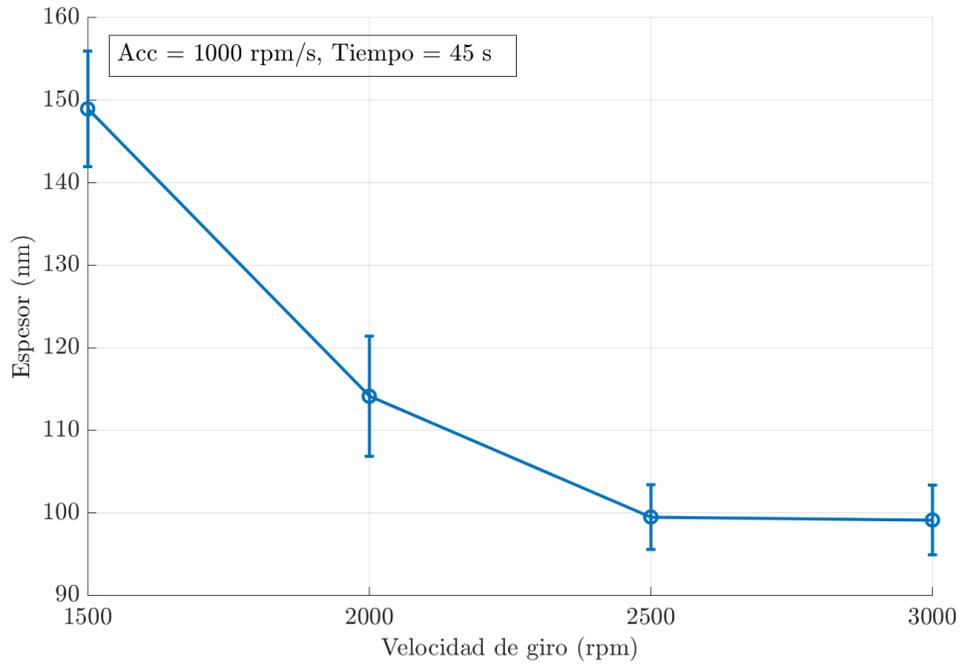


Figura 33: Gráfica del espesor en función de la velocidad de depósito de PCBM.

Posteriormente se estudió el efecto de la morfología y el espesor de la película de PCBM en el rendimiento fotovoltaico, las curvas de los mejores dispositivos en la oscuridad se muestran en la figura 34 y la figura 35 muestra las curvas bajo iluminación.

Para este experimento se mantuvo el espesor óptimo de BCP obtenido a 2000 rpm. Conforme se incrementó la velocidad de depósito del PCBM (*i.e.* con la reducción del espesor), la resistencia en paralelo se incrementó minimizando su efecto sobre las curvas, lo que se puede observar en todos los dispositivos exceptuando al que tiene la capa depositada a 1500 rpm. Esto se corrobora con la mejor calidad de la ETL y la reducción del espesor como se muestra en las figuras 32 y 33. En el caso de las resistencias en serie no se observó ninguna diferencia importante entre las distintas velocidades de depósito, lo que indica que existe una buena integración de la película de PCBM con la película de perovskita y de BCP para la conducción de los portadores de carga.

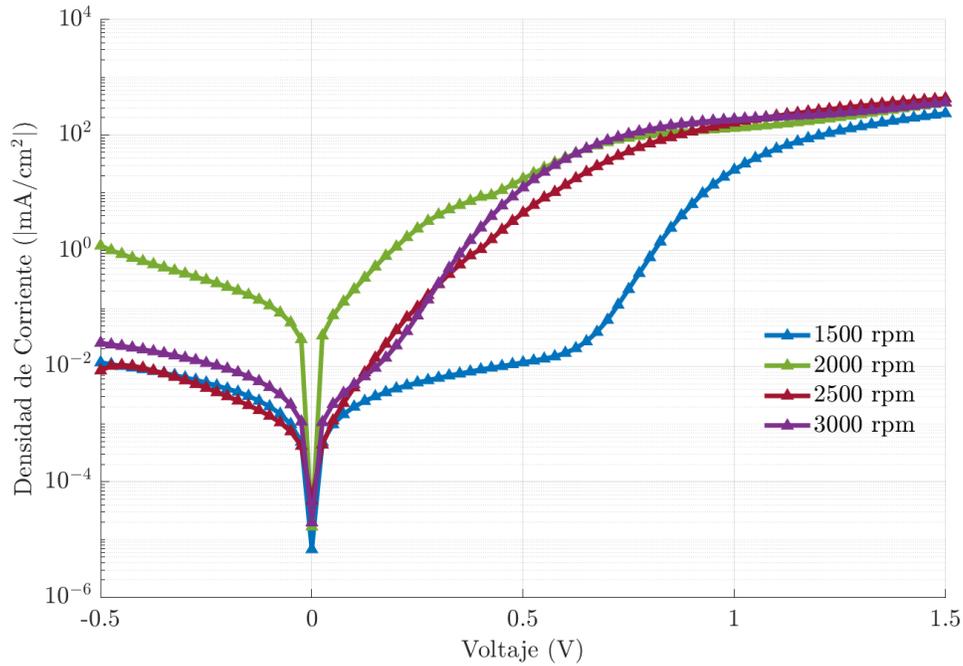


Figura 34: Curvas I-V en oscuridad de las celdas solares variando la velocidad de depósito de PCBM.

Del análisis de las curvas bajo iluminación se observó que la curva del dispositivo depositado a 1500 rpm mostró el mayor V_{OC} con un valor cercano a 0.8 V en ambas direcciones de escaneo, pero con la menor J_{SC} con un valor alrededor de 6 mA/cm². Conforme se redujo el espesor de la película de PCBM, el V_{OC} de los dispositivos se redujo y la J_{SC} se incrementó hasta un valor máximo de ~ 9 mA/cm² correspondiente al dispositivo con la película de PCBM con menor espesor. En este análisis también se observó una diferencia en el valor de los parámetros fotovoltaicos de acuerdo con el sentido del escaneo (de + a - y de - a +). Para obtener un panorama general, en la figura 36 se muestra el promedio de los parámetros fotovoltaicos obtenidos de una serie de dispositivos fabricados con las mismas condiciones.

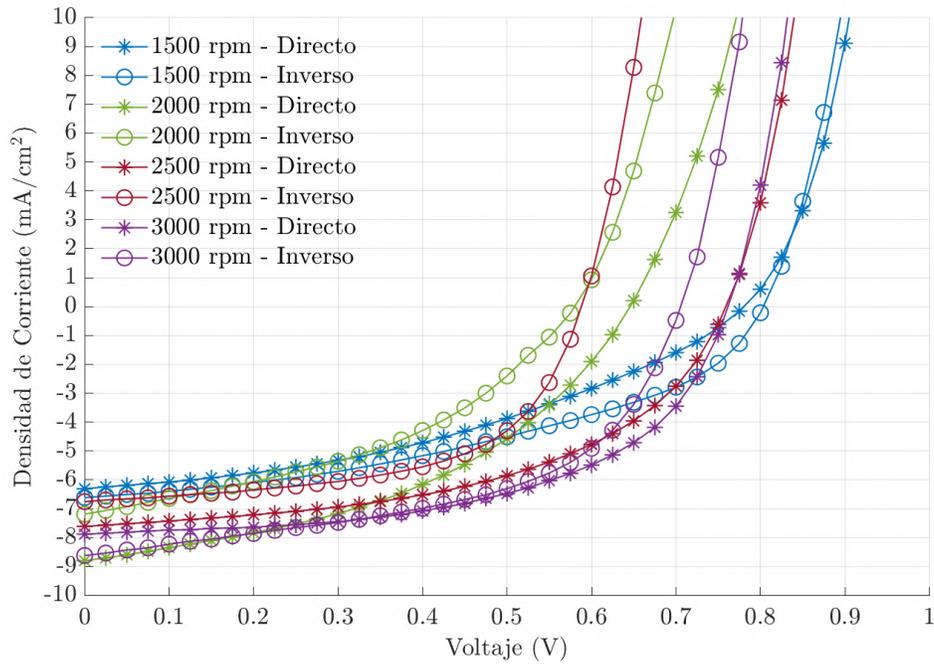


Figura 35: Curvas I-V bajo iluminación AM1.5G de las celdas solares variando la velocidad de depósito de PCBM.

En promedio, el valor del V_{OC} no mostró una clara tendencia al reducir el espesor de la película de PCBM. En el caso de la J_{SC} el único valor que no sigue una tendencia es el de la película depositada a 2000 rpm pero por la misma razón también presenta una desviación estándar mayor. El FF y la eficiencia (η) mostraron un incremento casi lineal conforme se redujo el espesor de PCBM hasta alcanzar un máximo a 100 nm obtenido a 3000 rpm. En el caso de la R_s se observó una disminución desde $300 \Omega \cdot cm^2$ con la película depositada a 1500 rpm hasta $\sim 100 \Omega \cdot cm^2$ obtenida a 300 rpm. En cuanto a la resistencia en paralelo R_p , en todos los dispositivos se observaron valores superiores a los $2000 \Omega \cdot cm^2$ siendo el menor valor de R_p para los dispositivos depositados a 2000 rpm, debido probablemente a errores cometidos durante la fabricación de los dispositivos.

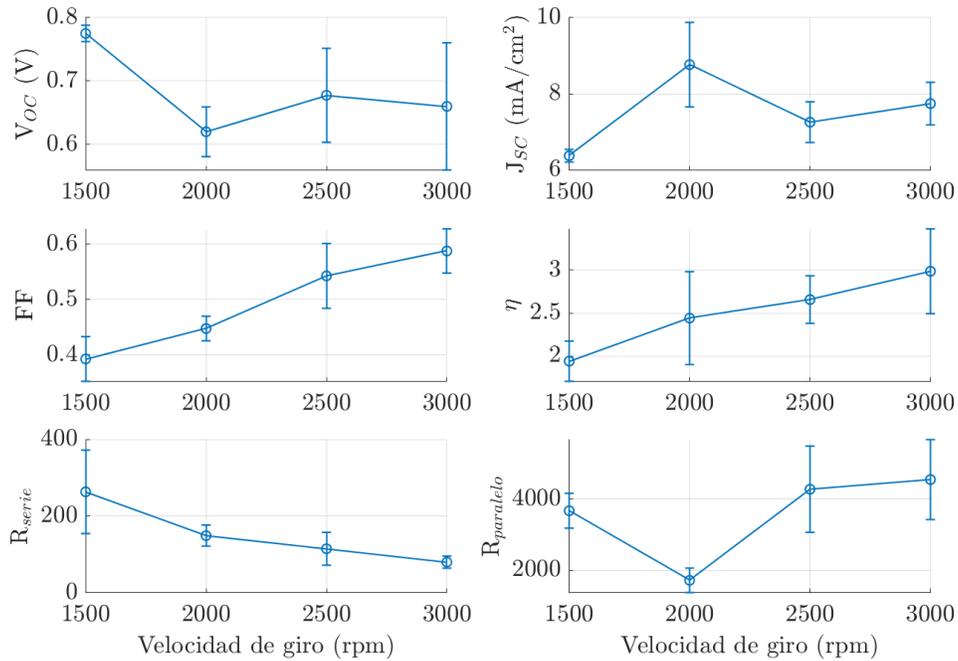


Figura 36: Promedio de parámetros fotovoltaicos en función de la velocidad de depósito de PCBM.

Para complementar el análisis de los dispositivos fotovoltaicos se midió la eficiencia cuántica externa (EQE) de los mismos. Analizando las curvas de EQE de los dispositivos representativos de cada velocidad de depósito, se observó la misma forma de la curva con un pico alrededor de los 420 nm y otro máximo alrededor de los 680 nm. Se observó un incremento general para todas las longitudes de onda conforme se redujo el espesor de la película de PCBM, siendo el mejor dispositivo el depositado a 3000 rpm, el cual mostró una EQE superior el 45 % alrededor de los 650 nm. La disminución observada en las curvas de EQE se deben principalmente a recombinación no radiativa, ya sea a través de la recombinación asistida por trampas en la capa absorbente o a través de la recombinación de portadores minoritarios en las interfaces perovskita/capa de transporte [66, 67]. En todas las curvas se observa una clara disminución en la región de longitudes de onda corta, lo cual se atribuye a recombinación asistida por defectos en la unión HTL/Perovskita. Dado que tenemos una estructura invertida, la luz incide del lado del TCO atravesando la HTL, y dado que las longitudes de onda cortas son absorbidas más fuertemente el alcance de éstas longitudes debe estar cerca de la interfaz HTL/Perovskita. Esto puede indicar que éstas longitudes de onda son absorbidas por mecanismos no radiativos que no contribuyen a la extracción de portadores mediante

recombinación de los portadores (electrones y huecos) asistidos por trampas o defectos principalmente en la interfaz HTL/Perovskita, o bien, por la recombinación en el bulbo de la perovskita sobre todo de electrones ya que deben atravesar la capa de perovskita para ser colectados por la ETL, limitando su longitud de difusión.

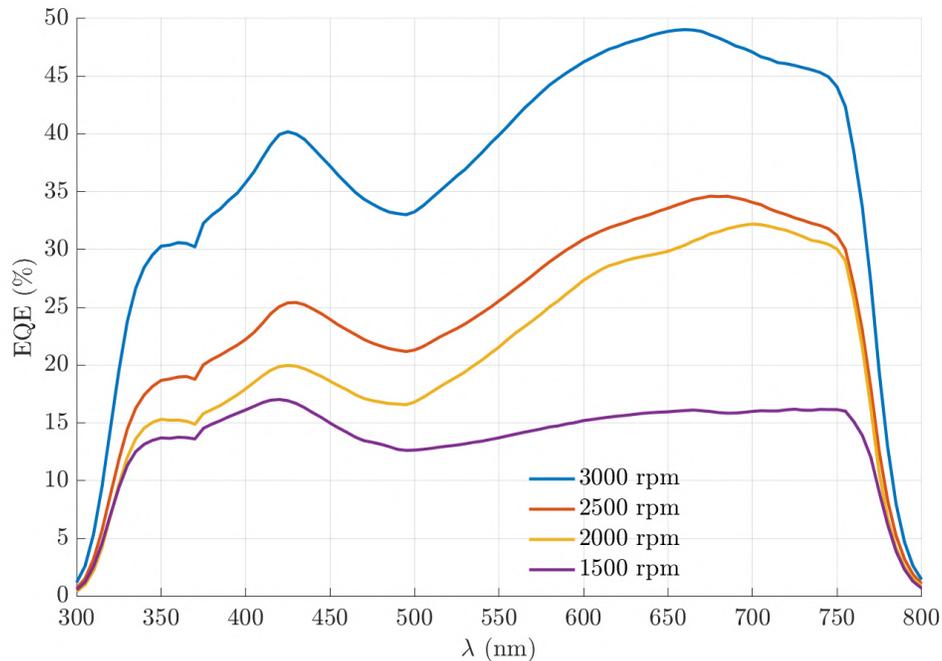


Figura 37: Curvas de EQE de los dispositivos fotovoltaicos variando la velocidad de depósito de PCBM (1500, 2000, 2500 y 3000 rpm).

Finalmente se obtuvo una micrografía de la sección transversal en SEM (figura 38) del dispositivo con las mejores condiciones de depósito de cada capa para la corroborar los espesores obtenidos mediante perfilometría; éstas condiciones fueron 2000 rpm para BCP y 3000 rpm para PCBM. Los espesores medidos fueron 225 nm de ITO, 49 nm de PEDOT:PSS, 587 nm de perovskita, 108 nm de PCBM y 99.6 nm de los electrodos de Ag. La capa de BCP tampoco fue posible observarla mediante microscopía electrónica lo que indica que es posible obtener una capa de BCP con espesor ~ 5 nm empleando el depósito por centrifugado, lo cual es una ventaja para la reducción de costos de fabricación ya que esta capa es usualmente depositada por evaporación térmica.

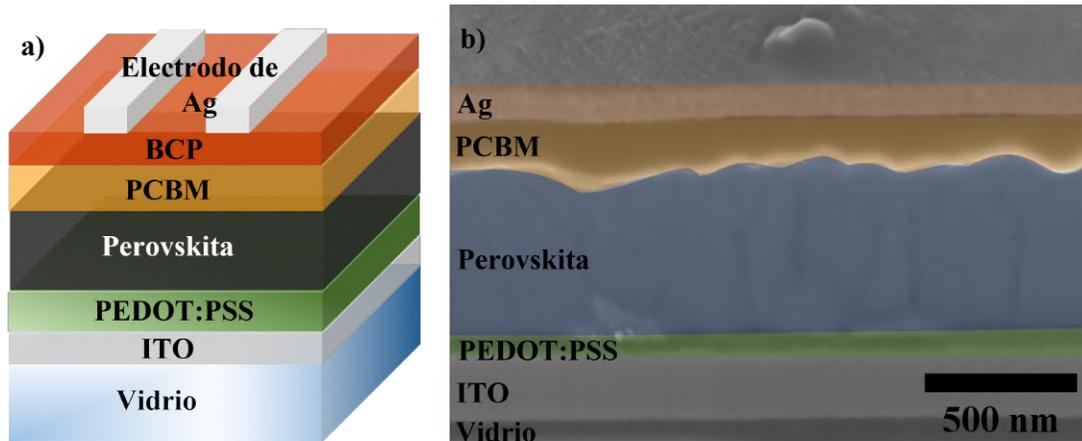


Figura 38: a) Esquema de la celda solar de perovskita invertida y b) Sección Transversal de SEM.

Con la intención de mejorar el desempeño fotovoltaico de los dispositivos, se trabajó con la perovskita para incrementar el tamaño de grano y reducir posibles defectos en la formación de la película y para ello, se incorporó cloruro de metilamonio al precursor de perovskita y además, se emplearon dos sustancias como antisolventes: dietiléter (DEE) y clorobenceno (CBZ). En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos para esta variación.

4.5. Efecto del la concentración de MACl en la perovskita

Para mejorar la morfología de la perovskita, específicamente el tamaño de grano, se introdujo cloruro de metilamonio (MACl) en la perovskita ya que está reportado en la literatura que la presencia de iones Cl^- reduce la velocidad de cristalización permitiendo la coalescencia de pequeños granos durante la cristalización de la perovskita generando al final granos de mayor tamaño. Para ello se estudiaron dos concentraciones de MACl respecto a la concentración de yoduro de formamidinio (FAI): 0.15:1 y 0.30:1, con 3 distintos tiempos de tratamiento térmico (15, 30 y 45 min). Imágenes fotográficas de cada sustrato se muestran en la figura 39.

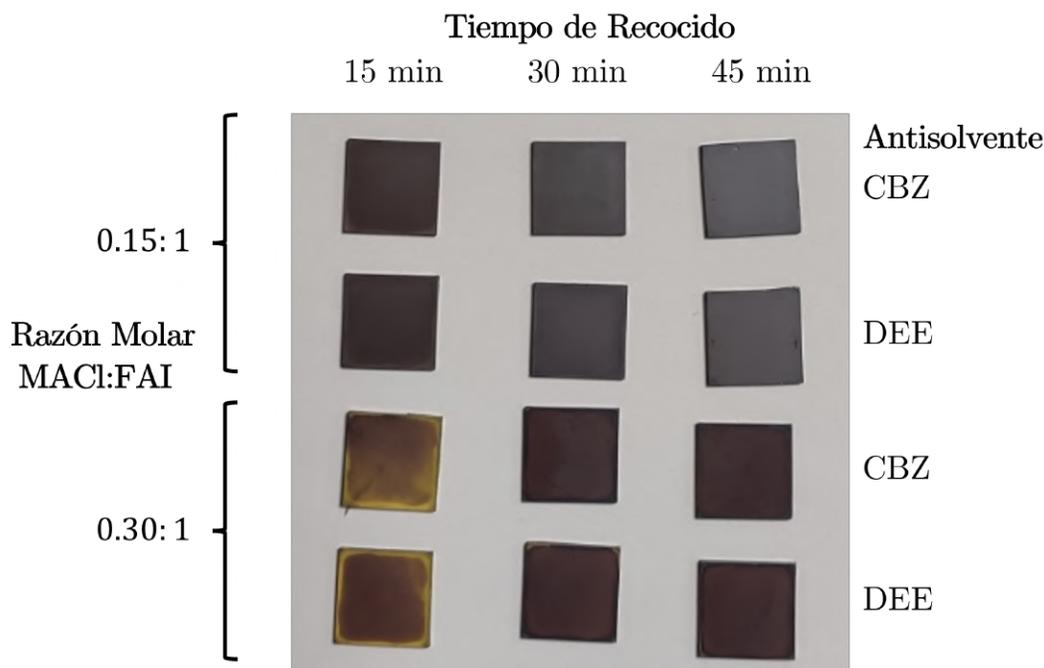


Figura 39: Imágenes fotográficas de las películas de perovskita con MA:Cl para diferentes tiempos de tratamiento térmico y con el empleo de dos antisolventes (dietiléter(DEE) y clorbenzeno (CBZ)).

Como se observa en la figura 39, el MA:Cl efectivamente ralentiza la cristalización de la perovskita y por consiguiente, también se requiere más tiempo de tratamiento térmico para alcanzar la fase absorbente de la perovskita (color negro/café oscuro) como se ha reportado en varios trabajos utilizando distintas composiciones de perovskita [19, 20, 21].

De acuerdo con el proceso descrito en [19], los iones de MA^+ se mantienen acoplados con Cl^- para mantener la neutralidad de carga en la solución. Una vez en la solución entra en sobreaturación por la fuerza centrífuga, comienza la formación de la perovskita con alto contenido de MA en los sitios A dentro de los octaedros $PbCl_6$ formando una fase intermedia de $MAPbCl_3$ [22]. Durante el subsiguiente tratamiento térmico, se da un intercambio iónico incorporando iones de FA^+ en los sitios del MA^+ debido a que en altas temperatura la perovskita de FA es termodinámicamente más estable y este proceso evita la formación de la fase δ - $FAPbI_3$ no absorbente. Además, dado que estudios teóricos han determinado que la red cristalina de MAPI puede tolerar únicamente entre 3 a 4 % de Cl en su estructura por la diferencia en sus radios

iónicos [68], la presencia de Cl baja considerablemente en los octaedros PbX_3 siendo reemplazado por I^- y Br^- . Inclusive, con concentraciones suficientemente bajas de Cl, éste se evapora completamente del sustrato [19, 68].

En el caso baja concentración (0.15:1) con un tiempo de 15 min de tratamiento térmico se observa una película menos oscura respecto a mayores tiempos de tratamiento térmico (30 y 45 min). En el caso de concentración alta (0.3:1) la velocidad de cristalización se reduce tanto de modo que después de mantener el sustrato a $150^\circ C$ durante 15 min aún se observa una coloración amarillenta que indica que no todos los precursores alcanzaron a formar la fase absorbente. Con esta concentración alta no se alcanzó a observar una película completamente oscura inclusive para tiempos más largos de tratamiento térmico (30 y 45 min), únicamente se observó un tono café oscuro para estos sustratos. Las mejores condiciones para obtener la fase oscura de la perovskita fueron con una concentración de $MACl$ de 0.15:1 con un tratamiento térmico de 30 a 45 min ya que no se apreció gran diferencia entre estas muestras. Finalmente, de manera macroscópica el empleo de DEE o CBZ como antisolvente no mostraron ninguna diferencia evidente sobre la película de perovskita; sin embargo en la microestructura se observó la aparición de grietas de mas de $10 \mu m$ de longitud como se observa en la figura 40. El empleo de CB promueve el crecimiento más rápido de los granos los cuales generan mucho estrés en la película y en consecuencia se generan grietas relativamente grandes en la periferia de los granos como se aprecia en la figura 40-a); en cambio, con DEE se observó un película más homogénea sin la aparición de grietas (figura 40-b)).

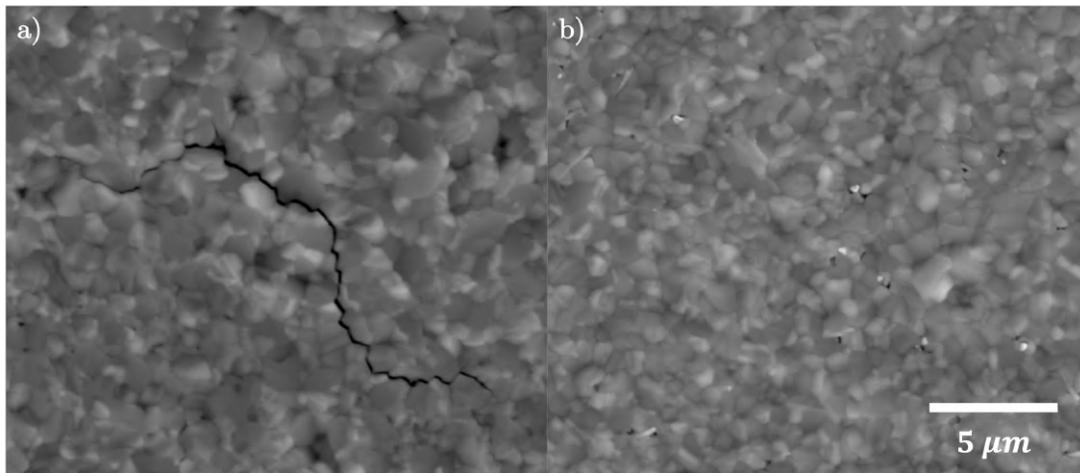


Figura 40: Micrografías de SEM con una magnificación de 6000x de la película de perovskita con concentración de 0.3:1 de MACl:FAI empleando distintos antisolventes: a)clorobenceno (CBZ) y b)dieléter (DEE).

Analizando la microestructura de las películas (figura 41), cuando se tiene una concentración alta de MACl (0.3:1) el tamaño de grano se mantuvo similar al medido para la perovskita sin MACl obteniendo un tamaño promedio de 370, 380 y 330 nm para los tiempos de tratamiento térmico de 15, 30 y 45 min, respectivamente. De los histogramas mostrados en la figura 42 se puede observar que para los tiempos de tratamiento térmico de 15 y 30 min, la dispersión del tamaño de grano es mayor, pero para 45 min la mayoría de granos presenta el mismo tamaño pero hay una reducción en su tamaño promedio. Esto puede deberse a que debido a la menor velocidad de cristalinización, para tiempos de 15 y 30 min aún se tienen fases intermedias con presencia de iones Cl^- generando esta variación en los tamaños de grano; sin embargo, con 45 min se alcanza a homogeneizar tanto la composición como el tamaño de grano de la perovskita.

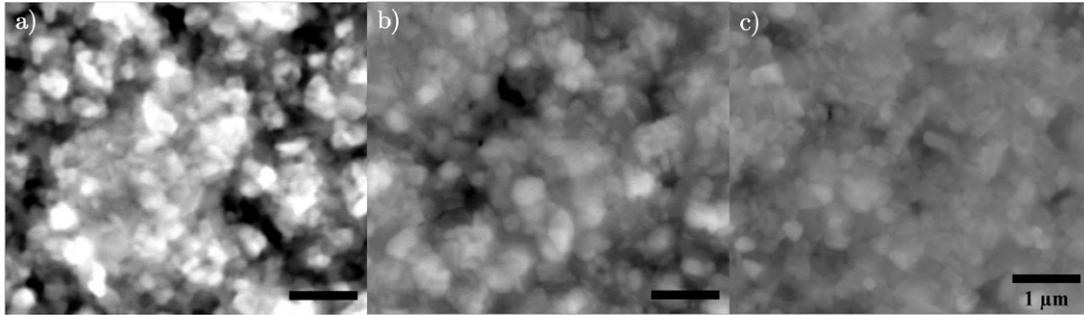


Figura 41: Micrográficas de SEM de la película de perovskita con relación 0.30:1 (MAI:FAI) secadas a 150°C por: a)15 min, b)30 min y c)45 min.

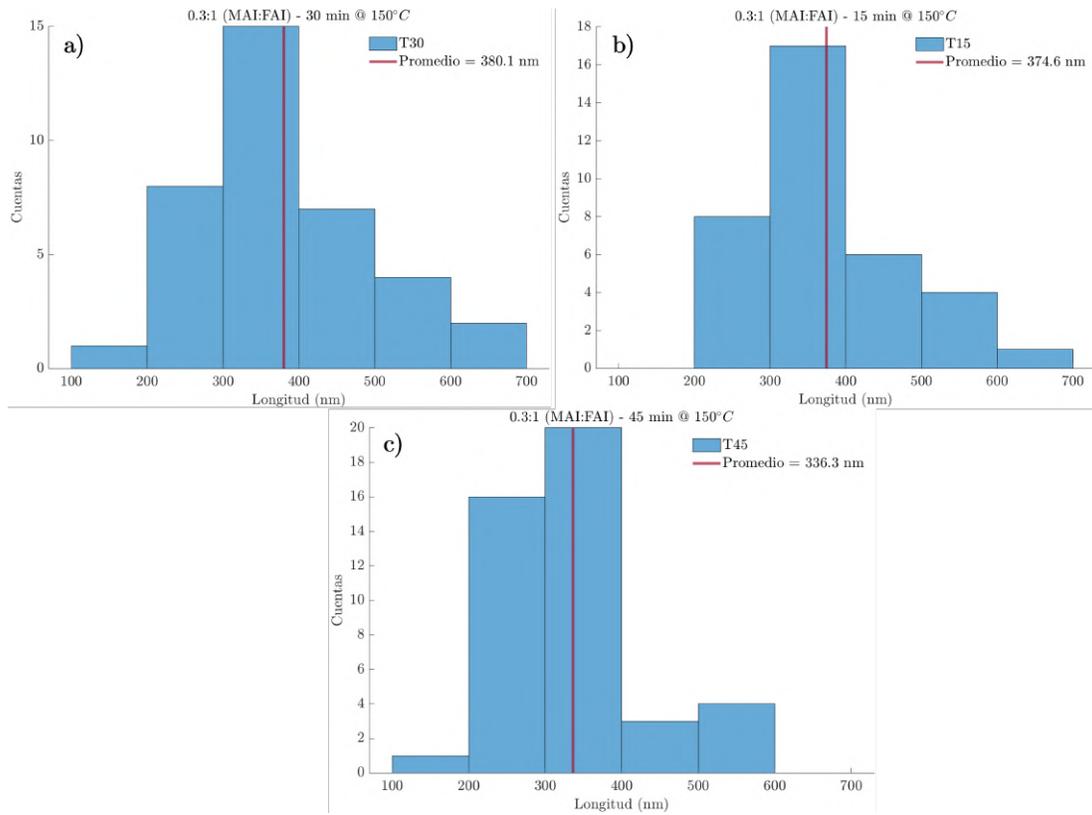


Figura 42: Histogramas de los tamaños de grano de cada condición.

En el caso de la microestructura de la concentración de 0.15:1 (MAI:FAI) se observó un gran cambio en el tamaño de grano respecto a la perovskita sin MAI, obteniendo un tamaño promedio de entre 800 y 900 nm para la película con tratamiento

térmico de 30 min. Analizando el efecto del antisolvente, se observó que cuando se emplea DEE el tamaño de grano es ligeramente menor que cuando se emplea CB como se observa en la figura 43. Observando los histogramas mostrados en la figura 44, con DEE se tiene una cantidad mayor de granos con un tamaño entre 0.8 y 1 μm y con CBZ la dispersión de tamaños es mayor teniendo granos desde 0.4 μm hasta 1.4 μm de diámetro. Esta diferencia puede ser debido a que el CBZ ayuda a sobresaturar más rápido la solución durante el depósito respecto al DEE promoviendo un crecimiento más rápido de los granos y generando esta variación en tamaño; mientras que el DEE, al tardar un poco más en promover la nucleación, da tiempo a un crecimiento más uniforme.

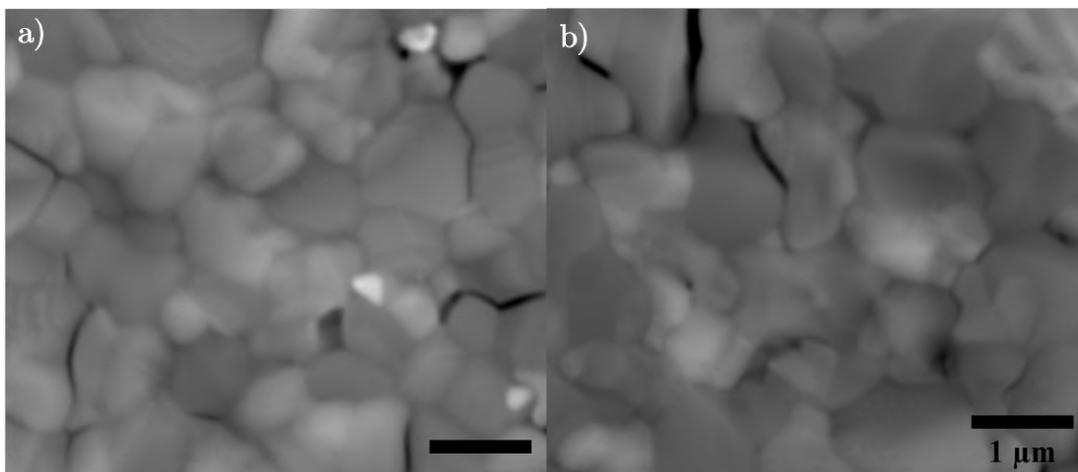


Figura 43: Micrografías de SEM de la película de perovskita con relación 0.15:1 (MAI:FAI) secadas a 150°C 30 min empleando dos antisolventes: a) dietiléter y b) clorobenceno.

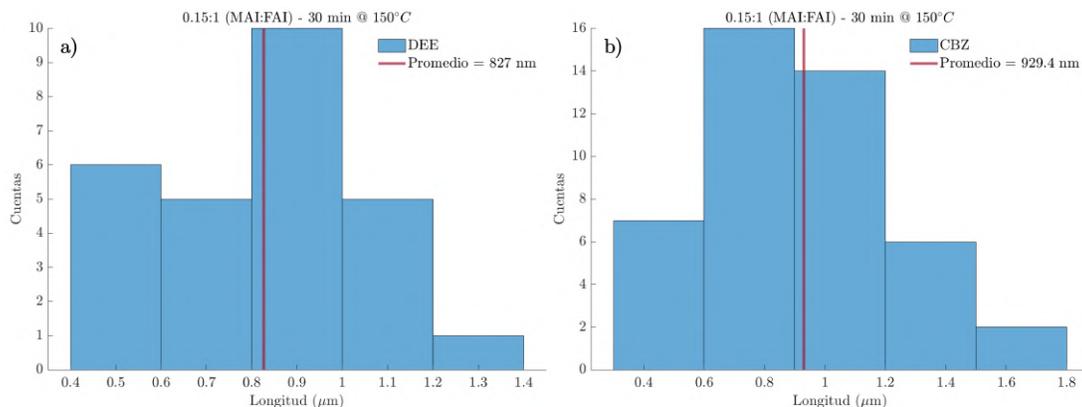


Figura 44: Histogramas del tamaño de grano de cada condición.

Los espectros de absorbancia de las películas de perovskita con concentración 0.15:1 (MACl:FAI) mostraron mínimas diferencias, solo una ligera disminución en el rango de los 400 a los 720 nm con el aumento del tiempo del tratamiento térmico. Las curvas obtenidas usando clorobenceno como antisolvente mostraron una absorbancia menor respecto a las mismas condiciones empleando dietiléter. Esto posiblemente es debido a la mejor morfología de la película de perovskita que se obtiene con DEE, como se discutió en los párrafos anteriores. La curva empleando CBZ con 15 min de tratamiento térmico y la curva empleando DEE con 45 min mostraron el mismo comportamiento como se puede observar en la figura 45. La película que mostró la mejor absorbancia fue la depositada empleando DEE con 15 min de tratamiento térmico con un aumento de absorbancia en la región de los 400 a los 550 nm. De igual manera, se calculó el ancho de banda prohibida óptica (E_G) mediante gráficas de Tauc que se muestran en la imagen insertada en la figura 45, todas las películas mostraron el mismo valor de 1.67 eV.

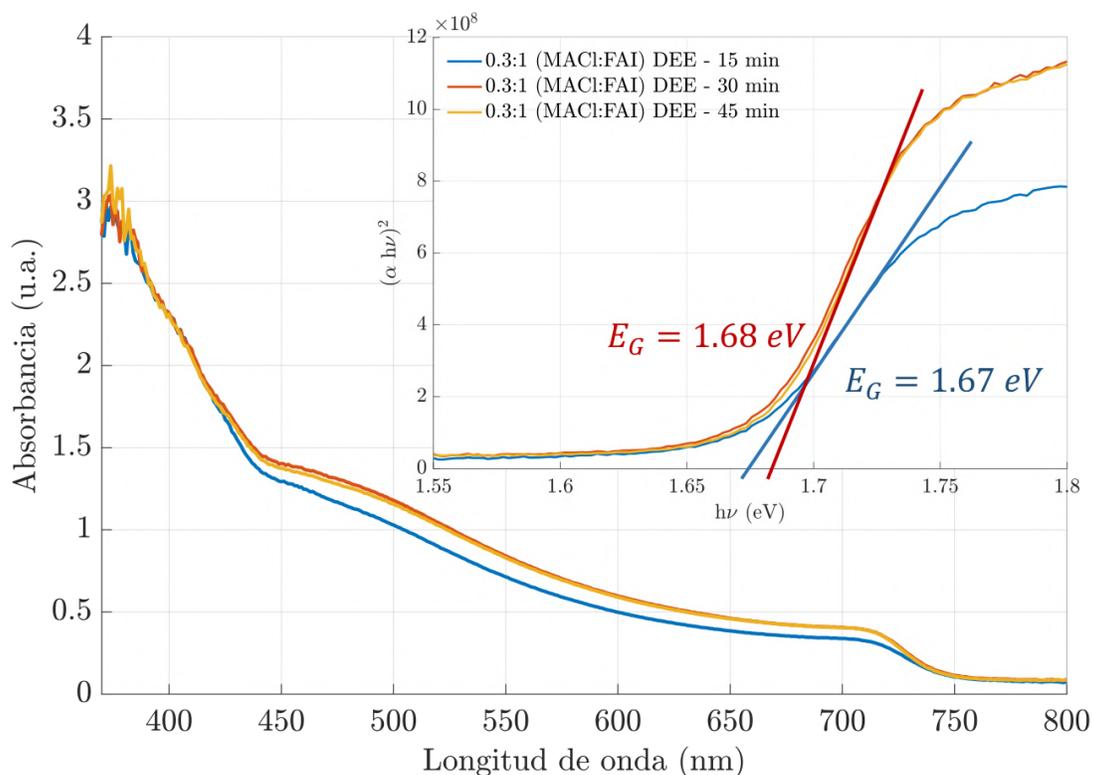


Figura 45: Espectros de absorbancia de las películas de perovskita incorporando 0.15:1 (MACl:FAI) con tratamientos térmicos de 15 y 45 min a 150°C empleando DEE y CBZ como antisolvente.

Los espectros de absorbancia de las películas de perovskita con concentración 0.3:1 (MACl:FAI) empleando DEE con 15, 30 y 45 min de tratamiento térmico a 150 °C se muestran en la figura 46. Con 15 min de tratamiento se obtuvo la menor absorbancia (línea azul) mientras que con 30 y 45 min de tratamiento térmico se obtuvo el mismo resultado (curvas roja y amarilla), indicando que con 30 min de tratamiento térmico es suficiente para conformar la película de perovskita. En el cálculo del ancho de banda prohibida (inserto en la figura 46) se observó un ligero incremento de 1.67 eV con 15 min de tratamiento térmico a 1.68 eV para 30 y 45 min de tratamiento térmico.

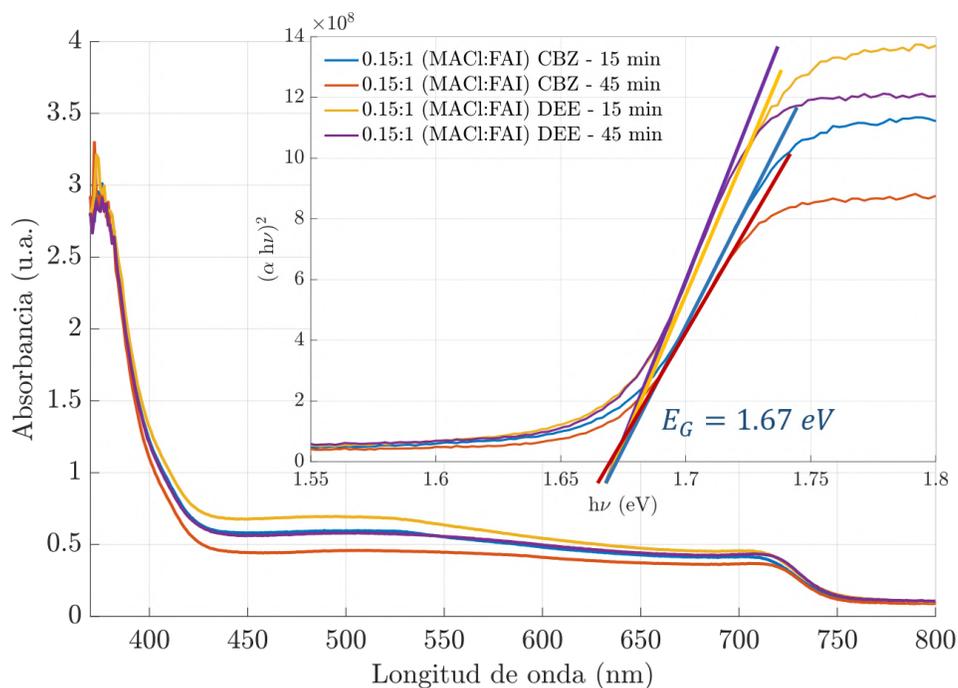


Figura 46: Espectros de absorbancia de las películas de perovskita incorporando 0.3:1 (MACl:FAI) con tratamientos térmicos de 15, 30 y 45 min a 150°C empleando DEE como antisolvente.

Finalmente se hizo una comparación del rendimiento fotovoltaico entre un dispositivo con capa absorbente de perovskita sin MACl y una capa de perovskita con una inclusión de 0.15:1 (MACl:FAI) ya que fue la concentración con las mejores características. Las curvas tanto en oscuridad como bajo iluminación se muestran en la figura 47.

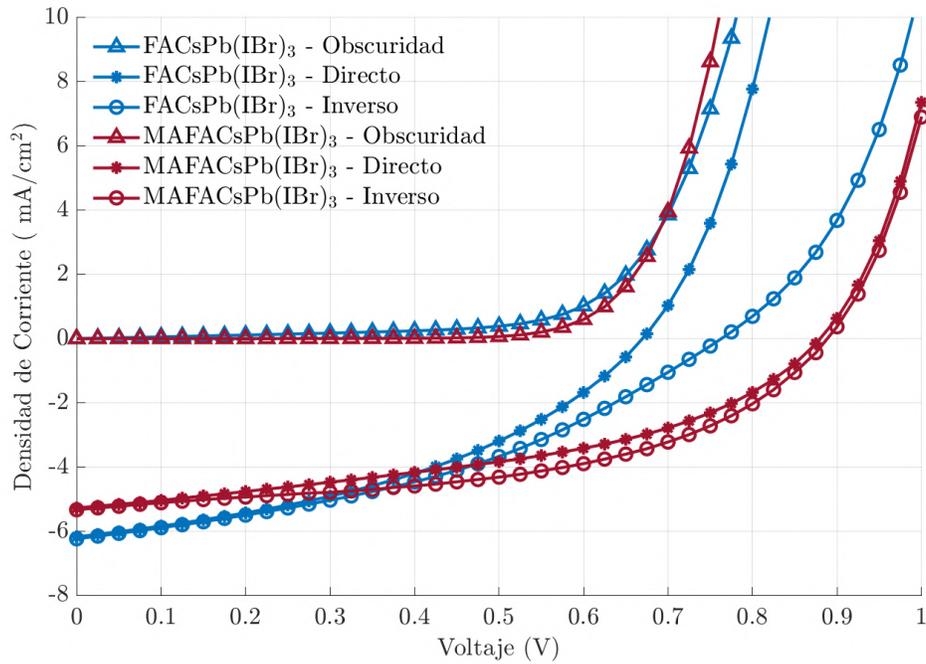


Figura 47: Curvas J-V, en oscuridad y bajo iluminación, de las celdas solares empleando perovskita sin MACl (línea azul) y con MACl (línea roja).

En el caso de las curvas en oscuridad, ambos dispositivos mostraron un comportamiento similar; pero bajo iluminación, el dispositivo con la perovskita sin MACl (curvas azules) muestra una mayor J_{SC} pero un menor V_{OC} en contraste con el dispositivo con la perovskita con MACl. Por otra parte, se puede observar por la forma de la curva que el FF de la perovskita sin MACl es menor y por consiguiente también la eficiencia respecto a la perovskita con MACl. Además, la histeresis presente en las curvas se ve reducida cuando se introduce MACl a la solución precursora de la perovskita lo cual sugiere una mejor calidad morfológica y estructural de la perovskita como es mostró en los párrafos anteriores. En la tabla 1 se muestran todos los parámetros obtenidos de ambos dispositivos. Los valores de la resistencia en paralelo de los dos dispositivos son mayores a $2500 \Omega \cdot cm^2$ lo cual minimiza el impacto de este factor el rendimiento de la celda, el dispositivo con MACl mostró mayor R_p . En el caso de la R_s , ambos dispositivos muestran valores elevados (336 y $240 \Omega \cdot cm^2$ en promedio) que impactan mayormente el desempeño fotovoltaico, directamente en la eficiencia de ambos dispositivos. Aun así, la perovskita con MACl mostró mejor desempeño con una eficiencia del 2.35% (en inversa) en contraste con 1.85% de la perovskita sin MACl.

Capa absorbente	Escaneo	$V_{OC}[V]$	$J_{SC}[mA/cm^2]$	FF	$\eta[\%]$	$R_s[\Omega cm^2]$	$R_p[\Omega cm^2]$
FACsPb(I _{Br}) ₃	Inv	0.76	6.22	0.39	1.85	431.43	2509.3
	Dir	0.66	6.15	0.42	1.69	242.47	2627.7
MAFACsPb(I _{Br}) ₃	Inv	0.88	5.37	0.50	2.35	209.32	3231.8
	Dir	0.87	5.24	0.45	2.05	271.84	4055.9

Tabla 1: Resumen de los parámetros fotovoltaicos obtenidos de dos dispositivos con distintas composiciones de capa absorbente (FACsPb(I_{Br})₃ y MAFACsPb(I_{Br})₃).

Asimismo, se analizó la EQE de ambos dispositivos, en la figura 48 se muestran las curvas representativas de ambas capas absorbentes. La capa sin MACl (línea azul) mostró un máximo de 15 % a los 400 nm y otra región máxima en ~ 25 % en el rango de los 650 a los 750 nm. En contraste, la perovskita con MACl (línea roja) mostró una mejora en la absorción en ese mismo rango alcanzando una EQE superior el 35 % pero presentó una disminución de eficiencia en longitudes de onda más cortas. También se notó la presencia de franjas de interferencia en el rango de los 300 a los 500 nm las cuales pueden indicar que las interfaces de los materiales son altamente rugosas principalmente en la interfaz HTL/Perovskita, contrario a lo que se requiere para la interferencia óptica coherente [69].

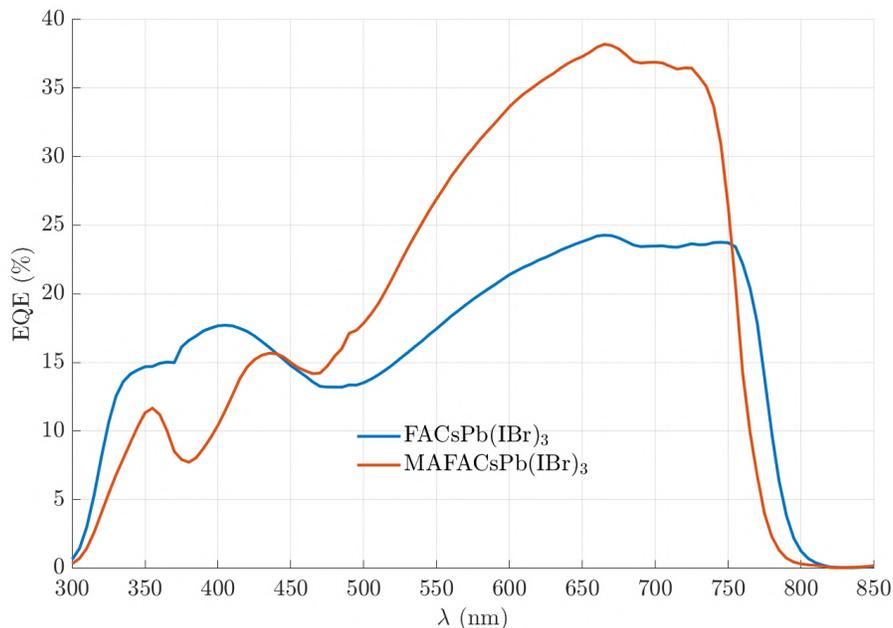


Figura 48: Curva de EQE de las celdas solares empleando perovskita sin MACl (línea azul) y con MACl (línea roja).

4.6. Conclusiones

Como resultado de la parte experimental de este trabajo se extrajeron las conclusiones que se enlistan a continuación:

- Se logró fabricar una celda solar de perovskita con arquitectura invertida mediante la optimización del depósito por *spin coating* de las capas: perovskita, PCBM y BCP.
- La reducción en la velocidad de depósito de 8000 a 2000 rpm de la película de BCP produjo una película uniforme cuyas características mostraron la mejor eficiencia fotovoltaica con un máximo cercano al 2 %.
- Con el aumento de la velocidad de depósito de PCBM, se redujo el espesor y se mejoró la morfología de la película incrementando la J_{SC} , el factor de llenado (FF) y la eficiencia (η) alcanzando valores de 8 mA/cm^2 , 0.6 y 3 %, respectivamente, para el depósito a 3000 rpm.
- Se incrementó el tamaño de grano de la perovskita en más de un 200 % con la introducción de MACl en una relación molar 0.15:1 (MACl:FAI) con un ligero incremento de E_g . La celda solar con esta composición de perovskita mostró un incremento en el V_{OC} con una ligera reducción en la J_{SC} .

Capítulo V

5. Simulación Numérica

En la actualidad, debido a las capacidades de procesabilidad que tienen los ordenadores comunes de escritorio, las simulaciones numéricas son una herramienta muy útil y fácil de utilizar para modelar y predecir desde fenómenos mecánicos, térmicos, acústicos, etc. aislados, como para sistemas más complejos como dispositivos, procesos de fabricación, redes neuronales, entre otros. En el ámbito de celdas solares, actualmente se tiene una gran variedad de programas de simulación en el mercado que incluyen licencias con costo o libres de costo, entre ellos se encuentran: Quokka3, Open Photo-voltaics Analysis Platform (OPVAP), OghmaNano, PhotoElectroChemical SIMulation software (PECSIM), SCAPS-1D, AFORS-HET, programas que emplean Tecnología de Diseño Asistido por Computadora (TCAD) desarrollados por compañías como Silvaco y SYNOPSIS, entre muchos otros [70, 71, 72, 73]. De todos éstos programas uno de los más sencillos de utilizar, tanto a nivel de usuario como en capacidad computacional, es SCAPS-1D ya que permite simular dispositivos en una dimensión (1D) al resolver la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad usando una serie de parámetros de entrada. En la sección siguiente se presentan las características que ofrece éste programa.

5.1. SCAPS-1D

SCAPS-1D cuyas iniciales provienen del inglés "*Solar Cell Capacitance Simulator*" es un programa de simulación de celdas solares en una dimensión desarrollado en el Departamento de Electrónica y Sistemas de Información (ELIS) de la Universidad de Gent, Bélgica. Aunque originalmente fue diseñado para simular celdas solares de películas delgadas de la familia de CuInSe_2 y CdTe ; actualmente es posible simular celdas de Si amorfo y cristalino, GaAs, e inclusive celdas de perovskita híbrida [74, 75, 76, 77, 78].

Hasta el momento de este trabajo, la versión más reciente del programa es SCAPS 3.8 lanzada en mayo del 2020. Esta versión incluye diversas características, a continuación se enlistan algunas:

- Permite simular hasta 7 capas

- Casi todos los parámetros pueden ser graduales (*i.e.* dependen de la composición local o de la profundidad dentro de la celda): E_g , χ , ϵ , densidad de estados (*density of states*) en la banda de conducción (CB-DOS), densidad de estados en la banda de valencia (VB-DOS), velocidades térmicas (v_{thn} , v_{thp}), movilidad de portadores (μ_p , μ_n), N_A , N_D , N_t
- Los mecanismos de recombinación que se pueden emplear son: banda-banda, Auger, tipo SRH
- La iluminación puede incidir por la capa n o p, así como la dirección del voltaje aplicado
- Existe una variedad de espectros de iluminación (AM0, AM1.5D, AM1.5G, monocromática, blanca, entre otras)
- Permite simular tunelamiento intrabanda (dentro de la banda de conducción o dentro de la banda de valencia) y/o tunelando desde o hacia estados interfaciales
- Soporta la escritura de código (*script*) para la simulación de celdas en tándem, esto por mencionar algunas características.

5.1.1. Manipulación del software

La pantalla principal del programa de SCAPS-1D se muestra en la figura 49. En la imagen se enumeran las distintas secciones que se pueden manipular y a continuación se detalla las opciones que se pueden cambiar en cada sección:

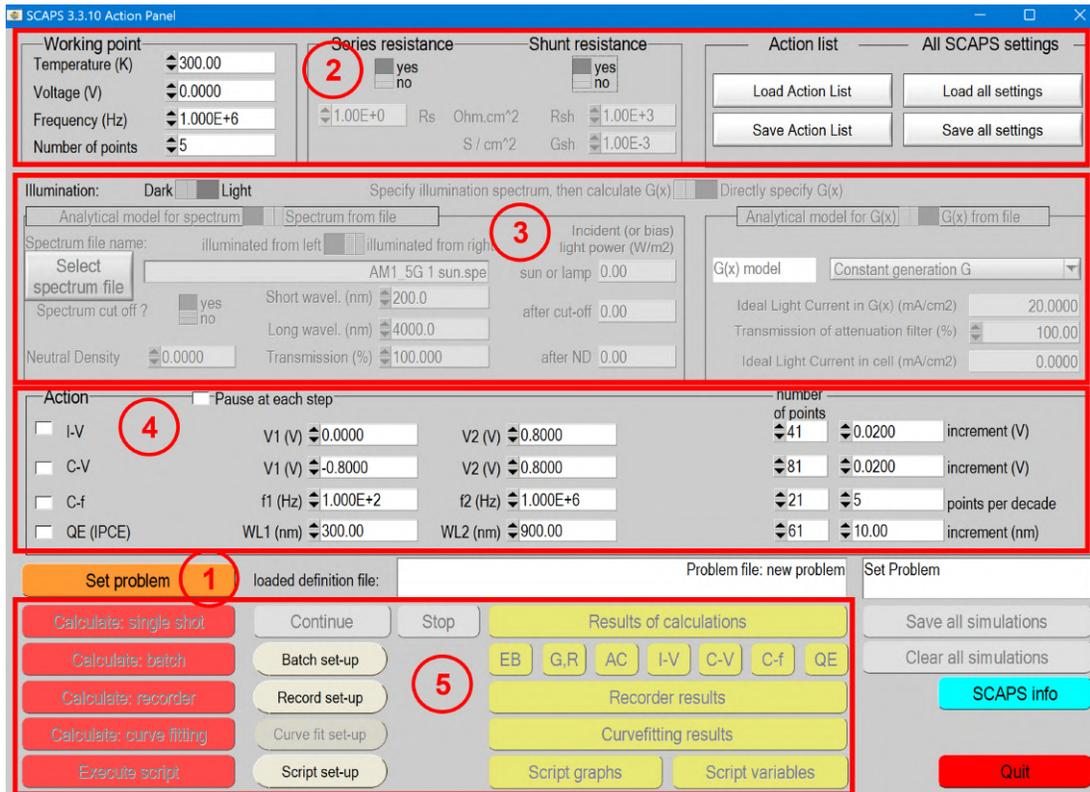


Figura 49: Panel de acción en la ventana principal de SCAPS-1D.

1. Configuración del problema - En esta sección se abre la ventana que se muestra en la figura 50, en esta ventana se define por completo de celda solar definiendo las distintas capas que la componen, así mismo se pueden definir propiedades interfaciales, la dirección de la iluminación y el sentido del voltaje.
2. Características de trabajo - En esta sección se definen las condiciones en que trabajará el dispositivo como la temperatura, frecuencia, voltaje, presencia de resistencias en serie y en paralelo.
3. Condiciones de iluminación - En esta sección se definen las condiciones de iluminación que puede ser en oscuridad, o bien, permite elegir el espectro de iluminación que se desea emplear como el estándar 1.5 AMG.
4. Tipo y parámetros de cálculo - En esta sección se elige las curvas que se quieren simular que pueden ser: curvas I-V, C-V, C-f y/o EQE, así como el rango y tamaño de paso de las curvas que se van a simular.

5. Cálculo y resultados - En esta sección se da la orden al programa de calcular el sistema definido anteriormente, y se pueden visualizar los resultados anteriores que se hayan realizado.

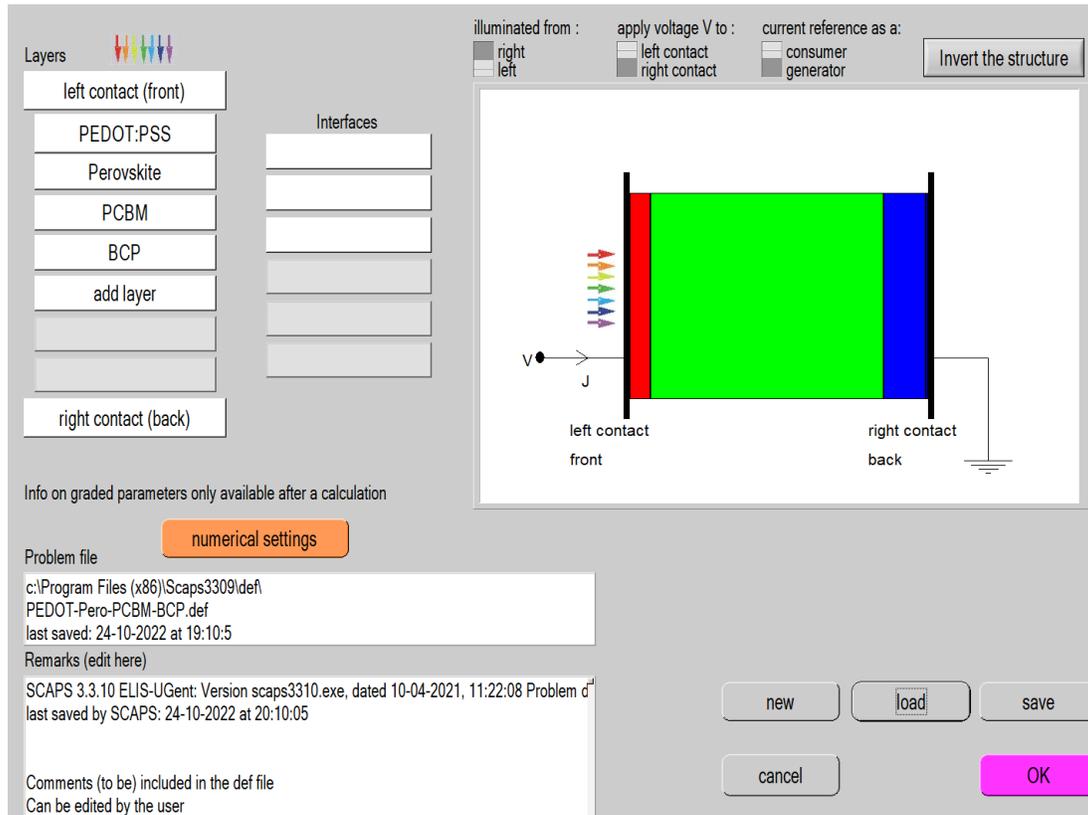


Figura 50: Panel de definición de la celda solar en SCAPS-1D.

En el panel de definición de problema, al añadir una capa al sistema se despliega el panel mostrado en la figura 51 en donde se pueden variar propiedades de la capa como: espesor, ancho de banda prohibida, afinidad electrónica, permitividad dieléctrica, densidad de estados en la banda de valencia (VB-DOS), densidad de estados en la banda de conducción (CB-DOS), velocidad térmica, movilidad de electrones y huecos, densidad de donadores y aceptores, y densidad y tipos de defectos.

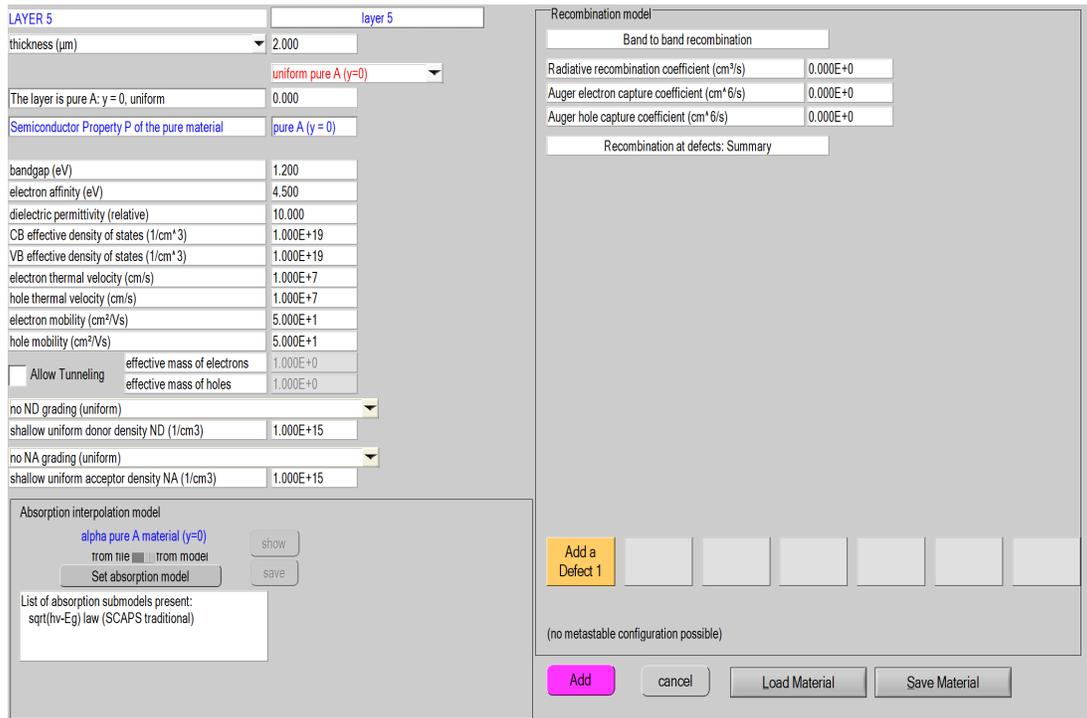


Figura 51: Panel de propiedades de la capa en SCAPS-1D.

Mas adelante se muestran los parámetros utilizados en este trabajo de investigación. A continuación se describe el diseño de experimentos empleado para reducir el número de simulaciones y extraer la información más relevante en este trabajo.

5.2. Diseño de experimentos

El diseño de experimentos se basa en la realización de una serie reducida de experimentos que permitan determinar la influencia de determinados factores sobre una variable de interés, y a su vez cuantificar dicha influencia. Adicionalmente, cuando se planea un diseño de experimentos se busca minimizar el efecto de las variables no controlables (covariables) o con mayor influencia sobre el resultado final, con la intención de estabilizar y minimizar la variabilidad de las respuestas. El diseño experimental se da en la mayoría de las áreas del conocimiento y la intención es obtener la máxima información posible del experimento con el mínimo costo y con la máxima eficiencia. Por ello de manera general debe cumplir dos fases principales [79]:

1. Caracterización de un proceso: a priori, se busca determinar los rangos de las variables o factores controlables de mayor influencia en la(s) variable(s) respues-

ta(s), que a su vez minimizan el efecto de las variables no controlables (factores o covariables).

2. Depuración y optimización de un proceso ya caracterizado: se hallan los niveles de los factores estudiados que proporcionan la respuesta óptima a la solución del proceso caracterizado en la fase anterior.

Un diseño experimental es básicamente una regla que determina cómo se asignan las unidades experimentales al patrón de observaciones que brindaran la información. Aunque los experimentos difieren unos de otros en muchos aspectos, existen diseños estándar que se utilizan con mucha frecuencia. Algunos de los más utilizados son los siguientes:

- Diseño Completamente aleatorizado
- Diseño de un solo factor
- Diseño en bloques
- Diseños factoriales

De los diseños antes mencionados, el diseño factorial se utiliza cuando se tiene 2 o más factores que afectan el resultado final; sin embargo, cuando se tienen muchos factores que pueden influir en la variable de interés, como en la mejora de procesos industriales (control de calidad), la utilización de experimentos completos (*e.g.* diseños factoriales de 2 niveles con k número de factores (2^k)) en estos problemas tiene el gran inconveniente de necesitar un gran número de observaciones lo que lo vuelve una estrategia ineficaz ya que generalmente muchos de los factores en estudio no son influyentes y mucha de la información que se recopila es irrelevante. Por este motivo, las fracciones factoriales 2^{k-p} son muy utilizadas, éstos son diseños con k factores a dos niveles, que mantienen la propiedad de ortogonalidad de los factores y donde se suponen nulas las interacciones de orden alto (ya que se confunden con los efectos simples) por lo que para su estudio solo se necesitan 2^{k-p} observaciones (cuanto mayor sea p , menor es el número de observaciones que se necesita pero mayor confusión de efectos se supone). En los últimos años Taguchi ha propuesto la utilización de fracciones factoriales con factores a tres niveles en problemas de control de calidad industrial, en la siguiente sección se describe uno de estos diseños [80, 79].

5.2.1. Diseño factorial (Matriz Ortogonal)

Una matriz ortogonal (más específicamente, una matriz ortogonal de elementos fijos) de s elementos denotada como $OA_N(s^m)$ es una matriz de $N \times m$ cuyas columnas tienen la propiedad de que en todo par de columnas, cada posible par ordenado de elementos aparece el mismo número de veces. Existe una gran variedad de matrices implementadas por Taguchi que consisten en realizar un subconjunto de intentos en las proximidades de un valor para determinar su importancia en el resultado final [81, 82].

Número de Experimento	p_1	p_2	p_3	p_4	Q
1	bajo	bajo	bajo	bajo	Q_1
2	bajo	medio	medio	medio	Q_2
3	bajo	alto	alto	alto	Q_3
4	medio	bajo	medio	alto	Q_4
5	medio	medio	alto	bajo	Q_5
6	medio	alto	bajo	medio	Q_6
7	alto	bajo	alto	medio	Q_7
8	alto	medio	bajo	alto	Q_8
9	alto	alto	medio	bajo	Q_9

Tabla 2: Diseño de experimentos de matriz ortogonal para hasta cuatro parámetros (p_1 a p_4), cada uno variado entre tres niveles posibles (bajo, medio y alta). El resultado obtenido por el i -ésimo experimento es denotado por Q_i

La tabla 2 muestra cómo realizar un diseño experimental (en este caso para un experimento de 4 variables y 3 posibles niveles por parámetro) para cualquier proceso que tenga un cierto nivel de incertidumbre en el resultado de salida. El procesamiento posterior de esto se realiza encontrando la media como [82]:

$$\bar{Q} = \frac{1}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} Q_i$$

Posteriormente, el parámetro de efecto se extrae realizando:

$$Q_{pj=k} = \frac{1}{N_{pj=k}} \sum_{i=1}^{N_{pj=k}} (Q_i |_{pj=k} - \bar{Q})$$

La importancia relativa de un parámetro en particular se puede estimar usando la suma de cuadrados como sigue:

$$SS_{pj} = \sum_k N_{pj=k} (Q_{pj=k} - \bar{Q})^2$$

La suma total de cuadrados se encuentra asociada con cada parámetro individual dará el porcentaje de importancia en el resultado final como:

$$Im = \frac{SS_{pj}}{\sum_j SS_{pj}} \times 100$$

5.3. Cálculos de Simulación

En esta sección se presenta el procedimiento que se siguió para realizar las simulación de la celda de perovskita invertida. Primero se describen los parámetros empleados en el programa SCAPS-1D y posteriormente, cómo se implementó el diseño de experimentos para extraer la información más relevante.

5.3.1. Simulación en SCAPS-1D

Para realizar las simulaciones en SCAPS-1D se empleó la distribución de las capas que se muestra en la figura 52 donde la iluminación incide desde el lado izquierdo pasando por el TCO, HTL, la perovskita, ETL, BCP y finaliza el circuito con el contraelectrodo. Y los parámetros enlistados en la tabla 3 fueron los valores empleados para cada capa. En el programa, tanto el electrodo transparente como el electrodo posterior se especificaron como bandas planas como caso ideal para evitar barreras de potencial que dificulten la extracción de los portadores.

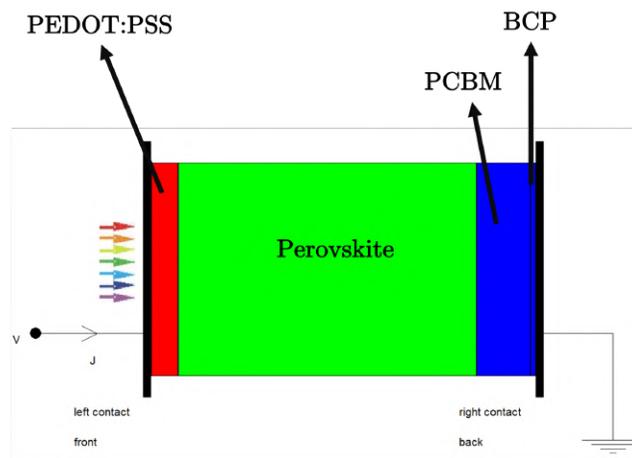


Figura 52: Distribución de las capas empleadas en la simulación en SCAPS-1D.

Tabla 3: Parámetros empleados en la simulación en SCAPS-1D

Propiedades	PEDOT:PSS	Perovskita	PCBM	BCP
Espesor (nm)	50	550	100	5
Bandgap (eV)	2.2	1.59	2.1	3.5
Afinidad electrónica (eV)	2.9	4.09	3.9	3.6
Permitividad Dieléctrica	3	6.6	3.9	10
CB-DOS ($1/\text{cm}^3$)	2.2×10^{15}	2×10^{19}	2.2×10^{19}	1×10^{19}
VB-DOS ($1/\text{cm}^3$)	1.8×10^{18}	2×10^{18}	2.2×10^{19}	1×10^{19}
Velocidad térmica (cm/s)	1×10^7			
Movilidad de electrones ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	0.01	8.16 [83]	0.001	50
Movilidad de huecos ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	2×10^{-4}	2	2×10^{-3}	50
Densidad de Donadores ($1/\text{cm}^3$)	1×10^{13}	1×10^{16}	1×10^{18}	1×10^{15}
Densidad de Aceptores ($1/\text{cm}^3$)	1×10^{18}	1×10^{16}	1×10^{13}	1×10^{15}
Densidad de Defectos ($1/\text{cm}^3$)	1×10^{15}	4×10^{13}	1×10^{13}	1×10^{15}

5.3.2. Cálculos de la matriz ortogonal

Con los parámetros enlistados en la sección anterior, se simularon las curvas I-V variando el espesor de la capa conductora de huecos (HTL), la capa absorbente de perovskita, la capa conductora de electrones (ETL) y la capa pasivante de BCP, y se empleó la eficiencia η como variable de salida para evaluar el efecto de los espesores sobre el desempeño fotovoltaico. El diseño experimental empleado se basó en la matriz ortogonal de Taguchi mostrado en la tabla 2 donde los factores fueron los espesores de cada capa y se emplearon 3 niveles (alto, medio y bajo), tal como se muestra en la tabla

4

Experimento	Perovskita	PEDOT:PSS	PCBM	BCP	η
1	300	10	50	1	19.72
2	300	50	100	5	18.68
3	300	100	150	10	17.44
4	600	10	100	10	21.12
5	600	50	150	1	20.23
6	600	100	10	5	19.01
7	900	10	150	5	20.67
8	900	50	10	10	19.78
9	900	100	100	1	18.78

Tabla 4: Diseño de experimentos de matriz ortogonal basado en el espesor de Perovskita, PEDOT:PSS, PCBM y BCP variando tres niveles posibles (bajo, medio y alta) en cada capa, evaluando la eficiencia como resultado cuantificable.

Para obtener el efecto de cada parámetro sobre la eficiencia final del dispositivo, se desarrolló un código en Matlab usando la versión R2022a basado en las ecuaciones descritas en la sección 5.2.1 el cual se muestra a continuación, en donde la matriz mostrada en 4 fueron los datos de entrada del programa.

```

1 clc
2 clear all
3 close all
4
5 mat = [300 10 50 1 19.72;...
6       300 50 100 5 18.68;...
7       300 100 150 10 17.44;...
8       600 10 100 10 21.12;...
9       600 50 150 1 20.23;...
10      600 100 10 5 19.01;...
11      900 10 150 5 20.67;...
12      900 50 10 10 19.78;...
13      900 100 100 1 18.78];
14 Q_mean = mean(mat(:,end));
15 N = size(mat,2);
16
17 for ii = 1:N-1
18 Q = sortrows(mat,ii);
19 Qj(ii,:) = [mean(Q(1:3,end)),mean(Q(4:6,end)),mean(Q(7:9,end))];
20 Qk(ii,:) = [mean(Q(1:3,ii)), mean(Q(4:6,ii)), mean(Q(7:9,ii))];
21 diff = size(Qj,2)*(Qj - Q_mean).^2;
22 SSP = sum(diff ,2);
23 SSPt = sum(SSP);

```

```

24 Percentage = (SSP./SSPt)*100;
25 end
26
27 figure('Color','w','units','normalized','outerposition',[0 0 1
    1]);
28 subplot (141)
29 plot(Qk(1,:),Qj(1:,:), 'o-r', 'LineWidth',2)
30 yline(Q_mean, '-', num2str(Q_mean));
31 xlabel('Perovskite_E_g(eV)')
32 ylabel('PCE(%)')
33 legend(num2str(Percentage(1)))
34 subplot (142)
35 plot(Qk(2,:),Qj(2:,:), 'o-r', 'LineWidth',2)
36 yline(Q_mean, '-', num2str(Q_mean));
37 xlabel('Perovskite_Thickness(nm)')
38 ylabel('PCE(%)')
39 legend(num2str(Percentage(2)))
40 subplot (143)
41 plot(Qk(3,:),Qj(3:,:), 'o-r', 'LineWidth',2)
42 yline(Q_mean, '-', num2str(Q_mean));
43 xlabel('PEDOT:PSS_Thickness(nm)')
44 ylabel('PCE(%)')
45 legend(num2str(Percentage(3)))
46 subplot (144)
47 plot(Qk(4,:),Qj(4:,:), 'o-r', 'LineWidth',2)
48 yline(Q_mean, '-', num2str(Q_mean));
49 xlabel('PCBM_Thickness(nm)')
50 ylabel('PCE(%)')
51 legend(num2str(Percentage(4)))

```

5.4. Resultados de la simulación de la celda invertida de perosvkita

En primera instancia, se realizó una serie de experimentos variando los espesores de las capas que constituyen la celda solar con estructura invertida usando SCAPS-1D, con ayuda de la herramienta matemática implementada por Taguchi de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección anterior. Se analizó el efecto del espesor de cada capa de la celda sobre la eficiencia final del dispositivo, y los resultados se muestran en la figura 53.

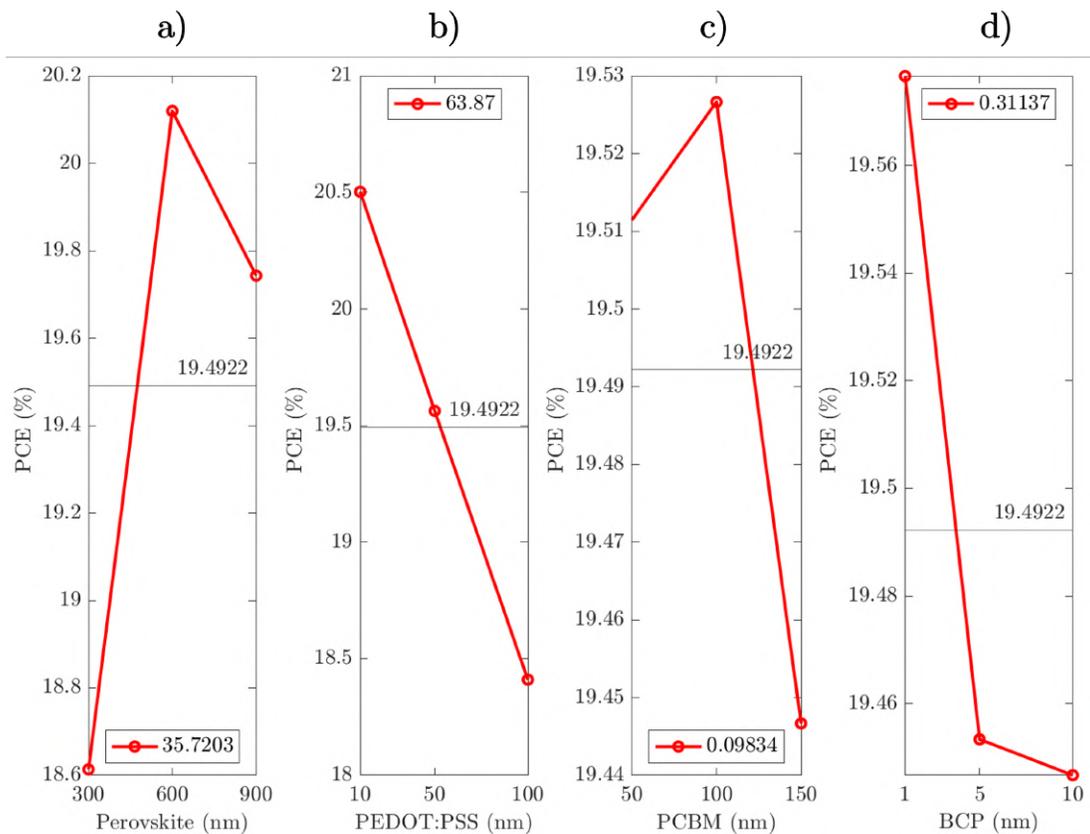


Figura 53: Efecto del espesor de cada capa (Perovskita, PEDOT:PSS, PCBM y BCP) en la eficiencia final del dispositivo.

La figura 53 se divide en 4 partes en donde la región *a* muestra cómo varía la eficiencia en función del espesor de la perovskita, la *b* muestra cómo varía la eficiencia en función del espesor de la capa conductora de huecos (PEDOT:PSS), la *c* muestra cómo varía la eficiencia en función del espesor de la capa conductora de electrones (PCBM) y la *d* muestra cómo varía la eficiencia en función del espesor de la capa pasivante (BCP). Como se observa en la figura, los espesores tanto de la capa absorbente (*i.e.* la perovskita) como la HTL afectan en mayor medida la eficiencia final del dispositivo con un 35.7% y un 63.9%, respectivamente. El espesor de la capa absorbente presenta un máximo a los 600 nm con una eficiencia del 20.1% y comienza a decaer con la disminución o el aumento del espesor. En el caso de HTL, la eficiencia de la celda comienza a decaer conforme aumenta el espesor desde un 20.5% con 10 nm de espesor, hasta menos del 18.5% para un espesor de 100 nm. La ETL muestra un comportamiento similar al de la capa absorbente con un máximo a los 100 nm y la capa pasivante debe ser lo más delgada posible como se esperaba dado que es un material

aislante. La eficiencia promedio de la celda simulada al variar todos los parámetros es 19.5 %.

Una vez que se evaluó la influencia de los espesores de cada capa sobre la eficiencia final del dispositivo, se mantuvo el espesor óptimo de la perovskita de 600 nm y se analizó el efecto de los espesores de HTL y ETL sobre todos los parámetros fotovoltaicos (V_{OC} , J_{SC} , FF , η). En las figuras 55 y 54 se muestran los resultados.

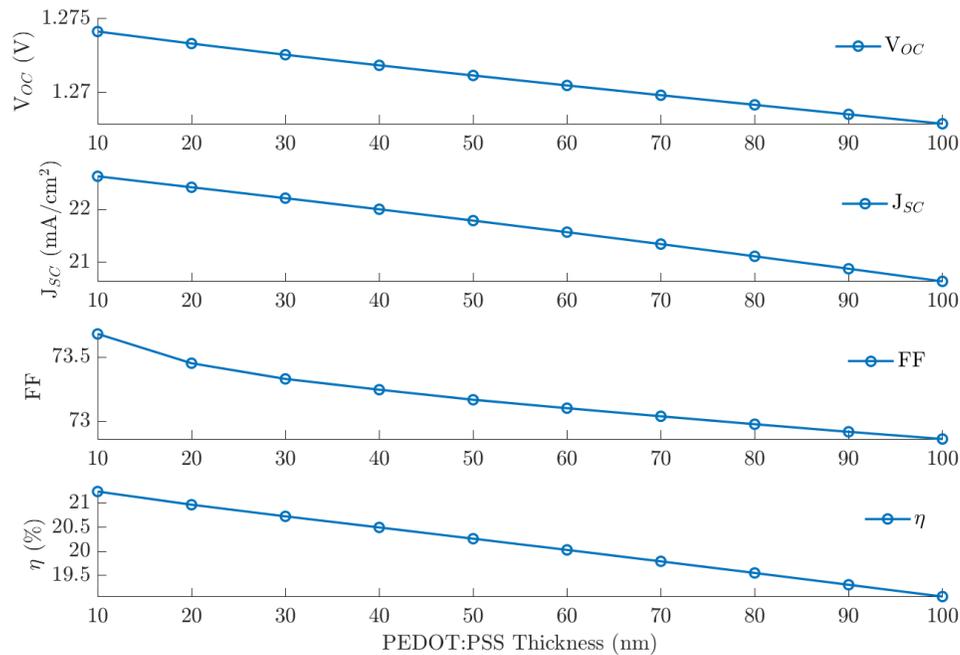


Figura 54: Efecto del espesor de PEDOT:PSS (HTL) sobre los parámetros fotovoltaicos V_{OC} , J_{SC} , FF y η .

Como se aprecia en la figura 54 todos los parámetros se reducen conforme se incrementa el espesor de la capa debido a que por los parámetros empleados, esta capa resulta una pequeña barrera en 1D para la colección de portadores por lo que mientras más pequeña sea esta capa, será mejor para el dispositivo; sin embargo, la capa es necesaria para la extracción de huecos y desde el punto de vista experimental para evitar formar una barrera de potencial entre el electrodo transparente y la perovskita. Por otra parte, el efecto del espesor de la ETL se muestra en la figura 55. En la figura se puede observar que tanto el V_{OC} como la J_{SC} se incrementan ligeramente conforme se incrementa el espesor de la capa y en caso contrario, tanto el FF como la η comien-

zan a disminuir. Sin embargo la variación en todos los parámetros es despreciable por lo que obteniendo un espesor de la película de PCBM entre 40 y 100 nm de manera experimental sería suficiente para obtener buenos parámetros fotovoltaicos sin mucha variación.

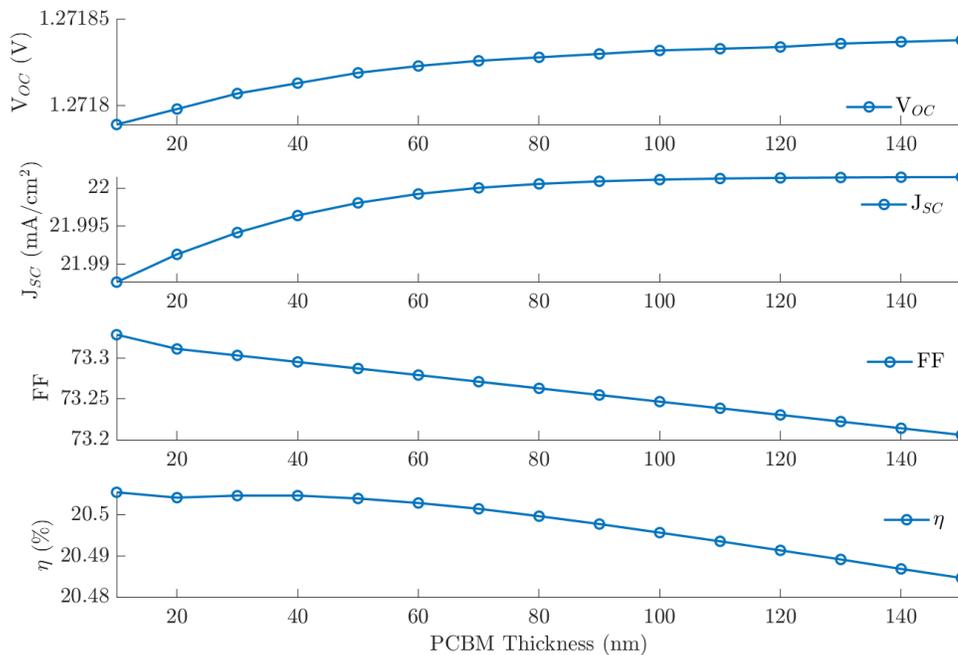


Figura 55: Efecto del espesor de PCBM (ETL) sobre los parámetros fotovoltaicos V_{OC} , J_{SC} , FF y η .

5.5. Comparación de los resultados experimentales con la simulación

Posteriormente, se estudió el efecto de la resistencia en serie y en paralelo en la celda solar considerando los espesores optimizados de manera experimental: 50 nm, 590 nm, 100 nm y 5 nm para PEDOT:PSS, la perovskita, PCBM y BCP, respectivamente. Como se observa en la figura 56 conforme la resistencia en serie aumenta el V_{OC} aumenta ligeramente y a partir de los $20 \Omega \cdot cm^2$ tiene un valor constante alrededor de 1.2703 V; por el contrario, la J_{SC} , el FF y la eficiencia η disminuyen en gran medida. A partir de una resistencia de $40 \Omega \cdot cm^2$, el FF se reduce de 70 hasta 30, mientras que η se reduce de un 20% hasta menos de 10% con el mismo valor de resistencia y continua disminuyendo hasta una eficiencia alrededor del 4% cuando la resistencia es superior

al los $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En comparación con los resultados experimentales, esta puede ser la razón por la que se obtuvieron eficiencias bajas, debido a un problema en la unión en estre las capas HTL y ETL que generan una elevada resistencia en serie dentro del dispositivo.

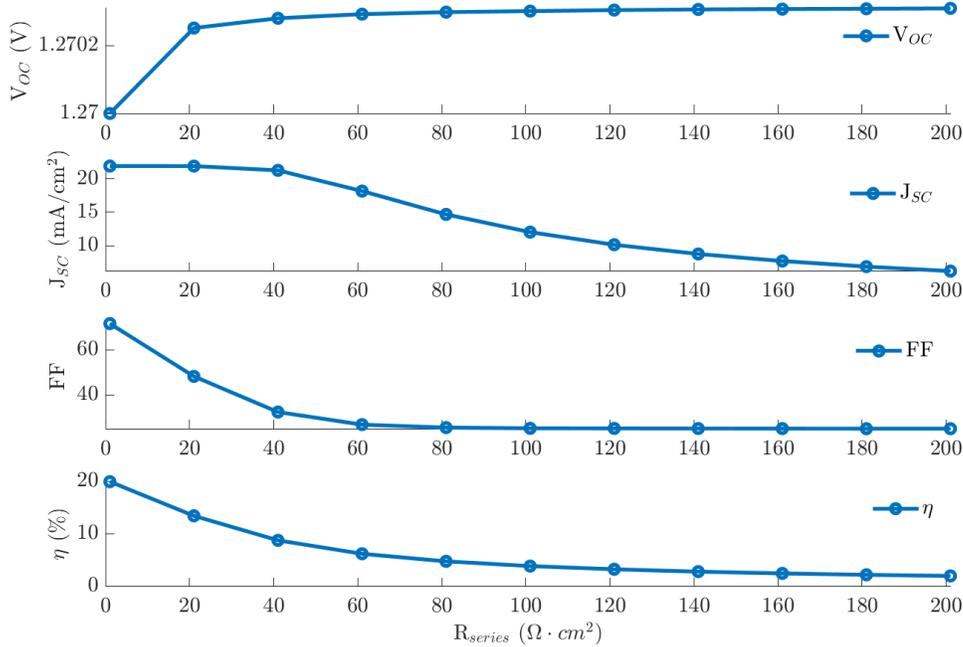


Figura 56: Efecto de la resistencia en serie sobre el rendimiento de la celda solar ITO/PE-DOT:PSS/Perovskite/PCBM/BCP.

En el caso de la resistencia en paralelo (figura 57) se observó que no hay un impacto sobre la J_{sc} pero si existe una gran variación en los demás parámetros con valores entre 0 y $500 \Omega \cdot \text{cm}^2$; para valores mayores de resistencia, todos los parámetros se mostraron constantes. Esto indica que una resistencia en paralelo superior a $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ es suficiente para evitar que este parámetro afecte el desempeño de la celda solar.

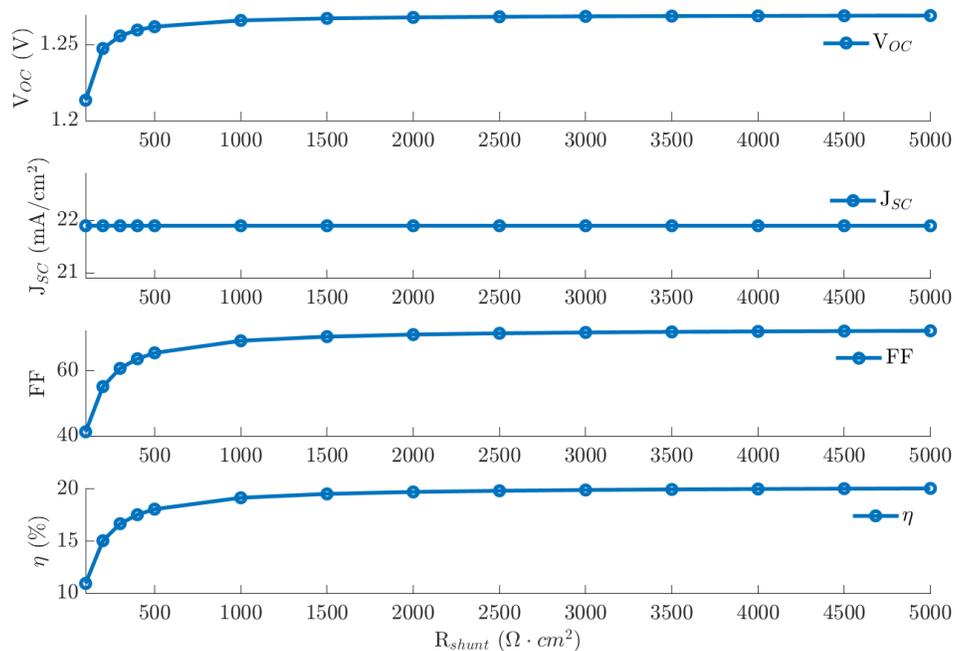


Figura 57: Efecto de la resistencia en paralelo sobre el rendimiento de la celda solar ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/BCP.

5.6. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos y de la discusión que se realizó de los mismos, se extrajeron las siguientes conclusiones de la simulación de la celda solar invertida:

- La matriz ortogonal mostró que el espesor de PEDOT:PSS es el parámetro que afecta en mayor medida (en un 63.9 %) a la eficiencia final del dispositivo reduciendo todos los parámetros fotovoltaicos conforme se incrementa su espesor; seguida del espesor de perovskita, el BCP y finalmente el PCBM.
- La comparación de la celda fabricada experimentalmente con la simulación realizada empleando parámetros experimentales mostró que el factor que impacta en mayor medida es el efecto de la resistencia en serie el cual reduce la eficiencia de la celda de 20 % a 5 % con un valor de $R_s = 100 \Omega cm^2$, siendo este el principal factor que limita la eficiencia de manera experimental.

5.7. Perspectivas futuras

La idea original al comenzar con este trabajo de tesis era implementar unos electrodos transparentes de nanoalambres de plata (AgNW) para sustituir al ITO empleado convencionalmente; sin embargo, debido a la poca reproducibilidad de las celdas solares de perovskita, se trabajó principalmente en la optimización de la celda con una arquitectura convencional adaptada a las condiciones de nuestro laboratorio. Por ello, para las perspectivas futuras de este trabajo se enfocan a las siguientes ideas:

- Mejorar la calidad de las heterouniones entre HTL/perovskita y ETL/perovskita para incrementar la eficiencia de la celda solar por encima del 15 %.
- Aunque se realizaron pruebas preliminares, se desea sustituir al ITO como TCO por un electrodo de AgNW para poder fabricar celdas solares sobre sustratos flexibles como tereftalato de polietileno (*polyethylene terephthalate*) (PET) que abren un panorama amplio de aplicaciones.
- Por la colaboración entre XLIM en Francia y el Cinvestav en México se busca realizar celdas solares en tándem combinando la tecnología de perovskita y películas delgadas de CIGS para sobrepasar el límite teórico de conversión de energía planteado por Shockley-Queisser para una simple unión (33.7 %).

6. Referencias

- [1] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart, 2018.
- [2] Eng Liang Lim, Chi Chin Yap, Mohammad Hafizuddin Hj Jumali, Mohd Asri Mat Teridi, and Chin Hoong Teh. A mini review: Can graphene be a novel material for perovskite solar cell applications? *Nano-Micro Letters*, 10(27):1–12, 2018.
- [3] Lei Meng¹, Jingbi You, and Yang Yang. Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications. *Nature Communications*, 9(1), 2018.
- [4] Enlitech. Quantum efficiency/spectral response/ipce measurement technology 02 how to use eqe external quantum efficiency spectroscopy for current loss analysis of perovskite solar cells?, 2022.
- [5] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, and Henry J. Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501:395–398, 2013.
- [6] Joana Príncipe, Vera C. M. Duarte, and Luísa Andrade. Inverted perovskite solar cells: The emergence of a highly stable and efficient architecture. *Energy Technology*, 10(4):2100952, 2022.
- [7] IEA. Covid-19 impact on electricity, 2021.
- [8] Albert Polman, Mark Knight, Erik C. Garnett, Bruno Ehrler, and Wim C. Sinke. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352(6283):aad4424, 2016.
- [9] A. C. Bell labs demonstrates the first practical silicon solar cell., Abril 25, 1954. Retrieved March 11, 2019.
- [10] Nian Cheng, Zhen Liu, Zhen Yu, Weiwei Li, Zhiqiang Zhao, Zhenyu Xiao, Bao Lei, Shujie Sun, and Wei Zi. High performance inverted perovskite solar cells using pedot:pss/kcl hybrid hole transporting layer. *Organic Electronics*, 98:106298, 2021.
- [11] Xuesong Lin, Danyu Cui, Xinhui Luo, Caiyi Zhang, Qifeng Han, Yanbo Wang, and Liyuan Han. Efficiency progress of inverted perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 13:3823–3847, 2020.

- [12] Ahmed Ali Said, Jian Xie, and Qichun Zhang. Recent progress in organic electron transport materials in inverted perovskite solar cells. *Small*, 15(27):1900854, 2019.
- [13] Zhihai Liu and Eun-Cheol Lee. Solvent engineering of the electron transport layer using 1,8-diiodooctane for improving the performance of perovskite solar cells. *Organic Electronics*, 24:101–105, 2015.
- [14] Wenbin Han, Guanhua Ren, Jiuming Liu, Zhiqi Li, Hongchang Bao, Chunyu Liu, and Wenbin Guo. Recent progress of inverted perovskite solar cells with a modified pedot:pss hole transport layer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(44):49297–49322, 2020. PMID: 33089987.
- [15] Farhad Fouladi Targhi, Yousef Seyed Jalili, and Faramarz Kanjouri. Mapbi3 and fapbi3 perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties. *Results in Physics*, 10:616–627, 2018.
- [16] Michael Saliba, Juan-Pablo Correa-Baena, Christian M. Wolff, Martin Stollerfoht, Nga Phung, Steve Albrecht, Dieter Neher, and Antonio Abate. How to make over 20 % efficient perovskite solar cells in regular (n–i–p) and inverted (p–i–n) architectures. *Chemistry of Materials*, 30(13):4193–4201, 2018.
- [17] S. Karthick, S. Velumani, and J. Bouclé. Experimental and scaps simulated formamidinium perovskite solar cells: A comparison of device performance. *Solar Energy*, 205:349–357, 2020.
- [18] Sean P. Dunfield, Lyle Bliss, Fei Zhang, Joseph M. Luther, Kai Zhu, Maikel F. A. M. van Hest, Matthew O. Reese, and Joseph J. Berry. From defects to degradation: A mechanistic understanding of degradation in perovskite solar cell devices and modules. *Advanced Energy Materials*, 10(26):1904054, 2020.
- [19] Chongwen Li, Yuanyuan Zhou, Li Wang, Yue Chang, Yingxia Zong, Lioz Etgar, Guanglei Cui, Nitin P. Padture, and Shuping Pang. Methylammonium-mediated evolution of mixed-organic-cation perovskite thin films: A dynamic composition-tuning process. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(26):7674–7678, 2017.
- [20] Muhammad Mateen, Zulqarnain Arain, Yi Yang, Xuepeng Liu, Shuang Ma, Cheng Liu, Yong Ding, Xihong Ding, Molang Cai, and Songyuan Dai. Macl-induced intermediate engineering for high-performance mixed-cation perovski-

- te solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(9):10535–10543, 2020. PMID: 32046480.
- [21] Mathilde Bouchard, Jan Hilhorst, Stéphanie Pouget, Firoz Alam, Maria Mendez, David Djurado, Dmitry Aldakov, Tobias Schüllli, and Peter Reiss. Direct evidence of chlorine-induced preferential crystalline orientation in methylammonium lead iodide perovskites grown on tio₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(14):7596–7602, 2017.
- [22] Spencer T. Williams, Fan Zuo, Chu-Chen Chueh, Chien-Yi Liao, Po-Wei Liang, and Alex K.-Y. Jen. Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films. *ACS Nano*, 8(10):10640–10654, 2014.
- [23] Pablo P. Boix, Kazuteru Nonomura¹, Nripan Mathews, and Subodh G. Mhaisalkar. Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. *Materials Today*, 17(1):16–23, Enero/Febrero 2014.
- [24] Qianqian Lin, Ardalan Armin, Paul L. Burn, and Paul Meredith. Organohalide perovskites for solar energy conversion. *Accounts of Chemical Research*, 49(3):545–553, 2016.
- [25] Hiroyuki Fujiwara. *Hybrid Perovskite Solar Cells*. Wiley-VCH, 1 edition, 2022.
- [26] Young Yun Kim, Tae-Youl Yang, Riikka Suhonen, Antti Kemppainen, Kyeongil Hwang, Nam Joong Jeon, and Jangwon Seo. Roll-to-roll gravure-printed flexible perovskite solar cells using eco-friendly antisolvent bathing with wide processing window. *Nature Communications*, 11(5146), 2020.
- [27] Rahul Patidar, Daniel Burkitt, Katherine Hooper, David Richards, and Trystan Watson. Slot-die coating of perovskite solar cells: An overview. *Materials Today Communications*, 22:100808, 2020.
- [28] Ossila. *Spin coating: Complete guide to theory and techniques*, 2022.
- [29] Dietrich Meyerhofer. Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics*, 49(7):3993–3997, 1978.
- [30] Donald M. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2 edition, 2010.
- [31] Paul F Fewster. *X-Ray Scattering from Semiconductors*. Imperial College Press, 2 edition, 2003.

- [32] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 8 edition, 2005.
- [33] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Jr. A. D. Romig, Charles E. Lyman, Charles Fiori, and Eric LHshin. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Plenum Press, 2 edition, 1992.
- [34] David O. Rocha. Preparación y estudio de películas delgadas de perovskita híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) empleadas en celdas fotovoltaicas. Master's thesis, Centro de Nanociencias y Nanotecnología - UNAM, January 2020.
- [35] J. García Solé, L.E. Bausá, and D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons, Ltd, 1 edition, 2005.
- [36] Ossila. I-v curves: A guide to measurement, 2022.
- [37] Christiana Honsberg and Stuart Bowden. Photovoltaics education website, 2019.
- [38] ASTM International. Standard tables for reference solar spectral irradiances: Direct normal and hemispherical on 37° tilted surface, 2020.
- [39] Behrang H. Hamadani and Brian Dougherty. Solar cell characterization, 2013.
- [40] *Basic Characteristics and Characterization of Solar Cells*, chapter 1, pages 3–43.
- [41] Wisnu Ananda. External quantum efficiency measurement of solar cell. In *2017 15th International Conference on Quality in Research (QiR) : International Symposium on Electrical and Computer Engineering*, pages 450–456, 2017.
- [42] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050–6051, 2009.
- [43] Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park, and Nam-Gyu Park. 6.5 % efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3:4088–4093, 2011.
- [44] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, and Nam-Gyu Park. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9 %. *Scientific Reports*, 2:4088–4093, 2012.

- [45] Seong Sik Shin, Eun Joo Yeom, Woon Seok Yang, Seyoon Hur, Min Gyu Kim, Jino Im, Jangwon Seo, Jun Hong Noh, and Sang Il Seok. Colloidally prepared I_3 -doped BaSnO_3 electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells. *Science*, 356(6334):167–171, 2017.
- [46] Jun-Yuan Jeng, Yi-Fang Chiang, Mu-Huan Lee, Shin-Rung Peng, Tzung-Fang Guo, Peter Chen, and Ten-Chin Wen. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Advanced Materials*, 25(27):3727–3732, 2013.
- [47] Wanyi Nie, Hsinhan Tsai, Reza Asadpour, Jean-Christophe Blancon, Amanda J. Neukirch, Gautam Gupta, Jared J. Crochet, Manish Chhowalla, Sergei Tretiak, Muhammad A. Alam, Hsing-Lin Wang, and Aditya D. Mohite. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*, 347(6221):522–525, 2015.
- [48] Jong Hoon Park, Jangwon Seo, Sangman Park, Seong Sik Shin, Young Chan Kim, Nam Joong Jeon, Hee-Won Shin, Tae Kyu Ahn, Jun Hong Noh, Sung Cheol Yoon, Cheol Seong Hwang, and Sang Il Seok. Efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells employing nanostructured p-type NiO electrode formed by a pulsed laser deposition. *Advanced Materials*, 27(27):4013–4019, 2015.
- [49] Jin Hyuck Heo, Hye Ji Han, Minho Lee, Myungkwan Song, Dong Ho Kim, and Sang Hyuk Im. Stable semi-transparent $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar sandwich solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 8:2922–2927, 2015.
- [50] Wei Chen, Yongzhen Wu, Youfeng Yue, Jian Liu, Wenjun Zhang, Xudong Yang, Han Chen, Enbing Bi, Islam Ashraful, Michael Grätzel, and Liyuan Han. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, 350(6263):944–948, 2015.
- [51] Hsin-Hsiang Huang, Qi-Han Liu, Hsinhan Tsai, Shreetu Shrestha, Li-Yun Su, Po-Tuan Chen, Yu-Ting Chen, Tso-An Yang, Hsin Lu, Ching-Hsiang Chuang, King-Fu Lin, Syang-Peng Rwei, Wanyi Nie, and Leeyih Wang. A simple one-step method with wide processing window for high-quality perovskite mini-module fabrication. *Joule*, 5(4):958–974, 2021.
- [52] Zhengguo Xiao, Cheng Bi, Yuchuan Shao, Qingfeng Dong, Qi Wang, Yongbo Yuan, Chengong Wang, Yongli Gao, and Jinsong Huang. Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers. *Energy Environ. Sci.*, 7:2619–2623, 2014.

- [53] Jingbi You, Lei Meng, Tze-Bin Song, Tzung-Fang Guo, Yang (Michael) Yang, Wei-Hsuan Chang, Ziruo Hong, Huajun Chen, Huanping Zhou, Qi Chen, Yongsheng Liu, Nicholas De Marco, and Yang Yang. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nature Nanotechnology*, (11):75–81, 2016.
- [54] Cheng Bi, Qi Wang, Yuchuan Shao, Yongbo Yuan, Zhengguo Xiao, and Jinsong Huang. Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells. *Nature Communications*, 6(7747), 2015.
- [55] Lei Meng, Jingbi You, Tzung-Fang Guo, and Yang Yang. Recent advances in the inverted planar structure of perovskite solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 49(1):155–165, 2016. PMID: 26693663.
- [56] Olga Malinkiewicz, Yong Hui Lee Aswani Yella, Guillermo Mínguez Espallargas, Michael Graetzel, Mohammad K. Nazeeruddin, and Henk J. Bolink. Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers. *Nature Photonics*, (8):128–132, 2014.
- [57] Saeid Asgary, Hossain Milani Moghaddam, Ali Bahari, and Raheleh Mohammadpour. Role of bcp layer on nonlinear properties of perovskite solar cell. *Solar Energy*, 213:383–391, 2021.
- [58] Jingbi You, Yang (Michael) Yang, Ziruo Hong, Tze-Bin Song, Lei Meng, Yongsheng Liu, Chengyang Jiang, Huanping Zhou, Wei-Hsuan Chang, Gang Li, and Yang Yang. Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. *Applied Physics Letters*, 105(18):183902, 2014.
- [59] Jangwon Seo, Sangman Park, Young Chan Kim, Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Sung Cheol Yoon, and Sang Il Seok. Benefits of very thin pcbm and lif layers for solution-processed p–i–n perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 7:2642–2646, 2014.
- [60] Jong H. Kim, Po-Wei Liang, Spencer T. Williams, Namchul Cho, Chu-Chen Chueh, Micah S. Glaz, David S. Ginger, and Alex K.-Y. Jen. High-performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper-doped nickel oxide hole-transporting layer. *Advanced Materials*, 27(4):695–701, 2015.
- [61] Ye-Jin Jeon, Sehyun Lee, Rira Kang, Jueng-Eun Kim, Jun-Seok Yeo, Seung-Hoon Lee, Seok-Soon Kim, Jin-Mun Yun, and Dong-Yu Kim. Planar heterojunction

- perovskite solar cells with superior reproducibility. *Scientific Reports*, 4(6953), 2014.
- [62] Mark T. Weller, Oliver J. Weber, Jarvist M. Frost, and Aron Walsh. Cubic perovskite structure of black formamidinium lead iodide, α -[hc(nh₂)₂]pb₃i₃, at 298 k. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(16):3209–3212, 2015.
- [63] Sateesh Prathapani, Parag Bhargava, and Sudhanshu Mallick. Electronic band structure and carrier concentration of formamidinium–cesium mixed cation lead mixed halide hybrid perovskites. *Applied Physics Letters*, 112(9):092104, 2018.
- [64] Da-Xing Yuan, Xiao-Dong Yuan, Qing-Yang Xu, Mei-Feng Xu, Xiao-Bo Shi, Zhao-Kui Wang, and Liang-Sheng Liao. A solution-processed bathocuproine cathode interfacial layer for high-performance bromine–iodine perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:26653–26658, 2015.
- [65] Naoyuki Shibayama, Hiroyuki Kanda, Tae Woong Kim, Hiroshi Segawa, and Seigo Ito. Design of bcp buffer layer for inverted perovskite solar cells using ideal factor. *APL Materials*, 7(3):031117, 2019.
- [66] Martin Stolterfoht, Christian M. Wolff, José A. Márquez, Shanshan Zhang, Charles J. Hages, Daniel Rothhardt, Steve Albrecht, Paul L. Burn, Paul Meredith, Thomas Unold, and Dieter Neher. Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells. *Nature Energy*, 3:847–854, 2018.
- [67] Christian M. Wolff, Pietro Caprioglio, Martin Stolterfoht, and Dieter Neher. Non-radiative recombination in perovskite solar cells: The role of interfaces. *Advanced Materials*, 31(52):1902762, 2019.
- [68] Silvia Colella, Edoardo Mosconi, Paolo Fedeli, Andrea Listorti, Aurora Rizzo, Francesco Gazza, Fabio Orlandi, Patrizia Ferro, Tullo Besagni, Gianluca Calestani, Filippo De Angelis, Roberto Mosca, and Giuseppe Gigli. Mapb_{3-x}cl_x mixed halide perovskite for hybrid solar cells: the role of chloride as dopant on the transport and structural properties. *MRS Online Proceedings Library*, (1667):41–46, 2014.
- [69] Giulia Longo, Suhas Mahesh, Leonardo R. V. Buizza, Adam D. Wright, Alexandra J. Ramadan, Mojtaba Abdi-Jalebi, Pabitra K. Nayak, Laura M. Herz, and Henry J. Snaith. Understanding the performance-limiting factors of cs₂agbibr₆ double-perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 5:2200–2207, 2019.

- [70] AF simulations. Quokka3, a software to simulate (silicon) solar cells in 3d faster and more complete than ever. <https://www.quokka3.com/>, 2021. Revisado en diciembre del 2022.
- [71] Inc. Synopsys. Synopsis tcad. <https://www.synopsys.com/silicon/tcad.html>, 2022. Revisado en diciembre del 2022.
- [72] OghmaNano. Oghmanano - organic and hybrid material nano simulation tool. <https://www.oghma-nano.com>, 2022. Revisado en diciembre del 2022.
- [73] Inc. Silvaco. Victory device simulator. <https://silvaco.com/tcad/victory-device-3d/>, 2022. Revisado en diciembre del 2022.
- [74] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:527–532, 2000.
- [75] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, and A. Abass. Advanced electrical simulation of thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 535:296–301, 2013.
- [76] K. Decock, P. Zabierowski, and M. Burgelman. Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 111:043703, 2012.
- [77] K. Decock, S. Khelifi, and M. Burgelman. Modelling multivalent defects in thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 519:7481–7484, 2011.
- [78] J. Verschraegen and M. Burgelman. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps. *Thin Solid Films*, 515:6276–6279, 2007.
- [79] Oscar O. Melo M., Luis A. López P., and Sandra E. Melo M. *Diseño de Experimentos. Métodos y Aplicaciones*. Universidad Nacional de Colombia, 2 edition, 2020.
- [80] Universidad Carlos III de Madrid. Introducción al diseño de experimentos, 2022.
- [81] R. N. Kacker, E. S. Lagergren, and J.J. Filliben. Taguchi’s orthogonal arrays are classical designs of experiments. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 95(5):577–591, 1991.
- [82] A.D. Yablon. *Optical Fiber Fusion Splicing*. Springer Series in Optical Sciences. Springer, 2005.

- [83] Sateesh Prathapani, Parag Bhargava, and Sudhanshu Mallick. Electronic band structure and carrier concentration of formamidinium–cesium mixed cation lead mixed halide hybrid perovskites. *Applied Physics Letters*, 112(9):092104, 2018.
- [84] Yuri Gurevich and Miguel Meléndez. *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares*. Fondo de cultura Económica, 1 edition, 2010.
- [85] Phil Calado, Dan Burkitt, Jizhong Yao, Joel Troughton, Trystan M. Watson, Matt J. Carnie, Andrew M. Telford, Brian C. O’Regan, Jenny Nelson, and Piers R.F. Barnes. Identifying dominant recombination mechanisms in perovskite solar cells by measuring the transient ideality factor. *Phys. Rev. Applied*, 11:044005, Apr 2019.
- [86] Pietro Caprioglio, Christian M. Wolff, Oskar J. Sandberg, Ardalan Armin, Bernd Rech, Steve Albrecht, Dieter Neher, and Martin Stoltorfoht. On the origin of the ideality factor in perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 10(27):2000502, 2020.
- [87] Xiaopeng Zheng, Yi Hou, Chunxiong Bao, Jun Yin, Fanglong Yuan, Ziru Huang, Kepeng Song, Jiakai Liu, Joel Troughton, Nicola Gasparini, Chun Zhou, Yuanbao Lin, Ding-Jiang Xue, Bin Chen, Andrew K. Johnston, Nini Wei, Mohamed Nejib Hedhili, Mingyang Wei, Abdullah Y. Alsalloum, Partha Maity, Bekir Turedi, Chen Yang, Derya Baran, Thomas D. Anthopoulos, Yu Han, Zheng-Hong Lu, Omar F. Mohammed, Feng Gao, Edward H. Sargent, and Osman M. Bakr. Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3 %-efficiency inverted perovskite solar cells. *Nature Energy*, 5:131–140, 2020.
- [88] Martin A. Green and Thomas Bein. Perovskite cells charge forward. *Nature Materials*, 14(6):559–561, 2015.
- [89] Naveen Kumar Elumalai and Ashraf Uddin. Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 157:476–509, 2016.
- [90] Holger Röhm, Tobias Leonhard, Michael J. Hoffmannbc, and Alexander Colmann. Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite thin-films. *Energy & Environmental Science*, 10:950, 2017.
- [91] Sarah M. Vorpahl, Rajiv Giridharagopal, Giles E. Eperon, Ilka M. Hermes, Stefan A. L. Weber, and David S. Ginger. Orientation of ferroelectric domains and

- disappearance upon heating methylammonium lead triiodide perovskite from tetragonal to cubic phase. *ACS Applied Energy Materials*, 1:1534–1539, 2018.
- [92] Ziyad Salameh. *Renewable Energy System Design*. Elsevier, 1 edition, 2014.
- [93] Kakkan Ramalingam and Chandrasen Indulkar. *Solar Energy and Photovoltaic Technology*. Distributed Generation Systems, Delhi, India, 2017.
- [94] Tiantian Zhang, Meng Wang, and Hongxing Yang. A review of the energy performance and life-cycle assessment of building-integrated photovoltaic (bipv) systems. *Energies*, 11(11), 2018.
- [95] Wim C. Sinke. Development of photovoltaic technologies for global impact. *Renewable Energy*, 138:911–914, 2019.