



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS
RENOVABLES

MAESTRÍA EN MATERIALES Y SISTEMAS ENERGÉTICOS RENOVABLES

TESIS

**“Simulación Numérica de Celda Solar de Perovskita con la
Incorporación de ZnO como Capa Transportadora de
Electrones”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN MATERIALES Y SISTEMAS ENÉRGICOS RENOVABLES

PRESENTA
ING. EBER ANTONIO ROBLERO CASTAÑÓN

DIRECTOR:
DR. CARLOS ALONSO MEZA AVENDAÑO

CODIRECTOR:
DR. ISAAC MONTOYA DE LOS SANTOS

Tuxtla Gutiérrez; Chiapas

septiembre del 2024



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS AUTÓNOMA

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 18 de septiembre de 2024

Oficio No. SA/DIP/0658/2024

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

C. Eber Antonio Roblero Castañón

CVU: 1181130

Candidato al Grado de Maestro en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables

Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables

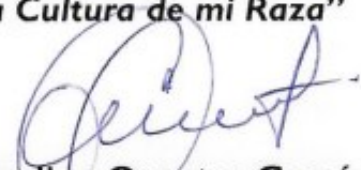
UNICACH

Presente

Con fundamento en la **opinión favorable** emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado **Simulación Numérica de Celda Solar de Perovskita con la Incorporación de ZnO como Capa Transportadora de Electrones** cuyo Director de tesis es el Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño (CVU: 402165) y Co-Director el Dr. Isaac Montoya De Los Santos (CVU: 402353) quienes avalan el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo **autoriza** la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el **Grado de Maestro en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

Atentamente
"Por la Cultura de mi Raza"


Dra. Carolina Orantes García
Directora



C.c.p. Dr. José Francisco Pola Albores, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables UNICACH. Para su conocimiento.
Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño, Coordinador del Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.
Archivo/minutario.
RJAG/COG/hyb/igp/gtr

2024 Año de Felipe Carrillo Puerto
BENEMÉRITO DEL PROLETARIADO,
REVOLUCIONARIO Y DEFENSOR DEL MAYAB.



Secretaría Académica
Dirección de Investigación y Posgrado
Libramiento Norte Poniente No. 1150
Colonia Lajas Maciel C.P. 29039
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México
Tel: (961) 6170440 EXT. 4360
investigacionyposgrado@unicach.mx

Agradecimientos

A Dios por permitirme continuar en este plano existencial, para la culminación de este trabajo.

A mis asesores, Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño y Dr. Isaac Montoya de los Santos por transmitir parte de sus conocimientos, además de su valioso tiempo, apoyo y dedicación para que este trabajo se lograra.

A mi familia por el apoyo incondicional y las motivaciones que me brindaron en cada momento para finalizar mis estudios.

A esa persona que en su momento fue mi compañera de estudios ahora mi amiga y compañera de vida, por brindarme los ánimos para seguir adelante, su apoyo incondicional en todo momento, pero sobre todo por transmitir su conocimiento para la culminación de este proyecto.

A mis compañeros y compañeras de posgrados, siendo pocos los que perduraran con una amistad, los cuales me brindaron parte de sus conocimientos, experiencias y consejos.

A mis maestros por sus enseñanzas y consejos en cada etapa del posgrado.

A la mamá de mi hija que a pesar de las circunstancias me brindo el apoyo necesario, para concluir con este proyecto.

A mi hija Isabella Roblero Arreaga, por ser el engrane que mueve todas las piezas de mi vida. Por su comprensión ante todas las dificultades que se presentaron para lograr que esto finalizara.

Al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIIER-UNICACH) por el apoyo de sus instalaciones y sus equipos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado a través de la beca de manutención durante el tiempo de estudios del posgrado.

Resumen

En este estudio se utilizó al óxido de zinc (ZnO) como una capa transportadora de electrones (ETL), debido a sus sobresalientes propiedades semiconductoras y su proceso de síntesis sencillo en comparación con otros semiconductores. Obteniendo películas delgadas con tiempo de depósito de 3 y 5 días a temperaturas bajas por medio de la técnica de baño químico y con tratamientos térmicos de 400°C y 500°C con tiempos de 1, 3 y 5 horas de recocido, analizando el espesor, morfología, estructura y sus propiedades ópticas.

El análisis teórico de la capa transportadora de electrones (ETL por sus siglas en inglés) se llevó a cabo utilizando el simulador de celdas solares SCAPS 1-D. Al ingresar los valores experimentales del ZnO, se obtuvo una eficiencia de conversión de energía (η) del 5.89%. No obstante, se identificaron parámetros clave que influyeron en la mejora de la conversión de energía de la celda, como la densidad de cargas aceptoras, el espesor y la afinidad electrónica. Esto resultó en un aumento del voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente (J_{sc}) y el factor de forma (FF), logrando una diferencia del 3.82% de conversión de energía (η) con respecto al valor inicial establecido.

Abstract

In this study, zinc oxide (ZnO) was used as an electron transport layer (ETL) due to its outstanding semiconductor properties and its simple synthesis process compared to other semiconductors. Thin films were obtained with deposition times of 3 and 5 days at low temperatures using the chemical bath technique and with thermal treatments of 400°C and 500°C with annealing times of 1, 3, and 5 hours, analyzing thickness, morphology, structure, and optical properties.

The theoretical analysis of the electron transport layer (ETL) was carried out using the SCAPS 1-D solar cell simulator. By inputting experimental values of ZnO, an energy conversion efficiency (η) of 5.89% was obtained. However, key parameters influencing the cell's energy conversion improvement were identified, such as acceptor charge density, thickness, and electron affinity. This resulted in an increase in open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current density (J_{sc}), and fill factor (FF), achieving an energy conversion efficiency (η) of 3.82% compared to the initial established value.

Contenido

Agradecimientos	I
Resumen	II
Abstract	II
Contenido	III
Índice de tablas	VI
Índice de figuras	VII
CAPITULO I. Introducción	1
Planteamiento del problema.....	2
Justificación	3
Objetivo general.....	4
Objetivo específico	4
Hipótesis.	4
Capitulo II. Estado del arte	5
Capitulo III. Fundamento Teórico.....	14
3.1 Efecto Fotovoltaico	14
3.2 Conductividad eléctrica en solidos	16
3.3 Estructura de la banda de energía en sólidos	18
3.4 Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos.....	21
3.4.1 Semiconductores intrínsecos	21
3.4.2 Semiconductores extrínsecos	23
3.5 Unión PN	24
3.6 Películas delgadas	26
3.7 Propiedades y aplicaciones del oxido de zinc (ZnO).....	28
3.8 Depósitos de películas delgadas	30

3.8.1 Depósitos de películas delgadas por tratamiento físico	31
3.8.2 Depósitos de películas delgadas por tratamiento químico	33
3.9 Método de depósito por baño químico.....	36
3.10 Técnicas de caracterización	40
3.10.1 Difracción de rayos X	40
3.10.2 Espectroscopia ultra violeta-visible (UV-Vis)	42
3.10.3 Microscopio de fuerza atómica (MFA)	44
3.11 Parámetros de salida de una celda solar.....	45
3.11.1 Corriente de cortocircuito.....	47
3.11.2 Voltaje a circuito abierto	48
3.11.3 Factor de llenado	49
3.11.4 Eficiencia de conversión	51
3.12 Funcionamiento de la celda solar de perovskita	51
3.13 Celda solar metilamonio yoduro de plomo (MAPbI ₃).....	54
3.14 Óxido de Zinc como capa transportadora de electrones	56
3.15 Celda solar de perovskita inorgánica	58
3.16 Simulador de capacitancia de celdas solares (SCAPS 1).....	58
3.16.1 Ecuación de Poisson.....	59
3.16.2 Ecuación de densidad de corriente total	61
3.16.3 Ecuación de continuidad	62
CAPITULO IV. Desarrollo experimental-teórico	63
4.1 Depósito por baño químico	63
4.2 Películas delgadas de ZnO por depósito de baño químico	64
4.2 Técnicas de caracterización de películas delgadas de ZnO	65
4.3 Simulación de celda solar de perovskita	65

Lista de operación.....	66
Decretar problema.	67
Resultados.....	67
4.4 Configuración y parámetros del dispositivo	68
Capítulo V. Resultados.....	70
5.1 Caracterización estructural (Difractómetro de rayos X).....	70
5.2 Caracterización Morfológica (AFM)	76
5.3 Caracterización óptica (Espectroscopia UV-Vis).....	82
5.4 Espesores	90
5.5 Software SCAPS 1D.....	91
5.5.1 Simulación de celda solar de referencia.....	91
5.5.2 Simulación de celda solar de PVK considerando propiedades experimentales de ZnO.....	93
5.5.3 Efecto del espesor del ZnO en el desempeño de la celda solar.....	96
5.5.4 Efecto de densidades de cargas aceptoras (N_A) y donoras (N_D) del ZnO en el desempeño de la celda solar	96
5.5.5 Efecto de la permitividad dieléctrica del ZnO en el desempeño de la celda solar	98
5.5.6 Efecto de la densidad de defectos en bulto (N_T) en el desempeño de la celda solar	99
5.5.7 Optimización de celda solar de perovskita.....	100
5.5.8 Mejora de estabilidad en la celda solar de perovskita (MAPI) a través de fullereno	102
5.5.9 Mejora de estabilidad de la celda solar a través del uso de una perovskita inorgánica ($CsSnGeI_3$).....	104
Capítulo VI. Conclusiones	106

Conclusiones	106
Trabajos a futuro	108
Referencias	109

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Parámetros usados para la simulación de las capas semiconductoras.</i>	<i>9</i>
<i>Tabla 2. Diseño de los parámetros de la celda solar de perovskita con ZnO como ETL.</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 3. Parámetros de los materiales que conforman a la celda solar de perovskita.</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 4. Valores obtenidos de las películas de ZnO con tres días de depósito.</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 5. Valores obtenidos de las películas de ZnO con cinco días de depósito.</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 6. Espesores a 3 días de depósito del ZnO.</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 7. Espesores a 5 días de depósito del ZnO.</i>	<i>91</i>
<i>Tabla 8. Parámetros de salida de la celda de referencia y de simulación.</i>	<i>92</i>
<i>Tabla 9. Parámetros de entrada con valores experimentales de ZnO.</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 10. Parámetros de salida de la celda solar de PVk usando datos experimentales de ZnO.</i>	<i>95</i>
<i>Tabla 11. Valores óptimos en la capa transportadora de electrones para el mejoramiento en la celda solar.</i>	<i>101</i>
<i>Tabla 12. Parámetros de salida optimizados de la celda solar de PVK.</i>	<i>101</i>
<i>Tabla 13. Valores de los parámetros de entrada de la interfaz con la incorporación del fullereno.</i>	<i>102</i>

Índice de figuras

<i>Figura 1. Banda prohibida en los semiconductores.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2. Generación de un par electrón (-), hueco (+), a partir de la energía del fotón.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 3. Una celda solar aprovecha este efecto, a partir de las uniones y de la energía del fotón (E_{ph}).</i>	<i>16</i>
<i>Figura 4. Por cada átomo los niveles de energía se extienden en bandas cuando aumenta el número de electrones agrupados (ciencia e ingeniería).</i>	<i>19</i>
<i>Figura 5. Diversas estructuras de bandas de electrones posibles en sólidos a 0 K.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 6. Esquema de la distribución de Fermi y la energía de Fermi para un semiconductor intrínseco para $T > 0$.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 7. Densidades de electrones y huecos en un semiconductor intrínseco.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 8. Unión de un material tipo P-N.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 9. Doblamiento de bandas, formando una interfaz conocida como la región de agotamiento.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 10. Modelo simple de los efectos de la recombinación del límite de granos en la capa absorbente de un material policristalino.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11. Flujo de carga en una típica celda solar de hetero uniones policristalinas.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 12. Diagrama esquemático de las técnicas de depósito de películas delgadas.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 13. Diversos métodos de depósito por medio Químico.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 14. Dispositivo de baño químico representando por cada una de las partes que lo componen.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 15. Representación esquemática de la reflexión de ondas de un plano enrejado, ángulo de Bragg.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 16. Muestra los componentes y el funcionamiento de un espectrómetro. En 1) la luz de la fuente se envía a la muestra, y luego la luz reflejada o transmitida es</i>	

<i>dispersada en longitud de onda por un monocromador o un policromador para ser registrada por el detector.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 17. Mecanismo del voladizo y la punta de la sonda de un MFA, cuando se incide un haz de luz.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 18. Funcionamiento de una celda solar al estar en oscuridad y con luz.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 19. Los valores máximos alcanzados de V_{mp}, I_{mp} darán como resultado al factor de llenado en una celda solar.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 20. Estructura de una celda de Pervoskita.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 21. Estructura cristalina de perovskitas híbridas de halogenuros metálicos orgánico-inorgánicos con la fórmula química genérica ABX_3 (Fthenakis, 2018)... </i>	<i>53</i>
<i>Figura 22. a) Estructura cristalina de la perovskita de la forma ABX_3, donde BX_6 forma un octaedro, también se encuentra un catión A más grande ocupado en el sitio cuboctaedro b) celda unitaria de perovskita cubica $MAPbI_3$ (Hussain et al., 2018).</i>	<i>55</i>
<i>Figura 23. Depósito de películas delgadas por baño químico.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 24. Procedimiento empleado en la simulación.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 25. Configuración de la estructura PVK usado en SCAPS para la simulación.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 26. Difractograma correspondiente a películas con tres días de depósito de ZnO, a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un intervalo de tiempo de 1, 3 y 5 horas.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 27. Difractograma correspondiente a películas con tres días de depósito de ZnO, a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un intervalo de tiempo de 1, 3 y 5 horas.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 28. Difractograma correspondiente a películas con cinco días de depósito de ZnO, a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un intervalo de tiempo de 1, 3 y 5 horas.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 29. Difractograma correspondiente a películas con cinco días de depósito de ZnO, a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un intervalo de tiempo de 1, 3 y 5 horas.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 30. Análisis morfológico por medio de AFM de películas con 3 días de depósito mediante DQB con tratamiento térmico a 400°C a diferentes tiempos a) 1 hora, b) 3 horas y c) 5 horas.</i>	<i>78</i>

<i>Figura 31. Análisis morfológico por medio de AFM de películas con 3 días de depósito mediante DQB con tratamiento térmico a 500°C a diferentes tiempos a) 1 hora, b) 3 horas y c) 5 horas.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 32. Análisis morfológico por medio de AFM de películas con 5 días de depósito mediante DQB con tratamiento térmico a 400°C a diferentes tiempos a) 1 hora, b) 3 horas y c) 5 horas.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 33. Análisis morfológico por medio de AFM de películas con 5 días de depósito mediante DQB con tratamiento térmico a 500°C a diferentes tiempos a) 1 hora, b) 3 horas y c) 5 horas.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 34. a) Porcentaje de transmitancia en películas de ZnO a 400°C con un tiempo de 1 hora, 3 horas y 5 horas. b) valores del coeficiente de absorción obtenidos de a partir de los valores de transmitancia.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 35. a) Porcentaje de transmitancia en películas de ZnO a 500°C con un tiempo de 1 hora, 3 horas y 5 horas. b) valores del coeficiente de absorción obtenidos de a partir de los valores de transmitancia.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 36. a) Porcentaje de transmitancia en películas de ZnO a 400°C con un tiempo de 1 hora, 3 horas y 5 horas. b) valores del coeficiente de absorción obtenidos de a partir de los valores de transmitancia.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 37. a) Porcentaje de transmitancia en películas de ZnO a 500°C con un tiempo de 1 hora, 3 horas y 5 horas. b) valores del coeficiente de absorción obtenidos de a partir de los valores de transmitancia.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 38. Valores de las bandas prohibidas con una temperatura de tratamiento térmico de 400°C, con tiempos de 1, 3 y 5 horas de recocido.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 39. Valores de las bandas prohibidas con una temperatura de tratamiento térmico de 500°C, de 1, 3 y 5 horas de recocido.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 40. Valores de las bandas prohibidas con una temperatura de tratamiento térmico de 400°C, de 1, 3 y 5 horas de recocido.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 41. Valores de las bandas prohibidas con una temperatura de tratamiento térmico de 500°C, de 1, 3 y 5 horas de recocido.</i>	<i>89</i>

Figura 42. a) relación entre la J_{sc} (mA cm^{-2}) y V (v) de la celda de referencia con respecto a la celda de simulación. b) la curva de la eficiencia cuántica obtenida teóricamente.	92
Figura 43. Relación entre la J_{sc} (mA cm^{-2}) y V (v) con valores experimentales del ZnO. b) la curva de la eficiencia cuántica obtenida teóricamente.	95
Figura 44. Análisis de espesores en la capa transportadora de electrones (ZnO), con un intervalo de 100-300 nm, con respecto a los parámetros de salida de la celda solar.	96
Figura 45. Análisis de la densidad de cargasceptoras en la capa transportadora de electrones tipo n del ZnO, mostrando cómo el aumento de las de cargas tipo p influye en los parámetros de salida de la celda solar.	98
Figura 46. Análisis de la densidad de cargas donantes en la capa transportadora de electrones tipo n del ZnO, mostrando cómo el aumento de los mismos portadores de carga influye en los parámetros de salida de la celda solar.	98
Figura 47. Análisis mediante el software SCAPS 1-D correspondiente a la permitividad dieléctrica del ZnO como ETL. Demostrando cómo afecta en los parámetros de salida de la celda solar.	99
Figura 48. Análisis de la densidad de defectos con cargasceptoras del ZnO usado como una capa transportadora de electrones.	100
Figura 49. Mejoramiento en la eficiencia de conversión de energía de la celda solar a) curva J-V de la celda de PVK b) curva de la eficiencia cuántica con respecto a la longitud de onda.	101
Figura 50. Incorporación de la capa de fullereno como interfaz entre la capa ETL y el absorbedor a) curva J-V de la celda de PVK b) curva de la eficiencia cuántica.	103
Figura 51. Análisis de la variación de espesores en la capa de fullereno y su influencia en los parámetros de salida de la celda solar.	103
Figura 52. Valores de la eficiencia cuántica al incorporar la interfaz del fullereno.	104

Figura 53. Incorporación de PVK inorgánica (CsSnGeI_3), con valores en los parámetros de salida de la celda solar. Obteniendo la curva J - V y la eficiencia cuántica. 105

CAPITULO I. Introducción

Como resultado del aumento de la demanda energética y de la contaminación se analiza la trayectoria que se deben de seguir para conseguir una mitigación del aumento de la temperatura global (2°C) (IRENA, 2021). La implementación de las energías limpias contribuye a reducir tales efectos, entre ellas se encuentran: la energía eólica, mareomotriz, biomasa y una de las más importantes la energía solar.

En la actualidad se han desarrollado nuevas tecnologías en el aprovechamiento de la energía solar, permitiendo el avance de nuevas celdas fotovoltaicas como son las de tercera generación, dispositivos híbridos basados en perovskitas orgánicos - inorgánicos, moléculas orgánicas, kesteritas, puntos cuánticos o una arquitectura sensibilizada por colorante (Otalora et al., 2021).

Por lo tanto, en este trabajo se pretende abordar a la energía solar por medio del uso de materiales innovadores como son las celdas fotovoltaicas de perovskita con incorporación de ZnO, en la capa transportadora de electrones (ETL por sus siglas en inglés)

Las celdas de perovskitas han atraído la atención de la investigación debido a su potencial como celda fotovoltaica de próxima generación. En un período de tiempo relativamente corto, esta tecnología ha alcanzado una eficiencia récord del 25,5 % en laboratorio, superando el rendimiento de otras tecnologías fotovoltaicas como los dispositivos de película delgada de Si amorfo, CdTe y CIGS. La celda solar ha superado la eficiencia récord de las celdas de silicio policristalino. Actualmente, la celda solar de perovskita emerge como un posible candidato para hacer la transición a una producción a nivel industrial.(Otalora et al., 2021)

El gran avance en las celdas solares de perovskita fue hecho posible al explotar la alta movilidad par electrón-hueco, el coeficiente de absorción mejorado y la banda prohibida ajustable del material absorbente.(Aseena et al., 2020a). Sin embargo, entre los diferentes materiales híbridos de perovskita orgánicos e inorgánicos, el metilamonio triyoduro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, también conocido como MAPbI_3), sigue siendo una opción popular como

absorbente debido a su bajo costo y con un amplio rango de absorción espectral en toda la región ultravioleta-visible hasta aproximadamente 825 nm, con una alta movilidad hasta $66 \text{ cm}^2/\text{V/s}$, una banda prohibida ajustable y baja tasa de recombinación de portadores.(Huang & Tang, 2021a).

Tomando en cuenta que estos dispositivos fotovoltaicos se basan en uniones de semiconductores, uno de los compuestos utilizados en la arquitectura de estos dispositivos es el Óxido de Zinc (ZnO), como una capa compacta. Si bien el ZnO es un material que cuenta con una mayor movilidad de electrones, una alineación de banda de energía similar al TiO_2 y una baja temperatura de procesamiento, es un candidato ideal para el acoplamiento en una celda solar de perovskita.(Otalora et al., 2021)

Para mejorar el rendimiento de las celdas solares se han desarrollado softwares que permiten simular la creación de una celda solar, con la ventaja de reducir costos en materiales para pruebas en laboratorio. Entre ellos se encuentra “SCAPS-1D” (Solar Cell Capacitance Simulator), con el cual se pretende encontrar la mayor eficiencia en la celda solar de perovskita, variando los parámetros en su estructura, pero sobre todo en la ETL, hasta obtener el mejor rendimiento en la simulación.

Planteamiento del problema

El material transportador de electrones (ETM por sus siglas en inglés) se considera una parte importante dentro de la estructura de la celda de perovskita ya que se utiliza para transferir y recolectar electrones fotoinducidos y, al mismo tiempo, inhibir los huecos de reflujo. Por lo tanto, para conseguir una celda solar de perovskita eficiente, es fundamental requerir con un material transportador de electrones adecuado (Naji et al., 2021).

Justificación

Se han optado nuevas tecnologías en la estructura y acoplamiento de las celdas solares usando componentes orgánicos e inorgánicos con la finalidad de alcanzar mejores eficiencias que las actuales que se encuentra en 25.40%, tal es el caso de las celdas solares de pervoskitas. (Ayad et al., 2021).

Debido a las ventajas que cuentan los óxidos metálicos por su alta movilidad de electrones y la facilidad de fabricación, se consideran aptos para la capa de encapsulación interfacial sin afectar el rendimiento del dispositivo fotovoltaico. Por lo tanto, varios grupos de investigadores han aplicado óxidos metálicos.

Por tal motivo, una de las mejores alternativas es el uso de ZnO como capa transportadora de electrones, la cual se ha utilizado ampliamente en celdas solares sensibilizadas por colorante y celdas solares orgánicas, debido a una movilidad de electrones mucho mayor y una temperatura de fabricación mucha más baja (Wu et al., 2022).

A su vez, la fabricación de celdas solares fotovoltaicas ha permitido el desarrollo de softwares de simulación, como una herramienta para mejorar la eficiencia, en las celdas solares economizando materiales y tiempos empleados en los laboratorios. Tal como es el simulador de capacitancia de celda solar (SCAPS-1D). Este software es un programa de simulación unidimensional con siete capas de entrada de semiconductores desarrollado por un grupo de investigadores fotovoltaicos del Departamento de Electrónica y Sistemas de Información de la Universidad de Gent, Bélgica. Fue ampliamente utilizado para modelar y simular tecnologías de celdas solares, incluidas Si, CIGS y CdTe. Recientemente, se ha utilizado en gran medida para encontrar parámetros óptimos para mejorar la eficiencia de las celdas solares de perovskita. SCAPS-1D se utiliza para describir la física del modelo de celda solar y el análisis del mecanismo de recombinación, la distribución del campo eléctrico, transporte de carga y densidades de corriente. Resuelve las ecuaciones básicas de semiconductores en estado estacionario en una dimensión.

Objetivo general

Analizar la influencia de la incorporación del Óxido de Zinc (ZnO) como capa transportadora de electrones en el desempeño de la celda solar de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) a través de SCAPS-1D.

Objetivo específico

- Simular celda de perovskita mediante SCAPS-1D
- Analizar el efecto de incorporación del Óxido de Zinc como capa transportadora de electrones
- Examinar el efecto de la densidad en bulto y espesores en la capa transportadora de electrones
- Optimizar la celda solar de perovskita

Hipótesis.

Se incorporará el ZnO como capa transportadora de electrones, en la estructura de la celda de referencia de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), mediante el simulador numérico para celdas solares SCAPS, lo que permitirá mejorar el aumento de transporte de carga de electrones, con lo que conllevará a tener una mejor eficiencia en la celda.

Capítulo II. Estado del arte

En la última década, la generación fotovoltaica ha pasado de ser un extraño a uno de los contribuyentes importantes de la transición energética en curso, con aproximadamente el 1,7 % de la electricidad mundial proporcionada por celdas solares (Almosni et al., 2018), esto gracias a los avances tecnológicos y científicos, que se siguen desarrollando hasta la actualidad, buscando una mejora en los materiales. A consecuencia de ello se han clasificado como primera, segunda y tercera generación alcanzando una eficiencia del 47.1 % de conversión de energía solar-eléctrica (*Device Performance | Photovoltaic Research | NREL*, n.d.).

Dentro de la clasificación de la celda solar de tercera generación se encuentran las perovskitas, un material de tipo orgánico e inorgánico utilizado en los dispositivos fotovoltaicos, por sus características optoelectrónicas, por ello la formación de estructuras con uniones de materiales semiconductores ha dado lugar a diversas investigaciones a nivel experimental. Como es el depósito de polímeros sobre las capas ETL, tal como lo menciona (Rodríguez et al., 2021). En el cual el PC₇₁BM, asegura una separación adecuada dentro de ZnO y perovskita y, al mismo tiempo, induce una resistencia en serie mínima para lograr el mejor rendimiento fotovoltaico del 13,3% en las celdas solares de perovskitas (PSC por sus siglas en inglés) planas basadas en ZnO/ PC₇₁BM. Los resultados experimentales demuestran que las capas de PC₇₁BM suprimen hasta cierto punto la descomposición térmica del perovskita en la proximidad del ZnO. Sin embargo, observamos que el efecto de protección de la capa intermedia PC₇₁BM bajo iluminación continua en un ambiente de alta HR (60–65 %) es más bajo de lo esperado. Los PSC basados en ZnO pierden alrededor del 20 % de su eficiencia original después de 30 minutos de iluminación continua, mientras que dicha pérdida en los dispositivos basados en ZnO/PC₇₁BM es de alrededor del 30 al 40 %. La alta humedad debería desempeñar un papel importante en la degradación de PC₇₁BM.

Como resultado de nuevas investigaciones, para el desempeño en las celdas solares de perovskitas se han realizados modificaciones dentro de su estructura, tal como, el diseño de una novedosa arquitectura de núcleo-capa, de 1D ZnO@ZnS, para suprimir los efectos negativos de la superficie de ZnO sobre el rendimiento fotovoltaico de las celdas solares de

perovskita, La carcasa compacta de ZnS preparada por reacción química in situ, las cuales construye niveles de energía en cascada en ZnO/ZnS/perovskita para facilitar el transporte del portador y deprimir la recombinación de carga, teniendo una mejora en la eficiencia de conversión energía del 17%, al 20.6%, con dicha estructura planteada. (Chen et al., 2021).

Sin embargo, también se ha demostrado que una estrategia eficiente es el uso de una capa fotoactiva de perovskita con excelentes méritos optoelectrónicos mediante la utilización de polímero de polianilina como aditivo eficiente para mejorar la calidad del perovskita. Como resultado, se demostró que el pequeño contenido de polianilina (PANI) proporciona no solo la supresión de defectos en la perovskita y yoduro de plomo, sino que también produce un impacto de estabilización. Se encontró que el aditivo PANI con una concentración óptima del 4% mejora la eficiencia de conversión de energía de la celda planar de perovskita del 12.72% al 17.39% con un efecto de histéresis insignificante.(Naji et al., 2021).

Si bien la inestabilidad de las PSC orgánicas es por su sensibilidad a la humedad y al oxígeno limitando seriamente su aplicación comercial, por consiguiente se han realizado investigaciones en su estructura para mejorarla tal como lo demuestra (Ziyu et al., 2021) donde llevo a cabo dos tipos de modificación para ZnO, dopando al ZnO o introduciendo una capa modificada en ZnO para mejorar las propiedades de la superficie, en una estructura conformada por vidrio/ITO/ZnO o E-ZnO/MAPbI₃/spiro-OMeTAD. Donde la perovskita de metilamonio yoduro de plomo mejor conocido como MAPbI₃ se fabricó mediante un método de recocido y sin disolventes, que evita de manera eficiente las reacciones de transferencia de protones entre ZnO y MAPbI₃ durante el crecimiento de la perovskita, beneficiando significativamente la estabilidad de la perovskita hasta un 95% de eficiencia en su valor inicial cuando se almacena en el aire (una humedad del 45%) bajo oscuridad durante un tiempo de 3604 h. la excelente estabilidad se debe a la reducción del ligando orgánico en la superficie del ZnO por el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), lo que suprime de manera eficiente la deprotonación del catión del metilanomino en la interfaz de la perovskita y el ZnO.

Además de eso se han realizado diversas investigaciones de los materiales que conforman a la estructura de la celda solar de perovskita, tal es el caso de celdas semitransparentes con

una estructura de tipo p-i-n (estructura invertida) basadas en soluciones como plata fina (Ag), óxido de zinc (ZnO) y aluminio (Al) dopado con ZnO, nanopartículas de (AZO) como capas amortiguadoras además de utilizar éster metílico del ácido [6]-fenil-C61-butírico derivado del fullereno (PCBM) como capa transportadora de electrones (ETL por su sigla en inglés), por consiguiente su estructura esta conforma por ITO/PEDOT:PSS/MALI/PCBM/AZO/ITO. Por lo que se obtuvo una morfología de superficie mejorada usando AZO NP comercializados, una mejor conductividad electrónica y alineación de la banda interfacial, por ende el rendimiento del dispositivo podría mejorarse de manera impresionante y producir una eficiencia de conversión de energía (PCE por sus siglas en inglés) del dispositivo de 5.87 % cuando se ilumina desde el lado ITO (Asim et al., 2021).

Dentro de los materiales que incorpora la estructura PSC, encontramos al ZnO como un material que se destaca por su frecuente uso como capa transportadora de electrones, el cual ha sido objeto de investigación, tal como lo demuestra (Naji et al., 2021), por su utilización del ZnO con incorporación de un polímero de polianilina (PANI), mejorando el procesamiento de la celda. Para aclarar los beneficios de los aditivos PANI, se construyeron dispositivos con una arquitectura n-i-p de vidrio/ITO/ZnO:PANI/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au. Obteniendo mejores resultados con PANI al 4 %, lo que produjo el PCE más alto de 17,39 %, con un J_{SC} de 21,79 mA cm⁻², un V_{OC} de 1,024 V y un FF de 77,3 %. Por el contrario (Qu et al., 2021) analizó una estructura invertida basada en ITO/ETL/ Capa Activa/MoO₃/Ag. Desarrollando y adoptando un material híbrido inorgánico/orgánico poroso (ZnO/PEIE, donde PEIE es polietilenimina etoxilada) (P-ZnO) en las celdas solares orgánicas invertidas (OSC). Obteniendo diversos valores de PCE el más alto que se obtuvo fue de 14.78%. Así mismo se ha tratado de mejorar la eficiencia de la celda de perovskita, por diversos métodos como lo describe (Khan et al., 2021) introduciendo una doble capa de transporte de electrones (DETL por su sigla en inglés) con nanopartículas de SnO₂ y ZnO basada en una estructura vidrio/ITO/SnO₂/ZnO/MAPbI₃/capa transportadora de huecos, obteniendo como resultado una PCE de 15.22%, esto debido al efecto de la reducción interfacial ocasionado por la conductividad mayor del ZnO con respecto al SnO₂, dicha disminución es causado por aminorar la transmitancia. otros estudios demuestran que a nivel de puntos cuánticos se puede mejorar la eficiencia de una celda de perovskita orgánica como

la MAPbI_3 , modificando la estructura como lo demuestra (Pezhooli et al., 2022) en su investigación, sintetizando nanocompuesto como TiO_2 y ZnO , obteniendo como resultado una brecha de energía de diferentes proporciones de aproximadamente 3/1 eV. obteniendo una eficiencia de la celda de alrededor del 5 % con un compuesto de $\text{TiO}_2@ZnO$ en una proporción de 2:1, lo que indica que la presencia de óxido de titanio es mejor que el óxido de zinc y aumenta la eficiencia y el movimiento de electrones.

por otra parte, se han desarrollado softwares que permiten simular la elaboración de las celdas solares en laboratorio, con la finalidad de reducir costos y tiempo, por lo tanto, una de las ventajas de utilizar estos softwares es mejorar la eficiencia de conversión de energía con diferentes materiales y capas que conforman a la estructura de la celda solar. Por ello en los trabajos realizados con materiales como la perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, cada una de las capas que componen a dicha celda, pueden ser optimizadas mediante los software de simulación, esto para hallar la mejor eficiencia de conversión de energía.

Las capas transportadoras de electrones (ETL), tienen un rol importante en las celdas solares de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), dado que vincula la zona de generación de portadores de cargas con los contactos externos, actuando como un bloqueador de huecos y facilitando a la vez el flujo de electrones, por tal motivo sean optado por utilizar materiales semiconductores de películas delgadas, basado en óxidos metálicos, como el óxido de níquel (NiO), dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de estaño (SnO_2) y óxido de zinc (ZnO), por lo cual se han realizados estudios experimentales y teóricos, colocando al ZnO como uno de los mejores semiconductores para el mejoramiento de la celda solar (Karimi & Bagher, 2019).

A través de estudios de simulación, aplicando distintos softwares, que permiten evaluar los parámetros que componen a la estructura y sus propiedades de la capa ETL para una mejor eficiencia de conversión de energía, se simuló la siguiente estructura de la celda solar de Perovskita estándar, ZnO , SnO_2 , NiO como las capas transportadoras de electrones, y perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Donde los parámetros utilizados para la simulación se presentan en la Tabla 1. Los resultados mostraron que el espesor óptimo de ZnO , SnO_2 , NiO y la capa absorbente fue de 100 nm, 120 nm, 140-160 nm y 400-450 nm, respectivamente. Además, el valor óptimo para la concentración de densidad de electrones de los materiales

transportadores de electrones (ETM), la concentración dopante de perovskita, la densidad de defectos de la capa de perovskita y la temperatura de trabajo fue 10^{18} cm^{-3} , 10^{18} cm^{-3} , 10^{12} cm^{-3} y $320 \text{ }^{\circ}\text{K}$, respectivamente. Por último, una comparación de los resultados de la simulación con diferentes ETM indicó que el uso de ZnO como un reemplazo de SnO_2 , no solo puede ahorrar costos de producción, sino también mejorar la eficiencia de las celdas solares para el 22% (Karimi & Bagher, 2019).

Tabla 1. Parámetros usados para la simulación de las capas semiconductoras.

Parámetros/materiales	ZnO	SnO_2	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	NiO
$E_g \text{ (eV)}$	3.3	3.5	1.5	3.8
$\chi \text{ (eV)}$	4.6	4.4	3.9	1.4
ϵ_r	9	9	30	10
$N_c \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.5×10^{20}	2.8×10^{19}
$N_v \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	2.5×10^{20}	10^{19}
$\mu_e \text{ (cm}^2\text{/Vs)}$	100	20	50	12
$\mu_h \text{ (cm}^2\text{/Vs)}$	25	10	50	2.8
$N_D \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	10^{18}	2×10^{19}		
$N_A \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	-	-	10^{17}	10^{18}
$V_e \text{ (cm/s)}$	10^{17}	10^{17}	10^{17}	10^{17}
$V_h \text{ (cm/s)}$	10^{17}	10^{17}	10^{17}	10^{17}

De la misma forma el estudio realizado por (Rahman et al., 2019), muestra una comparación de diversos materiales como el ZnO, TiO_2 , SnO_2 , empleadas como capa transportadora de electrones, en una estructura FTO o ITO/ HTM/ MAPbI_3 /ETM/Ag o Al. por lo que se estudiaron a fondo utilizando el programa SCAPS 1D. Para los casos de ETM, el ZnO, resulto con una mayor movilidad de portadores y una mayor absorción óptica, ayudando a proporcionar un rendimiento de corriente superior (J_{sc}) y una eficiencia de conversión de energía en la celda solar de perovskita de plano invertido para todos los defectos y escenarios de interfaz, obteniendo un V_{oc} 1.048 (V), J_{sc} 22.172 (mA cm^{-2}), FF 76.78% y una PCE 17.84%. las propiedades utilizadas en la simulación se seleccionaron principalmente de trabajos basados en la fabricación, publicados en revistas referidas considerando un entorno de fabricación similar.

Por otra parte, (Kumar et al., 2020), analizó por medio del simulador Silvaco, la estructura de la celda solar de perovskita con Óxido de Zinc como banda transportadora de electrones (ETL), teniendo al óxido de indio y estaño (ITO) como la capa frontal superior de contacto, lo que permitiría que la máxima luz solar entre en la celda solar, y como última capa al oro (Au), donde los parámetros utilizados se muestran en la Tabla 2. obteniendo una eficiencia de alrededor del 16,43% tomando en cuenta la estructura sugerida.

Tabla 2. Diseño de los parámetros de la celda solar de perovskita con ZnO como ETL.

Material	espesor			Tipo de dopaje	Permitividad relativa (ϵ_r)	Banda prohibida	χ (ev)	μ_n (cm ² /V/s)	μ_p (cm ² /V/s)
	Eje-x (μm)	Eje-y (μm)	Eje-z (μm)						
ITO	10	500	10						
ZnO	10	50	10	Tipo-n	9	3.3	4	100	25
Perovskita	10	555	10	Tipo-p	6.5	1.55	3.9	10	10
PEDOT	10	100	10	Tipo-p	3	1.6	3.4	45	9.9
Oro	10	20	10						

A su vez, en el trabajo “optimización del espesor del ZnO en la celda solar de perovskita usando SCAPS-1D”. Se destacaron que las herramientas utilizadas para la simulación con el software SCAPS-1D, para una celda solar con las estructuras siguientes para la optimización en las capas de la estructura plana, como ZnO material de transporte de electrones (ETM)/perovskita (CH₃NH₃PbI₃) absorbedor)/Spiro (material de transporte de agujeros, HTM)/Au, se utilizaron los siguientes parámetros en las diferentes capas del material para el ZnO, con un espesor 20 (μm), banda prohibida de 3.3 (eV), afinidad 4, permitividad dieléctrica 9, CB DOS 2x10¹⁸, VB DOS 1.8x10¹⁹, electrón/velocidad de agujero térmico 1x10⁷, movilidad de electrones 100, movilidad de huecos 25, Nd 1x10¹⁸, Na..., NT 1x10¹⁵. Los resultados obtenidos, considerando la celda solar de perovskita plano n-i-p basado en ZnO para la optimización, con el procedimiento antes descrito para diferentes espesores en

las capas de la celda solar de perovskita (PSC). Se obtuvo una eficiencia máxima del 15,8% por simulación (Aseena et al., 2020a).

De acuerdo a lo publicado “Estudio y análisis del rendimiento de la estructura de celdas solares de perovskita. a base de películas delgadas orgánicas e inorgánicas” (Ayad et al., 2021), demostró que al utilizar el software SCAPS-1D. El resultado que se obtuvo de la simulación basado en la estructura $\text{CuI}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{ZnO}/\text{TCO}$ les permitió alcanzar una buena eficiencia energética del 25,40 %. La influencia de la variación de diferentes parámetros como el espesor de la capa de absorción, la densidad de defectos y la temperatura de funcionamiento han sido simulados y mitigados para encontrar valores óptimos. Se demostró que los mejores valores de capa de espesor, defectos en la capa absorbente, efecto de temperatura son 600 nm, $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ y 300 K, respectivamente. Así mismo el resultado de investigar diversos materiales como $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{ZnSe}/\text{PCBM}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, para la capa transportadora de electrones conformada por una estructura con $\text{FTO}/\text{ETL}/\text{MAPbI}_3/\text{CuO}/\text{Carbón}$ tal como lo describe (Huang & Tang, 2021a), donde se utilizó el software wxAMPS para realizar dicho estudio. Los parámetros del material (como la movilidad de electrones y huecos, la afinidad de electrones, la permitividad relativa, la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y la banda de valencia) que se utilizan para la simulación, se tomaron principalmente de los informes experimentales y pocos se obtienen teóricamente. Considerando al $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ más prometedor para obtener una alta eficiencia fotovoltaica cuando $X=0,6$. Se estima que el espesor óptimo de la capa de absorción es de 600 nm para obtener la máxima eficiencia fotovoltaica. Se recomienda que la banda prohibida de la capa de perovskita sea de 1,6 eV. Los estudios de simulación finalmente predicen que la eficiencia de la estructura de la celda $\text{FTO}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuO}/\text{carbón}$, será del 25,24 % en condiciones operativas optimizadas.

De modo similar se analizaron diversos materiales óxidos en una celda de perovskita con plomo y estaño tal como lo demuestra la “Investigación basada en simulación sobre el rendimiento de óxidos metálicos como capas de transporte de carga en celdas solares de perovskita de plomo/estaño utilizando SCAPS 1D”, donde se utilizó al ZnO como ETL, Cu_2O , CuO, NiO como HTL Y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ como capa absorbente, para el estudio de la simulación se usó el software SCAPS 1-D, obteniendo como resultados la

selección óptima de ZnO como ETM con una banda prohibida de energía adecuada de 3,3 eV y una afinidad electrónica de 4,0 eV necesaria para la selección adecuada de valores de desplazamiento de banda para PSC a fin de permitir el transporte de electrones adecuado y la mejora de la eficiencia. La concentración de dopaje y la densidad de defectos de la capa de perovskita influyen en gran medida en la tasa de recombinación que tiene un papel importante en la determinación del rendimiento de la celda solar de perovskita. También se demostró que el Cu_2O es un mejor material transportador de huecos comparado con los demás, obtenido rendimientos optimizados con una eficiencia del 16,48%, J_{sc} de 21,44 mA cm^{-2} , V_{oc} de 1,01 V, factor de llenado del 76% para la configuración de ZnO/perovskita de plomo/ Cu_2O y una eficiencia del 10,8%, J_{sc} de 17,08 mA cm^{-2} , V_{oc} de 0,84 V y factor de llenado del 76% para la Configuración ZnO/perovskita de estaño/ Cu_2O (S et al., 2021).

En cuanto a la eficiencia de conversión de energía en una celda de perovskita orgánica como la MAPbI_3 , las uniones de materiales que conforman su estructura tienen un papel importante para su mejoramiento, por tal motivo (Ouslimane et al., 2021) dentro de su investigación, analizó el impacto del espesor, densidad de defectos y la temperatura de funcionamiento de la capa absorbedor (MAPbI_3) con incorporación del ZnO como capa transportadora de electrones, utilizando el software SCAPS-1D, con una estructura vidrio/FTO/ZnO/ MAPbI_3 /Spiro-OMeTAD/Au. Se encontró que los parámetros como el espesor de la capa MAPbI_3 , la densidad de defecto del absorbente y la temperatura de funcionamiento, influyen en los parámetros eléctricos de PSC. Los resultados revelaron que el espesor óptimo de MAPbI_3 fue de 0,5 μm . Además, el valor óptimo de la densidad de defecto del absorbedor y la temperatura de operación fueron 10^{13} cm^{-3} y 300 K, respectivamente. Los resultados óptimos obtenidos fueron $\eta=21,42 \%$, $V_{oc}=1,16 \text{ V}$, $J_{sc}=29,44 \text{ mA/cm}^2$ y $\text{FF}=62,67 \%$. Proporcionando una guía para diseñar y fabricar PSC basados en MAPbI_3 rentables, eficientes y estables.

Sin embargo, las investigaciones que se han realizado únicamente han demostrado el mejoramiento de las capas adyacentes de las perovskitas, que como resultado dan una mejor eficiencia en toda la celda, de esta manera el estudio realizado por (He et al., 2021), demuestra una comparación entre una estructura de perovskita (MAPbI_3) común, respecto a una estructura de perovskita dopada, creando un material tipo P y N (P- MAPbI_3 , N- MAPbI_3),

empleando al software Silvaco Atlas para realizar dichos análisis. Los parámetros utilizados se obtuvieron de las investigaciones experimentales, como resultado se obtuvo que la eficiencia de conversión de energía máxima de la celda ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/ZnO/Al es 17.432%, mientras que la de ITO/NiO/p-CH₃NH₃PbI₃/n-CH₃NH₃PbI₃/ZnO/Al es 19.101%. Después de reemplazar el HTL (NiO) con Si y spiro-OMeTAD respectivamente, la eficiencia de la celda solar p-i-n con Si como HTL es del 9,1 %, mientras que la de la celda solar de homounión p-n con Si como HTL es del 12,13 %. De manera similar, la eficiencia de la celda solar p-i-n con spiro OMeTAD como HTL es del 11,656 %, mientras que la de la celda solar de homounión p-n con spiro-OMeTAD como HTL es del 13,305 %.

Posteriormente se han desarrollado nuevas alternativas en el uso de materiales de perovskitas como son las inorgánicas tal como lo menciona (Pindolia et al., 2022) en su estudio “Optimización de una célula solar de perovskita basada en RbGeI₃ sin plomo inorgánico mediante simulación SCAPS-1D”, donde se analizó el efecto de varios materiales HTL y ETL, su espesor, el espesor de la capa de perovskita, la concentración de dopaje de ETL, la concentración de dopaje de HTL, la concentración de dopaje del absorbente, la densidad de defectos de la capa de perovskita, la densidad de defectos de ETL/absorbente y la interfaz absorbente/HTL , analizando varios contactos posteriores, resistencia en serie, resistencia en derivación y temperatura en el rendimiento de la celda solar de perovskita (PSC), el análisis se realizó con el software SCAPS-1D. Los materiales analizados para la capa transportadora de electrones fueron ZnO, SnO₂, CdS, WS₂, para la capa transportadora de huecos los materiales utilizados fueron NiO, Cu₂O, CuI, CuSCN y para los contactos Ag, Cu, C, Au, los valores de los parámetros que se utilizaron se obtuvieron de valores experimentales, por lo tanto, El dispositivo optimizado presento un PCE de 10.11%, FF de 63,68% y QE de 90,3% en el rango visible.

Capítulo III. Fundamento Teórico

3.1 Efecto Fotovoltaico

Debido a la naturaleza corpuscular de la luz como onda o partícula llamada fotones, pueden ser emitidos de un material con características importantes como su energía E , su longitud de onda λ y frecuencia ν , esta relación se puede observar mediante la siguiente ecuación.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Dicha energía proporcionada por el sol puede ser transformada en energía eléctrica por medio de dispositivos como las celdas solares, esto a causa del fenómeno fotovoltaico.

Para efectuar tal fenómeno se consideran materiales semiconductores los cuales poseen una energía intermedia, a diferencia de los metales y aislantes, denominada banda de energía prohibida (band gap), relacionando la energía menor y el mínimo de energía necesaria para que el electrón se considere libre, tal como se muestra en la Figura 1, (Osvaldo Vigil et al., 2011).



Figura 1. Banda prohibida en los semiconductores.

Sin embargo, de los fenómenos descritos anteriormente y de la interacción de los fotones absorbidos en los materiales semiconductores, se pueden describir los procesos básicos para la conversión de energía fotovoltaica.

Si la banda de valencia y conducción no son planas, si no que varían según el llamado “vector de onda” que describe el momento cristalino del semiconductor. Si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren en el mismo vector de onda, se puede excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción sin un cambio en el momento del cristal, denominado a este semiconductor como banda prohibida directa en caso contrario si el electrón no puede excitarse sin cambiar el momento del cristal hablamos de una banda prohibida indirecta. creando portadores de cargas negativas (electrones) y positivas (huecos) en materiales que forman una unión, a consecuencia de la energía del fotón absorbido siendo igual o mayor al ancho de banda prohibida del semiconductor, tal como se muestra en la Figura 2 (Rodriguez, 2021).

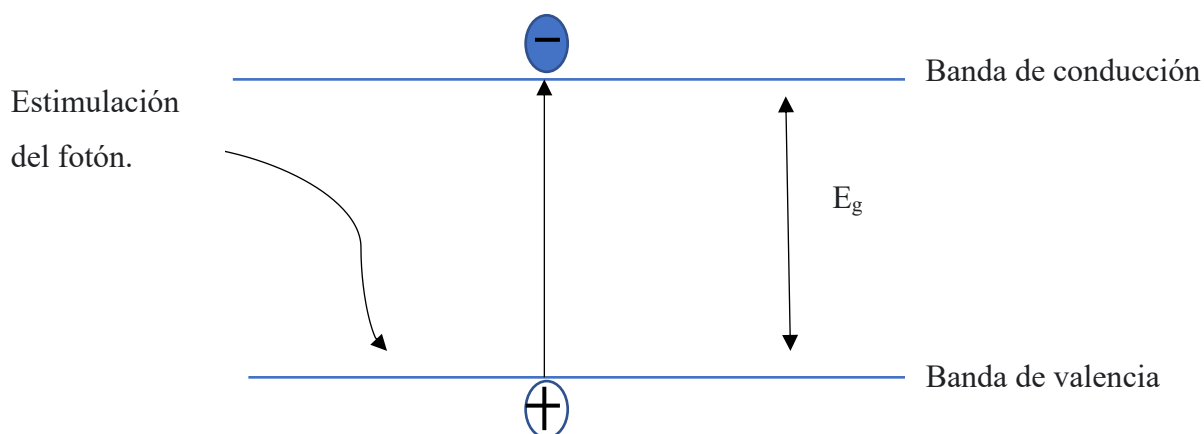


Figura 2. Generación de un par electrón (-), hueco (+), a partir de la energía del fotón.

A la separación del par electrón-hueco, consecuencia de la energía del fotón, genera la aparición de un voltaje debido al desequilibrio de cargas, este voltaje crea un flujo de corriente en un circuito externo, consecuencia del movimiento de los electrones hacia la unión tipo n del semiconductor y a los huecos hacia la unión tipo p del semiconductor, haciendo que se muevan en una dirección (a un contacto que se llamara cátodo) y los portadores de carga positiva resultantes se muevan en otra dirección (a un contacto que vamos a llamar al ánodo), Figura 3.

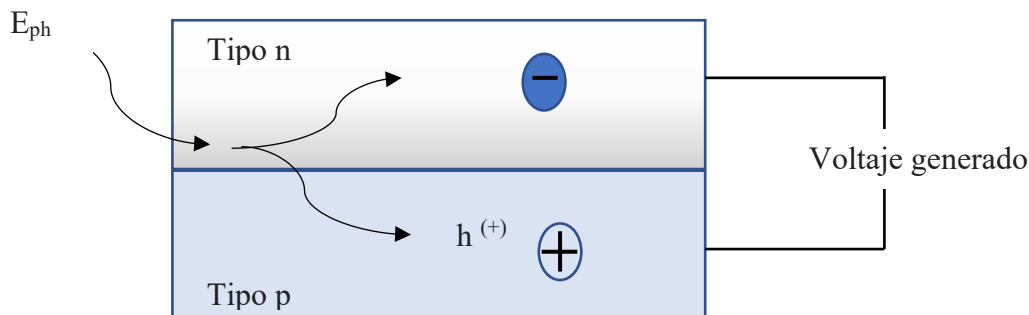


Figura 3. Una celda solar aprovecha este efecto, a partir de las uniones y de la energía del fotón (E_{ph}).

Si la unión p-n se conecta a un circuito eléctrico, la unión actúa como batería para energizar el circuito.

3.2 Conductividad eléctrica en sólidos

Una de las características que presentan los materiales sólidos es la facilidad de transmitir una corriente eléctrica (I , *amperes*, A), o el paso de corriente a través del tiempo al aplicar un voltaje (V , *Volts*), dicha relación se puede expresar de la siguiente forma:

$$V = IR \quad (2)$$

Donde R es la resistencia del material (*ohms*, Ω), por el cual atraviesa la corriente. Sin embargo, el valor de la resistencia (R), de un material es independiente de la corriente. La resistencia (R) de un resistor es una característica del tamaño, la forma y las propiedades de los materiales, expresando esta relación de la siguiente manera:

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A} \quad (3)$$

Donde l es la longitud (cm) del resistor, A es el área de la sección transversal (cm^2) del resistor, ρ , es la resistividad eléctrica ($\Omega \cdot cm$) y σ , es el recíproco de ρ , es la conductividad eléctrica ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$), sin embargo, esta relación muestra que la magnitud de la resistencia depende de las dimensiones del material, sin embargo, la resistividad o conductividad no depende de las dimensiones del material (Dickey et al., 2022).

Tomando las expresiones 2 y 3, se puede llegar a una nueva relación.

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{l} \quad (4)$$

De tal forma que la relación de la corriente y unidad de área $\frac{I}{A}$, dará como resultado a la densidad de corriente J (A/cm²), por otro lado, a la relación del voltaje y la longitud $\frac{V}{l}$, obtendremos al campo eléctrico E (V/cm) (Dickey et al., 2022).

Considerando estas relaciones podemos expresar a la densidad de la ecuación 4 de la siguiente forma.

$$J = \sigma E \text{ Ó } J = nq\bar{v} \quad (5)$$

Donde n es el número de portadores de carga (portadores/cm³), q la carga en cada portador (1.6×10^{-19} C) y $\bar{v}$ el promedio de velocidad de deriva, o bien a la medida a la que se mueven los portadores de carga (cm/s), ante esta concatenación de la densidad de corriente, podemos obtener lo siguiente.

$$\sigma E = nq\bar{v} \text{ Ó } \sigma = nq \frac{\bar{v}}{E} \quad (6)$$

Por lo que la conducción puede ocurrir como resultado de la difusión, del desplazamiento, o de ambos, pero el desplazamiento es el mecanismo dominante en la conducción eléctrica (ciencia e ingeniería. Donald).

Por otro lado, es indispensable notar que la relación entre el promedio de velocidad de deriva con respecto al campo eléctrico $\frac{\bar{v}}{E}$, obtendremos como resultado un término llamado movilidad de los portadores μ ($\frac{cm^2}{V \cdot s}$), tal que.

$$\sigma = nq\mu \quad (7)$$

Con esta relación se permite mostrar que es posible controlar la conductividad eléctrica de los materiales, controlando el número de portadores de carga en el material o controlando la movilidad de movimiento de los portadores de carga (Dickey et al., 2022).

Los materiales sólidos exhiben un asombroso rango de conductividad eléctrica, extendiéndose sobre 27 órdenes de magnitud, probablemente ninguna otra propiedad física experimenta esta facilidad con la que conducen una corriente eléctrica dentro de este esquema de clasificación hay tres agrupaciones: conductores que usualmente tienen una conductividad del orden de $10^7 (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$, aislante los cuales tienen un valor de conductividad relativamente bajos entre el rango de 10^{-10} y $10^{-20} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ y los semiconductores con un valor de conductividad intermedio de 10^{-6} a $10^4 (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ (Callister, William D. Rethwisch, 2010).

3.3 Estructura de la banda de energía en sólidos

En los materiales como conductores, semiconductores y aislantes, la conductividad eléctrica presente en cada uno de ellos es la relación de como los electrones responden a un campo eléctrico, sin embargo, no todos los electrones responden a la acción del campo eléctrico. Por lo que el número de electrones disponibles para la conducción eléctrica en un material particular está relacionado con la disposición de los estados o niveles de los electrones con respecto a la energía y luego con la forma en que estos estados son ocupados por los electrones (Callister, William D. Rethwisch, 2010).

Dado que en cada átomo individual existen niveles de energía discretos representados por números enteros (1,2,3,4, etc.), los cuales a su vez presentan subniveles representados mediante letras (*s*, *p*, *d*, *f*), los cuales presentan diferentes estados que pueden ser ocupados por electrones (1,3,5 y 7). Sin embargo, por el principio de Pauli los electrones en la mayoría de los átomos ocupan solo los estados de menor energía, con dos electrones de espín opuesto por cada estado (Rodriguez, 2021).

Por lo que, dos átomos aproximándose, entre si al no cambiar sus niveles de energía de los electrones, el principio de Pauli se excluiría, sin embargo, los electrones se dividen para formar nuevos niveles de energía tal como se muestra en la Figura 4.

De modo que, para satisfacer dicho principio, los electrones que se encuentran más alejados del núcleo, en este caso en los orbitales de valencia interaccionaran primero con otros orbitales de valencia de un segundo átomo. Como los orbitales de estos tienen la misma energía cuando los átomos están en aislamiento, los orbitales cambian de energía o se “dividen”, de modo que se satisface el principio de exclusión de Pauli, donde uno de los orbitales pasa al nivel de energía más alto, mientras que el otro pasa al nivel de energía más bajo. A medida que aumenta el número de átomos, también se incrementa el número de niveles de energía, por lo que en cada aumento de energía habrá nuevos orbitales con su propia energía, y cuando aumento el número de átomos del sólido, la separación en energía entre los orbitales se hace más fina, formando al final lo que se denomina una banda de energía (Dickey et al., 2022).

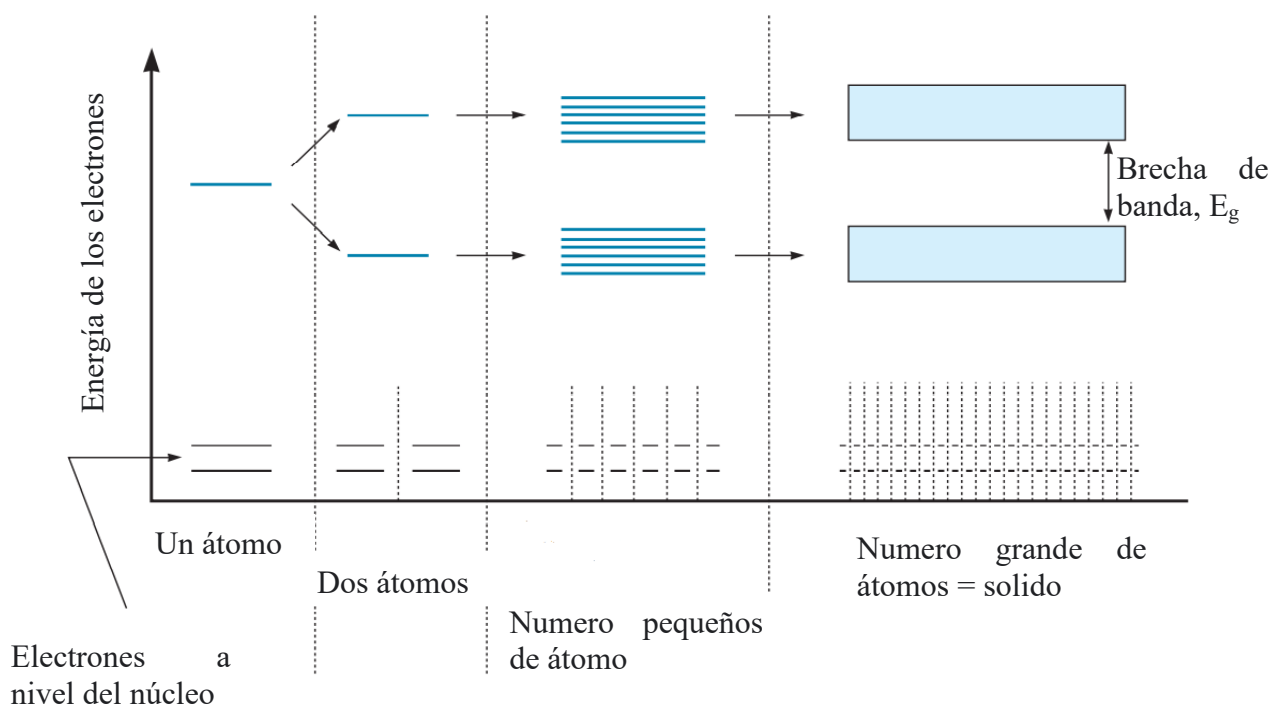


Figura 4. Por cada átomo los niveles de energía se extienden en bandas cuando aumenta el número de electrones agrupados (ciencia e ingeniería).

Para estos niveles de energía se pueden considerar cuatro estructuras posibles a 0 K, así como se muestra la Figura 5 (Callister, William D. Rethwisch, 2010).

Se considera solo una banda externa parcialmente llena de electrones. Presentado una energía conocida como “energía de fermi”, que se presenta a 0 K. Esta estructura de banda de energía está normalizada por algunos metales en particular aquellos que tienen un solo electrón de valencia en el periodo s .

Para la segunda estructura de banda, que también se encuentra en los metales, hay una superposición de una banda vacía y una banda llena.

La estructura de banda para un aislante, se conformará de una banda que está completamente llena con electrones (banda de valencia), es separado por una banda completamente vacía (banda de conducción), la estructura de esta banda radica en su brecha de energía (> 2 eV), la cual se encuentra en medio de ellas.

Para la estructura de banda de un semiconductor, estará dado de la misma forma que un aislante, su diferencia radicaré en la brecha de energía (< 2 eV).

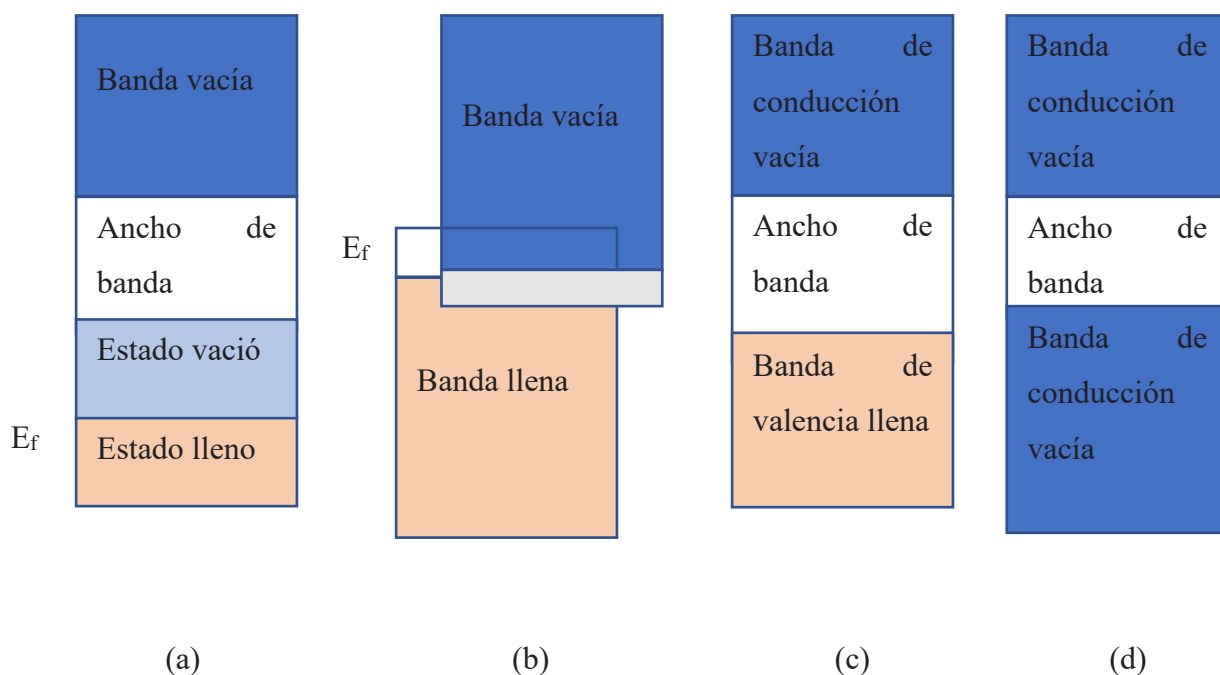


Figura 5. Diversas estructuras de bandas de electrones posibles en sólidos a 0 K.

3.4 Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos

Existen diversas estructuras en los materiales sólidos como son los semiconductores, los cuales tienen una conductividad eléctrica entre la de un metal y un aislante, esto debido a las partículas electrónicas del material como los electrones o huecos funcionando como portadores de carga que se liberan por ionización.

dentro del grupo de semiconductores, están los elementales como el silicio y el germanio, establecidos por el grupo 4A de la tabla periódica, sin embargo, podemos obtener semiconductores compuestos formados por elementos de los grupos 2A Y 6A, de la tabla periódica, conocidos como semiconductores dos y seis (II Y VI), también se pueden formar al combinar elementos de los grupos 3A Y 5A, de la tabla periódica conocidos como semiconductores tres y cinco (Dickey et al., 2022).

Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia de incluso concentraciones diminutas de impureza, obteniendo semiconductores extrínsecos e intrínsecos. De tal forma que los conceptos físicos que explican las operaciones de uniones p-n y sus variantes forman parte de la base de dispositivos como las celdas solares, diodos, transistores, entre otros.

3.4.1 Semiconductores intrínsecos

Un semiconductor intrínseco se caracteriza por no tener impurezas en su estructura. Por lo tanto, el mecanismo predominante de conducción está dado por las propiedades de un cristal puro, para que un semiconductor se vuelva conductor, los electrones tienen que ser excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, donde pueden ser acelerados por un campo eléctrico externo. Los electrones se transfieren de una banda a la siguiente mediante transiciones entre bandas. Sin embargo, las probabilidades que, en cualquier estado, las bandas de conducción (valencia, conducción) se encuentren parcialmente ocupadas o vacías, dependerá de la energía de distribución de Fermi, localizada entre las bandas de conducción con un valor igual a $\frac{1}{2}$ (Dickey et al., 2022).

Para los semiconductores intrínsecos encontramos $E_F = -E_g/2$ cuando el punto cero de escala de energía se coloca en la parte inferior de la banda de conducción Figura 6.

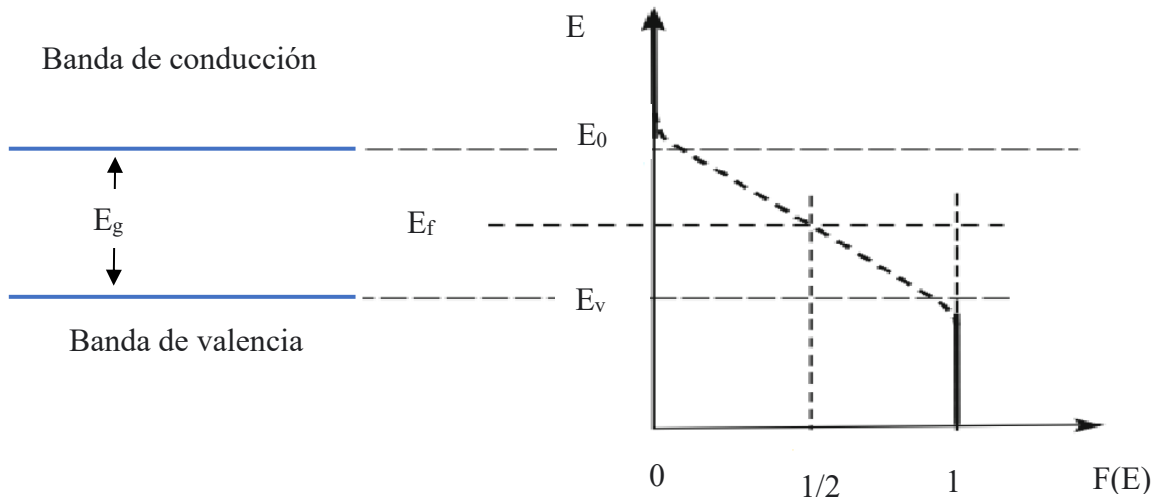


Figura 6. Esquema de la distribución de Fermi y la energía de Fermi para un semiconductor intrínseco para $T > 0$.

Deduciendo que para $T > 0$, se puede encontrar la misma cantidad de portadores de corriente tanto en la banda de valencia como en la de conducción, por lo que, la energía de Fermi tiene que estar a mitad de camino entre estas bandas.

La relación de las funciones, temperatura (T) y el ancho de banda (E_g) para los electrones dentro de la banda de conducción por cm^3 estará establecido por:

$$N_e = 4.84 * 10^{15} \left(\frac{m_e}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} \exp \left[- \left(\frac{E_g}{2K_B T} \right) \right] \quad (8)$$

Donde N_e es el número de electrones de la banda de conducción por unidad de volumen, m_e y m_0 es la relación de masa efectiva, Por lo tanto, a temperatura ambiente solo uno de cada 10^{13} átomos aporta un electrón a la conducción, para un semiconductor intrínseco habría muchos más electrones en la banda de conducción.

Para un material intrínseco las densidades de los electrones y huecos se representa en la Figura 7, donde el número de electrones estará determinado mediante el área encerrada, por la relación $Z(E)$ y $F(E) = \exp [-(E-E_F) / K_B T]$.

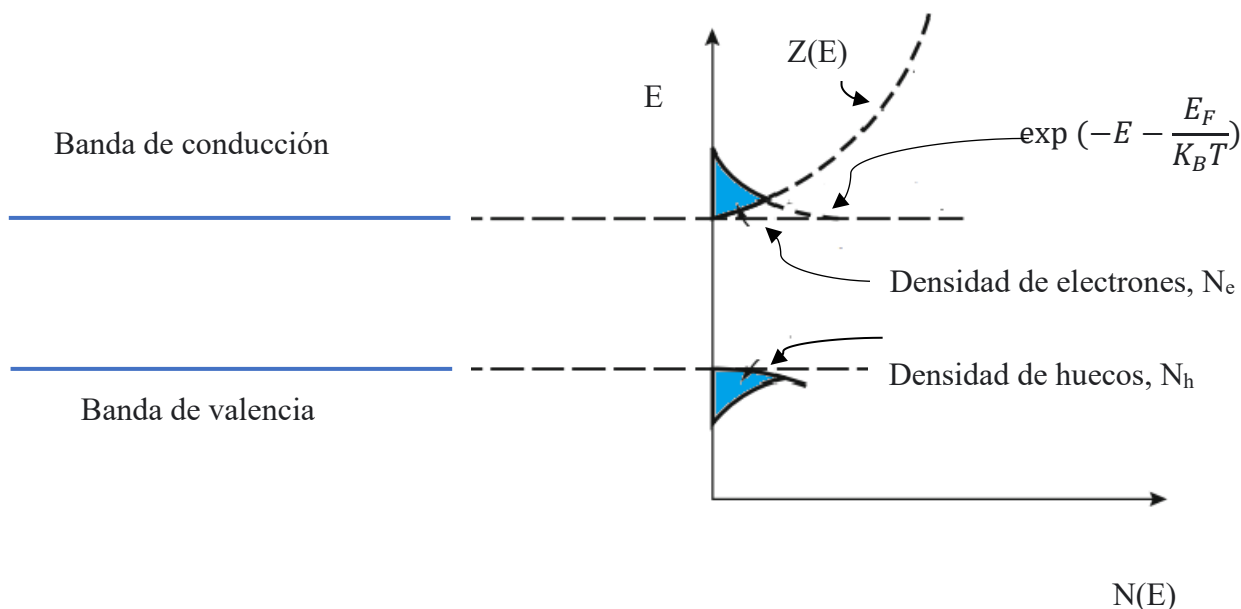


Figura 7. Densidades de electrones y huecos en un semiconductor intrínseco.

3.4.2 Semiconductores extrínsecos

Por sí mismo los materiales semiconductores puros, no tienen un uso en particular, no suelen ser buenos conductores ni aislantes y su conducción depende de la temperatura, sin embargo, se pueden alterar las propiedades del material introduciendo sustancias extrañas o impurezas en el cristal, conocidas como dopantes. Un cristal con un dopante agregado se denomina semiconductor extrínseco o material dopado (COLWELL, 1976).

Estos materiales al ser dopados, originan dos tipos de semiconductores, uno es llamado tipo-N (negativo) común mente conocidos como donadores, formado por impurezas pentavalentes, es decir un dopante con cinco electrones en su capa exterior, el segundo es un semiconductor tipo-P (positivo) conocido como aceptores, formado por una impureza trivalente, agregando tres electrones en su capa externa.

3.5 Unión PN

Dentro de la unión p-n, habrá regiones adyacentes de semiconductores de tipo n y tipo p en un único cristal. Un material de tipo n contiene cargas móviles negativas (conducción electrones) y una concentración igual de cargas positivas fijas (los donantes ionizados); El material de tipo p contiene cargas positivas móviles (huecos) y cargas negativas fijas (aceptores ionizados) mostrado en la Figura 8. De manera que las uniones originan un flujo de corriente, cuya dirección se opone a un flujo mayor, por ende, el área donde se carece de portadores de carga (huecos y electrones), se le conoce como región de agotamiento, creando una colina de energía que será necesario superar.

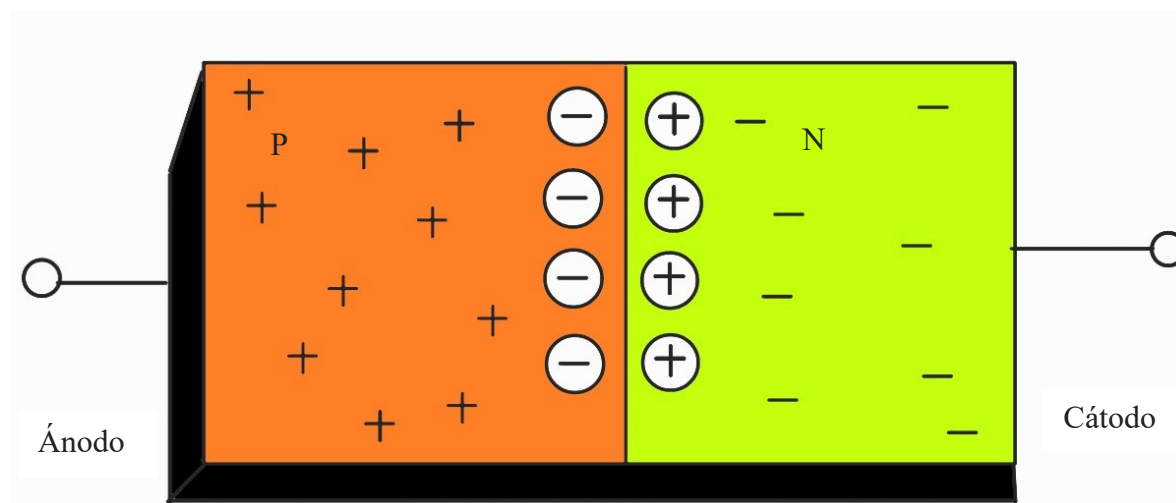


Figura 8. Unión de un material tipo P-N.

Para un material semiconductor el nivel de Fermi es afectado, tal que, los materiales del tipo N, el nivel de fermi se encontrara desplazado en la parte superior, hacia la banda de conducción, por otro lado, en el material tipo P el nivel de fermi se encontrara desplazado en la parte inferior cerca de la banda de valencia tal como se observa en la Figura 9, como resultado de la unión de estos dos materiales, causara un ajuste en el nivel de fermi para que sean consistentes, aumentando más las bandas en material tipo P con respecto al material tipo N, por lo que dentro de la interfaz creada por la unión de estos dos materiales se formara la región de agotamiento mencionada con anterioridad.

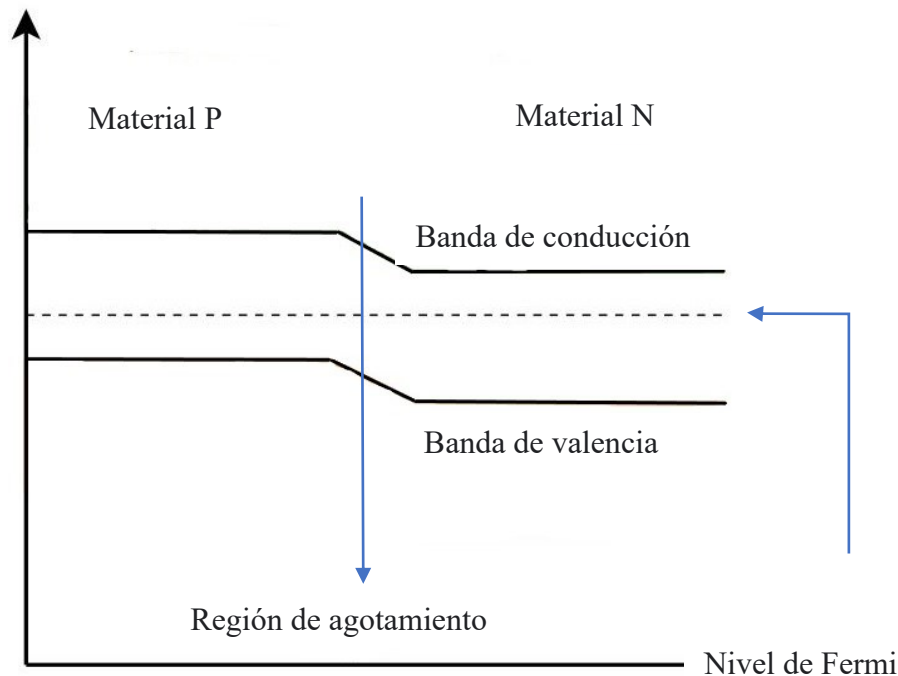


Figura 9. Doblamiento de bandas, formando una interfaz conocida como la región de agotamiento.

Al aplicar un voltaje en diferentes direcciones, la unión del material sufre una polarización tanto inversa como directa. Si la dirección de los electrones fluye de la terminal negativa de la fuente hacia el material de tipo N (polarización directa), las cargas mayoritarias son electrones y su movilidad dentro del material será mejor, sin embargo, al ingresar a la región de agotamiento, el potencial suministrado es suficientemente alto como para sobrepasarlo, entonces los electrones podrán propagarse en el material P, donde hay una gran cantidad de huecos de menor energía a este potencial requerido para sobrepasar a la región de agotamiento se conoce como *potencial de barrera*. por otro lado, si la polaridad es indirecta el comportamiento de la unión PN, es alterado radicalmente dado que el flujo de electrones en el material N serán atraídos hacia la terminal positiva de la fuente, mientras que los huecos del material P serán atraídos hacia la terminal negativa, creando una pequeña corriente de corta duración, causando una ampliación en la región de agotamiento, en esencia un aumento al nivel de energía de colina, por lo que la unión PN actuará como un circuito abierto con un voltaje de polarización indirecta aplicado. A estos fenómenos causados por la aplicación de un potencial en su caso a dispositivos semiconductores será el diodo, que en su forma básica

es la unión PN, el cual permite que la corriente fluya fácilmente en una dirección, pero evitara el flujo de corriente en sentido contrario.

Sin embargo, podemos cuantificar el comportamiento de la unión PN mediante el uso de una ecuación derivada de William Shockley.

$$I = I_S(e^{V n q/nkt} - 1) \quad (9)$$

Donde:

I es la corriente del diodo.

I_S es la corriente de saturación inversa.

V_D es el voltaje a través del diodo.

q es la carga de un electrón, $1.6E^{-19}$ culombios.

n es el factor de calidad (típicamente entre 1 y 2).

k es la constante de Boltzmann, $1.8E^{-23}$ julios/kelvin.

T es la temperatura en kelvin.

3.6 Películas delgadas

Los materiales semiconductores son empleados de diversas formas una de ellas son las películas delgadas para aplicaciones en electrónica, recubrimientos ópticos, foto detectores y en las celdas solares. Sin embargo, pese a los tiempos transcurridos esta tecnología sigue siendo desarrollada diariamente ya que es una llave en el progreso tecnológico actual.

Sin embargo, a grandes rasgos las limitaciones ópticas, electrónicas y estructurales de referencia para la energía fotovoltaica se debe considerar lo siguiente (Gurnee, n.d.).

El espesor de la película de la capa absorbente t_a debe ser suficiente para absorber la mayor parte de la iluminación solar, es decir, aproximadamente dos longitudes de absorción o $t_a \gtrsim \frac{2}{\alpha}$.

Puede ocurrir una pérdida considerable de portadores fotogenerados en los límites de grano, asumiendo que la velocidad de recombinación del límite de grano S_{gh} es infinita, y además que, en la superficie del cono de recombinación, es probable que los portadores se difundan

hacia los límites de grano y se pierdan, o hacia la unión para ser recolectados de manera útil. Luego los granos que son pequeños con respecto a la longitud de absorción $\frac{1}{\alpha}$, contienen una proporción del volumen de foto generación que se encuentra fuera del cono donde es probable que se pierdan los portadores, por lo que se sugiere que el tamaño del grano debe ser varias veces la longitud media de absorción óptica de los fotones para evitar una pérdida significativa.

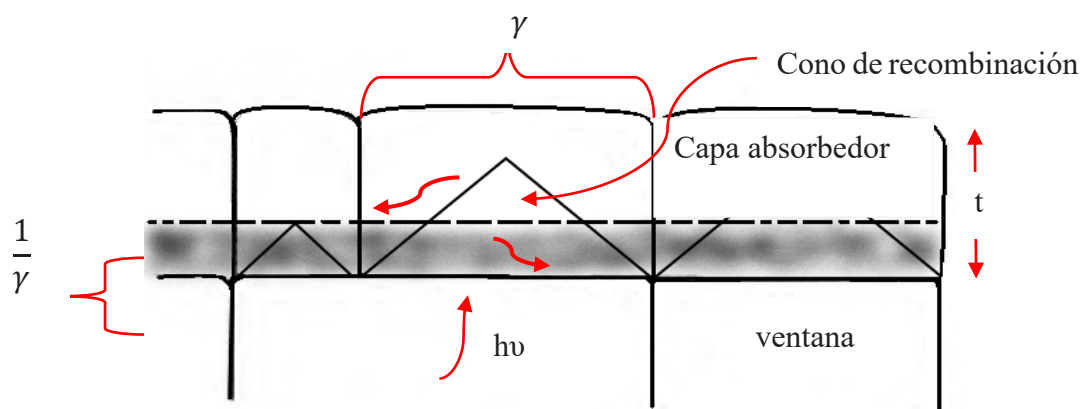


Figura 10. Modelo simple de los efectos de la recombinación del límite de granos en la capa absorbente de un material policristalino.

Las propiedades de conducción electrónica de las películas delgadas policristalinas son en general anisotrópicas, siguiendo la anisotropía de la estructura del grano. Consideramos movibilidades a lo largo de la película (paralelo al plano de la película) y a través del plano de la película (transversal), siendo la primera por lo general considerablemente más pequeña. En la configuración convencional absorbente/ventana/rejilla tal como se muestra en la Figura 11, la resistividad paralela de la capa ventana ρ_w contribuye con la mayor parte de la resistencia total en serie y, si asumimos que la resistencia distribuida de la ventana es $R_{SW} \lesssim 0.5 \Omega \text{ cm}^2$, entonces los valores considerados para $\rho_w \lesssim 600 t_w \Omega \text{ cm}$, por lo que el espesor t_w estará expresado en centímetros.

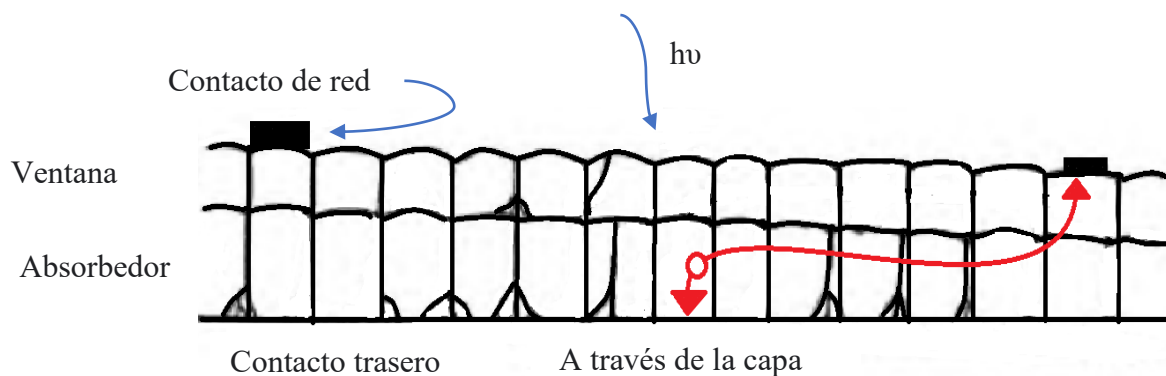


Figura 11. Flujo de carga en una típica celda solar de heterouniones policristalinas.

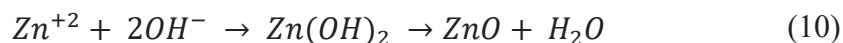
Comúnmente, el crecimiento en películas delgadas produce una estructura fibrosa con el eje de la fibra perpendicular al plano de la película y con un diámetro de grano más pequeño que su dimensión a lo largo del eje de la fibra t o $\frac{\gamma}{t} \approx 0.2 - 0.5$. por lo tanto, los espesores del absorbente deben ser lo suficientemente grandes para proporcionar el tamaño de grano requerido, por lo que, existen diversas opciones para aumentar el tamaño de espesor y del grano, tales como el aumento del sustrato durante el crecimiento de la película o la recristalización después del crecimiento de la misma.

3.7 Propiedades y aplicaciones del óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc es un material semiconductor muy amplio debido a sus diversas formas nanoestructuradas como nanovarillas, nanocables, nanofibras, nanocinturones, nanoesferas, nanopeines y nanoflores, además de una gran variedad de aplicaciones, como en cristales fotónicos, varistores, guía de ondas de modulador óptico, fotodetectores, filtros de ondas acústicas de superficie, fotodiodos, sensores de gas, celdas solares fotovoltaicas y diodos emisores de luz, entre otros, adicionalmente su movilidad de carga de portadores es muy alta. Sin embargo, las nanovarillas y los nanocables son las dos formas más usadas en la aplicación de celdas solares (Ezema & Lokhande, 2021).

La reacción fundamental que caracteriza la electrodeposición de ZnO se basa en la reducción del precursor de iones hidróxido. La creación de OH^- y los iones Zn^{+2} , químicamente forman

$Zn(OH)_2$, deshidratando espontáneamente al $Zn(OH)_2$ formando ZnO , tal y como se muestra la siguiente ecuación.



El ZnO se puede identificar como un material semiconductor compuesto del grupo II-VI con una banda prohibida amplia y directa (alrededor de 3.2-3.7 eV, amorfo y cristalino) en la región UV cercana del espectro electromagnético. Tiene una gran energía de unión de excitón libre que permite que los procesos de emisión excitónica persistan a temperatura ambiente o incluso por encima de ella. Puede actuar como un material semiconductor tipo n debido a las vacantes de oxígeno y los intersticios del zinc e intersticios del hidrogeno en la red del ZnO , o como tipo P, aunque en este caso el proceso de síntesis generalmente no es fácil, por lo que, su uso más general es de tipo n.

En su forma cristalina, se pueden identificar dos estados principales: wurtzita hexagonal y blenda cubica de zinc, siendo la primera más estable y con mayor uso, siendo sus parámetros de red $a=0.3296$ y $c=0.52065$ nm, por lo tanto en su estado cristalino presenta diversas características como alta relación superficie-volumen, alta transparencia óptica en el rango visible, efecto de confinamiento cuántico, entre otras, lo que garantiza una amplia gama de aplicaciones novedosas mencionadas anteriormente (Ezema & Lokhande, 2021).

3.8 Depósitos de películas delgadas

El proceso de depósitos en materiales semiconductores dopados que integran impurezas a un material para alterar las cualidades del material original, mejora su singularidad e idoneidad en diversos campos. Sin embargo, el proceso de dopaje variara en el caso de nanopartículas metálicas, óxidos o semiconductores. Sin embargo, la tendencia común es agregar el precursor de dopaje al comienzo de la deposición. El dopaje de diversos elementos ayuda a cambiar y dirigir el material hacia las propiedades de relajación requeridas, como propiedades electrónicas, ópticas, fotoquímicas, fotoelectroquímicas, foto-catalíticas y foto-excitadas. Las sustancias pueden diseñarse para usos particulares eligiendo cuidadosamente los dopantes (Ezema & Lokhande, 2021).

Técnicas de deposición de películas delgadas.

Los métodos de deposición de películas delgadas se dividen en dos grupos físicos y químicos tal como se muestra en la Figura 12.

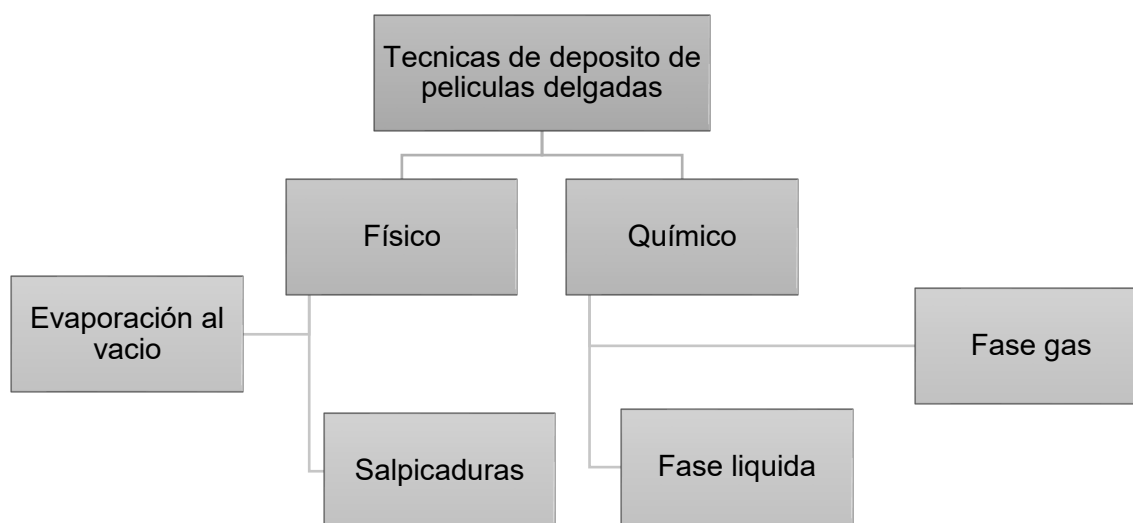


Figura 12. Diagrama esquemático de las técnicas de depósito de películas delgadas.

3.8.1 Depósitos de películas delgadas por tratamiento físico

Una de las técnicas más antiguas y utilizadas para el depósito de películas delgadas es la evaporación térmica o evaporación al vacío, aplicada aun en la industria y laboratorios para depositar metales y aleaciones metálicas.

El proceso consta de los siguientes pasos básicos secuenciales:

1. Se genera un vapor hirviendo.
2. El vapor se transporta desde la fuente al sustrato.
3. El vapor se condensa en una película solida sobre la superficie del sustrato.

Sin embargo, entre los procesos de depósitos por métodos evaporativos se destaca al de epitaxia de haz molecular (MBE por sus siglas en ingles), el cual es un método sofisticado y finamente controlado para el crecimiento de películas epitaxiales monocristalinas en alto vacío (10^{-11} torr). Las películas se forman sobre sustratos monocristalinos mediante la evaporación lenta de los constituyentes elementales o moleculares de la película desde celdas, fuentes de efusión de knudsen (crisoles profundos en hornos con cubiertas enfriadas), separadas sobre sustratos mantenidos a una temperatura apropiada para la reacción química, la epitaxia y la reevaporación del exceso de reactivos. Además, una de las ventajas de MBE es el uso de niveles de temperaturas no tan altas como el silicio que está en el rango de temperaturas de 400°C a 600°C . Sin embargo, las limitaciones que tiene este procedimiento aun es muy limitado debido al rendimiento extremo del producto, la operación compleja y el equipo de alto costo (Henini, 2000).

Por otra parte, las tecnologías de descargas luminiscente representan una seria de procesos para depositar y grabar películas delgadas, lo que ha resultado en el desarrollo de muchos procesos útiles. Como son (Henini, 2000):

Pulverización catódica (Sputtering por sus siglas en inglés) es uno de los métodos más comunes debido a la expulsión de átomos superficiales. Desde la superficie de un electrodo mediante transferencia de cantidad de movimiento desde el bombardeo de iones a los átomos

superficiales. Dado que la pulverización origina un vapor del material del electrodo, también se utiliza como un método de deposición de película similar al depósito por vapor.

pulverización catódica polarizada (Bias Sputtering). Este proceso es una variante del proceso de pulverización catódica de diodos donde los sustratos se bombardean con iones durante la deposición y antes de la deposición de la película para limpiarlos. Durante la deposición de la película se pueden producir uno o más efectos deseables, como la pulverización de material de película débilmente adherido, la implantación de iones de baja energía, la cobertura que conforma la superficie contorneada de una gran cantidad de propiedades de la película. Sin embargo, el material fuente no necesita originarse a partir de un objetivo de bombardeo iónico, si no que puede ser una fuente de evaporación, una mezcla de gases reactivos con constituyentes condensables y otros gases que reaccionan con los constituyentes condensados para formar compuestos. Es conveniente señalar que todo proceso de descarga luminiscente implica pulverización catódica de una forma u otra debido al uso de un electrodo que produzca estos procesos. En las descargas sin electrodos la potencia de radio frecuencia se acopla capacitivamente a través de la pared aislante de un reactor tubular.

Deposición de película orgánica e inorgánica. Este tipo de proceso es debido a la deposición por plasma de películas inorgánicas y la polimerización por plasma de reactivos orgánicos para producir películas de polímeros orgánicos. Implican la introducción de un reactivo volátil en una descarga luminiscente que generalmente se origina por una fuerza de radiofrecuencia, generando una película sólida delgada debido a los gases o vapores reactivos que se descomponen por la descarga luminiscentes principalmente en la superficie. La deposición de plasma es una combinación de un proceso de descarga luminiscente y una deposición de vapor químico a baja presión, y puede clasificarse en cualquiera de las dos categorías, dado a que el plasma ayuda a mejorar la reacción de deposición de vapor químico, el proceso generalmente se denomina PACVD o PECVD, por lo tanto, los procesos de deposición de plasma se utilizan ampliamente para producir películas a temperaturas de sustratos más bajas y de una manera más eficiente desde el punto de vista energético que la que se puede producir con otras técnicas. Por ejemplo, se pueden utilizar para crear películas de pasivación secundaria de nitruro de silicio de plasma en dispositivos semiconductores y para depositar capas de silicio amorfo hidrogenado para celdas solares de película delgada.

3.8.2 Depósitos de películas delgadas por tratamiento químico

Los procesos de formación de películas delgadas por medios químicos en las fases de vapor o gas, son deposiciones químicas de vapor y oxidación térmica. La deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) es un proceso de síntesis de materiales mediante el cual los constituyentes de la fase de vapor reaccionan químicamente cerca o sobre la superficie de un sustrato para formar un producto sólido. La característica principal de CVD es su versatilidad para sintetizar compuestos simples y complejos con relativa facilidad a temperaturas generalmente bajas. Los tipos de reacciones químicas básicas para CVD incluyen pirólisis (descomposición térmica), oxidación, reducción, hidrólisis, formación de nitruros y carburos, reacciones de síntesis, desproporción y transporte químico. Las variables de depósitos, como la temperatura, la presión, las concentraciones de entrada, los caudales de gas y la geometría del reactor y el principio de funcionamiento, determinan la tasa de deposición y las propiedades del depósito de película. La mayoría de los procesos de CVD se eligen para ser reacciones heterogéneas. Es decir, tienen lugar en la superficie del sustrato en lugar de en la fase gaseosa. La viabilidad de la reacción de un proceso CVD en condiciones específicas se puede predecir mediante cálculos termodinámicos, siempre que se disponga de datos termodinámicos fiables. De la misma manera la cinética de las reacciones depende de la temperatura y de factores con la orientación del sustrato por otra parte los fenómenos de transporte como calor, masa y cantidad de movimiento son especialmente importantes en el diseño de reactores CVD de máxima eficiencia, es por eso, que los materiales de películas delgadas que se pueden preparar mediante CVD cubren una enorme variedad de elementos y compuestos utilizando a los reactivos inorgánicos, organometálicos y orgánicos como materiales de partida. Por esta razón se prefieren los gases por la facilidad de medir y distribuir fácilmente al reactor, siendo lo contrario con los reactivos líquidos y sólidos ya que deben evaporizarse sin descomposición a temperaturas adecuadas y transportarse con un gas portador a través de tubos calientes a la cámara de reacción, lo que complica el procesamiento, especialmente en el caso de sistemas de presión reducida sin embargo, Los materiales depositados a bajas temperaturas (por ejemplo, por debajo de 600°C para el silicio) son generalmente amorfos. Las temperaturas más altas tienden a conducir a fases policristalinas. Se necesitan temperaturas muy altas (típicamente de 900°C a 1100°C en el caso del silicio) para hacer crecer películas monocristalinas, es por ello que las películas finas

de CVD de aislantes, dieléctricos (óxidos, silicatos, nitruros), semiconductores elementales y compuestos (silicio, arseniuro de galio, etc.) y conductores (tungsteno, molibdeno, aluminio, siliciuros de metales refractarios) se utilizan ampliamente en la fabricación de dispositivos de estado sólido. En efecto muchas de estas reacciones de CVD se han utilizado durante mucho tiempo para el recubrimiento de sustratos a presión reducida, a menudo a altas temperaturas (Henini, 2000).

Es por eso que, algunos de los procesos de deposición por vapor se muestran en la Figura 13.

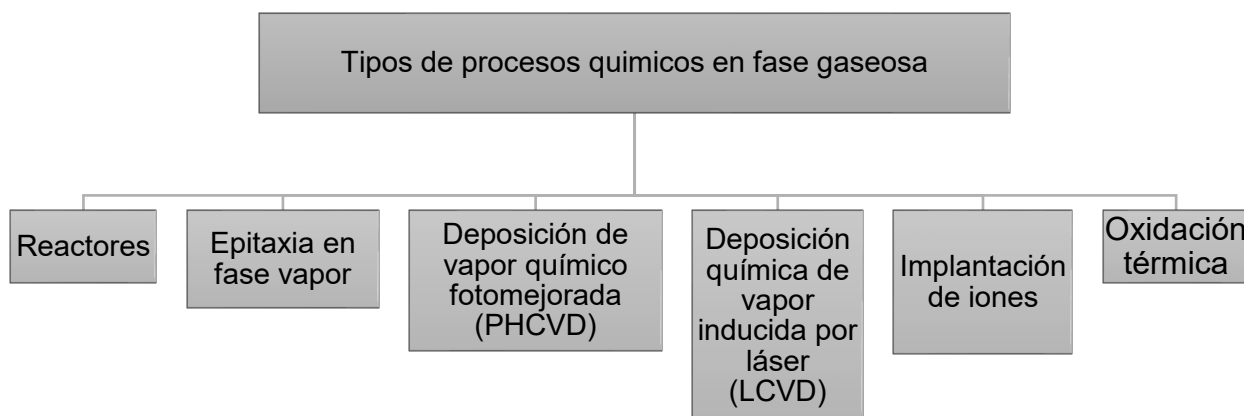


Figura 13. Diversos métodos de depósito por medio Químico.

No obstante, otro de los procesos por medios químicos para el desarrollo de películas delgadas inorgánicas es a partir de la fase líquida mediante reacciones químicas lo cual se logra principalmente mediante procesos electroquímicos (incluye anodización y galvanoplastia) y mediante procesos de deposición química (recubrimiento por reducción, recubrimiento sin electricidad, recubrimiento por conversión y deposición por desplazamiento). Otra clase de métodos de formación de películas a partir de la fase líquida se basa en películas que reaccionan químicamente y que han sido depositadas mediante técnicas mecánicas. Finalmente, la epitaxia en fase líquida todavía se usa para hacer crecer una serie de semiconductores monocristalinos. Cabe resaltar que este tipo de deposición abarca diversos procesos tales como (Henini, 2000):

Anodización electrolítica. Este tipo de proceso forma una película de óxido a partir del sustrato debido a la anodización, dado a que el ánodo reacciona con los iones negativos del

electrolito en solución y se oxida formando un óxido o una capa de óxido hidratado en los semiconductores y en algunos metales específicos. Como consecuencia se pueden formar óxidos no porosos y bien adheridos sobre aluminio, tantalio, niobio, titanio, circonio y silicio.

Galvanoplastia. Se usa ampliamente en la industria y se puede producir depósitos que van desde películas muy delgadas hasta recubrimientos muy gruesos, esto debido, a que se deposita un revestimiento sobre el cátodo de una celda electrolítica que consta de un electrodo positivo (ánodo), un electrodo negativo (cátodo) y una solución electrolítica (que contiene los iones metálicos) a través de la cual fluye la corriente eléctrica. Dichos procesos se rigen por las leyes de Faraday y los parámetros de suma importancia para estos procesos incluyen la eficiencia de la corriente, la densidad de la corriente, la distribución de la corriente, el pH, la temperatura, la agitación y la composición de la solución. Numerosos metales y aleaciones de metales se han galvanizado con éxito a partir de soluciones acuosas.

Recubrimiento de reducción química. El uso de este procedimiento se basa principalmente en la reducción de un ion metálico en solución mediante un agente reductor que se agrega justo antes de su uso, la reacción es homogénea, lo que significa que la deposición tiene lugar en todas partes de la solución, en lugar de solo en el sustrato. Las películas de plata, cobre, níquel, oro y algunos sulfuros se recubren fácilmente.

Recubrimiento electrolítico. Es un proceso en el cual la deposición selectiva en el que los iones metálicos se reducen a un revestimiento metálico mediante un agente reductor en solución y tiene lugar solo en superficies catalíticas adecuadas, que incluyen sustratos del mismo metal que se está metalizando, de ahí la definición de auto catálisis. El metalizado sin electrodos ofrece una serie de ventajas sobre el electro metalizado, como la deposición selectiva (con patrón), pero se limita a unos pocos metales y algunas aleaciones.

Revestimiento de inmersión. Al proceso de deposición de una película metálica a partir de una sal disuelta del metal de recubrimiento sobre un sustrato mediante desplazamiento químico sin electrodos externos se conoce como recubrimiento por inmersión. Generalmente un metal menos noble (más electronegativo) desplaza de la solución a cualquier metal que sea más noble, según la serie de fuerzas electromotrices. En realidad, diferentes regiones

localizadas en la superficie del metal se vuelven anódicas y catódicas, lo que da como resultado películas más gruesas en las áreas catódicas.

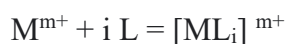
Métodos mecánicos. Este tipo de proceso de deposición de recubrimiento a partir de medios que posteriormente reaccionan químicamente para formar el producto de película delgada inorgánica son, la pulverización, el hilado, la inmersión y el drenaje, el recubrimiento por flujo, el recubrimiento por rodillo y el recubrimiento por cortina de presión. El recubrimiento por pulverización líquida es probablemente la técnica de recubrimiento mecánico más versátil de las técnicas de deposición mencionadas, y es particularmente adecuada para la producción en masa automatizada de alta velocidad. La deposición de películas muy delgadas es posible mediante la selección juiciosa y la optimización de los parámetros de la máquina de rociado para formar gotas "atomizadas" y los sistemas de reactivos y solventes utilizados para formar el líquido de rociado. Para la elaboración de películas delgadas.

Epitaxia en fase líquida. Tal proceso se utiliza para el crecimiento excesivo controlado térmicamente de películas delgadas monocristalinas de semiconductores compuestos y granates magnéticos del fundido sobre un sustrato monocristalino, por lo que, esta técnica relativamente antigua y sencilla se ha aplicado con éxito en la industria de los semiconductores para fabricar dispositivos optoelectrónicos.

3.9 Método de depósito por baño químico

Es un proceso donde el control de la precipitación homogénea de sus compuestos tanto insolubles en agua y de sus soluciones sólidas, es sumamente inspeccionado, alcanzando temperaturas de hasta 100 °C. lo cual se logra cuando el producto de las concentraciones de los iones a precipitar en disolución es sólo ligeramente superior al valor de la constante del producto de solubilidad ($PI \geq K_{ps}$), que es igual al producto de las concentraciones iónicas en la disolución saturada. Si bien se puede representar la obtención de un compuesto mediante procesos de la siguiente forma M_nX_m , a la disolución del catión metálico M^{m+} se le

adiciona un agente L (ligando) que forma compuestos complejos con este catión ($[ML_i]^{m+}$) (Energía et al., 2005):



Este procedimiento impide la inmediata precipitación del metal en disolución al adicionarle el anión precipitante (X^{n-1}), así como la precipitación de los hidróxidos correspondientes, lo cual es importante ya que en mayor parte se trabajan con disoluciones alcalinas, y en la medida que la precipitación vaya consumiendo los iones M^m , se liberan gradualmente nuevos iones, de modo que se garantiza el suministro constante en bajos niveles de concentración. Sin embargo, la técnica de depósito para estos procesos está gobernado por dos procesos fundamentales:

- La nucleación
- El crecimiento de partículas

En el proceso de nucleación (también conocido como ion por ion o como reacción heterogénea), puede producirse por asociación de los iones en la superficie del sustrato o puede producirse en el seno de la disolución (reacción homogénea), en el caso que se produzca en el seno de la solución, se puede obtener una disminución en la eficiencia del proceso debido a la formación de aglomerados de gran tamaño, que puede conducir a la precipitación del material en el recipiente de reacción en vez de sobre el sustrato. Por el contrario, si el proceso de nucleación es orientado para que predomine la reacción heterogénea, por medio de bajas velocidades de reacción, las cuales se pueden lograr empelando disoluciones diluidas de los iones a precipitar una alta concentración del ligando, temperaturas bajas y agitación vigorosa en el sistema. Se estima que, para obtener una buena película, el tamaño de las partículas en suspensión debe estar entre 0.01 y 0.1 μm . (Energía et al., 2005).

Como ventajas indiscutibles del método se pueden señalar las siguientes (Energía et al., 2005):

- No requiere de equipamiento sofisticado.
- Los reactivos de partida son generalmente muy baratos y se emplean en muy pequeñas cantidades.
- Los parámetros del sistema son fácilmente controlables.
- Permite obtener un gran número de películas simultáneamente con un diseño adecuado del soporte de los sustratos.
- Los sustratos pueden tener gran área y cualquier configuración.
- Los sustratos no tienen que ser conductores eléctricos.
- Debido a las bajas temperaturas de trabajo, los sustratos metálicos no se oxidan ni corroen.
- Los procesos se realizan siempre a temperaturas menores de 100 °C y son de corta duración (desde 30 minutos hasta unas pocas horas).
- Pueden ser obtenidas películas uniformes y libres de “poros” de modo relativamente fácil.
- Pueden obtenerse películas muy delgadas (menores de 1 μm)
- Pueden obtenerse compuestos binarios tales como óxidos (NiO, ZnO, CdO, Ag₂O), sulfuros y seleniuros de muchos metales (CdS, CdSe, Bi₂S₃, Sb₂Se₃, SnS, SnS₂, PbS, ZnS, Ag₂S, CuS, etc.), así como ternarios del tipo de los sulfoseleniuros (CdSSe, ZnSSe) y bimetálicos (CuInS₂).
- Es un proceso que no produce polución (siempre que se desechen correctamente sus residuos).

El equipo de operación para este proceso de depósito se muestra en la Figura 14.

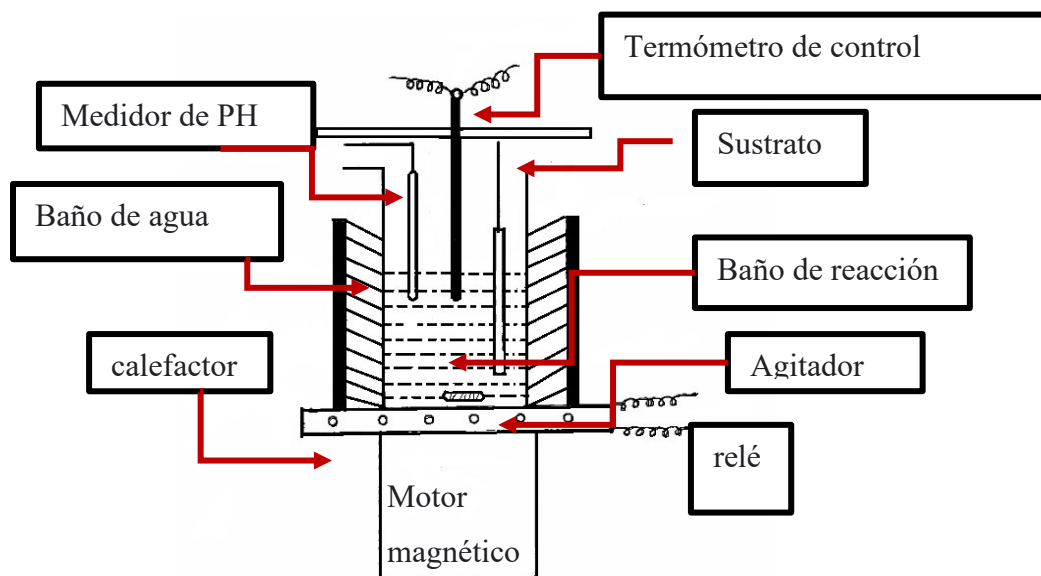


Figura 14. Dispositivo de baño químico representando por cada una de las partes que lo componen.

3.10 Técnicas de caracterización

Existen diversos métodos de análisis para materiales semiconductores, los cuales permiten obtener datos importantes en cada una de las mediciones, tales como su estructura, morfología, su óptica y sus propiedades eléctricas, esto con la finalidad de mejorar cada parte de la investigación.

3.10.1 Difracción de rayos X

La mayoría de los materiales sólidos inorgánicos se pueden describir como cristalinos. Cuando los rayos X interactúan con una sustancia cristalina, puede ocurrir una dispersión elástica coherente, que también se denomina difracción, esto debido a que un electrón en un campo electromagnético alterno oscilará con la misma frecuencia que el campo, cuando un haz de rayos X golpea un átomo, los electrones alrededor del átomo comienzan a oscilar con la misma frecuencia que el haz entrante. Según la teoría electromagnética clásica, una carga acelerada el electrón oscilante emite radiación electromagnética, por lo tanto la, suma de las contribuciones de estas radiaciones a la amplitud dispersada de todos los electrones de una especie atómica en el cristal se expresa mediante el factor de dispersión atómica f , todas las ondas dispersas están en fase, y la amplitud dispersada es la simple suma de las contribuciones de todos los electrones Z (donde Z es el número atómico del átomo), es decir, $Z = f$. A medida que aumenta el ángulo de dispersión, f se vuelve más pequeño debido a los crecientes efectos destructivos de interferencia entre las ondas dispersadas por Z .

Los átomos en un cristal tienen un ordenamiento regular, sin embargo, la dispersión de las ondas en cualquier dirección producirá interferencias destructivas, es decir, las ondas dispersas que interfieren están desfasadas y ninguna energía residual sale de la muestra sólida. Sin embargo, para una pequeña fracción de estas direcciones, la coincidencia de las ondas dispersas da como resultado una interferencia constructiva. Por lo tanto, La amplitud de dispersión de una celda unitaria se determina sumando las amplitudes de dispersión f de todos los átomos en la celda unitaria, respectivamente. La suma debe tener en cuenta las diferencias de trayectoria o fase entre todas las ondas dispersas y se expresa mediante el número adimensional F_{hkl} , conocido como el factor de estructura, el cual no solo expresa la

amplitud de dispersión desde un plano reticular con los índices de Miller hkl , sino también el ángulo de la fase de onda dispersada, representando matemáticamente al factor de estructura de la siguiente forma (Abou-Ras et al., 2016):

$$F_{hkl} = \sum_{n=0}^N f_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (11)$$

Donde:

N : Es el número de posiciones atómicas simétricamente no equivalentes en la celda unitaria

hx_n, ky_n y lz_n : Coordenadas atómicas. De la misma forma, la intensidad I_{hkl} de los rayos X dispersados son proporcionales a los cuadrados de sus amplitudes o F_{hkl} multiplicado por su complejo conjugado F_{hkl}^* por lo tanto $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$.

Para simplificar, la dispersión de rayos X de una familia de redes, los planos hkl a menudo se consideran como la reflexión de una serie de planos paralelos dentro del cristal, los dos rayos incidentes paralelos 1 y 2 forman un ángulo θ con estos planos, que tienen una distancia entre planos reticulares d_{hkl} , tal como se muestra en la Figura 15. Produciendo un haz reflejado de máxima intensidad conocido como pico de Bragg, solo si las ondas representadas por 1' y 2' están en fase. La diferencia en la longitud del camino entre 1, 1' y 2, 2' debe ser entonces un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Esta relación se expresa matemáticamente en la ley de Bragg. El ángulo en el que se produce un haz reflejado de máxima intensidad se denomina ángulo de Bragg θ :

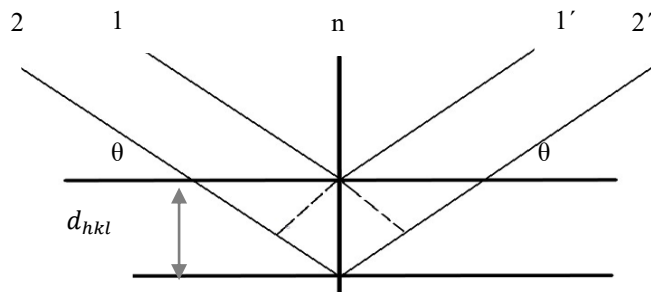


Figura 15. Representación esquemática de la reflexión de ondas de un plano enrejado, ángulo de Bragg.

Ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (12)$$

El análisis de orientaciones preferidas en el tamaño de los granos en los cristales de películas delgadas es importante ya que casi invariablemente surge como consecuencia de los procesos de cristalizaciones y recristalizaciones o sinterización durante los procesos de crecimiento de las películas delgadas.

3.10.2 Espectroscopia ultra violeta-visible (UV-Vis)

La evaluación de las constantes ópticas complejas en la región UV y visible es importante para la caracterización de estructuras de bandas en materiales a volumen como semiconductores, aislantes y metales. Además, el discernimiento de las constantes ópticas es importante para la caracterización de materiales que se utilizan para aplicaciones prácticas de dispositivos ópticos. La espectroscopia UV-visible con análisis K-K es una técnica poderosa para obtener constantes ópticas complejas.

Un dispositivo espectrómetro para medir reflectancia (R) en el visible y Ultra Violeta (UV-Visible), consta de una fuente de luz, un monocromador o policromador y un detector. Los monocromadores y policromadores son instrumentos que dispersan los diferentes componentes de longitud de onda de la luz emitida por la fuente. Un monocromador emite un componente de longitud de onda propio de la luz de entrada, mientras que un policromador emite diferentes componentes de longitud de onda simultáneamente. En la mayoría de los monocromadores y policromadores de UV-visible modernos, la dispersión de la longitud de onda se crea mediante una rejilla de difracción. En la Figura 16 se muestran los componentes de un espectrómetro de UV-visible típico y cómo se utilizan para medir la reflectancia en dos configuraciones diferentes utilizando elementos ópticos como espejos y lentes para manipular los haces de luz.

Es por ello, que el mecanismo de trabajo de estos dispositivos necesita una fuente "blanca" de banda ancha para cubrir el amplio rango espectral requerido para el método de reflexión K-K. En UV, las fuentes comunes son la lámpara de arco Xenón (Xe) y la lámpara D₂ (deuterio). Son lámparas de descarga, que utilizan la emisión de luz de los estados excitados de Xe y D₂. Sin embargo, Una lámpara de arco Xe tiene un espectro de emisión continuo en un amplio rango de longitud de onda de $\lambda = 200\text{--}2000\text{ nm}$ y cubre muy bien todos los rangos UV y visible. Por otro lado, una lámpara D₂ emite en un rango de longitud de onda más estrecho de $\lambda = 120\text{--}600\text{nm}$ * pero generalmente tiene una vida útil más larga que una lámpara Xe. Dado que la radiación UV por debajo de 200 nm (6,2 eV) es fuertemente absorbida por el aire, generalmente se usa una lámpara D₂ por encima de 200 nm para estudios de reflexión K-K. En el visible, la fuente más común es la lámpara de halógeno, que utiliza la radiación de cuerpo negro de un filamento de tungsteno a $\sim 3000\text{ K}$.

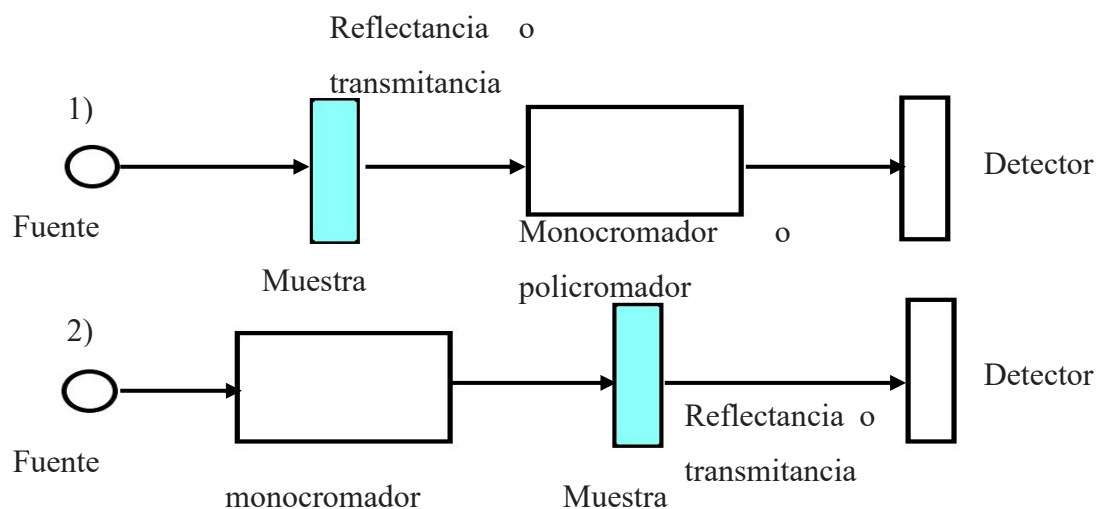


Figura 16. Muestra los componentes y el funcionamiento de un espectrómetro. En 1) la luz de la fuente se envía a la muestra, y luego la luz reflejada o transmitida es dispersada en longitud de onda por un monocromador o un policromador para ser registrada por el detector.

Dado que una fuente de luz real tiene un tamaño finito, su imagen proyectada en la superficie de la muestra también tiene un tamaño finito. Para medir con precisión la reflectancia, es importante mantener el diámetro del haz en la muestra lo suficientemente pequeño, de lo contrario, se debe colocar una apertura frente a la fuente para reducir su tamaño efectivo, además de la óptica de enfoque. (El tamaño de haz requerido depende del tamaño de la muestra, pero un diámetro de 1 mm suele ser suficiente).

3.10.3 Microscopio de fuerza atómica (MFA)

Es un dispositivo de medición mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nano newtons. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica, la cual se extiende unos 10 μm desde su base en el voladizo, la punta tiene un diámetro del orden de 10 nm y está hecha de silicio (Si), o nitruro de silicio, Si_3N_4 , que a diferencia del microscopio de efecto túnel, el microscopio de fuerza atómica no requiere una muestra conductora y la imagen se logra sin que fluya una corriente entre la muestra y la punta de la sonda, donde la sonda está unida al extremo de un voladizo flexible. El voladizo suele tener una longitud de 100-500 μm . donde la sonda se escanea a través de la superficie de la muestra y la posición de la sonda en relación con la superficie se determina reflejando el haz de un láser de diodo desde el extremo de la sonda del voladizo hacia un detector (Figura 17).

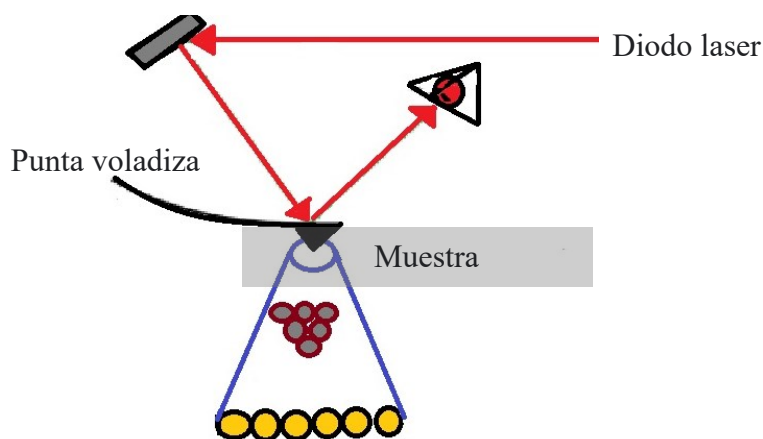


Figura 17. Mecanismo del voladizo y la punta de la sonda de un MFA, cuando se incide un haz de luz.

Dentro del funcionamiento de este dispositivo, se encuentran tres funciones principales tales como (Harvey, n.d.):

1.- Por contacto. La fuerza atómica de este dispositivo es la interacción entre la punta de la sonda y la muestra, que puede ser una fuerza de atracción o una fuerza de repulsión cuando la punta de la sonda está en contacto con la muestra, se conoce como modo de contacto, donde existe una fuerza de repulsión entre ellos debido a que el voladizo tiene una constante de fuerza más pequeña que los átomos en la punta de la sonda, el voladizo se dobla. Por lo

tanto, mover la platina de la muestra para mantener una desviación constante del láser fuera del voladizo proporciona una imagen de la superficie de la muestra el modo de contacto permite un escaneo rápido y funciona bien para muestras con superficies ásperas, aunque puede dañar las muestras con superficies más blandas.

2.- No contacto. En el modo sin contacto, la punta de la sonda se acerca a la superficie de la muestra, pero no se permite que entre en contacto con ella. el voladizo se coloca en un movimiento oscilatorio, de tal forma que la amplitud de esta oscilación es proporcional a la fuerza de atracción entre la punta de la sonda y la muestra, la cual varía con la distancia entre la punta de la sonda y la muestra, mover la platina de la muestra para mantener una oscilación constante proporciona una imagen de la superficie de la muestra, por lo tanto, el modo sin contacto MFA generalmente proporciona imágenes de resolución más baja, pero es menos dañino para la muestra.

3.- De golpeo o intermitente. Un tercer modo de recopilación de datos se denomina modo intermitente o de golpeteo en este modo, el voladizo se configura para que oscile a su frecuencia resonante con la punta de la sonda entrando en contacto con la superficie de la muestra cuando alcanza la parte inferior de la oscilación del voladizo. Debido a esto la frecuencia de la oscilación es sensible a la distancia entre la punta de la sonda y la muestra. Por lo tanto, mover la platina de la muestra para mantener la frecuencia resonante proporciona una imagen de la superficie de la muestra.

3.11 Parámetros de salida de una celda solar

Existen diversos parámetros que se toman en cuenta para el desempeño de la celda solar, sin embargo, una de las más fundamentales es la relación de corriente (I) y voltaje (V), de modo que la curva voltaje-corriente de una celda solar bajo iluminación es la curva I-V de un diodo en oscuridad, a la cual se le superpone la corriente generada por la luz, tal como se muestra en la Figura 18 y a su vez, el circuito equivalente de una celda solar, que se convierte en generador de corriente cuando incide sobre el, la luz (Energía et al., 2005).

La suma de la corriente oscura y la generada por la luz se puede expresar de la siguiente forma:

$$I = I_o \left[\exp \left(\frac{qv}{nkT} \right) - 1 \right] - I_L \quad (13)$$

Donde I_L es la corriente generada por la luz, I_o la corriente oscura inversa del diodo y n es el factor de idealidad. Por lo que a partir de la curva I-V, se obtienen parámetros fundamentales para caracterizar una celda solar como la corriente de corto circuito I_{SC} el voltaje a circuito abierto V_{oc} y el factor de llenado FF.

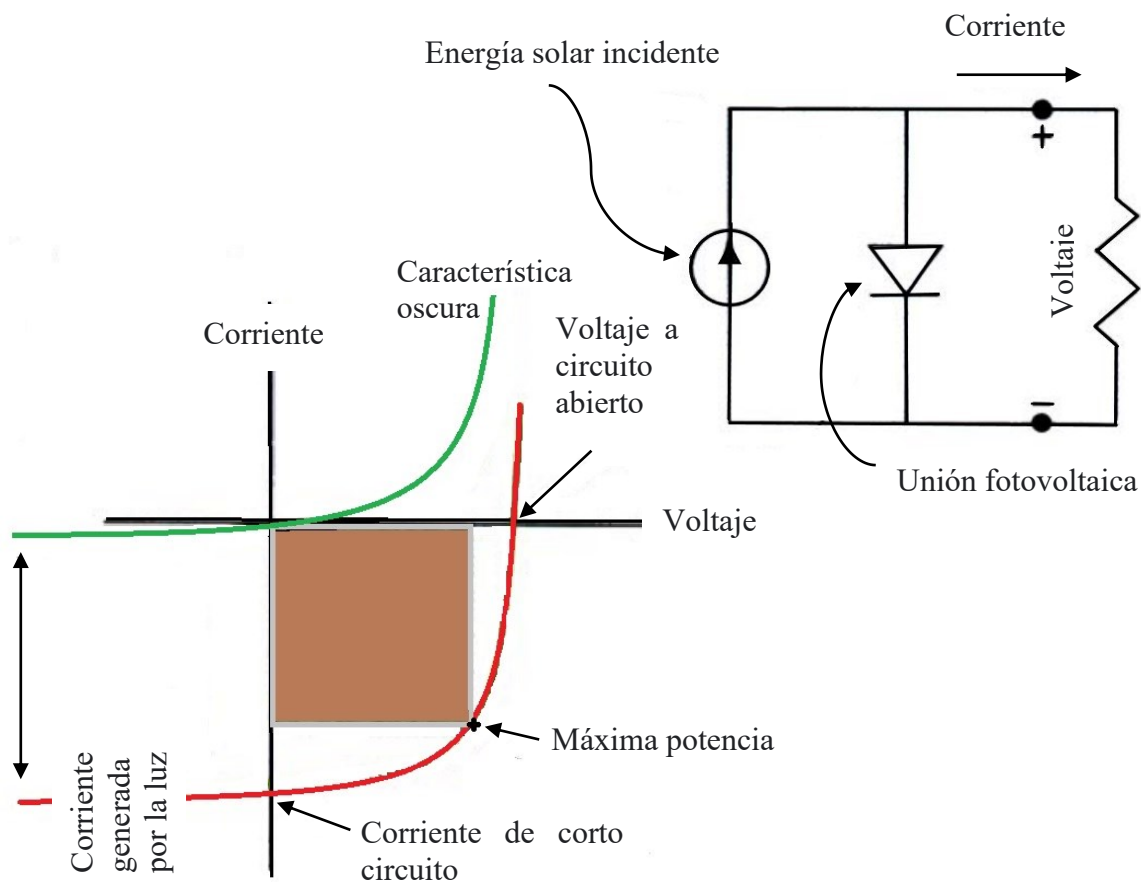


Figura 18. Funcionamiento de una celda solar al estar en oscuridad y con luz.

3.11.1 Corriente de cortocircuito

Cuando una celda solar esta cortocircuitada, es debido a que el voltaje es nulo en sus terminales permitiendo que fluya la corriente de corto circuito por toda la celda solar, por consiguiente, el valor de la corriente de corto circuito (I_{SC}) depende de la generación y recolección de los portadores creados por la luz, de tal forma que la corriente de corto circuito es el máximo de corriente que puede ser extraída de la celda, esto es $I_S = I_L$, de esta manera la corriente de corto circuito depende de varios factores, tales como:

La cantidad de fotones incidentes. La relación de la corriente con respecto al número de fotones en la mayoría de los casos es directamente proporcional, por lo que a mayor intensidad de luz mayor será el valor de I_{SC} .

El área de la celda solar. Se establece como la densidad de corriente J en vez de la corriente I , esto con la finalidad de evitar dicha dependencia.

Las propiedades ópticas del material semiconductor. Estarán dadas por la cantidad y comportamiento de su transmitancia, reflectancia y absorbancia del material.

El espectro de radiación incidente. La capacidad de respuesta espectral de la celda, si se realiza en condiciones apropiadas, como una iluminación de sobrellenado uniforme y una polarización de luz adecuada, se puede utilizar para predecir la corriente de cortocircuito I_{SC} del dispositivo de prueba bajo cualquier irradiación espectral incidente, incluida la estándar. AM 1.5 (Paranthaman et al., 2015).

Las propiedades eléctricas del material semiconductor, la recombinación superficial y volumen de los portadores. Para tal efecto en la corriente de corto circuito se toman dos parámetros esenciales la longitud de difusión y la velocidad de recombinación superficial (v_R), sin embargo, para una celda ideal o perfectamente pasivada el valor de la velocidad de recombinación superficial tiende a cero ($v_R \sim 0$), por lo tanto, la generación uniforme en el volumen se tiene:

$$J_{sc} = qG(L_n + L_p) \quad (14)$$

Donde G es la razón de generación, L_n y L_p son la longitud de difusión para electrones y huecos respectivamente, sin embargo, la ecuación anterior no siempre se cumple en todas las celdas solares, es por ello que la J_{sc} depende de las longitudes de difusión de electrones y huecos, debido que a mayor valor de estos parámetros mayor será el valor de la corriente de corto circuito (Energía et al., 2005).

3.11.2 Voltaje a circuito abierto

Los valores de voltaje a circuito abierto de una celda solar representan el valor máximo del voltaje entre las terminales del dispositivo, esto como consecuencia de una polarización directa en la unión de un material semiconductor tipo n y tipo p cuando la luz incide sobre la celda solar. La corriente que fluye por el dispositivo es nula, obteniendo de esa relación la siguiente expresión para el voltaje de circuito abierto:

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (15)$$

Si bien el V_{oc} depende de forma logarítmica de la corriente generada por la luz (I_L) y del inverso de la corriente inversa de saturación (I_0). De tal forma que los valores obtenidos del V_{oc} estarán condicionados fuertemente por las variaciones de los valores de la corriente inversa de saturación (I_0). Sin embargo, la corriente de saturación estará determinada fuertemente por los mecanismos de recombinación, es decir aquellos pares de electrón-hueco que se recombinan antes de participar en la corriente de conducción. Por lo tanto, a menor portadores electrón-hueco se recombinen menor será la corriente inversa de saturación y mayor serán los valores del voltaje a circuito abierto.

3.11.3 Factor de llenado

Los valores máximos que se pueden obtener de una celda solar estarán establecidos por la corriente de corto circuito (I_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), sin embargo, la potencia establecida por la relación del voltaje y corriente en estos puntos de operación es cero ($P = V * I = 0$), por ello es necesario establecer un punto de valor máximo de la curva I-V, dicho punto corresponde a la corriente de máxima potencia (I_{mp}), y al voltaje de máxima potencia (V_{mp}) como se muestra en la Figura 19, por lo tanto el factor de llenado, es un parámetro que en unión de la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto determina la potencia máxima que se obtiene de una celda solar para una radiación dada y se define como la razón entre la potencia máxima obtenida y el producto de la corriente de corto circuito por el voltaje de circuito abierto. Expresado de la siguiente manera:

$$FF = \frac{(I_{mp} * V_{mp})}{(I_{sc} * V_{oc})} \quad (16)$$

Corriente de potencia

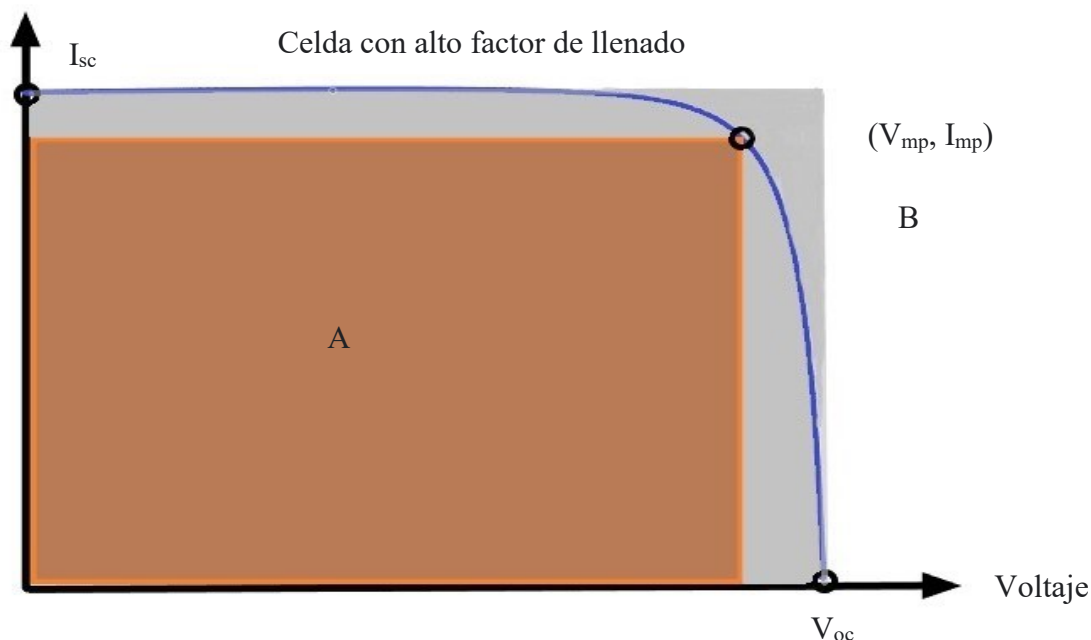


Figura 19. Los valores máximos alcanzados de V_{mp} , I_{mp} darán como resultado al factor de llenado en una celda solar.

La relación de los valores de I-V, mediante una gráfica está representada por la cuadratura que en ellos se origina siendo una medida para el factor de llenado (FF). por lo tanto, el producto de $I_{mp} * V_{mp}$ será la mayor área del rectángulo que se puede insertar debajo de la curva. Sin embargo, el máximo valor teórico del FF, puede obtenerse mediante la siguiente relación:

$$\frac{\partial(IV)}{\partial V} = 0 \quad (17)$$

Por lo tanto:

$$V_{mp} = V_{oc} - \frac{nKT}{q} \ln \left[\frac{qV_{mp}}{nKT} + 1 \right] \quad (18)$$

A partir de los valores de voltaje de máxima potencia, se puede obtener los valores de corriente de máxima potencia sustituyendo la ecuación 18 en la ecuación 14. Ahora bien, a los valores obtenidos de I_{mp} y V_{mp} , se reemplazan en la ecuación 19, para determinar el valor teórico del FF, por consiguiente, se acostumbra a simplificar el proceso utilizando la expresión empírica:

$$FF = \frac{\left[\frac{qV_{oc}}{nKT} - \ln \left(\frac{qV_{oc}}{nKT} + 0.72 \right) \right]}{\frac{qV_{oc}}{nKT} + 1} \quad (19)$$

Podría suponerse que los valores de V_{oc} , implicara un aumento al factor de llenado, pero en la mayoría de celdas solares comunes el V_{oc} estará determinado por su ancho de banda prohibida del material semiconductor y por los mecanismos de recombinación, a su vez el factor de idealidad a nivel practico tendrá rangos de variaciones que van del 1-3, en dependencia de cuál es el mecanismo de recombinación, a consecuencia de eso el valor del FF aumentara o disminuirá, es por ello que a mayor factor de idealidad menor será el FF, esto debido a que altos valores de idealidad indican la presencia de mecanismos de recombinación acentuados y en efecto el V_{oc} disminuirá, efectuando una mayor disminución en los valores del FF. No obstante, la diferencia de los valores teóricos y prácticos del FF reflejara las pérdidas óhmicas de la celda solar.

3.11.4 Eficiencia de conversión

El rendimiento fotovoltaico es una función del contenido espectral de la luz, la irradiación total y la temperatura, los cuales son diferentes en el "mundo real" que en condiciones de referencia estándar han adoptado estándares de consenso nacionales e internacionales para calificar el rendimiento de las celdas y módulos fotovoltaicos en términos de potencia de salida o de manera equivalente, su eficiencia con respecto a las condiciones de informe estándar (SRC) definidas por temperatura, irradiancia espectral e irradiancia total. En general se trata de obtener altos valores de J_{sc} , de V_{oc} , y FF , para alcanzar elevados valores de conversión de energía solar en eléctrica. No obstante, la eficiencia (η) se define como la razón de la potencia eléctrica que suministra la celda entre la potencia (P) de la radiación solar que ella absorbe (Emery, 2004):

$$\eta [\%] = 100 \left[\frac{\left(\frac{I_{sc}}{A} \right) V_{oc} FF}{E_o} \right] = \frac{I_{sc} * V_{oc}}{P} FF \quad (20)$$

Donde A es el área frontal total de la celda, incluidos los contactos, y $E_o = 1000 \text{ W m}^{-2}$ para condiciones de iluminación AM 1.5G.

3.12 Funcionamiento de la celda solar de perovskita

Desde hace pocos años han surgido nuevos tipos de dispositivos fotovoltaicos conocidos como la tercera generación, en el cual se pueden encontrar a los materiales con estructura de perovskita (CSP por sus siglas en ingles), los cuales se conforman por hetero junturas híbridos orgánico/inorgánico, conformada con materiales con diferente ancho de banda prohibida, de bajo costo y cuya eficiencia ha sido incrementada sustancialmente desde su aparición, obteniendo eficiencias casi semejantes a las celdas de silicio. Una característica que los hace muy atractivos a algunos de estos materiales y que los ha puesto a la vanguardia de la innovación en cuanto a las aplicaciones fotovoltaicas, es su capacidad para absorber la radiación lumínica incidente.

En tal sentido, una estructura con materiales de perovskita utilizada en los prototipos experimentales actuales, está constituido por tres regiones, los materiales transportadores de electrones (MTE) /Perovskita/ materiales transportadores de hueco (MTH), de tal forma, que la constitución para un material transportador de huecos debe corresponder a un semiconductor tipo P, el cual permita el transporte de huecos y bloquee el flujo de electrones hacia el ánodo y la capa de material transportador de electrones debe ser un material semiconductor tipo N, que posibilite el transporte de electrones libres, bloqueando el flujo de huecos hacia el cátodo, tal como se muestra en la Figura 20.

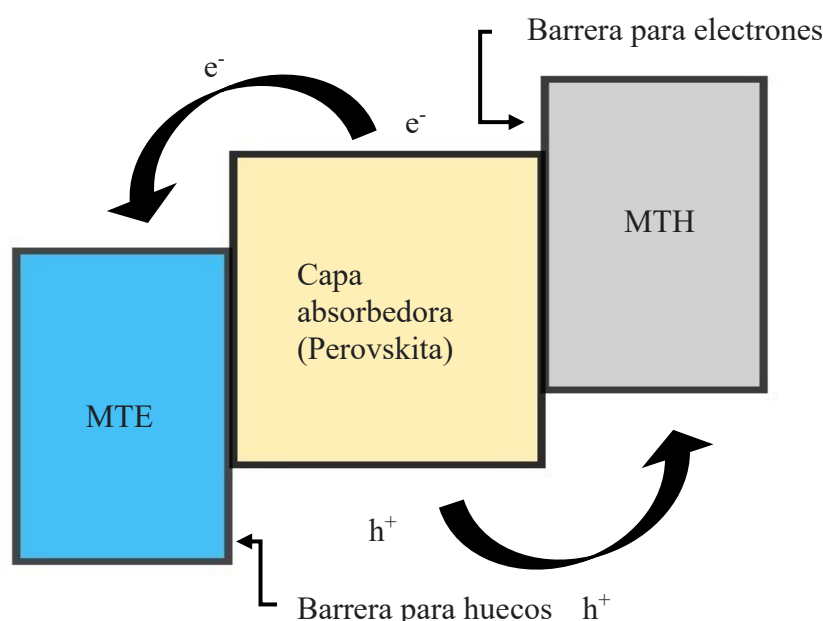


Figura 20. Estructura de una celda de Pervoskita.

La composición material de la perovskita tiene una formula estructural de ABX_3 , como se describe en la figura 21, donde A puede ser un ion orgánico como metilamonio ($CH_3NH_3^+$, MA^+), formamidinio ($CH_3(NH_2)_2^+$, FA^+), o un catión inorgánico como cesio (Cs), B es un catión metal divalente (por ejemplo, Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}) y X un haluro (por ejemplo Cl^- , Br^- , I^-) (Atesin et al., 2019).

Por otra parte, la polarización electrónica es comparable a las perovskitas con el fenómeno ferroeléctrico, como las perovskitas con estructura inorgánica que muestran polarización eléctrica espontanea, que surge de la ruptura de la centro simetría del cristal, como resultado del alojamiento del catión B del centro del octaedro BX_6 . El fenómeno es particularmente

pronunciado en las perovskitas de haluros híbridos, donde la simetría del catión orgánico asegura la ausencia de un centro de inversión en la estructura. La fuerte polarización de la red tiene dos ventajas potenciales para la operación fotovoltaica: (1) separación de carga mejorada y vida útil mejorada asociado al portador; (2) voltajes de circuito abierto por encima de la banda prohibida del material. Ambos efectos están ligados al campo eléctrico interno, que resulta como consecuencia de la polarización de la red (Frost et al., 2014).

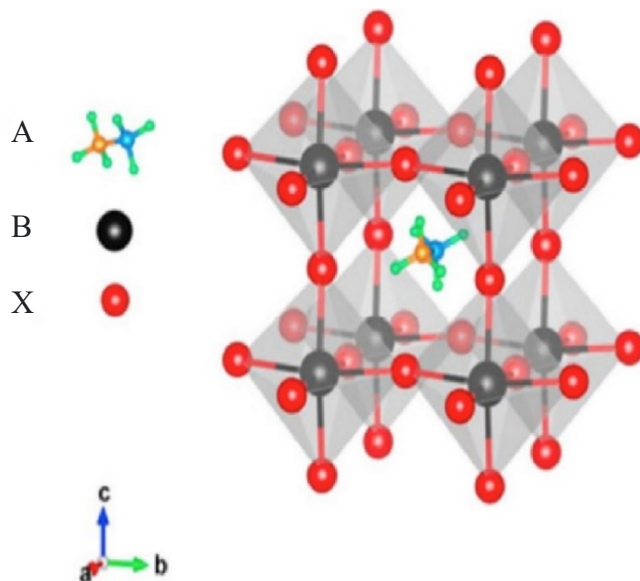


Figura 21. Estructura cristalina de perovskitas híbridas de halogenuros metálicos orgánico-inorgánicos con la fórmula química genérica ABX_3 (Fthenakis, 2018).

En tal sentido un dominio ferroeléctrico con su campo eléctrico incorporado contribuirá para separar el excitón generado por la foto absorción, actuando en efecto como una unión p-n. A diferencia de las uniones planares estándar (p-n) donde el proceso de difusión es del orden de micrómetros, los portadores de carga deben difundirse a través de la unión para alcanzar sus respectivos electrodos sin embargo durante este proceso los portadores pueden encontrarse entre sí y recombinarse, por el contrario, el tamaño de los dominios ferroeléctricos es menor en la escala nanométrica (varias jaulas para las perovskitas híbridas), la probabilidad de recombinación de portadores dentro de un dominio se reduce con respecto a una heterounión tradicional, logrando que los portadores se difundan a lo largo de estos "caminos ferroeléctricos" hacia los electrodos, sin obstáculos de portadores de la carga

opuesta; esencialmente tenemos una región semiconductor intrínseca donde la segregación local de huecos y electrones reduce la recombinación. La densidad de portadores de estos límites ferroeléctricos, así como la orientación del dominio, estarán influenciados por el voltaje aplicado y, por lo tanto, darán lugar a histéresis, en las mediciones eléctricas (Frost et al., 2014).

3.13 Celda solar metilamonio yoduro de plomo (MAPbI_3)

Las perovskitas híbridas orgánico e inorgánicas, especialmente las perovskitas de haluro organometálico con estructura ABX_3 , son la principal clase de material fotovoltaico novedoso en el que **A** es un catión orgánico como el metilamonio. (CH_3NH_3^+ o MA), **B** es un catión de metal divalente como el Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} y **X** representa un halógeno, de anión monovalente como F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Además, la estructura más utilizada en estos compuestos es el Metilamonio Yoduro de Plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) o mejor conocido como MAPbI_3 , tal estructura se observa en la Figura 22 debido a que presenta una mejor absorción de luz, en su fase tetragonal la MAPbI_3 , exhibe propiedades eléctricas nominales, fotovoltaicas y en investigaciones muy recientes, ferroeléctricas, piroeléctricas y ferroelásticas, con un ancho de banda prohibida ajustable (1.4-1.5 eV), donde RA, RB y RX representan los radios iónicos de A, B y X, respectivamente. El factor octaédrico (μ) es la relación entre el radio iónico del catión divalente (RB) y el radio del anión (RX).), alto coeficiente de absorción (10^4 - 10^5 cm^{-1}), con una eficiencia de conversión de energía alta en tampoco tiempo, baja energía de unión de excitones ($< 50 \text{ meV}$) y la fácil cristalización a baja temperatura y la fabricación simple (Targhi et al., 2018).

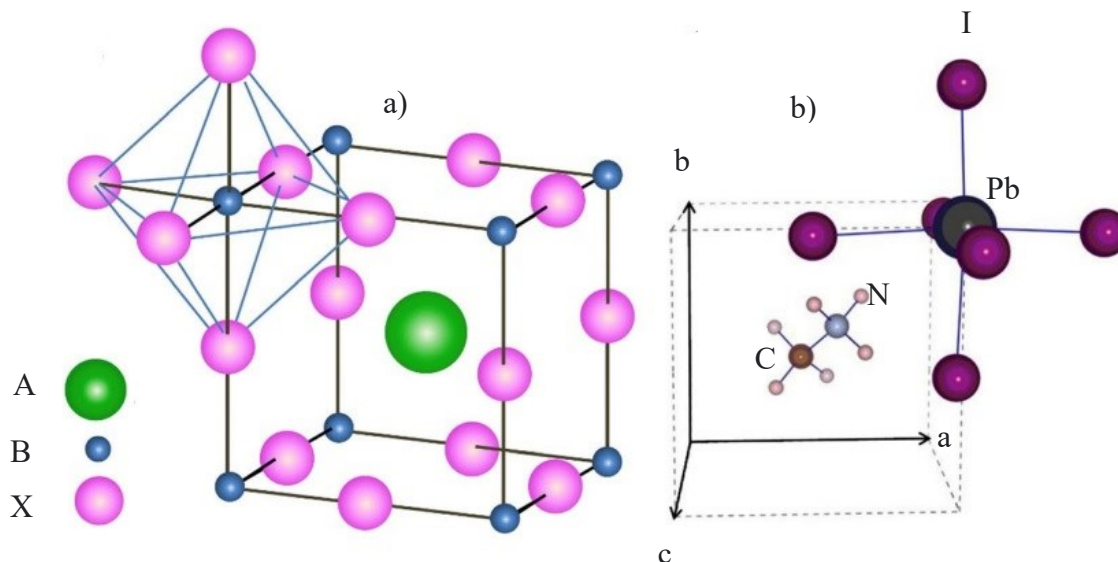


Figura 22. a) Estructura cristalina de la perovskita de la forma ABX_3 , donde BX_6 forma un octaedro, también se encuentra un catión A más grande ocupado en el sitio cuboetaedro b) celda unitaria de perovskita cubica $MAPbI_3$ (Hussain et al., 2018).

Sin embargo, existen dos parámetros cruciales para cuantificar la estructura y la estabilidad de las perovskitas, uno de ellos es el factor de tolerancia (t) y la segunda el factor octaédrico, donde el factor de tolerancia es la relación de las longitudes de enlace de $A-X$ y $B-X$ en un modelo de esfera solida idealizado, esta relación puede expresarse matemáticamente como:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} (R_B + R_X)} \quad (21)$$

Donde R_A , R_B y R_X representan los radios iónicos de A , B y X , respectivamente. El factor octaédrico μ es la relación entre el radio iónico del catión divalente (R_B) y el radio del anión (R_X). Para las perovskitas de haluro, estos parámetros suelen estar en los siguientes rangos: $0,81 < t < 1,11$ y $0,44 < \mu < 0,90$ (Hussain et al., 2018).

Por otra parte, los materiales utilizados en las celdas solares de perovskita se pueden distinguir en cinco grupos: la capa de óxido conductor transparente, la capa transportadora de electrones, la capa de captación de luz que es la perovskita, la capa de transporte de huecos, y el material de contacto trasero que es un metal. Tomando en cuenta dicha configuración se pueden utilizar semiconductores para cada una de las capas, por ejemplo, el óxido de zinc que es empleado como capa transportadora de electrones, brindando una mejor eficiencia dentro de la celda solar de perovskita.

3.14 Óxido de Zinc como capa transportadora de electrones

La capa transporta de electrones como estructura de las celdas solares de perovskitas desempeñan un papel fundamental en la extracción y transporte de electrones fotogenerados, además tienen la función de servir como una capa de bloqueo para el transporte de los huecos suprimiendo la recombinación de carga. Diversas características que presenta la ETL son especialmente su movilidad de portadores, alineación del nivel de energía, estados de trampa, morfología y propiedades interfaciales, son de suma importancia para determinar el desempeño fotovoltaico final de las celdas solares de perovskitas, por eso es deseable que la ETL tenga una movilidad de electrones relativamente alta ya que los electrones pueden ser transportados y recolectados de una forma eficiente, además la alineación del nivel de energía es otro factor sumamente importante al diseñar un dispositivo fotovoltaico, al tratar de alinear dicho nivel de energía de la ETL de tal forma que coincida mejor con el de la capa absorbedor de la perovskita, pudiendo facilitar la extracción y el transporte de electrones contribuyendo al aumento del J_{sc} Y FF. En cuanto al V_{oc} , normalmente está determinado por las diferencias de energías entre los niveles de Fermi (E_f) del ELT y E_f del HTL. Por lo tanto, el ajuste del nivel de energía es usado frecuentemente para mejorar el V_{oc} del dispositivo. Los estados de trampa contribuyen a una deficiencia en el transporte de carga por tal motivo la ingeniería de interfaz y el procesamiento térmico a distintas temperaturas son metodologías eficaces para reducir estos efectos, por consiguiente la morfología de las ETL se acomodan para incrementar el contacto con la capa de perovskita y mejorar el comportamiento eléctrico de

las celdas solares de perovskitas, evidentemente los factores antes mencionados influyen entre sí y determinan simultáneamente las propiedades del dispositivo (Rodríguez, 2021)

La versatilidad del Óxido de Zinc (ZnO) como material semiconductor lo hacen muy conocido y sumamente útil en múltiples aplicaciones prácticas, como son la optoelectrónica y la fotónica. En el campo fotovoltaico, el ZnO se ha utilizado ampliamente en diferentes dispositivos de celdas solares emergentes, como celdas solares de perovskita, dispositivos basados en kesterita, punto cuántico, celdas solares orgánicas y sensibilizadas por colorante, dado a los procesos de síntesis que permiten tener diversas funciones para estos dispositivos.

Por tal motivo, en las celdas solares de perovskitas dentro de su estructura convencional específicamente en la capa transportadora de electrones los materiales semiconductores más usados son TiO_2 , ZnO, Zn_2SnO_4 , Nb_2O_5 y SnO_2 . Sin embargo, el óxido de zinc es un material bien conocido con mayor movilidad de electrones, una alineación de banda de energía similar a algunos materiales mencionados con anterioridad y su procesamiento de síntesis no requiere de altas temperaturas, por lo tanto, es un candidato ideal para su utilización en celdas solares, es por ello que su aplicación ha sido de gran estudio en el efecto del espesor dado a que mejora considerablemente la eficiencia en las celdas de perovskitas. En el caso de las celdas solares de perovskita que utilizan ZnO como capa transportadora de electrones depositado por sputtering, se ha encontrado que existe un rango de espesor óptimo, que se encuentra en torno a 80 a 120 nm para obtener la mayor eficiencia, además diversas investigaciones han demostrado que el efecto del espesor y los valores óptimos dependen del método de deposición, que afecta el tamaño del grano, el orden estructural y los estados de energía (Otalora et al., 2021).

De manera más general, los modelos de carga, transporte y conversión de energía en las celdas solares de perovskita muestran que el efecto de espesor de cada capa en las celdas solares de perovskita depende de la vida útil de los portadores de carga en las capas y puede tener un espesor óptimo práctico en el caso de materiales con tiempos de vida bajos, mientras que para películas con tiempos de vida altos el efecto del espesor es menor en el rendimiento.

3.15 Celda solar de perovskita inorgánica

Como alternativa de las celdas de perovskitas orgánicas se han optado por investigar nuevos elementos que ayuden a mejorar la eficiencia de la celda, como son los elementos del grupo IV y VA como Sn, Bi, Sb, Ag, Cu y Ge identificado como posibles alternativas al plomo. Las perovskitas formadas con estos elementos y un catión inorgánico tienen una estabilidad superior a la humedad, la luz y el calor, así como propiedades optoelectrónicas prometedoras. Las celdas solares de perovskitas inorgánicas sin plomo más comunes son $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_7$, CsSnI_3 , CsSnBr_3 , CsSnCl_3 , $\text{CsBi}_3\text{I}_{10}$, $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, CsSnIBr_2 , CsGeI_3 , $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, $\text{RbSn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$ y perovskitas dobles. La eficiencia de conversión de energía de la perovskita de base completamente inorgánica de Sn es de 10.1%, mientras que la eficiencia de la perovskita basada en Bi, Ag y Ti se acerca al 5% (Masawa et al., 2023).

Las celdas solares inorgánicas de perovskita de haluro sin plomo más frecuente es CsSnI_3 que es capaz de exhibir estructuras de dos fases: una estructura de cadena doble amarilla unidimensional y una estructura de perovskita negra tridimensional. Las estructuras tridimensionales de perovskita negra se adhieren a la estructura de fase ortorrómbica durante la formación de cristales. Además, posee una baja energía de unión al excitón y una banda prohibida directa de 1,3 eV, que son inferiores a las del plomo. La banda prohibida directa de las perovskitas basadas en Sn les permite tener la mayor densidad de corriente de cortocircuito de todos los materiales de celdas solares inorgánicas de perovskita de haluro sin plomo, superando los 20 mA cm^{-2} .

3.16 Simulador de capacitancia de celdas solares (SCAPS 1)

El simulador de capacitancia de celdas solares (SCAPS 1D), es un simulador opto eléctrico unidimensional que se aplica a estructuras de muchas capas semiconductoras. se desarrolló originalmente para estructuras de celdas de la familia CuInSe_2 y CdTe . Sin embargo, varias extensiones han mejorado sus capacidades para que también sea aplicable a celdas solares cristalinas (familia Si y GaAs) y celdas amorfas (a-Si y Si micromorfo). Su principio de

funcionamiento se basa en la resolución de ecuaciones de continuidad, Poisson Ecuaciones de difusión y deriva (densidad de corriente total). Capaz de simular hasta 7 capas de semiconductores, la simulación se puede realizar tanto en condiciones de luz como de oscuridad. También permite niveles de defectos en volumen y en las interfaces, alguno de los parámetros importantes que utiliza para la simulación son (Burgelman et al., 2021):

Brecha de energía (E_g)
Electroafinidad (χ)
Permitividad eléctrica relativa (ϵ_r)
Densidad aceptora (N_A)
Densidad donador (N_D)
Densidad de defecto (N_t)
Velocidad térmica de electrones (V_{thn})
velocidad térmica de huecos (V_{thp})
movilidad de electrones (μ_n)
movilidad de huecos (μ_p)
densidad de estado en la banda de conducción (N_C)
densidad de estado en la banda de valencia (N_V)
coeficiente de absorción (α)

3.16.1 Ecuación de Poisson

La ecuación de Poisson es una ecuación en derivadas parciales con un amplio uso en el campo de la electrostática, ingeniería mecánica y física teórica. Por lo tanto, en la rama de la electrostática, en el cual se basa el simulador de capacitancia de celdas solares SCAPS 1-D relaciona la densidad de carga espacial ρ con el campo eléctrico E en las uniones de semiconductores p-n, por consiguiente, la ecuación debe satisfacer la relación $\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\epsilon_s}$ y ρ dada por la suma.

$$q[p - n + N_D(x) - N_A(x) \pm N_{def}(x)]. \quad (22)$$

La creación del campo eléctrico es debido a las cargas eléctricas, por lo que dicha ecuación relaciona la densidad de carga espacial ρ en un punto x del espacio, estableciendo la variación del potencial electrostático en ese punto del espacio $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial^2 x}$ y la variación del campo eléctrico

en ese punto del espacio $\frac{\partial E}{\partial x}$. por lo tanto, la ecuación de Poisson estará expresado de la siguiente manera.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial^2 x} = - \frac{\partial E}{\partial x} = - \frac{\rho}{E_s} = - \frac{q}{E_s} [[p - n + N_D(x) - N_A(x) \pm N_{def}(x)] \quad (23)$$

Donde:

ψ : Potencial electrostático.

E : Campo electrico.

q : Carga elemental.

E_s : Permitividad del material.

p : Concentración de huecos.

n : Concentración de electrones.

ρ : Densidad de carga eléctrica.

N_D : Densidad de impurezas donoras.

N_A : Densidad de impurezas aceptoras.

N_{def} : Densidad de defecto.

En efecto la densidad de impurezas donadoras (N_D) y huecos (p) están precedidos por el signo (+), dado a la carga eléctrica positiva que cuentan, y los electrones junto con las impurezas aceptoras tienen carga eléctrica negativa por lo que n y N_A están precedidos por el signo (-), sin embargo la densidad de defectos totales pueden ocupar cargas negativas o positivas por lo tanto se representa como $N_{def} (\pm)$ y en dependencia del problema específico será el valor del signo que tome esta magnitud. Por otra parte, las magnitudes p, n, N_D, N_{def} están relacionadas con las densidades de partículas, que al multiplicar por la carga eléctrica elemental q se obtiene la densidad de carga eléctrica, asignando el signo correspondiente. Por último, la densidad neta de carga eléctrica (ρ) se determina restandole las cargas negativas a las cargas positivas.

3.16.2 Ecuación de densidad de corriente total

Las densidades de corriente en los materiales semiconductores de tipo P o tipo N, están relacionadas con las siguientes ecuaciones.

$$J_n = qn\mu_n E + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (24)$$

$$J_p = qn\mu_p E - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (25)$$

Donde la densidad de corriente de electrones J_n expresa a la densidad de corriente por arrastre mas la densidad de corriente por difusión. Por otro lado, la densidad de corriente de huecos J_p será igual a la densidad de corriente por arrastre menos la densidad de corriente por difusión. De tal forma que cada termino de las ecuaciones indican lo siguiente:

D_n : Coeficiente de difusión para electrones.

D_p : Coeficiente de difusión para huecos.

μ_n : Movilidad de electrones.

μ_p : Movilidad de huecos.

E : Campo eléctrico.

q : Carga elemental del electrón.

p : Concentración de huecos.

n : Concentración de electrones.

J_n : Densidad de corriente de electrones total.

J_p : Densidad de corrientes de huecos total.

$\frac{\partial n}{\partial x}$: Gradiente de concentración de electrones.

$\frac{\partial p}{\partial x}$: Gradiente de concentración de huecos

El movimiento térmico aleatorio en un gradiente de concentración es causado por la corriente de difusión, tales ecuaciones expresan el hecho de que las partículas cargadas se mueven por arrastre es decir por la acción de un campo magnético y por difusión, esto es por un gradiente de concentración sean huecos o electrones.

3.16.3 Ecuación de continuidad

Para los materiales semiconductores portadores de carga la ecuación de continuidad hace mención a la variación de carga en el volumen del material semiconductor considerando las aportaciones de la generación, recombinación, deriva, difusión y posible variación con el tiempo. Tal ecuación se puede representar de manera general sin embargo una de sus particularidades es que se anulan algunos de sus términos. Por lo tanto, esta ecuación de manera general expresa el hecho de que las partículas electrón-hueco no pueden surgir o simplemente desaparecer de la nada.

Ecuación de continuidad para electrones

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} + G - U_n(n, p) = 0 \quad (26)$$

Ecuación de continuidad para huecos

$$-\frac{\partial J_p}{\partial x} + G - U_p(n, p) = 0 \quad (27)$$

Siendo lo siguiente:

J_n : Densidad de corriente de electrones

J_p : Densidad de corriente de huecos

n : Concentración de electrones

p : Concentración de huecos

G : Razón de generación de pares electrón-hueco

U_n : Razón de recombinación de electrones

U_p : Razón de recombinación de huecos

CAPITULO IV. Desarrollo experimental-teórico

4.1 Depósito por baño químico

El método de deposición en baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) es el más comúnmente utilizado debido a que es una técnica muy simple, rentable y económicamente reproducible que puede ser aplicada en la deposición de grandes áreas a bajas temperaturas. Figura 23. La deposición por baño químico se utiliza para depositar películas delgadas de una amplia variedad de materiales, donde se disuelve una sal soluble del metal requerido en una solución acuosa para liberar cationes. El elemento no metálico es proporcionado por un compuesto o fuente adecuada que se descompone en presencia de iones hidróxido, liberando los aniones. Los aniones y cationes luego reaccionan para formar el compuesto (Online & Dehghanghadikolaei, 2018).

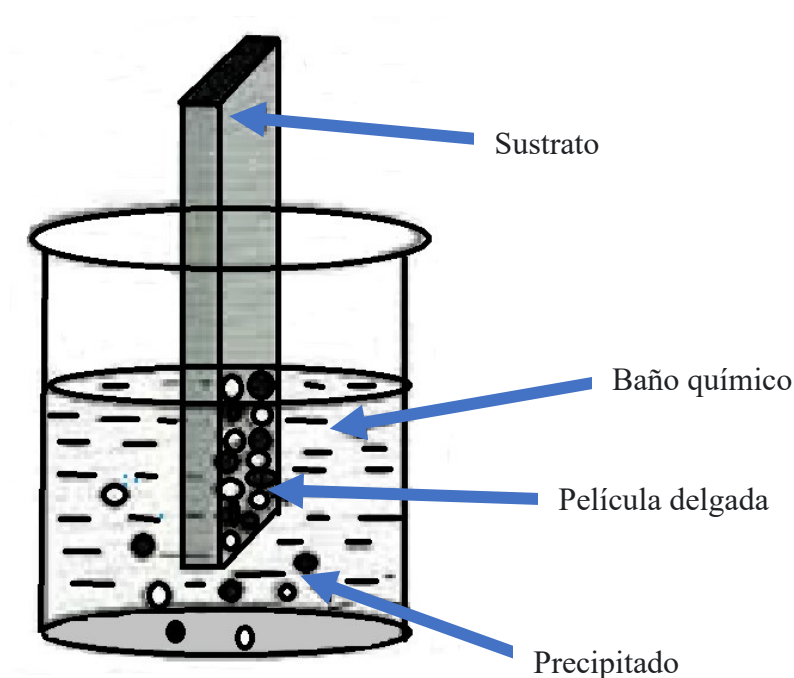


Figura 23. Depósito de películas delgadas por baño químico.

4.2 Películas delgadas de ZnO por depósito de baño químico

Utilizando este método de depósito se elaboraron películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) compactas, para su análisis y aplicación en celdas solares de perovskitas como capa transportadora de electrones.

Principalmente, los sustratos a depositar deben ser lavados con jabón neutro y agua desionizada, para después secarlos a temperatura ambiente. Para llevar a cabo el depósito del ZnO por la técnica de baño químico, se utilizaron los siguientes compuestos: como precursor Nitrato de Zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, como agente complejante se utilizó Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) ya que es capaz de regular la velocidad de depósito, como una solución buffer para la formación de radicales OH y agua desionizada.

Se procedió a medir 0.74 gr de Nitrato de Zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ los cuales se añadieron en un vaso de precipitado con 50 ml de agua desionizada por medio de una varilla agitadora se disolvió la mezcla. Por otra parte, se midieron 3 ml de Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) disuelto en 7 ml de agua desionizada y se mezclaron uniformemente, por consiguiente, se midió 1.8 ml de Hidróxido de amonio disueltos en 1.4 ml de agua desionizada mezclando de manera uniforme. todos estos compuestos fueron agregados en el siguiente orden con agitación constante, los 10 ml de agua desionizada con trietanolamina se colocaron en los 50 ml de agua desionizada los cuales contienen 0.74 gr de Nitrato de Zinc, después se agregó los 3.2 ml de Hidróxido de amonio disueltos en agua desionizada, por último, se agregaron 36.8 ml de agua desionizada.

Una vez obtenido el baño químico se colocaron los sustratos de manera vertical dentro del vaso de precipitado y se llevó a una temperatura de 5 °C por 72 horas (3 días). Finalmente, se extrajeron las películas delgadas del baño, se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar a en aire. Posterior al depósito, se realizaron tratamientos térmicos de 300-500 °C para la cristalización de las películas delgadas.

4.2 Técnicas de caracterización de películas delgadas de ZnO

El estudio estructural de las películas delgadas de ZnO se realizó en el difractómetro de rayos x marca Rigaku modelo ultima IV, el cual se encuentra en el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables. El generador de rayos X utiliza un ánodo de cobre con una potencia máxima de 3 kW, así mismo, emplea radiación Cu – K α cuya longitud de onda es de 1.5418 Å, con un arreglo de haz rasante ($\omega = 0.5^\circ$ en todas las medidas).

El análisis óptico de las películas de ZnO fue llevada a cabo usando un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo 3600 UV-Vis-NIR el cual se encuentra en el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIIER). Se realizó la medición de la absorbancia, equipado con una esfera en el rango de barrido del espectro de 250 a 800 nm en las muestras elaboradas.

En el caso de la caracterización morfológica se utilizó un microscopio de fuerza atómica marca Park System, modelo Park-XE7 que se encuentra en el IIIER. Con un arreglo de contacto intermitente (Tapping) con un cantiléver de silicio de alta frecuencia de resonancia y revestimiento reflectante NCHR (por sus siglas en inglés Non-Contact/Tapping Mode-High Resonance Frequency-Reflex Coating). Dicho cantiléver tiene una longitud de 115-135 μm , la punta tiene una altura 10-15 μm con un radio de curvatura de la punta <10 nm. Las mediciones se realizarán a una frecuencia de escaneo (Scan Rate) de 1Hz.

4.3 Simulación de celda solar de perovskita

Se llevó a cabo la validación teórica de la celda solar de perovskita reportada en el artículo “Impact of PC₇₁BM layer on the performance of perovskite solar cells prepared at high moisture conditions using a low temperature annealed ZnO thin film as the electron transport layer” (Rodríguez et al., 2021). Esta validación se realizó utilizando el software SCAPS y se consideraron propiedades obtenidas experimentalmente como la brecha de energía y coeficiente de absorción del ZnO para darle mayor veracidad a los resultados.

Posteriormente, se realizaron diversas simulaciones de la celda solar de perovskita, variando las razones composicionales tales como el espesor, brecha de energía, afinidad electrónica y la función trabajo, para la capa transportadora de electrones se utilizó como material al ZnO.

Durante este proceso, se optimizaron los espesores de la capa transportadora de electrones (ETL) y se evaluaron diferentes brechas de energía (E_g). Además, se llevó a cabo un estudio de la densidad de defecto volumétrico en la ETL (N_t).

En el diagrama de la Figura 24. ilustra de manera visual la metodología empleada en este estudio. Por consiguiente, los procesos para cada uno de los procedimientos empleados son:

Lista de operación.

En el punto inicial, se establecen los parámetros de trabajo de la celda solar. Las condiciones utilizadas en esta simulación son las condiciones estándar: Radiación $1000 \text{ } \mu\text{m}^{-2}$; Temperatura 300 k; Espectro solar A.M 1.5 G.

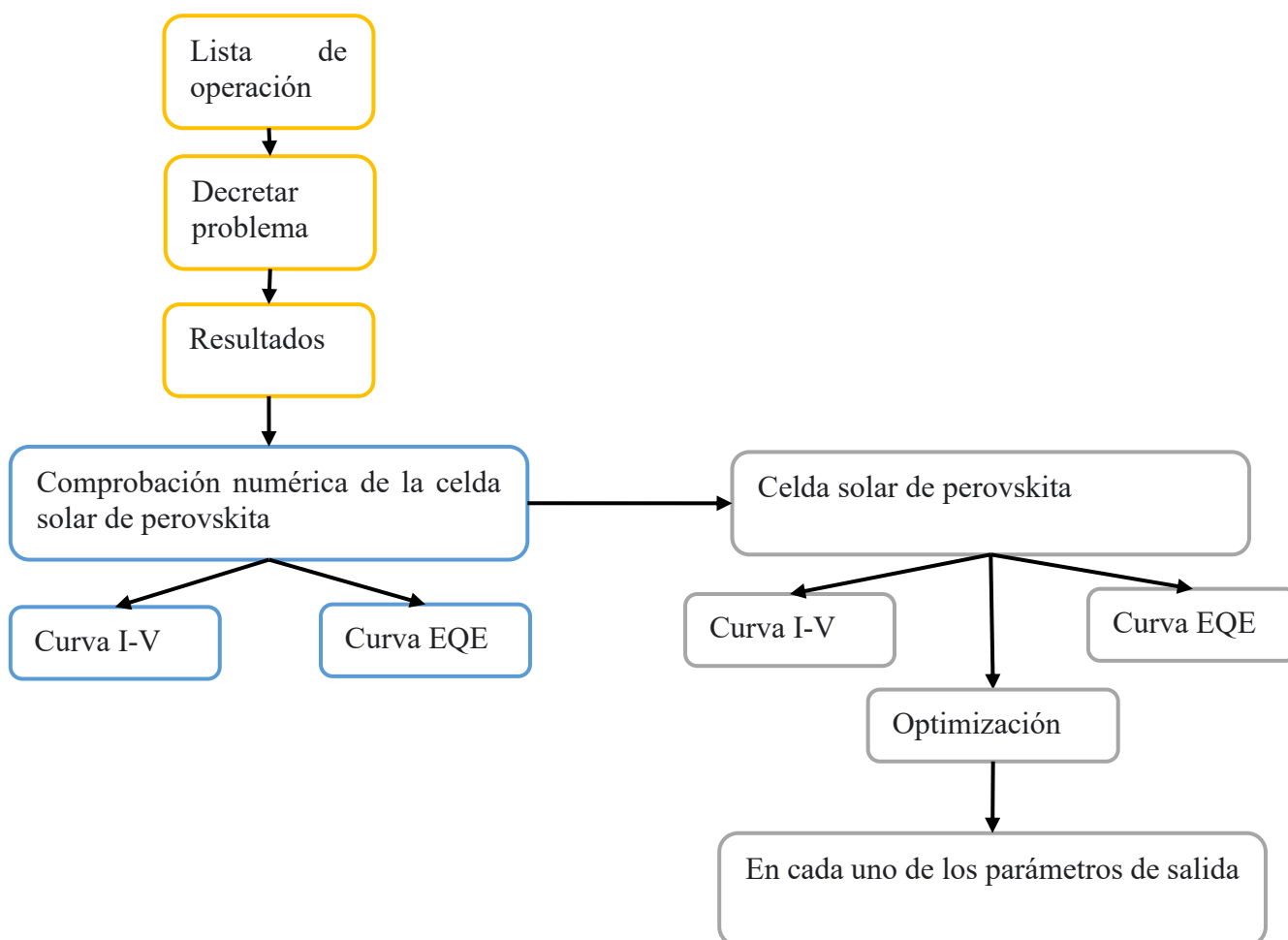


Figura 24. Procedimiento empleado en la simulación.

Decretar problema.

Es necesario ingresar la configuración de la celda solar a simular, lo cual implica introducir los parámetros de cada material. En la Tabla 3. Se muestran los parámetros de las capas de material de la celda solar de perovskita (PVK) que se simulará.

Tabla 3. Parámetros de los materiales que conforman a la celda solar de perovskita.

Parámetros	FTO	ZnO	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	SPIRO-OMETAD	Au
d (nm)	300	37	600	200	
E_g (eV)	3.5	3.02	1.53*	3	
χ (eV)	4.3	4.1	3.95	2.2	
ε_r	9	9	10	3	
N_c (1/cm³)	2.2x10 ¹⁸	2.1x10 ¹⁷	2.5x10 ²⁰	2.2 x10 ¹³	
N_v (1/cm³)	1.8x10 ¹⁹	1.8x10 ¹⁸	2.5x10 ²⁰	1.8x10 ¹⁴	
V_e (cm/s)	1x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷	
V_h (cm/s)	1x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷	
μ_e (cm²/Vs)	20	300	2	2x10 ⁻⁴	
μ_h (cm²/Vs)	10	25	2	2x10 ⁻⁴	
N_t (1/cm³)	1x10 ¹⁴	1x10 ¹⁵	1x10 ¹⁴	1x10 ¹⁴	
Función trabajo (eV)	4.4				5.1

Como se mencionó anteriormente, este trabajo se enfoca en la simulación de una celda solar de perovskita. Para llevar a cabo la simulación, será necesario construir un conjunto de parámetros basados en la información extraída de la literatura de trabajos experimentales. Algunos de estos parámetros serán optimizados durante el proceso de simulación.

Resultados.

Mediante el software SCAPS 1-D, es posible obtener los siguientes resultados: la curva J-V, que muestra la relación entre la densidad de corriente y el voltaje generados en la simulación, así como los parámetros fotovoltaicos V_{oc}, J_{sc}, FF y PCE. Además, el programa permite variar los espesores y obtener la curva de eficiencia cuántica externa EQE.

Este programa de simulación de celdas solares unidimensionales ha sido desarrollado por el Departamento de Electrónica y Sistemas de Información (ELIS) de la Universidad de Gante, en Bélgica. Varios investigadores han contribuido a su desarrollo, entre ellos Alex

Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen y Stefaan Degrove. El programa es capaz de simular celdas solares de diversos materiales, como CIGS, CZTSSe, CdTe, GaAs, Perovskitas, entre otros. Está disponible de forma gratuita para la comunidad de investigación fotovoltaica, incluyendo universidades e institutos de investigación (Burgelman, 2016).

Una de las características distintivas de este programa es su capacidad para resolver tres ecuaciones diferenciales para la curva J-V: la ecuación de Poisson, la de continuidad y las ecuaciones de difusión y deriva, para cada posición a lo largo de la celda solar. Además, el software simula el rendimiento del dispositivo teniendo en cuenta la recombinación Shockley-Read-Hall (SRH). En este estudio en particular, se han realizado simulaciones bajo las condiciones estándar, con un espectro solar AM 1.5 G, una temperatura de 300 K para la celda y una densidad de potencia de 1000 W/m².

4.4 Configuración y parámetros del dispositivo

En el presente estudio, se utilizó una estructura de la celda solar de PVK tal como se muestra en la Figura 25, la configuración de la celda solar se basó en el artículo de la celda récord (Rodríguez-Castañeda et al., 2021). Se tomaron en cuenta algunos de sus resultados y propiedades del material como referencia para la simulación.

En este paso, se analizarán los distintos parámetros requeridos para simular la celda de referencia, estos datos se obtuvieron de la literatura (Ahmad et al., 2022; Alam et al., 2021; Aseena et al., 2020b; Chen et al., 2021; Friedl et al., 2020; Huang & Tang, 2021b; Islam et al., 2020; Ismail et al., 2020; Khan et al., 2021; Meng et al., 2022; Naji et al., 2021; Pindolia et al., 2022; Rai et al., 2020; Raza et al., 2022; Tara et al., 2021; Tripathi et al., 2022)

Los parámetros necesarios para cada capa de la celda solar de PVK en la simulación son los siguientes: permitividad relativa, movilidad de electrones μ_n (cm²V s⁻¹), movilidad de huecos μ_p (cm²V s⁻¹), concentración de portadores minoritarios y mayoritarios, ancho de banda E_g (eV), densidad de estados en la banda de conducción y de valencia, afinidad electrónica χ (eV), así como los espesores d (nm) de cada capa de la celda solar. Un parámetro importante

en esta simulación es el tiempo de vida de cada material que conforma las diferentes capas de la celda solar de PVK.

La estructura propuesta de la celda solar, consta de varias capas con diferentes espesores. La secuencia de capas utilizada es FTO (500 nm), ZnO (100 nm), CH₃NH₃PbI₃ (560 nm), SPIROoMETAD (200 nm), Au. Estas capas fueron simuladas numéricamente utilizando el software de simulación de dispositivos SCAPS-1D.

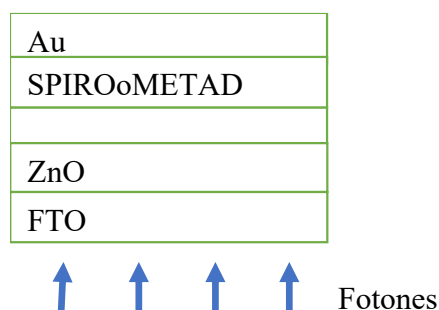


Figura 25. Configuración de la estructura PVK usado en SCAPS para la simulación.

Se procedió a la optimización del espesor de la capa transportadora de electrones en un rango de 50 a 200 nm utilizando el software Solar Cell Capacitance simulator (SCAPS). Se utilizaron funciones de trabajo de 4.4 eV para el FTO como contacto frontal (Tara et al., 2021) y 5.1 eV para el Au como contacto posterior (Aseena et al., 2020b).

Uno de los principales beneficios de esta simulación es contar con un conjunto de parámetros definidos y específicos, lo cual proporciona una primera impresión del comportamiento de la celda solar de PVK.

Con los parámetros calculados y optimizados, podemos considerarlos como los parámetros de referencia para la celda solar de perovskita, ya que las características J-V de la celda solar de referencia serán el objetivo a alcanzar en esta simulación. Con estos parámetros preparados, podemos proceder a la extracción y análisis de otros parámetros relevantes. Finalmente, se realizará una comparación entre los resultados de las simulaciones en SCAPS 1-D y los resultados experimentales obtenidos.

Capítulo V. Resultados

Esta sección aborda los resultados obtenidos del análisis de la síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnO utilizando el método de deposición por baño químico. Además, del análisis teórico por medio del software de simulación para celdas solares SCAPS 1-D, de una celda solar de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con la incorporación de ZnO como capa transportadora de electrones.

5.1 Caracterización estructural (Difractómetro de rayos X)

Por medio de la caracterización estructural se analizaron diversas muestras de películas delgadas de ZnO, con un tiempo de depósito de 3 y 5 días, las mediciones se realizaron en base a los siguientes parámetros a un rango de 20° a 80° en 2θ (grados bragg), observando patrones de difracciones en cada una de las muestras, tal como se puede ver en la Figura 26, correspondiente a películas con 3 días de depósito, los cuales se llevaron a tratamientos térmicos de 400°C en un intervalo de tiempo de 1, 3 y 5 horas, presentando cristales policristalinos con tres picos de mayor intensidad ubicados a 31.7° , 34.4° y 36.1° , correspondiente a los planos cristalográficos (1 0 0) (0 0 2) (1 0 1), se observa que el aumento o la disminución de la temperatura afecta directamente a las intensidades de cristalización y al ancho a media altura (FWHM por sus siglas en ingles), obteniendo ZnO en su fase Zincite con una estructura en forma hexagonal de acuerdo a la tarjeta Zincite, Zn O, 01-073-8765.

Por otro lado, las películas con tratamientos térmicos a 500°C con intervalos de tiempo de 1, 3 y 5 horas mostraron un material policristalino con tres picos característicos de mayor intensidad situados en los planos cristalográficos (1 0 0) (0 0 2) (1 0 1) a una posición de 31.7° , 34.4° y 36.1° . No obstante, se observa que el incremento del tiempo no parece incidir en las intensidades de las muestras, sino más bien en el ancho a media altura (FWHM), lo que conlleva un aumento en la dureza y la densidad de los defectos puntuales, afectando así la cristalinidad y la movilidad de los límites de grano. Este efecto, a su vez, conduce a un

incremento lineal en el FWHM del pico XRD. La presencia de micro tensiones en el material contribuye al aumento del FWHM, mientras que la relajación de estas micro tensiones disminuye dicho valor. Por consiguiente, el FWHM se establece como un indicador del tamaño y la tensión cristalina. A menor tamaño de cristal, mayor será el valor de FWHM, fenómeno que también se refleja en la deformación (Vashista & Paul, 2012), tal como se observa en la Figura 27.

Por otro lado, la comparación entre las muestras de 400°C y 500°C con respecto a las intensidades obtenidas, muestran una mayor intensidad en el plano (1 0 1) a temperaturas de 500°C. de la misma forma el FWHM muestra una mayor apertura a temperaturas de 400°C.

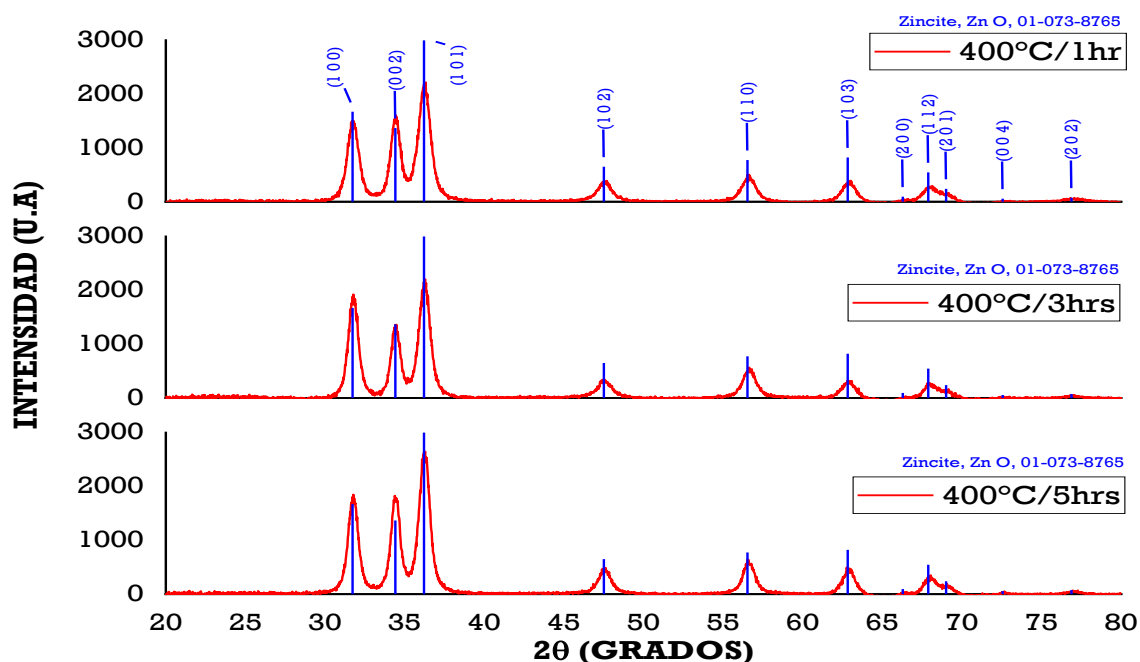


Figura 26. Difractograma correspondiente a películas con tres días de depósito de ZnO, a 400 °C, con un intervalo de tiempo de 1, 3 y 5 horas.

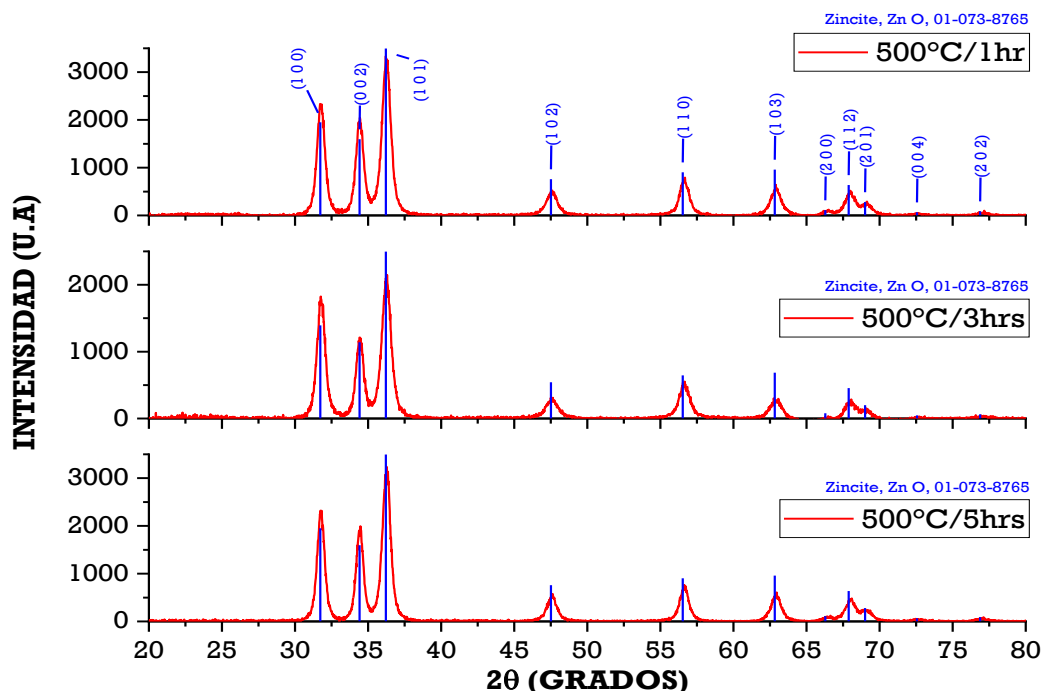


Figura 27. Difractograma correspondiente a películas con tres días de depósito de ZnO, a 500 °C, con un intervalo de tiempo de 1, 3 y 5 horas.

No obstante, las películas delgadas de ZnO con un tiempo de depósito de 5 días, y un tratamiento térmico de 400 °C a 1 hora, 3 horas y 5 horas, las intensidades más altas que se registraron fueron en un rango de 2 a 2.5×10^3 U.A., obteniendo tres intensidades máximas ubicados a 31.7° , 34.4° y 36.1° con planos cristalográficos correspondientes (1 0 0) (0 0 2) (1 0 1) tal como se muestra en la Figura 28, mostrando un aumento de intensidad en el plano (0 0 2) conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico, al igual que el ancho a media altura (FWHM), por consiguiente se confirmó que el material analizado correspondía al ZnO en su fase Zincita con una estructura en forma hexagonal de acuerdo a la tarjeta Zincite, ZnO, 01-073-8765.

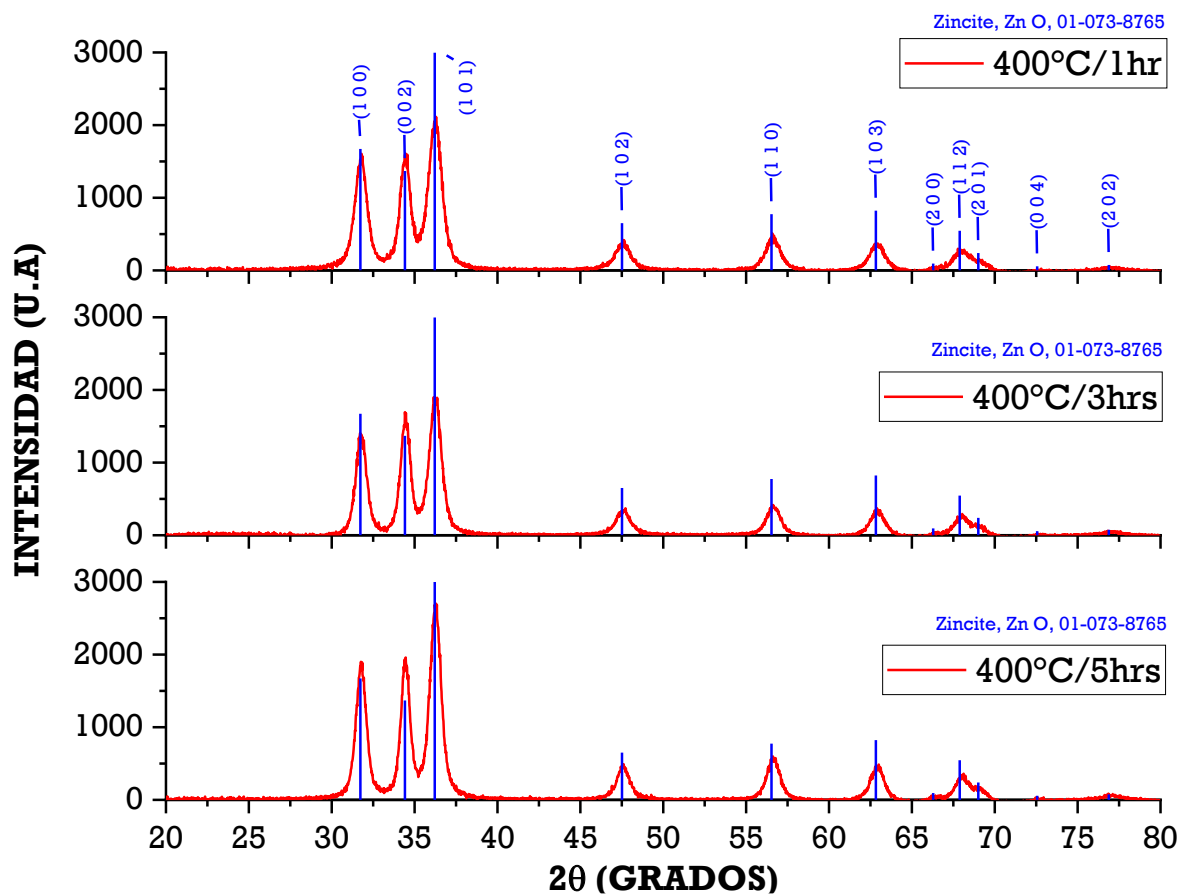


Figura 28. Difractograma correspondiente a películas con cinco días de depósito de ZnO, a 400 °C, con un intervalo de tiempo de 1, 3 y 5 horas.

Para las películas de ZnO con el mismo tiempo de depósito que las anteriores, pero con un tratamiento térmico de 500 °C a 1, 3 y 5 horas, presentaron una formación policristalina, con tres picos de máxima intensidad ubicados a 31.7°, 34.4° y 36.1° con planos cristalográficos correspondientes a (1 0 0) (0 0 2) (1 0 1), no obstante las intensidades de cada una de las muestras se ve afectado por el tiempo de recocido, teniendo mayor intensidad a mayor tiempo de tratamiento térmico y viceversa, por otra parte el ancho a media altura (FWHM) no tiene un efecto significativo en la muestra tal como se observa en la Figura 29, por consiguiente se confirmó que el material analizado correspondía al ZnO en su fase Zincita con una estructura en forma hexagonal.

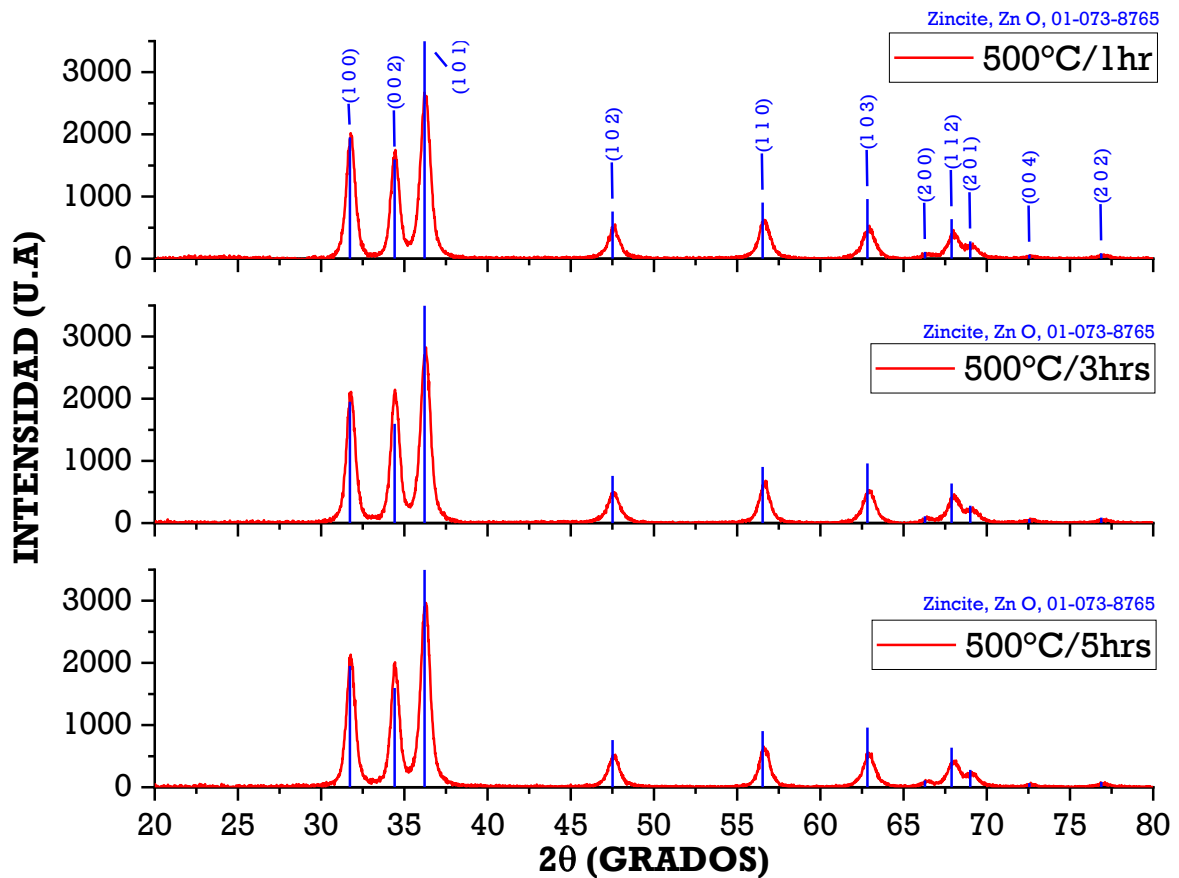


Figura 29. Difractograma correspondiente a películas con cinco días de depósito de ZnO, a 500 °C, con un intervalo de tiempo de 1, 3 y 5 horas.

Sin embargo, la comparación de las intensidades con respecto al tiempo de depósito del material se observa que a 3 días de depósito las intensidades son menores comparadas con los depósitos a 5 días, esto debido a que, a mayor tiempo de depósito, mayor material se obtendrá y viceversa.

Por otro lado, en las Tabla 4 y 5, se muestran las propiedades obtenidas a partir del estudio estructural de las películas de ZnO con diferente tiempo de depósito (3 y 5 días), en particular el tamaño de cristal, micro tensión y densidad de dislocación. Los valores obtenidos para cada película están dados al emplear la ecuación de Williamson-Hall, que describe el método para obtener el tamaño del cristal y las micros tensiones considerando el ancho de la

intensidad como una función de 2θ , obteniendo el componente de la micro tensión a partir de la pendiente y el componente del tamaño de partícula con la intersección en el eje Y.

$$\beta_{(hkl)} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (28)$$

Donde $\beta_{(hkl)}$ es el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de los picos de Bragg (en radianes) y se elimina el ensanchamiento debido a la contribución instrumental. θ es el ángulo de la posición del pico, λ (1.5418 Å) es la longitud de onda de los rayos X, D es el tamaño cristalino promedio, k es un valor constante de 0.9 al suponer la naturaleza esférica de los polvos y ε es la deformación de la red cristalina.

Sin embargo, para obtener la densidad de dislocación a partir de la ecuación antes descrita se emplea la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (29)$$

Tabla 4. Valores obtenidos de las películas de ZnO con tres días de depósito.

Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (horas)	Parámetros de red		Tamaño de cristal (nm)	Micro tensión	Densidad de dislocación (cm ⁻²)
		a=b (3.25)	c (5.20)			
400° C	1	3.24	5.21	15.23	4.18E-03	4.31E+11
	3	3.24	5.21	15.23	4.18E-03	4.30E+11
	5	3.25	5.21	11.78	7.62E-04	7.19E+11
500 °C	1	3.25	5.21	12.79	6.10E-04	6.11E+11
	3	3.24	5.21	13.54	1.59E-03	5.45E+11
	5	3.25	5.2	12.88	6.58E-05	6.02E+11

Tabla 5. Valores obtenidos de las películas de ZnO con cinco días de depósito.

Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (horas)	Parámetros de red		Tamaño de cristal (nm)	Micro tensión	Densidad de dislocación (cm ⁻²)
		a=b (3.25)	c (5.20)			
400° C	1	3.25	5.21	9.72	7.33E-04	1.06E+12
	3	3.24	5.20	16.25	4.32E-03	3.79E+11
	5	3.25	5.20	16.32	3.09E-03	3.75E+11
500 °C	1	3.24	5.21	11.18	8.54E-04	7.99E+11
	3	3.24	5.20	12.74	3.91E-04	6.16E+11
	5	3.25	5.20	12.23	5.28E-04	6.68E+11

Por otro lado, la Tabla 4, muestra que a temperaturas con mayor tiempo de tratamiento térmico los tamaños de cristal son pequeños con respecto a los demás tiempos de recocido, sin embargo, la densidad de dislocación es alta y la micro tensión es menor. Así también, para los depósitos de cinco días los valores de tamaño de cristal aumentan con mayor tiempo de tratamiento térmico tal como se observó en la Tabla 5. No obstante, el de mayor tamaño de cristal en las diversas películas fue para el tratamiento térmico a tres horas, Por consiguiente, se obtuvo en todas las muestras un sistema cristalino hexagonal, Zincita.

5.2 Caracterización Morfológica (AFM)

Se realizaron estudios morfológicos para determinar la textura de la superficie que presentan cada una de las películas de ZnO, elaboradas por el método de baño químico, con un tiempo de depósito de 3 y 5 días, con tratamientos térmicos de 400 °C y 500°C con un tiempo de recocido de 1, 3 y 5 horas.

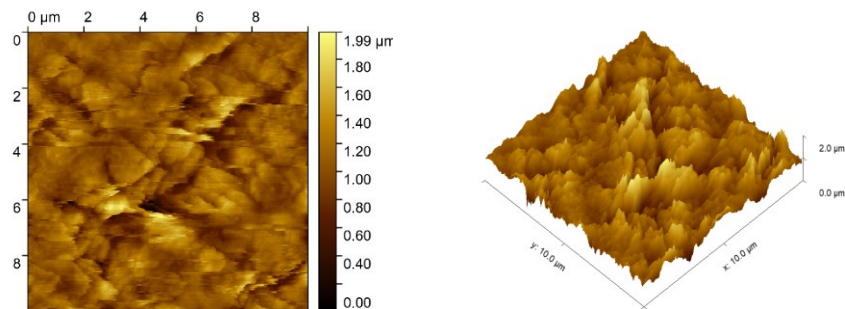
Por consiguiente, las películas a 3 días de depósito del material a 400 °C se observaron que el tamaño de grano con respecto al aumento del tiempo (1, 3 y 5 horas) de recocido aumentaban de 200 nm hasta 400 nm, sin embargo, para las películas con un tiempo de

recocido de 3 horas presentaron una mayor compactación de los granos dentro de la película. Cada una de las películas analizadas se muestran en la Figura 30.

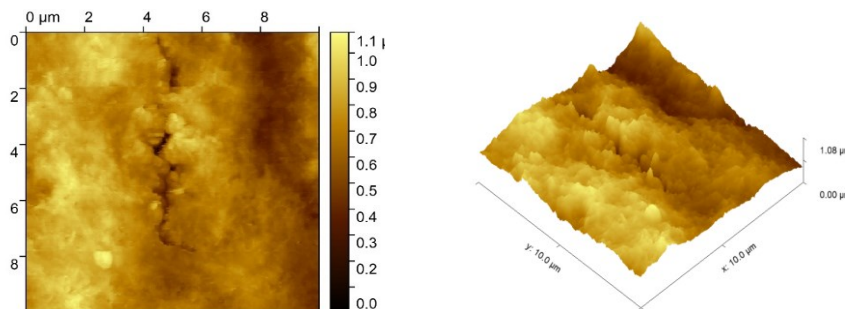
En relación a la Figura 30, en los puntos a y c se aprecia una estructura granular semi-esférica con una morfología porosa, además de diversas profundidades en su superficie. Los tamaños de grano promedio para el punto a son de 332 nm con un RSM de 204 nm, mientras que para el punto c, el tamaño de grano es de 399 nm con una rugosidad de 243 nm.

Por otro lado, la película mostrada en el punto b exhibe una morfología más compacta en comparación con las películas a y c. Se evidencia una forma de grano semi-esférica con una fisura central, presentando un tamaño de grano promedio de 352 nm y un RSM de 98 nm.

a)



b)



c)

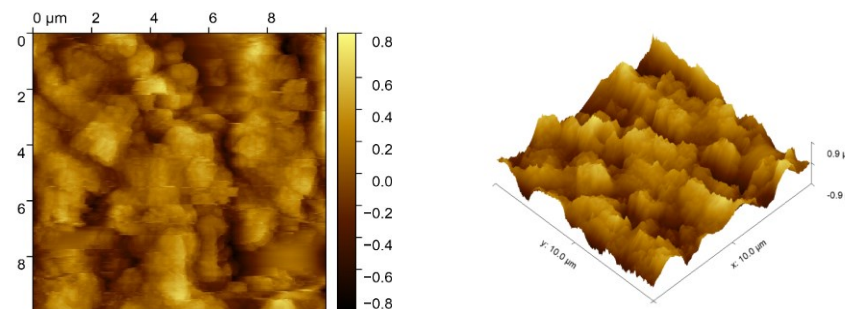


Figura 30. Análisis morfológico por medio de AFM de películas con 3 días de depósito mediante DQB con tratamiento térmico a 400°C a diferentes tiempos a) 1 hora, b) 3 horas y c) 5 horas.

De la misma forma se analizaron las películas con el mismo tiempo de depósito que las anteriores, cambiando la temperatura de tratamiento térmico a 500 °C con tiempos de recocido de 1, 3 y 5 horas, se observó que el aumento de la temperatura favorece a la compactación, aglomeración y el tamaño de grano en comparación con las películas tratadas a 400°C. Por otro lado, el análisis del tiempo de recocido demostró que a 1 y 5 horas la rugosidad que presentan las películas aumenta, sin embargo, para la película con un tiempo de 3 horas de recocido mostro tener una mayor compactación en el tamaño de grano a comparación de los demás tiempos. Tales análisis se observan en la Figura 31.

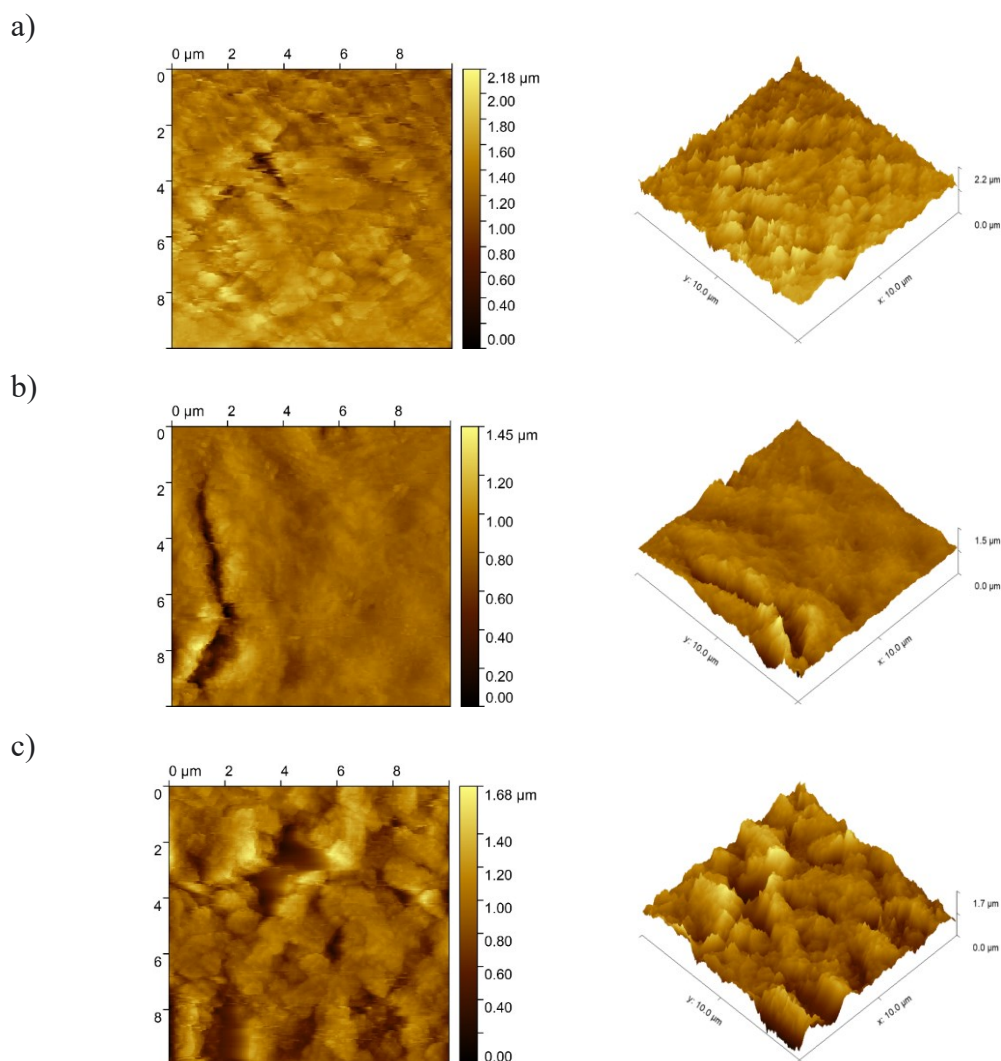


Figura 31. Análisis morfológico por medio de AFM de películas con 3 días de depósito mediante DQB con tratamiento térmico a 500°C a diferentes tiempos a) 1 hora, b) 3 horas y c) 5 horas.

Por otra parte, se analizaron las películas de ZnO con un tiempo de depósito de 5 días, con tratamientos térmicos de 400°C y 500°C a intervalos de tiempos de 1, 3 y 5 horas de recocido.

Se observó que las películas tratadas a 400°C mostraban tamaños de grano en un rango de 200 nm a 1 µm, variando según el tiempo de recocido. Sin embargo, la aglomeración y compactación observadas en el intervalo de 1 a 5 horas de tratamiento térmico fueron prácticamente similares. En contraste, durante las 3 horas de tratamiento, la compactación de los granos fue mayor, resultando en una película casi uniforme. Estas mediciones se presentan en la Figura 32.

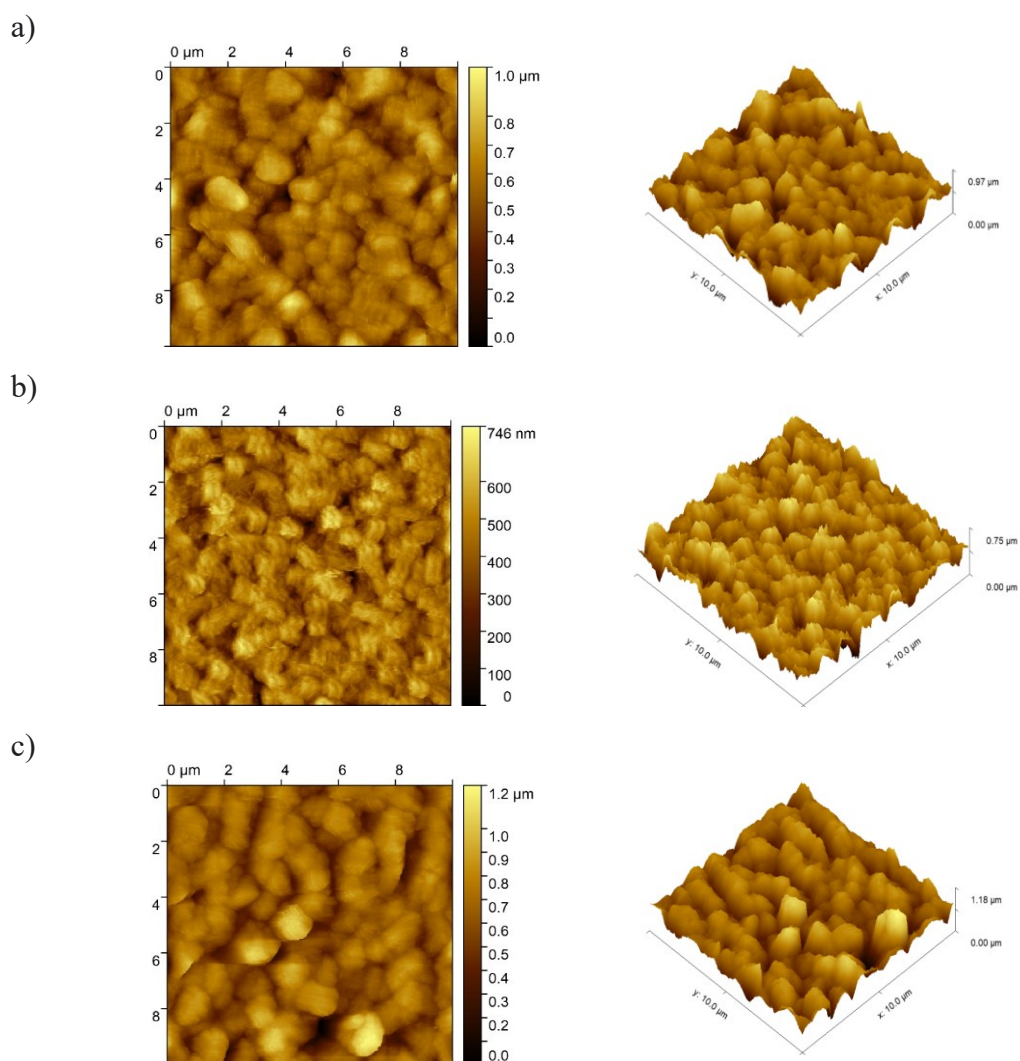


Figura 32. Análisis morfológico por medio de AFM de películas con 5 días de depósito mediante DQB con tratamiento térmico a 400°C a diferentes tiempos a) 1 hora, b) 3 horas y c) 5 horas.

Así mismo se analizaron las películas con el mismo tiempo de depósito (5 días), que las anteriores, variando la temperatura de tratamiento térmico a 500°C con intervalos de tiempo de 1, 3 y 5 horas, se observó que al elevar la temperatura el tamaño de grano disminuye conforme aumenta el tiempo de recocido, afectando a la morfología y a la rugosidad presentes en cada una de las películas tal como se muestran en la Figura 33. No obstante, se obtuvo una mayor compactación de granos con un tiempo de recocido de tres horas a comparación de los intervalos de 1 y 5 horas.

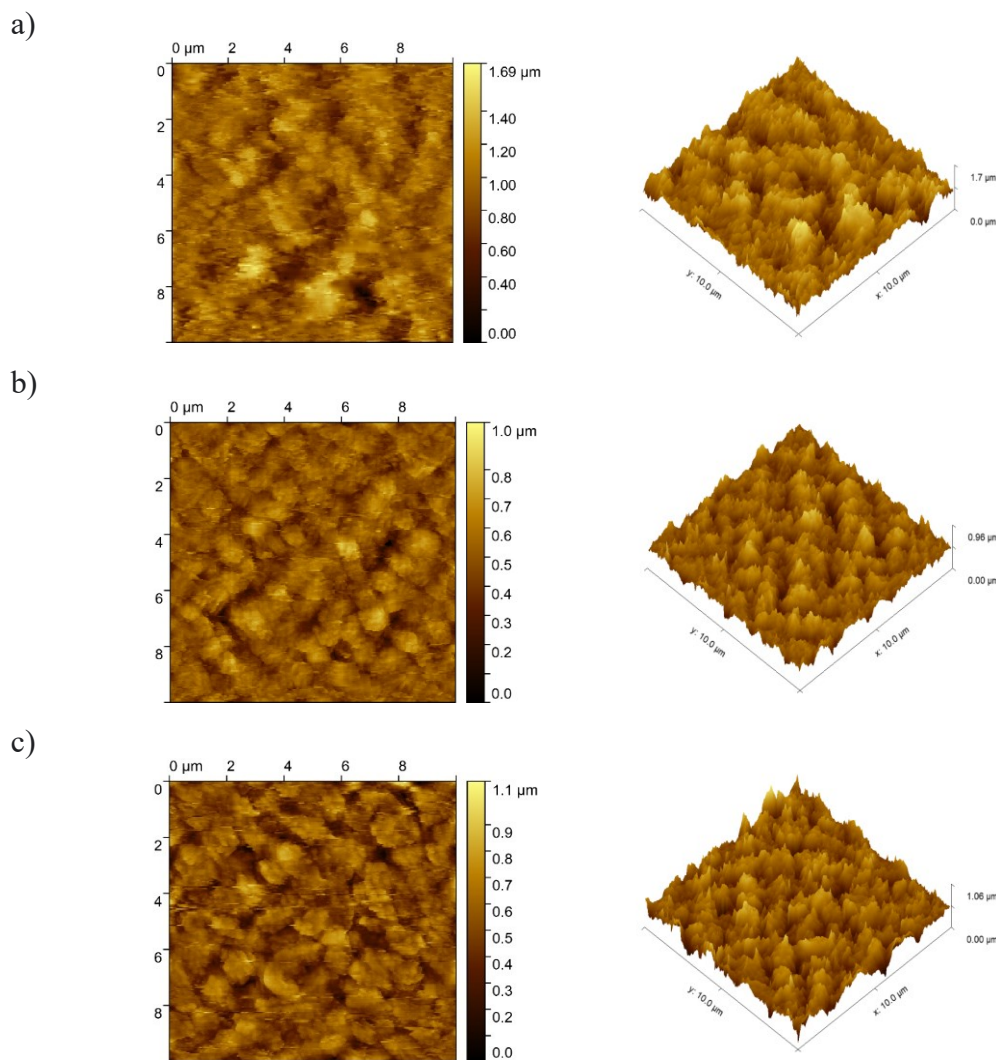


Figura 33. Análisis morfológico por medio de AFM de películas con 5 días de depósito mediante DQB con tratamiento térmico a 500°C a diferentes tiempos a) 1 hora, b) 3 horas y c) 5 horas.

5.3 Caracterización óptica (Espectroscopia UV-Vis)

La Figura 34 a y b muestra los espectros de transmitancia y el coeficiente de absorción de las películas de ZnO con 3 días de depósito a 400 °C de tratamiento térmico con tiempos de una 1, 3 y 5 horas de recocido. Por consiguiente, los valores de transmitancia obtenidos en un rango de longitud de onda de 350 a 1200 nm fueron alrededor del 80 al 95%. No obstante, el valor de la transmitancia para cada una de las películas decae a una longitud de onda al redor de los 380 nm.

Sin embargo, este incremento o disminución en el porcentaje de transmitancia de las muestras está relacionado estrechamente con la variación de los espesores. De igual forma se evaluaron las películas de ZnO con una temperatura de 500°C de tratamiento térmico con los mismos parámetros de tiempo con los que se evaluaron a las películas de 400°C. Se obtuvieron porcentajes de transmitancia entre un 80 a 95% con un rango de longitud de onda de 350 a 1200 nm, de manera que el porcentaje de transmitancia decae en un rango de 270 a 280 nm, tal como se observa en la Figura 35.

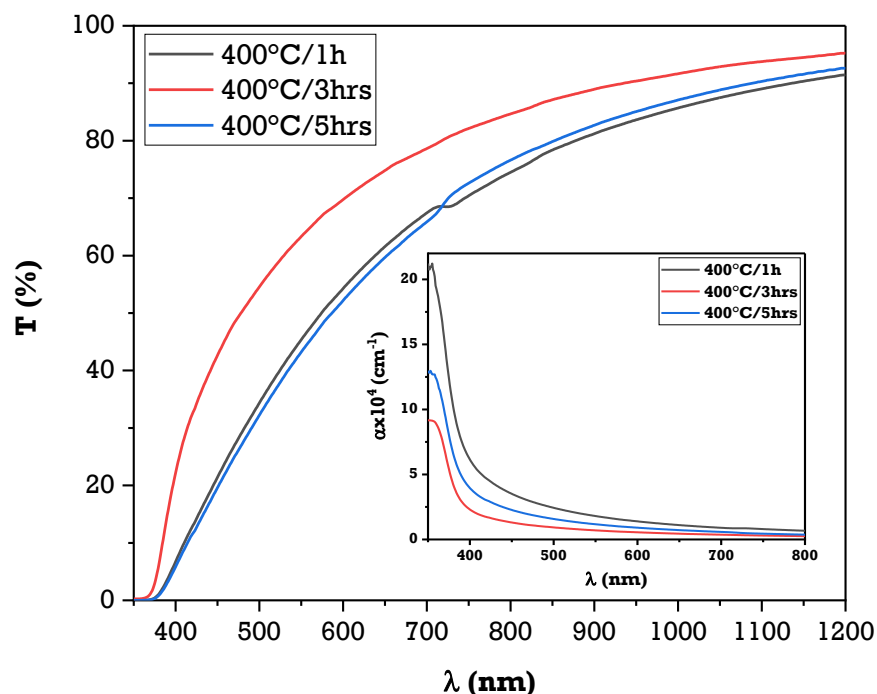


Figura 34. a) Porcentaje de transmitancia en películas de ZnO a 400°C con un tiempo de 1 hora, 3 horas y 5 horas. b) valores del coeficiente de absorción obtenidos de a partir de los valores de transmitancia.

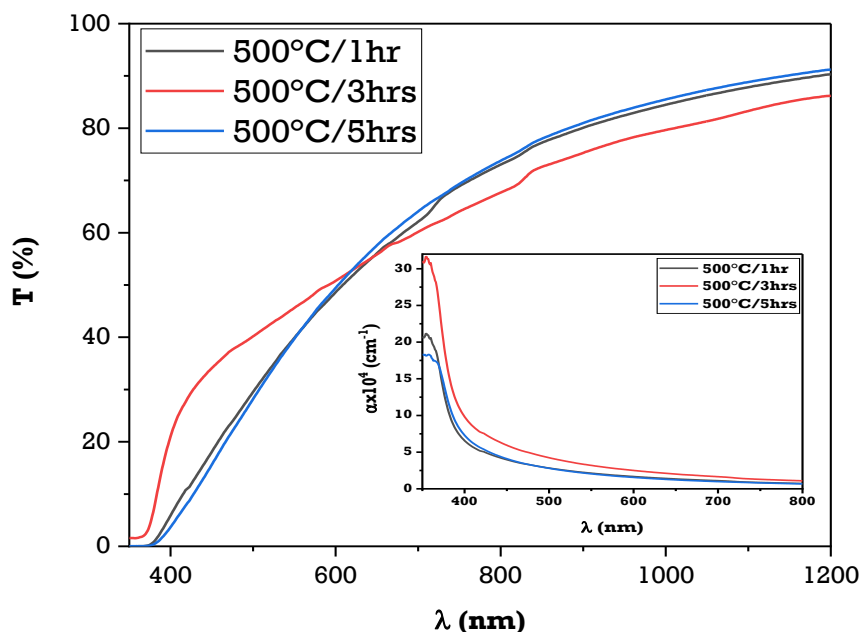


Figura 35. a) Porcentaje de transmitancia en películas de ZnO a 500°C con un tiempo de 1 hora, 3 horas y 5 horas. b) valores del coeficiente de absorción obtenidos de a partir de los valores de transmitancia.

De manera similar se analizaron películas delgadas de ZnO con 5 días de depósito de dicho material con tratamientos térmicos de 400°C y 500°C con un tiempo de recocido de 1 hora, 3 y 5 horas en cada una de las muestras, obteniendo los valores de porcentaje de transmitancia y del coeficiente de absorción en cada una de ellas.

Por tal razón, para las películas con tratamiento térmico a 400°C los valores del porcentaje de transmitancia para cada tiempo de recocido fueron alrededor del 80 al 95 % en un rango de longitud de onda de 350 a 1200 nm. Sin embargo, la absorción del material se puede observar alrededor de los 380 a 390 nm, además se obtuvieron los valores del coeficiente de absorción a partir de los valores de las transmitancias por cada una de las películas para una hora el coeficiente de absorción fue $19 \times 10^5 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$, para tres horas fue de $16.39 \times 10^5 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ y para cinco horas de $14.34 \times 10^4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ con una longitud de onda de 300 nm, tal como se muestran en la Figura 36. También, se evaluaron las transmitancias y el coeficiente de absorción para las películas con tratamiento térmico a 500°C tal como se muestra en la Figura 37 Por lo tanto, se usaron los mismos parámetros de tiempo de recocido que en las películas

de 400°C, obteniendo porcentajes de transmitancia en un rango de 80 a 95 % en una longitud de onda de 350 a 1200 nm, sin embargo, alrededor de los 380 nm la transmitancia decae para cada una de las películas. No obstante, a partir de los valores obtenidos de las transmitancias se obtuvieron los coeficientes de absorción para cada una de las películas, para una hora el valor obtenido fue $19.83 \times 10^4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$, para tres horas fue de $11.01 \times 10^4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ y para cinco horas $17.89 \times 10^4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$.

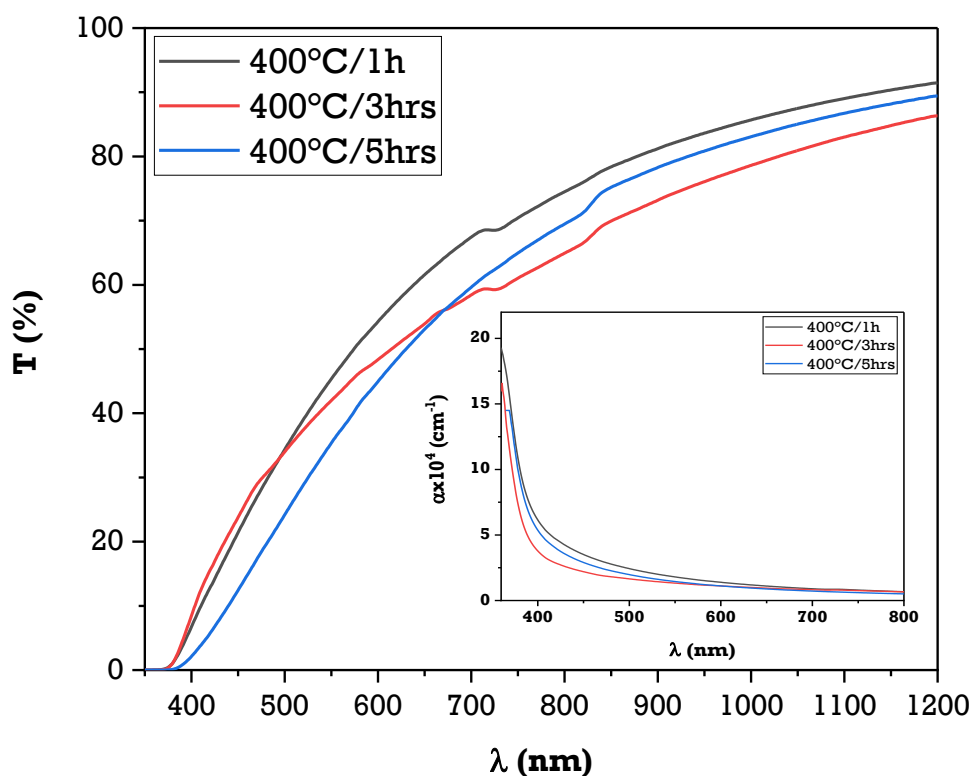


Figura 36. a) Porcentaje de transmitancia en películas de ZnO a 400°C con un tiempo de 1 hora, 3 horas y 5 horas. b) valores del coeficiente de absorción obtenidos de a partir de los valores de transmitancia.

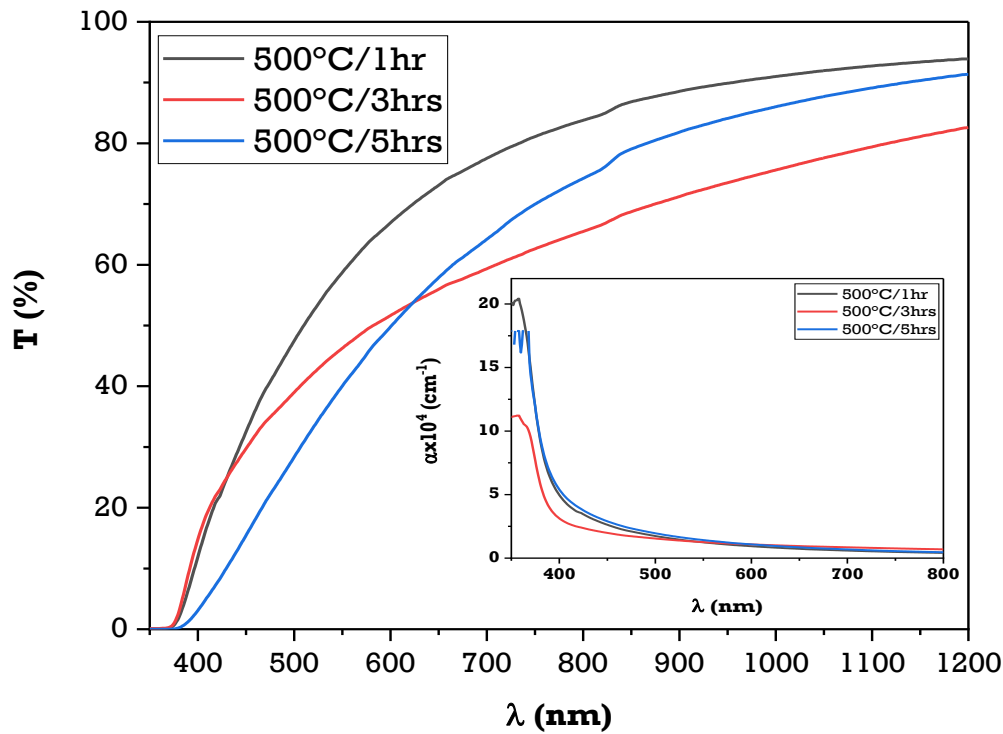


Figura 37. a) Porcentaje de transmitancia en películas de ZnO a 500°C con un tiempo de 1 hora, 3 horas y 5 horas. b) valores del coeficiente de absorción obtenidos de a partir de los valores de transmitancia.

En contraste con los valores obtenidos de transmitancia en cada una de las muestras están dados al emplear la siguiente ecuación.

$$T = \frac{I_t}{I_o} \quad \%T = T * 100 \quad (30)$$

I_t = Intensidad de luz cuando esta interpuesta la muestra

I_o = Intensidad de luz inicial.

Por consiguiente, los valores obtenidos del coeficiente de absorción están estrechamente relacionadas con los valores de transmitancia, por esta razón los valores de cada una de las muestras se obtienen al emplear la siguiente ecuación:

$$\alpha = \left[\ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] / d \quad (31)$$

Donde

α = Coeficiente de absorción

T= Transmitancia

d= Espesor de la muestra.

De tal forma que los valores obtenidos del coeficiente de absorción en cada una de las muestras, permitió obtener los valores de la banda prohibida (band gap), al emplear el modelo de Tauc, el cual se expresa matemáticamente de la siguiente forma.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (32)$$

Donde

α = Coeficiente de absorción

h= Constante de Planck

ν = Es la frecuencia del fotón incidente

A= una constante

E_g = Energía del band gap

Por lo tanto, el band gap es estimado al extrapolar la parte lineal del término de la izquierda de la ecuación en la zona de absorción superior a 10^4 (cm^{-1}) al eje relacionado a las energías de los fotones $h\nu$. En los siguientes diagramas se muestra la extrapolación realizada para la obtención del valor del band gap de las diversas muestras obtenidas a tres y cinco días de depósitos del ZnO.

De tal manera que los valores de la banda prohibida en las películas con 3 días de depósitos y una temperatura de tratamiento térmico de 400°C con tiempos de 1, 3 y 5 horas se muestran en la Figura 38, de manera similar las películas con un tratamiento térmico de 500°C , con tiempos de recocidos iguales a las películas de 400°C se muestran en la Figura 39.

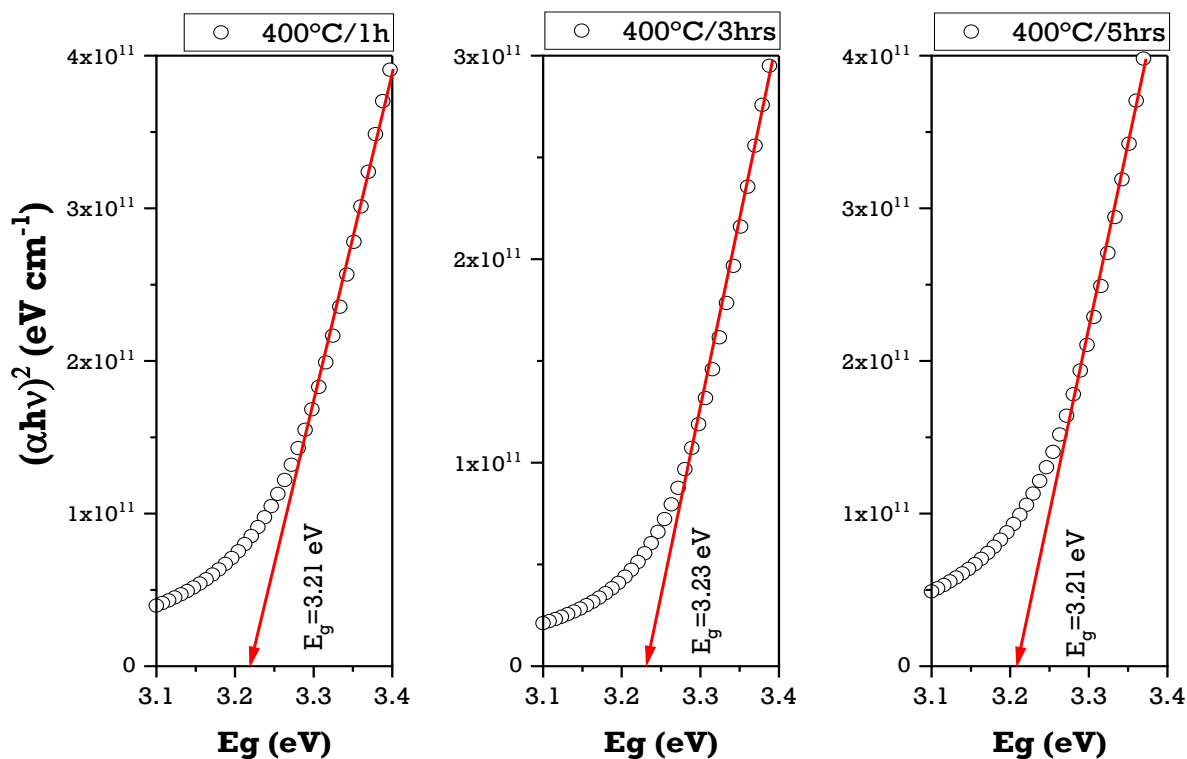


Figura 38. Valores de las bandas prohibidas con una temperatura de tratamiento térmico de 400°C, con tiempos de 1, 3 y 5 horas de recocido.

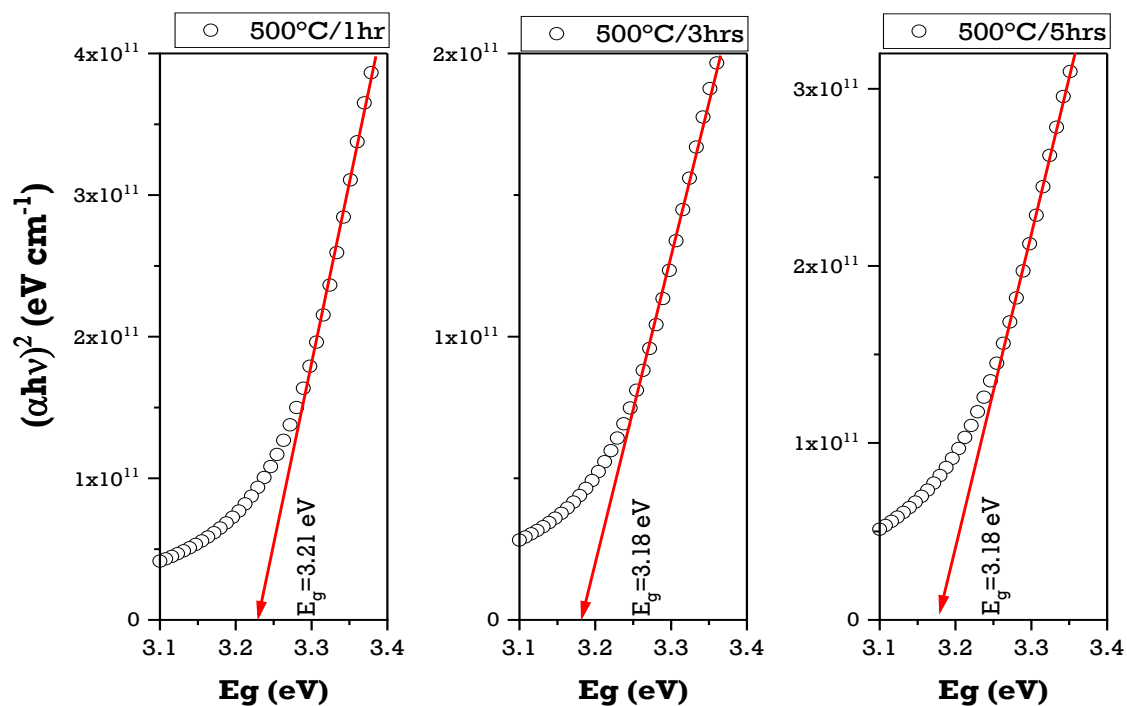


Figura 39. Valores de las bandas prohibidas con una temperatura de tratamiento térmico de 500°C, de 1, 3 y 5 horas de recocido.

Se observó que a temperaturas altas (500°C) la banda prohibida se desplaza hacia valores menores en comparación con las películas de 400°C . Esto podría deberse a la reducción de los tamaños de granos en el material.

De la misma manera se realizaron los cálculos para obtener los valores de las bandas prohibidas para las películas con 5 días de depósito a diferentes temperaturas de tratamiento térmico (400°C y 500°C) con intervalos de tiempo de 1, 3 y 5 horas. Así pues, para las películas con un tratamiento térmico de 400°C se obtuvieron los valores de la banda prohibida, tal como muestra en la Figura 40. Se observó que el aumento en el tiempo de recocido afecta a los valores de la banda prohibida, teniendo una variación de valores muy mínimos en el intervalo de 1 y 5 horas, sin embargo, para el intervalo de 3 horas se obtuvo un aumento poco considerable, esto posiblemente como consecuencia de los tamaños de granos o la compactación de la película.

Por otra parte, las películas con tratamiento térmico a 500°C con tiempos de 1, 3 y 5 horas, mostraron valores en las brechas de energía de 3.24 a 3.22 eV, no obstante, la variación mínima en los valores que se obtuvieron es debido al tiempo de tratamiento térmico que se sometieron las películas, sin embargo, para el intervalo de 3 y 5 horas de tratamiento térmico los valores de la brecha de energía no mostraron cambio alguno, tal como se puede observar en la Figura 41.

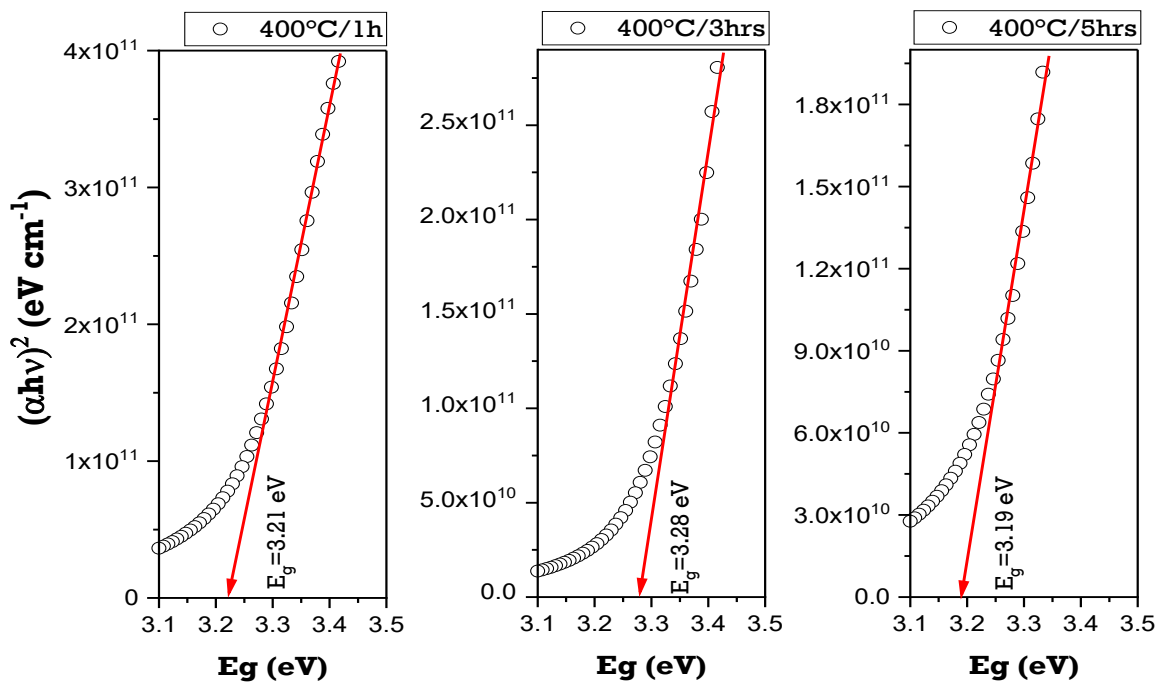


Figura 40. Valores de las bandas prohibidas con una temperatura de tratamiento térmico de 400°C, de 1, 3 y 5 horas de recocido.

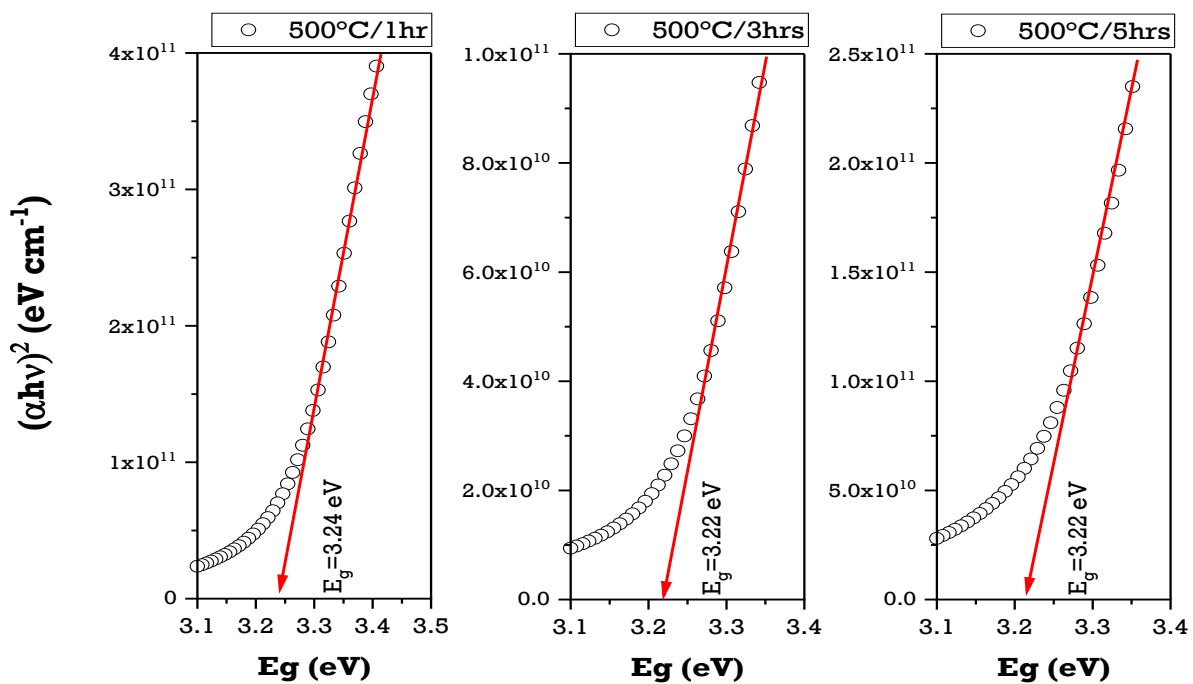


Figura 41. Valores de las bandas prohibidas con una temperatura de tratamiento térmico de 500°C, de 1, 3 y 5 horas de recocido.

5.4 Espesores

En la Tabla 6 y 7 se muestran los espesores obtenidos de las películas ZnO a diferentes tiempos de depósito del material (3 y 5 días), expuestas a tratamientos térmicos con temperaturas de 400 °C y 500 °C con tiempos de 1, 3 y 5 horas. cabe destacar que los espesores obtenidos en cada una de las muestras se realizaron por medios analíticos gravimétricos empleando la técnica de doble pesado (Taunk et al., 2015), la cual se expresa matemáticamente de la siguiente forma.

$$t = \frac{m}{A * \rho} \quad (33)$$

Donde t (thickness por sus siglas en inglés) es el espesor, m es la masa del material, A es el área del material, en este caso el área del material depositado en el sustrato y ρ la densidad del material.

Tabla 6. Espesores a 3 días de depósito del ZnO.

Temperaturas de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (horas)	Espesor (nm)
400	1	420
	3	321
	5	398
500	1	431
	3	288
	5	453

Tabla 7. Espesores a 5 días de depósito del ZnO.

Temperaturas de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (horas)	Espesor (nm)
400	1	439
	3	653
	5	718
500	1	428
	3	611
	5	644

Los espesores presentados en las tablas anteriores muestran un aumento conforme al tiempo de depósito, por consiguiente, las películas de ZnO con 5 días de depósito mostraron una mayor cantidad de material adherido al sustrato, sin embargo, las películas con 3 días de depósito a 400 °C presentaron una disminución en los espesores conforme se aumentó el tiempo de recocido, posiblemente como consecuencia de la evaporación del material. Por otro lado, las películas con un tratamiento térmico a 500 °C en el intervalo de 1 y 5 horas de recocido se observó un incremento en el espesor, no obstante, para el intervalo de tiempo de 3 horas se observó una disminución en el espesor probablemente por la compactación del material adherido al sustrato. Cabe mencionar que el cálculo teórico realizado para la obtención de los espesores toma en cuenta el área cubierta por el material en este caso el ZnO sobre el sustrato.

5.5 Software SCAPS 1D

5.5.1 Simulación de celda solar de referencia

Para realizar el análisis numérico de la celda solar de perovskita, se utilizó el software SCAPS-1D, permitiendo simular la estructura descrita con anterioridad, para ello se incorporó una celda de referencia experimental reportando una eficiencia del 6.3% (Rodríguez-Castañeda et al., 2021). Por consiguiente, se realizaron las simulaciones con la configuración del dispositivo descrito en la metodología hasta alcanzar los parámetros de salida para obtener una celda solar de referencia.

Los parámetros de entrada de la simulación se muestran en la Tabla 3 (apartado de metodología). La Figura 42 muestra las curvas J-V experimental y de la simulación, al igual que la curva de la eficiencia cuántica externa. Los resultados obtenidos (simulación) en curvas J-V tienen buena correspondencia a lo obtenido experimentalmente por Rodríguez-Castañeda et al. Cabe mencionar que dicha curva (EQE) no fue reportada experimentalmente. Los parámetros de salida de la celda solar de referencia (experimental) y de la simulación se muestra en la Tabla 8.

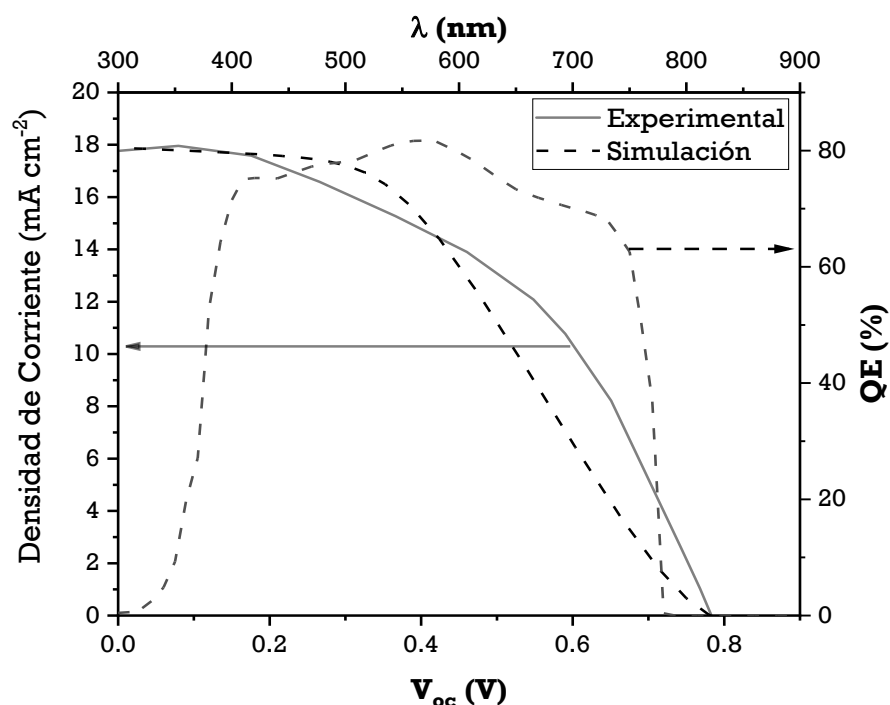


Figura 42. a) relación entre la J_{sc} (mA cm^{-2}) y V (v) de la celda de referencia con respecto a la celda de simulación. b) la curva de la eficiencia cuántica obtenida teóricamente.

Tabla 8. Parámetros de salida de la celda de referencia y de simulación.

Parámetros de salida. celda solar de referencia [Rodríguez et al., 2021]			
J_{sc} (mA/ cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
18.17	0.82	47	6.3
Parámetros de salida. celda solar teórica			
J_{sc} (mA/ cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
17.88	0.78	43.71	6.11

5.5.2 Simulación de celda solar de PVK considerando propiedades experimentales de ZnO

Una vez obtenidos los valores cercanos a la celda de referencia se procedió a utilizar los valores experimentales (véase Tabla 9) de las películas de ZnO en el simulador SCAPS -1D. Las propiedades consideradas fueron las obtenidas en la muestra de 3 días de depósito a 500 °C de tratamiento térmico con un tiempo de recocido de 3 horas, dado que se obtuvo un mejor espesor a comparación de las demás muestras, además de los valores del coeficiente de absorción y transmitancia de dicha película.

Tabla 9. Parámetros de entrada con valores experimentales de ZnO.

Parámetros	FTO (Montoya De Los Santos et al., 2020; Tara et al., 2021; Tripathi et al., 2022)	ZnO (IIER)	CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (Huang & Tang, 2021b; Karimi & Bagher, 2019; Rahman et al., 2019; Rai et al., 2020)	SPIRO-OMETAD (Ahmad et al., 2022; Aseena et al., 2020b; Azri et al., 2019; Friedl et al., 2020; Pindolia et al., 2022)	Au (Aseena et al., 2020b; Tara et al., 2021)
d (nm)	300	288	600	200	
E_g (eV)	3.5	3.18	1.53*	3	
χ (eV)	4.3	4.1	3.95*	2.2	
ε_r	9	9	10	3	
N_c (1/cm³)	2.2x10 ¹⁸	2.1x10 ¹⁷	2.5x10 ²⁰	2.2 x10 ¹³ *	
N_v (1/cm³)	1.8x10 ¹⁹	1.8x10 ¹⁸	2.5x10 ²⁰	1.8x10 ¹⁴ *	
V_e (cm/s)	1x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷	
V_h (cm/s)	1x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷	
μ_e (cm²/Vs)	20	300	2	2x10 ⁻⁴	
μ_h (cm²/Vs)	10	25	2	2x10 ⁻⁴	
N_D (1/cm³)	2x10 ¹⁹	1x10 ¹⁹	0	0	
N_A (1/cm³)	0	0	0	2x10 ¹⁹	
N_t (1/cm³)	1x10 ¹⁴	1x10 ¹⁵	1x10 ¹⁴	1x10 ¹⁴	
Función trabajo (eV)	4.4				5.1

Los valores obtenidos al usar los datos anteriores reflejan una conversión de energía casi similar a la celda de referencia. En la Figura 43 se presentan la curva J-V y EQE considerando valores de propiedades previamente obtenidas de manera experimental (E_g y coeficiente de absorción). Se observa una disminución en J_{sc} de 10.53 mA/cm^2 en comparación de la celda de referencia con un valor de 17.88 mA/cm^2 . Esto es como resultado de la región de absorción del ZnO. En este sentido, este efecto negativo podría deberse a dos factores: absorción y espesor del ETL. A la absorción porque al tener el ZnO una E_g de 3.18 eV, comienza a absorber aproximadamente desde los 389 nm. Y al tener un espesor de 280 nm, obstruye la transmisión de fotones al perovskita. No obstante, muestra una mayor FF debido al incremento en el V_{oc} .

Por otra parte, el aumento que se obtuvo con los valores experimentales del factor de forma (FF), que es un parámetro influenciado por los valores de V_{oc} y J_{sc} , tiende a aumentar o disminuir de manera significativa por el V_{oc} , dado que a una tensión superior se tiene un FF más grande puesto que la parte redondeada de la curva I-V ocupa menos área, estos datos se observan en la Figura 43, los resultados de los parámetros de salida se muestran en la Tabla 10 con los valores del ZnO experimental.

Además, se obtuvo la eficiencia cuántica Externa (EQE) de la celda solar de PVK, por medio del software SCAPS 1-D tal como se muestra en la Figura 43. Donde se observa que la absorción de fotones en un intervalo de la longitud de onda que va de los 350 a 400 nm estaría dado por la capa transportadora de electrones en este caso al ZnO, mostrando una absorción de hasta 25% considerando como uno de los factores importantes el espesor de la muestra.

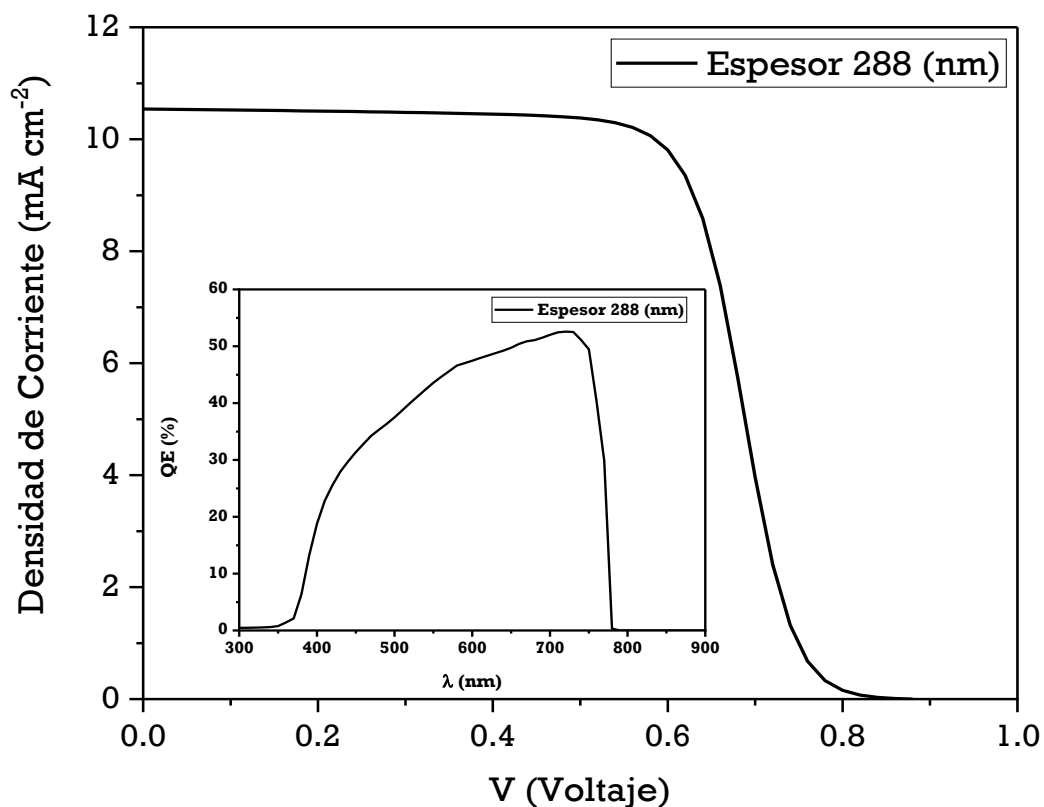


Figura 43. Relación entre la J_{sc} (mA cm^{-2}) y V (v) con valores experimentales del ZnO. b) la curva de la eficiencia cuántica obtenida teóricamente.

Tabla 10. Parámetros de salida de la celda solar de PVk usando datos experimentales de ZnO.

Parámetros de salida. celda solar teórica			
J_{sc} (mA/ cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
10.53	0.87	63.57	5.89

Se realizó un análisis teórico por medio del software SCAPS 1-D en la capa transportadora de electrones (ZnO), en diversos parámetros tales como: espesores, densidad de aceptores, densidad de donores, permitividad dieléctrica, densidad de defectos aceptores y donores.

5.5.3 Efecto del espesor del ZnO en el desempeño de la celda solar

En la Figura 44, se muestra un análisis de los espesores en un rango de 100-300 nm, no obstante, dichos valores sugeridos para la optimización de la celda fueron debido a la elaboración de las películas de ZnO experimentales, tomando en cuenta una aproximación con el tiempo de depósito se pudiera alcanzar hasta los 100 nm de espesor. Por lo tanto, en dicho análisis se observa que una disminución en los espesores aumenta considerablemente la eficiencia de conversión de energía como consecuencia de una mayor transmisión de luz hacia la capa absorbadora ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), aumentando la generación de pares electrón-hueco causando un aumento significativo en la J_{sc} . Por otro lado, no se percibe un efecto negativo en el V_{oc} y FF es casi despreciable.

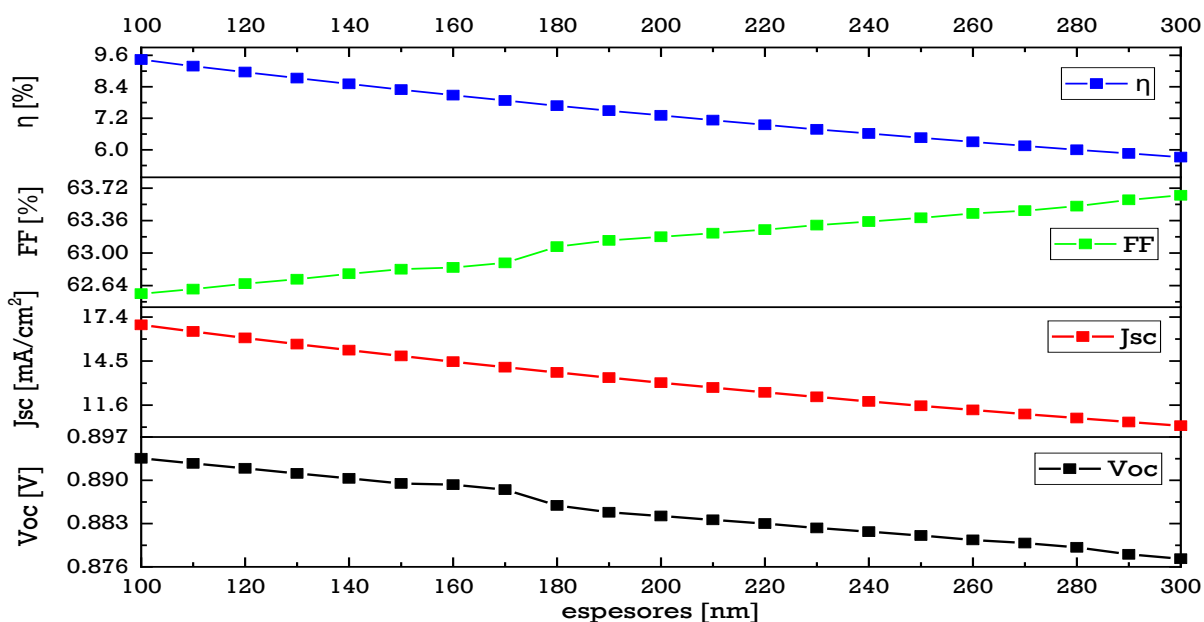


Figura 44. Análisis de espesores en la capa transportadora de electrones (ZnO), con un intervalo de 100-300 nm, con respecto a los parámetros de salida de la celda solar.

5.5.4 Efecto de densidades de cargasceptoras (N_A) y donoras (N_D) del ZnO en el desempeño de la celda solar

De igual forma se realizó el análisis de la densidad de cargas, tanto aceptores (N_A) y donores (N_D) del ZnO, en un rango de valores mostrados en las Figura 45 y 46 considerando que los valores de las densidades de portadores de los materiales semiconductores normalmente se encuentran entre 10^{13} y 10^{21} portadores/cm³ (Yusri, 2020). En el análisis del incremento en

la densidad de cargasceptoras (tipo p) en la capa transportadora de electrones (tipo n) y su influencia en los parámetros de salida de la celda solar, se observan los efectos generados al aumentar de manera significativa portadores de cargas distintas a los del material. Los resultados de esta evaluación se exponen en la Figura 45. Se observa que a partir de 1×10^{19} (cm^{-3}) los valores en cada uno de los parámetros de salida tienden a disminuir conforme aumenta el valor de la densidad de aceptores, esto a consecuencia de una mayor concentración de cargas tipo p dentro del material disminuyendo así la cantidad de portadores donantes, causando una disminución en el desempeño de la celda solar.

En el estudio de la densidad de cargas donantes en el ZnO, se notó que un incremento significativo en dichas cargas conlleva a un aumento en la densidad de corriente (J_{sc}), el factor de forma (FF), y la eficiencia de conversión de energía (η) de la celda en su totalidad. Este efecto parece ser atribuible a una mejora en el transporte de electrones y una reducción en la resistencia en serie dentro del material. Sin embargo, el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) se ve directamente influenciado por la diferencia de potencial debido a la cantidad de electrones inducidos en el material, lo que resulta en una disminución en los valores de V_{oc} , como se puede apreciar en la Figura 46.

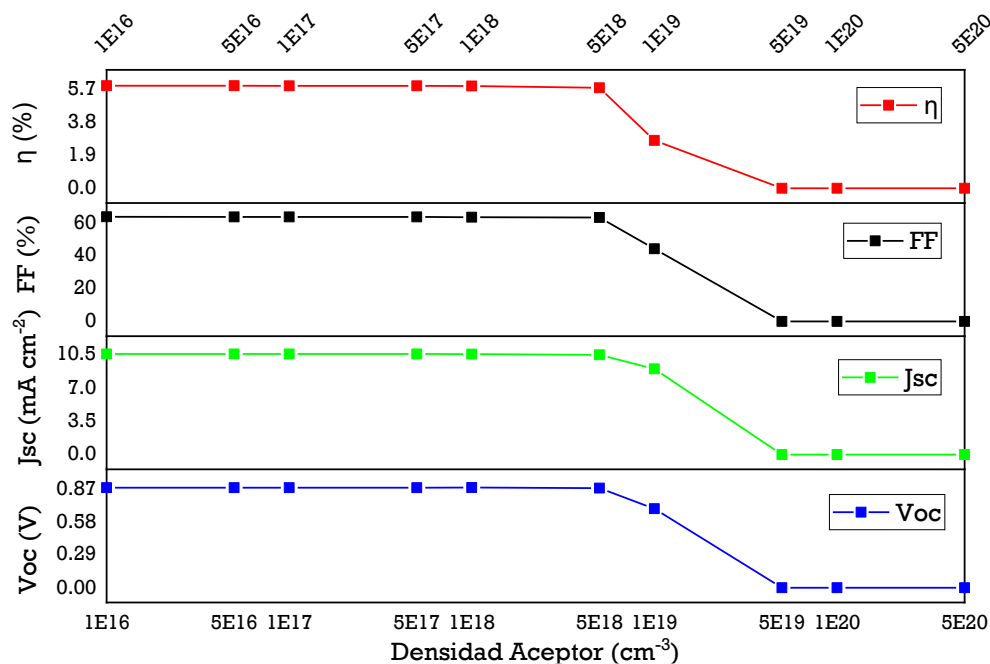


Figura 45. Análisis de la densidad de cargas aceptoras en la capa transportadora de electrones tipo *n* del ZnO, mostrando cómo el aumento de las de cargas tipo *p* influye en los parámetros de salida de la celda solar.

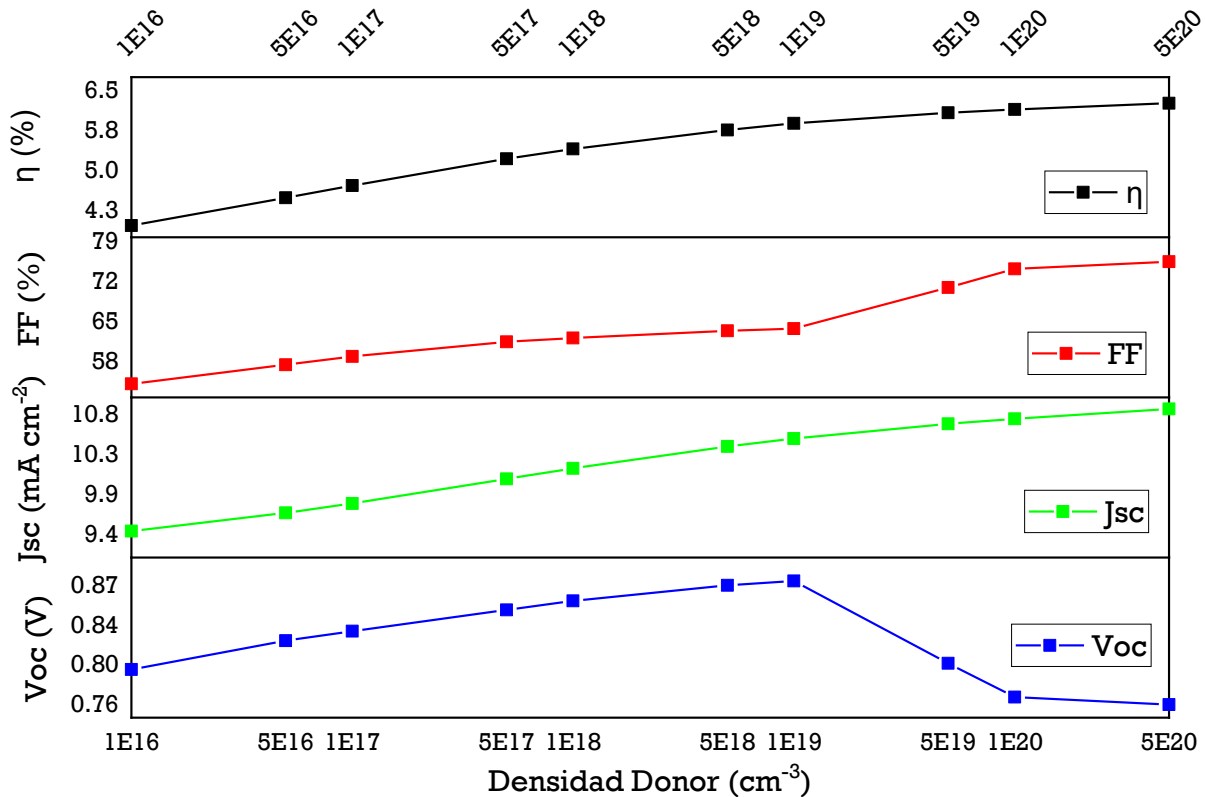


Figura 46. Análisis de la densidad de cargas donantes en la capa transportadora de electrones tipo *n* del ZnO, mostrando cómo el aumento de los mismos portadores de carga influye en los parámetros de salida de la celda solar.

5.5.5 Efecto de la permitividad dieléctrica del ZnO en el desempeño de la celda solar

Además, se realizó un análisis en los parámetros de entrada en el software SCAPS-1D, centrándose en la permitividad dieléctrica en la capa ETL asociada al ZnO, con un intervalo de valores de 8-9 (relativo) tal como se presenta en la Figura 47. Se observa que un aumento en la permitividad dieléctrica del material influye al aumento de la densidad de corriente de forma lineal y de forma escalonada en el factor de forma, no obstante, el voltaje a circuito abierto tiende a disminuir, tal decremento podría atribuirse posiblemente a la presencia de recombinación en la interfaz del material creando un voltaje interno (V_{bi}) o a la presencia de

estados aceptores dentro de la interfaz donador del material (Crovetto et al., 2017). Lo cual resulta beneficioso para mejorar la eficiencia de conversión de energía de la celda solar.

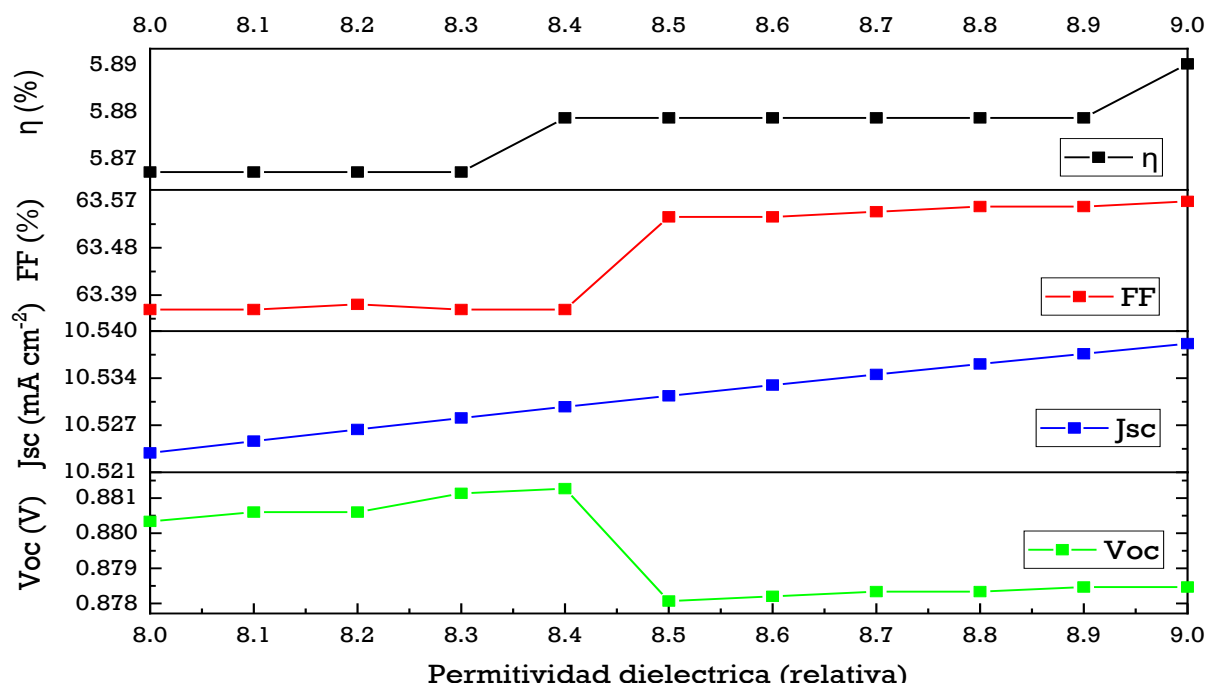


Figura 47. Análisis mediante el software SCAPS 1-D correspondiente a la permitividad dieléctrica del ZnO como ETL. Demostrando cómo afecta en los parámetros de salida de la celda solar.

5.5.6 Efecto de la densidad de defectos en bulto (N_T) en el desempeño de la celda solar

Además, otro de los parámetros que se analizaron mediante el software fue las densidades de defectos en el ZnO, en un rango de valores de 1×10^{10} a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ presentes en los semiconductores, sin embargo, se observó que a partir $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ los valores en los parámetros de salida disminuyen considerablemente puesto que el material al tener un aumento considerable de defectos en todo el bulto, esta pueda presentar un aumento de recombinaciones disminuyendo la vida útil de los portadores de carga y la longitud de difusión debido a un posible cambio en su red cristalina, afectando por igual a cada uno de los parámetros de salida de la celda solar tal como se observa en Figura 48.

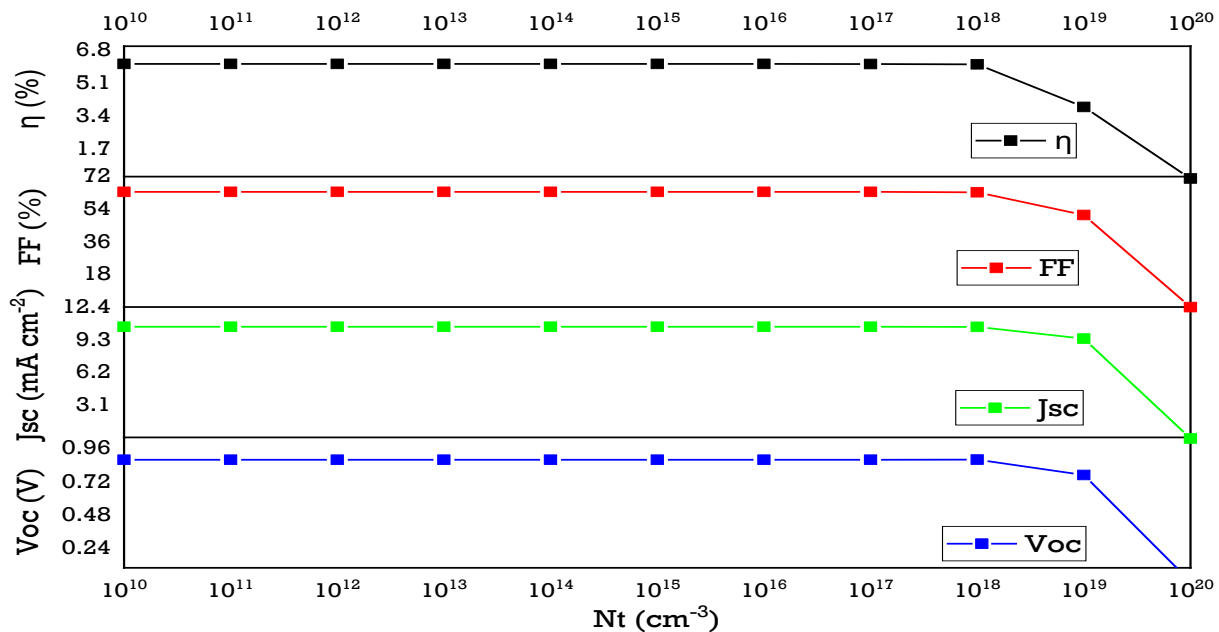


Figura 48. Análisis de la densidad de defectos con cargas aceptoras del ZnO usado como una capa transportadora de electrones.

5.5.7 Optimización de celda solar de perovskita

Basándonos en los análisis previos, se llevó a cabo una mejora en la celda solar centrándose únicamente en los parámetros que mostraron un impacto significativo en la eficiencia de conversión de energía (η), incluyendo el espesor (d), y la densidad de aceptores (N_A). Se seleccionaron los valores óptimos para cada uno de estos parámetros, como se detalla en la Tabla 11. En resumen, los valores seleccionados para los parámetros de la celda solar han tenido un impacto considerable en su optimización. Esto se evidencia en una eficiencia de conversión de energía del 9.41%, lo que representa una mejora significativa del 3.5% en comparación con el rendimiento establecido, al igual que su eficiencia cuántica, presentando un aumento en la región de la capa transportadora de electrones que comprende a un intervalo en la longitud de onda de 380-400 nm como se visualiza en la Figura 49. Este incremento se atribuye principalmente al aumento en el voltaje a circuito abierto (V_{oc}) y a la densidad de corriente (J_{sc}), con una mínima reducción en el factor de forma (FF), como se detalla en la Tabla 12.

Tabla 11. Valores óptimos en la capa transportadora de electrones para el mejoramiento en la celda solar.

Parámetros	ZnO
d (nm)	100
N _A (1/cm ³)	1X10 ¹⁸

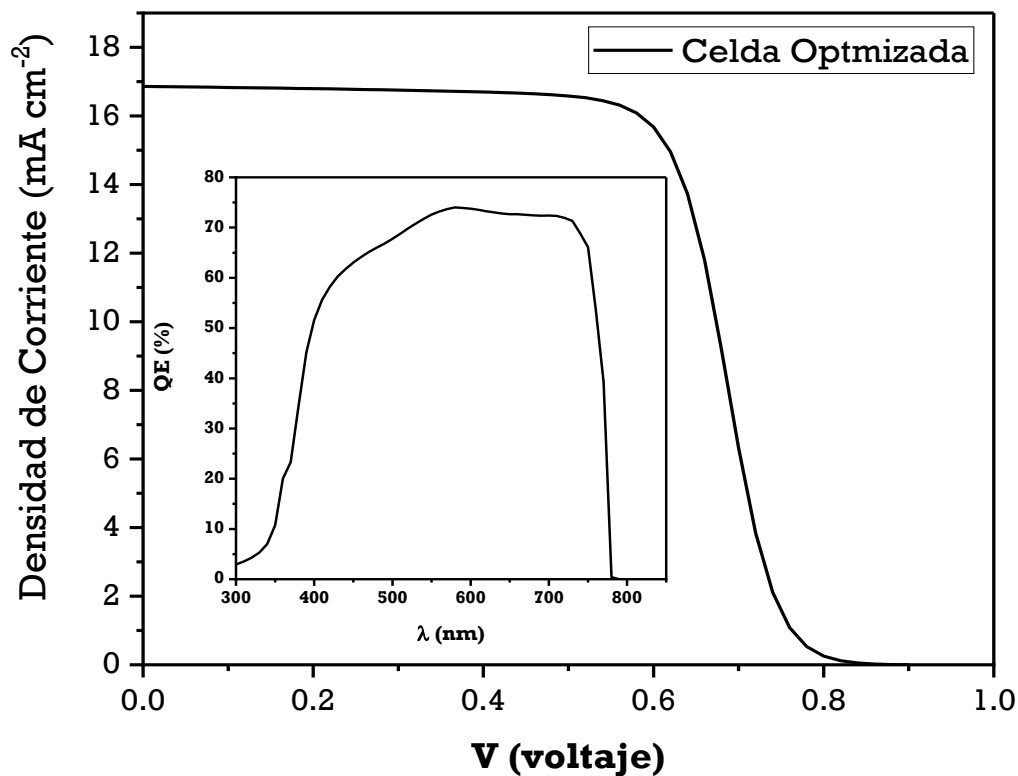


Figura 49. Mejoramiento en la eficiencia de conversión de energía de la celda solar a) curva J-V de la celda de PVK b) curva de la eficiencia cuántica con respecto a la longitud de onda.

Tabla 12. Parámetros de salida optimizados de la celda solar de PVK.

Parámetros de salida. celda solar teórica			
J _{sc} (mA/ cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
16.86	0.89	62.65	9.41

5.5.8 Mejora de estabilidad en la celda solar de perovskita (MAPI) a través de fullereno

Utilizando el simulador SCAPS 1-D, se introdujo una capa de fullereno (PCB_{60}M) entre la capa transportadora de electrones (ZnO) y la perovskita. Esto se debe a que la molécula de fullereno ha demostrado poseer propiedades con una alta afinidad electrónica y una movilidad electrónica elevada, además de ser un material hidrofóbico, lo que contribuye a la estabilidad de la celda de perovskita tipo MAPI (Zhang & Zhu, 2020). Por consiguiente, se llevó a cabo un análisis basado en los datos experimentales del ZnO y datos del fullereno recopilados de la literatura, como se muestra en la Tabla 13. Utilizando estos datos, se generó la curva J-V con los parámetros de salida correspondientes, como se observa en la Figura 50. Además, se realizó un estudio sobre la variación de los espesores, demostrando cómo afecta a cada uno de los parámetros de salida de la celda y a la eficiencia cuántica, como se ilustra en la Figura 51 y Figura 52.

Tabla 13. Valores de los parámetros de entrada de la interfaz con la incorporación del fullereno.

Parámetros	Fullereno (PCB_{60}M) (Deepthi Jayan & Sebastian, 2021)
d (nm)	50
E_g (eV)	1.7
χ (eV)	3.9
ϵ_r	4.2
N_c (1/cm³)	8×10^{19}
N_v (1/cm³)	8×10^{19}
V_e (cm/s)	1×10^7
V_h (cm/s)	1×10^7
μ_e (cm²/Vs)	8×10^{-2}
μ_h (cm²/Vs)	3×10^{-3}
ND (1/cm³)	2.6×10^{17}
NA (1/cm³)	0
N_t (1/cm³)	1×10^{14}

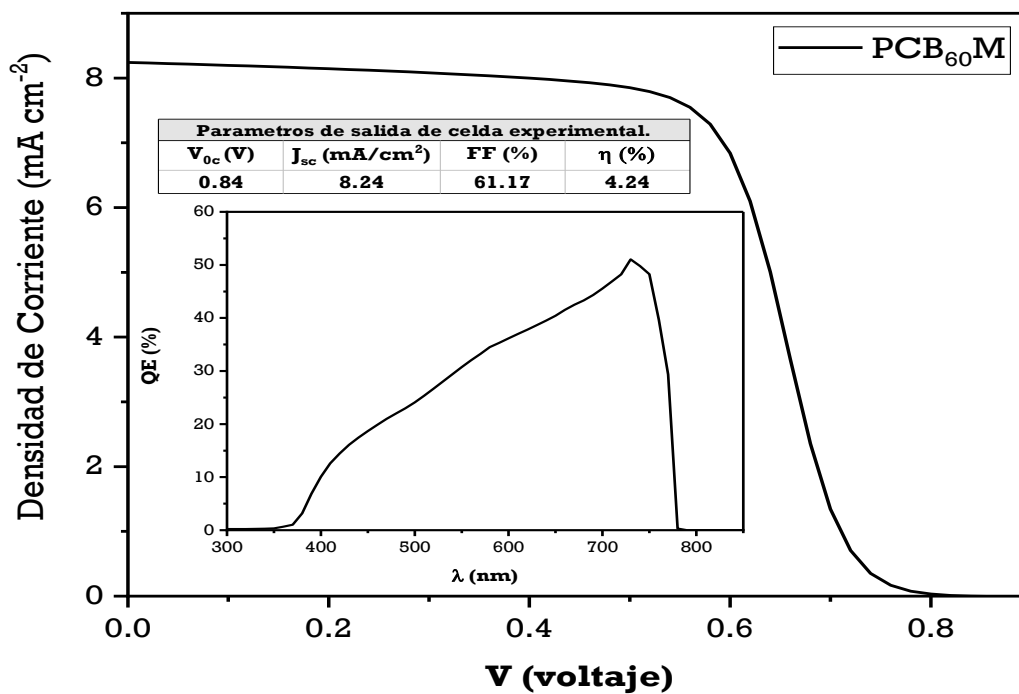


Figura 50. Incorporación de la capa de fullereno como interfaz entre la capa ETL y el absorbedor

a) curva J-V de la celda de PVK b) curva de la eficiencia cuántica.

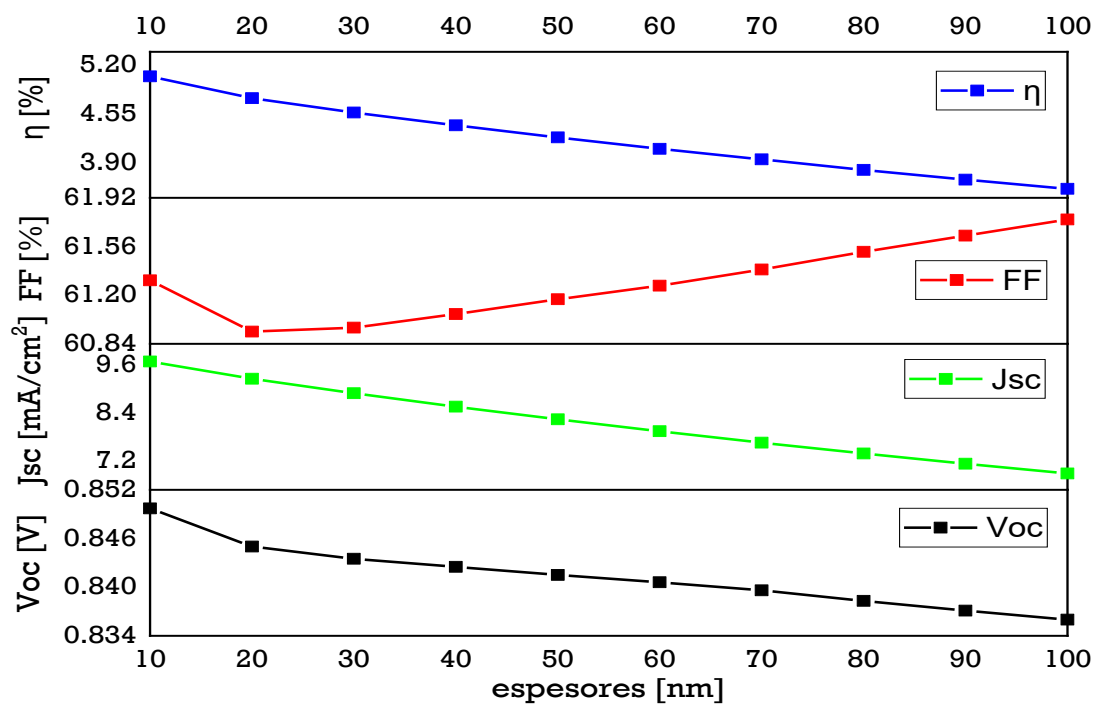


Figura 51. Análisis de la variación de espesores en la capa de fullereno y su influencia en los parámetros de salida de la celda solar.

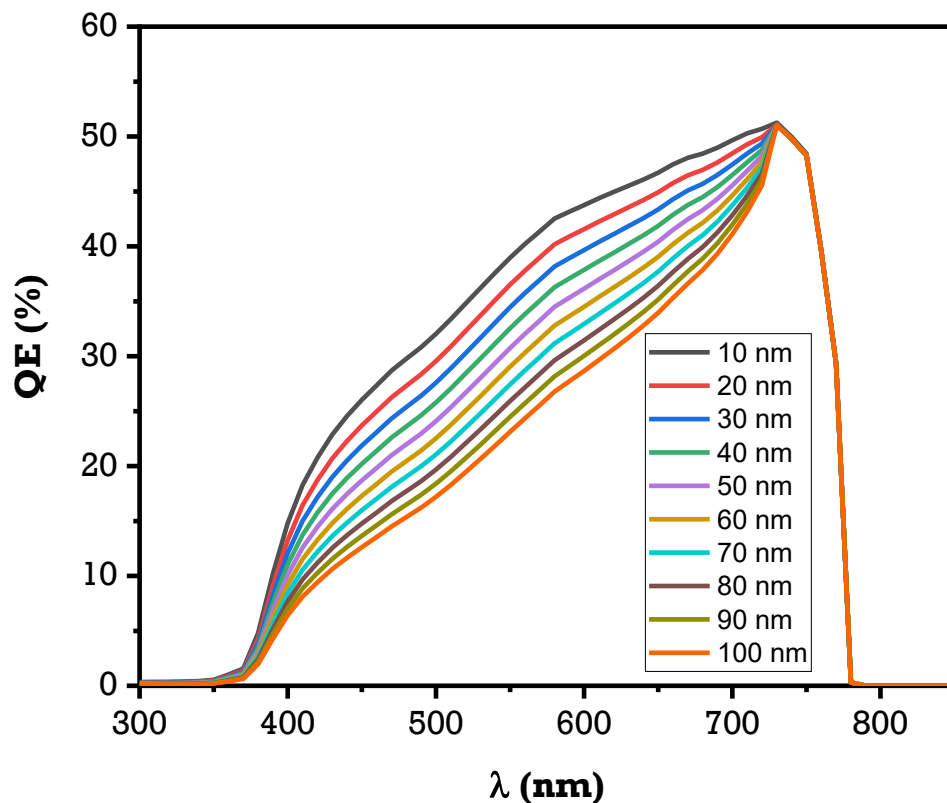


Figura 52. Valores de la eficiencia cuántica al incorporar la interfaz del fullereno.

5.5.9 Mejora de estabilidad de la celda solar a través del uso de una perovskita inorgánica (CsSnGeI_3)

Por otro lado, se realizaron modificaciones en la capa del absorbedor, originalmente compuesta de Metilamonio Yoduro de Plomo, conocido como MAPbI_3 . Este compuesto, al ser una combinación de componentes orgánicos e inorgánicos, presenta una vida útil reducida debido a su degradación en el medio ambiente. Por esta razón, se optó por incorporar una estructura inorgánica similar, pero más estable: el CsSnGeI_3 , que presenta características y propiedades prácticamente idénticas a las del MAPbI_3 . El análisis se llevó a cabo por medio del simulador de celdas solares SCAPS-1D, utilizando los datos experimentales del ZnO , con el fin de observar la influencia en los parámetros de salida al incorporar la nueva estructura. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 53.

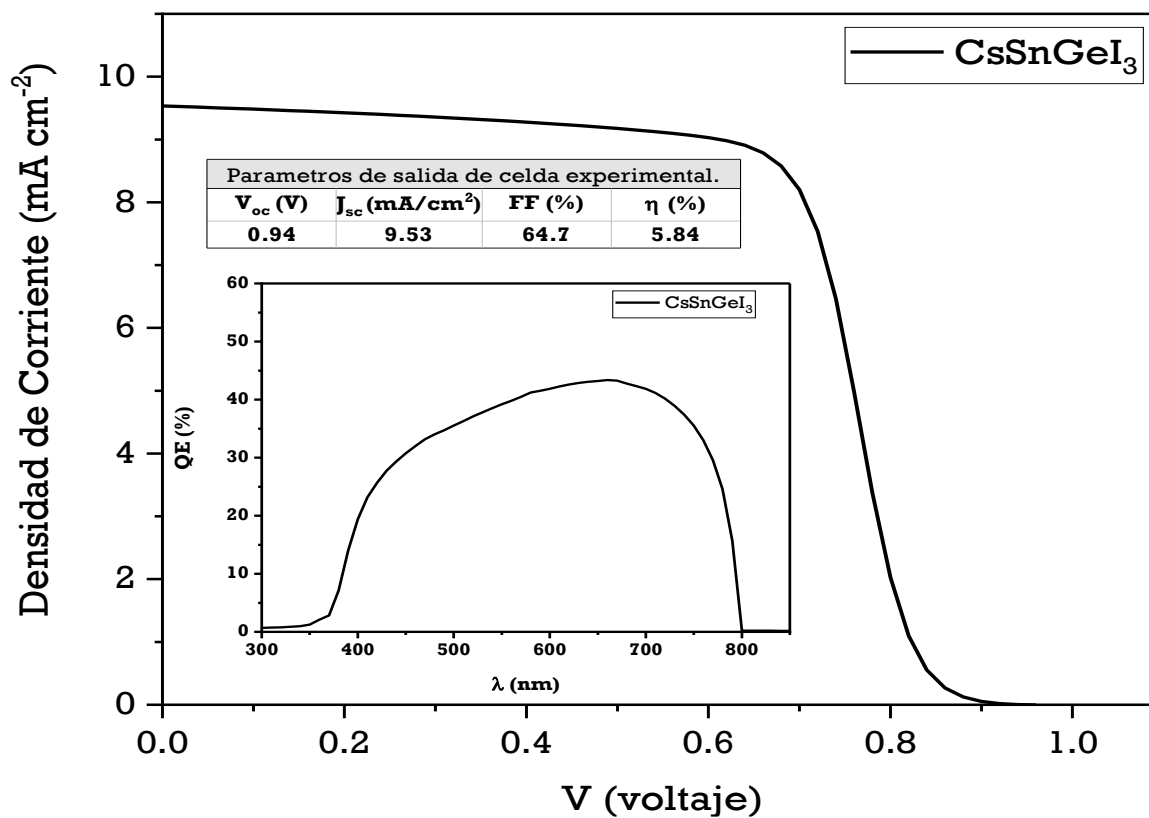


Figura 53. Incorporación de PVK inorgánica ($CsSnGeI_3$), con valores en los parámetros de salida de la celda solar. Obteniendo la curva J - V y la eficiencia cuántica.

Capítulo VI. Conclusiones

Conclusiones

- Los análisis de rayos X mostraron películas policristalinas y de acuerdo a la tarjeta 01-073-8765 que corresponden al ZnO. estructura hexagonal teniendo un promedio del tamaño de cristal alrededor de 8 a 10 nm
- Todas las películas delgadas de ZnO mostraron una transmitancia del 90% en la parte visible teniendo el umbral de absorción en el rango de los 380 nm.
- Los análisis morfológicos mostraron un tipo de material semiesférico en todas las muestras correspondientes al ZnO, con un rango de tamaño de grano de 250-400 nm en todas las muestras Por otra parte, la rugosidad obtenida en todas las muestras fue de un rango de 85-250 nm. Obteniendo mayor compactación del material para un depósito de 3 días con un tratamiento térmico de 500°C a 5 horas.
- Modificar el período de depósito de 5 a 3 días en las muestras conduce a alteraciones en los espesores. En consecuencia, un tiempo de depósito más extenso se traduce en un aumento del material adherido al sustrato, resultando en un incremento del espesor, y viceversa.
- Se observó que el aumento de la temperatura durante el tratamiento térmico, en relación con el tiempo, afecta tanto a la cristalización del material como al tamaño de grano y su rugosidad, pudiendo incrementarlos o disminuirlos.
- Se simuló la celda solar de referencia basándose en un reporte previo de(Rodríguez-Castañeda et al., 2021). con una configuración (FTO/ZnO/MAPbI₃/SPIRo-OMeTAD/Au), obteniéndose parámetros de salida muy aproximados.
- A través de las simulaciones, al variar el espesor de la capa transportadora de electrones, se evidencia que a medida que este se reduce, los valores de V_{oc} (voltaje de circuito abierto) y J_{sc} (corriente de cortocircuito) experimentan un aumento, favoreciendo así una transferencia más eficiente de portadores de carga en dicha capa. Además, la eficiencia

cuántica también se incrementa con la disminución del espesor, señalando una mayor capacidad de transmitancia hacia la capa del absorbedor.

- El incremento en la densidad de aceptores en la capa transportadora de electrones (ETL) ocasiona una reducción en el rendimiento de la celda, dado el aumento de portadores de carga tipo P y las posibles recombinaciones, impactando negativamente en la eficiencia de conversión de energía.
- Un aumento en la densidad de donadores conduce a un incremento en la eficiencia de conversión de energía, ya que provoca un aumento en la cantidad de electrones generados en el portador tipo N.
- El aumento de la densidad de defectos por medio del simulador mostro una deficiencia en el material (ZnO), esto como consecuencia de los posibles cambios que se genera en la red cristalina y en su estructura del material.
- Un aumento o disminución en la permitividad dieléctrica en la capa transportadora de electrones mostro que mejora o disminuye la eficiencia de conversión de energía en la celda solar, esto como un cambio al potencial interno que sea crea entre las capas ETL y absorbedor.
- Se logró mejorar la eficiencia de conversión de energía de la celda solar del 5.88% experimental al 9.41% teórico mediante la optimización de los parámetros de entrada más influyentes en el rendimiento de la celda. Esto incluyó el ajuste del espesor, y la densidad de aceptores, con el objetivo de lograr una mejor transmitancia, transporte de carga y minimizar las recombinaciones.
- La inclusión de la molécula de Fullerenó provocó una reducción de poco más del 1% en la eficiencia de conversión de energía cuando se utilizó un espesor de 50 nm. No obstante, al disminuir el espesor, la eficiencia de conversión de energía aumenta. Además, proporcionaría estabilidad al desempeño del dispositivo al proteger del contacto directo entre el ZnO y el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

- La implementación de una celda solar inorgánica (CsSnGeI_3) con los valores experimentales del ZnO como ETL, mostro una heterounión favorable dando resultados similares a la celda orgánica (MAPbI_3) analizada con anterioridad. Esta vía podría permitir su implementación como absorbedor ofreciendo mayor estabilidad química.

Trabajos a futuro

Llevar a cabo los valores propuestos del ZnO a nivel laboratorio, para su incorporación dentro de la celda solar propuesta y determinar el rendimiento del dispositivo.

Análisis con los valores experimentales del ZnO en una estructura de PVK inorgánica por medio del simulador SCAPS 1-D. proponiendo una alternativa con respecto a las PVKS orgánicas.

Incorporación a nivel de laboratorio del ZnO con los valores propuestos en una celda solar de perovskita inorgánica, y analizar su rendimiento en relación con sus parámetros de salida.

Referencias

- Abou-Ras, D., Kirchartz, T., & Rau, U. (2016). Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells: Second Edition. In *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells: Second Edition* (Vols. 1–2). <https://doi.org/10.1002/9783527699025>
- Ahmad, K., Khan, M. Q., Khan, R. A., & Kim, H. (2022). Numerical simulation and fabrication of Pb-free perovskite solar cells (FTO/TiO₂/Cs₃Bi₂I₉/spiro-MeOTAD/Au). *Optical Materials*, 128(April), 112458. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112458>
- Alam, I., Mollick, R., & Ashraf, M. A. (2021). Numerical simulation of Cs₂AgBiBr₆-based perovskite solar cell with ZnO nanorod and P3HT as the charge transport layers. *Physica B: Condensed Matter*, 618(March), 413187. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413187>
- Almosni, S., Delamarre, A., Jehl, Z., Suchet, D., Cojocar, L., Giteau, M., Behaghel, B., Julian, A., Ibrahim, C., Tatry, L., Wang, H., Kubo, T., Uchida, S., Segawa, H., Miyashita, N., Tamaki, R., Shoji, Y., Yoshida, K., Ahsan, N., ... Guillemoles, J. F. (2018). Material challenges for solar cells in the twenty-first century: directions in emerging technologies. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1), 336–369. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1433439>
- Aseena, S., Abraham, N., & Suresh Babu, V. (2020a). Optimización del espesor de capa la celda solar de perovskita basadas en ZnO utilizando SCAPS 1D. *Materials Today: Proceedings*, 43(xxxx), 3432–3437. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.077>
- Aseena, S., Abraham, N., & Suresh Babu, V. (2020b). Optimization of layer thickness of ZnO based perovskite solar cells using SCAPS 1D. *Materials Today: Proceedings*, 43(xxxx), 3432–3437. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.077>
- Asim, G., Kumar, G., Sonar, P., Gopalan, S., Bin, F., Das, T., Dutt, V., Mishra, N., Mahata, C., Kumar, A., & Ramakrishna, S. (2021). 2021 p-i-n Structured Semitransparent

Perovskite Solar Cells.pdf. *Journal of Electronic Materials*.

- Atesin, T. A., Bashir, S., & Liu, J. L. (2019). Nanostructured materials for next-generation energy storage and conversion: Photovoltaic and solar energy. In *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Photovoltaic and Solar Energy*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-59594-7>
- Ayad, M., Fathi, M., & Mellit, A. (2021). Estudio y análisis de rendimiento de la estructura de celdas solares de perovskita. a base de películas delgadas orgánicas e inorgánicas. *Optik*, 233(February), 166619. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166619>
- Azri, F., Meftah, A., Sengouga, N., & Meftah, A. (2019). Electron and hole transport layers optimization by numerical simulation of a perovskite solar cell. *Solar Energy*, 181(December 2018), 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.017>
- Burgelman, M. (2016). *Models for the generation $G(x)$ and the spectrum $S(L)$ in SCAPS*.
- Burgelman, M., Decock, K., Niemegeers, A., Verschraegen, J., & Degrave, S. (2021). *manual*.
- Callister, William D. Rethwisch, D. G. (2010). *Material science and engineering an introduction*.
- Chen, K., Tang, W., Chen, Y., Yuan, R., Lv, Y., Shan, W., & Zhang, W. H. (2021). A facile solution processed ZnO@ZnS core-shell nanorods arrays for high-efficiency perovskite solar cells with boosted stability. *Journal of Energy Chemistry*, 61, 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.02.018>
- COLWELL, M. A. (1976). Semiconductor devices. In *Electronic Components*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-00202-8.50009-1>
- Crovetto, A., Huss-Hansen, M. K., & Hansen, O. (2017). How the relative permittivity of solar cell materials influences solar cell performance. *Solar Energy*, 149, 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.04.018>

Deepthi Jayan, K., & Sebastian, V. (2021). Comprehensive device modelling and performance analysis of MASnI₃ based perovskite solar cells with diverse ETM, HTM and back metal contacts. *Solar Energy*, 217(February), 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.01.058>

Device Performance | Photovoltaic Research | NREL. (n.d.). Retrieved October 26, 2022, from <https://www.nrel.gov/pv/device-performance.html>

Dickey, E., Jones, J., & Gao, W. (2022). Caracterización de materiales | Ciencia e Ingeniería de Materiales. In *North Carolina State University*. <https://www.mse.ncsu.edu/research/characterization/>

Emery, K. (2004). Photovoltaic efficiency measurements. *Organic Photovoltaics V*, 5520, 36. <https://doi.org/10.1117/12.562712>

Energía, D., Solares, L. D. C., Habana, U. D. La, & Hernández, L. (2005). *Fotovoltaicos : Fundamentos y Aplicaciones Índice General*.

Ezema, F. I., & Lokhande, C. D. (2021). Chemically Deposited Nanocrystalline Metal Oxide Thin Films. In *Chemically Deposited Nanocrystalline Metal Oxide Thin Films*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-68462-4>

Friedl, J. D., Hosseinian Ahangharnejhad, R., Phillips, A. B., & Heben, M. J. (2020). Materials requirements for improving the electron transport layer/perovskite interface of perovskite solar cells determined via numerical modeling. *MRS Advances*, 1–8. <https://doi.org/10.1557/adv.2020.319>

Frost, J. M., Butler, K. T., Brivio, F., Hendon, C. H., Van Schilfgaarde, M., & Walsh, A. (2014). Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano Letters*, 14(5), 2584–2590. <https://doi.org/10.1021/nl500390f>

Gurnee, E. F. (n.d.). Fundamental Principles of NLP. *Science*, 1–5.

Harvey, D. (n.d.). *Intrumental analysis*.

- He, Q., Gu, H., Zhang, D., Fang, G., & Tian, H. (2021). Theoretical analysis of effects of doping MAPbI₃ into p-n homojunction on several types of perovskite solar cells. *Optical Materials*, 121(August), 111491. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111491>
- Henini, M. (2000). Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. In *Microelectronics Journal* (Vol. 31, Issue 3). [https://doi.org/10.1016/s0026-2692\(99\)00122-6](https://doi.org/10.1016/s0026-2692(99)00122-6)
- Huang, R., & Tang, J. (2021a). Estudio de simulación sobre la capa de transporte de electrones basado en la celda solar de perovskita para lograr una alta eficiencia fotovoltaica. *Journal of Physics: Conference Series*, 2083(2). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2083/2/022011>
- Huang, R., & Tang, J. (2021b). Simulation studies on the electron transport layer based perovskite solar cell to achieve high photovoltaic efficiency. *Journal of Physics: Conference Series*, 2083(2). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2083/2/022011>
- Hussain, I., Tran, H. P., Jaksik, J., Moore, J., Islam, N., & Uddin, M. J. (2018). Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. *Emergent Materials*, 1(3–4), 133–154. <https://doi.org/10.1007/s42247-018-0013-1>
- IRENA. (2021). World energy transitions outlook. *Irena*, 1–54. <https://irena.org/publications/2021/March/World-Energy-Transitions-Outlook>
- Islam, T., Jani, R., Amin, S. M. Al, Shorowordi, K. M., Nishat, S. S., Kabir, A., Taufique, M. F. N., Chowdhury, S., Banerjee, S., & Ahmed, S. (2020). Simulation studies to quantify the impacts of point defects: An investigation of Cs₂AgBiBr₆ perovskite solar devices utilizing ZnO and Cu₂O as the charge transport layers. *Computational Materials Science*, 184(March). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109865>
- Ismail, I., Wei, J., Sun, X., Zha, W., Khalil, M., Zhang, L., Huang, R., Chen, Z., Shen, Y., Li, F., Luo, Q., & Ma, C. Q. (2020). Simultaneous Improvement of the Long-Term and Thermal Stability of the Perovskite Solar Cells Using 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzoyl Chloride (PFBC)-Capped ZnO Nanoparticles Buffer Layer. *Solar RRL*, 4(10), 1–12.

<https://doi.org/10.1002/solr.202000289>

- Karimi, E., & Bagher, S. (2019). Los efectos del SnO₂ Y ZnO en el rendimiento de la celda solar de perovskita. *Journal of Electronic Materials*, 49(1), 364–376. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07804-4>
- Khan, U., Iqbal, T., Khan, M., & Wu, R. (2021). SnO₂/ZnO as double electron transport layer for halide perovskite solar cells. *Solar Energy*, 223(December 2020), 346–350. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.05.059>
- Kumar, A., Gupta, U., Tanya, Chaujar, R., Tripathi, M. M., & Gupta, N. (2020). simulación de celda solar de perovskita empleando ZnO como transporte de electrones capa (ETL) para mejorar la eficiencia. *Materials Today: Proceedings*, 46(xxxx), 1684–1687. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.267>
- Masawa, S. M., Bakari, R., Xu, J., & Yao, J. (2023). Progress and challenges in the fabrication of lead-free all-inorganic perovskites solar cells using solvent and compositional engineering Techniques-A review. *Journal of Solid State Chemistry*, 317(September 2022), 123608. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123608>
- Meng, X., Tang, T., Zhang, R., Liu, K., Li, W., Yang, L., Song, Y., Ma, X., Cheng, Z., & Wu, J. (2022). Optimization of germanium-based perovskite solar cells by SCAPS simulation. *Optical Materials*, 128(April), 112427. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112427>
- Montoya De Los Santos, I., Cortina-Marrero, H. J., Ruíz-Sánchez, M. A., Hechavarría-Difur, L., Sánchez-Rodríguez, F. J., Courel, M., & Hu, H. (2020). Optimization of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: A theoretical and experimental study. *Solar Energy*, 199(January), 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.026>
- Naji, A. M., Kareem, S. H., Faris, A. H., & Mohammed, M. K. A. (2021). Polyaniline polymer-modified ZnO electron transport material for high-performance planar perovskite solar cells. *Ceramics International*, 47(23), 33390–33397. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.244>

- Online, F. A., & Dehghanghadikolaei, A. (2018). *Journal of 3D Printing and Applications*, 1, 3–4. <https://doi.org/10.14302/issn.2831>
- Oswaldo Vigil, G., Hernández García, L., & Santana, G. (2011). *Fotovoltaicos: Fundamentos y aplicaciones*. 286.
- Otalora, C., Botero, M. A., & Ordoñez, G. (2021). Revisión: Capas compactas de ZnO usadas en tercera generación en dispositivos fotovoltaicos. *Journal of Materials Science*, 56(28), 15538–15571. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06275-5>
- Ouslimane, T., Et-taya, L., Elmaimouni, L., & Benami, A. (2021). Impact of absorber layer thickness, defect density, and operating temperature on the performance of MAPbI₃ solar cells based on ZnO electron transporting material. *Heliyon*, 7(3), e06379. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06379>
- Paranthaman, M. P., Wong-Ng, W., & Bhattacharya, R. N. (2015). Semiconductor materials for solar photovoltaic cells. In *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-20331-7>
- Pezhooli, N., Rahimi, J., Hasti, F., & Maleki, A. (2022). Synthesis and evaluation of composite TiO₂@ZnO quantum dots on hybrid nanostructure perovskite solar cell. *Scientific Reports*, 12(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13903-w>
- Pindolia, G., Shinde, S. M., & Jha, P. K. (2022). Optimization of an inorganic lead free RbGeI₃ based perovskite solar cell by SCAPS-1D simulation. *Solar Energy*, 236(February), 802–821. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.03.053>
- Qu, S., Yu, J., Cao, J., Liu, X., Wang, H., Guang, S., & Tang, W. (2021). Highly efficient organic solar cells enabled by a porous ZnO/PEIE electron transport layer with enhanced light trapping. *Science China Materials*, 64(4), 808–819. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1508-7>
- Rahman, M. S., Miah, S., Marma, M. S. W., & Sabrina, T. (2019). Investigación basada en simulación de la célula solar de perovskita planar invertida con todas las capas de

transporte inorgánico de óxido de metal. *2nd International Conference on Electrical, Computer and Communication Engineering, ECCE 2019*, 1–6. <https://doi.org/10.1109/ECACE.2019.8679283>

Rai, N., Rai, S., Singh, P. K., Lohia, P., & Dwivedi, D. K. (2020). Analysis of various ETL materials for an efficient perovskite solar cell by numerical simulation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(19), 16269–16280. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04175-z>

Raza, E., Ahmad, Z., Asif, M., Aziz, F., Riaz, K., Mehmood, M. Q., Bhadra, J., & Al-Thani, N. J. (2022). Numerical modeling and performance optimization of carbon-based hole transport layer free perovskite solar cells. *Optical Materials*, 125(January), 112075. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112075>

Rodríguez-Castañeda, C. A., Moreno-Romero, P. M., Torres-Herrera, D. M., Enríquez-Alamares, C. A., Cortina-Marrero, H. J., Montoya De Los Santos, I., Courel, M., Sánchez-Rodríguez, F. J., Hu, H., & Hechavarría-Difur, L. (2021). Impact of PC71BM layer on the performance of perovskite solar cells prepared at high moisture conditions using a low temperature annealed ZnO thin film as the electron transport layer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(1), 265–276. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04766-w>

Rodriguez, C. (2021). PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO DEPOSITADAS POR MÉTODOS DE SOLUCIÓN COMO CAPAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES EN CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA HÍBRIDA TESIS. In *universidad autonoma de mexico* (Vol. 1, Issue 69).

Rodríguez, C. A., Moreno-Romero, P. M., Torres-Herrera, D. M., Enríquez-Alamares, C. A., Cortina-Marrero, H. J., Montoya De Los Santos, I., Courel, M., Sánchez-Rodríguez, F. J., Hu, H., & Hechavarría-Difur, L. (2021). Impact of PC71BM layer on the performance of perovskite solar cells prepared at high moisture conditions using a low temperature annealed ZnO thin film as the electron transport layer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(1), 265–276. <https://doi.org/10.1007/s10854-020->

04766-w

- S, A., Abraham, N., & Babu, V. S. (2021). Simulation Based Investigation on the Performance of Metal Oxides as Charge Transport Layers in Lead/Tin Perovskite Solar Cells Using SCAPS 1D. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10(7), 071012. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac12b0>
- Tara, A., Bharti, V., Sharma, S., & Gupta, R. (2021). Device simulation of FASnI₃ based perovskite solar cell with Zn(O_{0.3}, S_{0.7}) as electron transport layer using SCAPS-1D. *Optical Materials*, 119(July), 111362. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111362>
- Targhi, F. F., Jalili, Y. S., & Kanjouri, F. (2018). MAPbI₃ and FAPbI₃ perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties. *Results in Physics*, 10(July), 616–627. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.007>
- Taunk, P. B., Das, R., Bisen, D. P., Tamrakar, R. K., & Rathor, N. (2015). Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin film. *Karbala International Journal of Modern Science*, 1(3), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2015.11.002>
- Tripathi, M., Vaibhav Mishra, V., Sengar, B. S., & Ullas, A. V. (2022). Lead-free perovskite solar cell byUsing SCAPS-1D: Design and simulation. *Materials Today: Proceedings*, 62, 4327–4331. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.832>
- Vashista, M., & Paul, S. (2012). Correlation between full width at half maximum (FWHM) of XRD peak with residual stress on ground surfaces. *Philosophical Magazine*, 92(33), 4194–4204. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.704429>
- Wu, X., Zhang, J., Qin, M., Liu, K., LV, Z., Qin, Z., Guo, X., Li, Y., Xu, J., Li, G., Yan, H., & Lu, X. (2022). EcoMat - 2022 - Wu - ZnO electron transporting layer engineering realized over 20 efficiency and over 1.28 V open-circuit.pdf. *EcoMat*.
- Yusri, A. Z. dan D. (2020). 済無No Title No Title No Title. In *Jurnal Ilmu Pendidikan* (Vol. 7, Issue 2).

Zhang, F., & Zhu, K. (2020). Additive Engineering for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 10(13), 1–26.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201902579>

Ziyu, W., Xuejie, Z., Jiangshan, F., Chenyu, W., Cong, Z., Xiaodong, R., Shasshank, P., Shengzhong, L., & Dong, Y. (2021). *2021 Antisolvent- and Annealing-Free.pdf* (p. 7). ADVANCED SCIENCE.