



RIDAA
Repositorio Institucional
Digital de Acceso Abierto de la
Universidad Nacional de Quilmes



Universidad
Nacional
de Quilmes

Pinzón Rueda, Carlos A.

Optimización de celdas solares de perovskita mediante simulación y caracterización experimental



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Argentina.
Atribución - No Comercial - Sin Obra Derivada 2.5
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/ar/>

Documento descargado de RIDAA-UNQ Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto de la Universidad Nacional de Quilmes de la Universidad Nacional de Quilmes

Cita recomendada:

Pinzón Rueda, C. A. (2026). *Optimización de celdas solares de perovskita mediante simulación y caracterización experimental. (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de Quilmes, Bernal, Argentina. Disponible en RIDAA-UNQ Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto de la Universidad Nacional de Quilmes <http://ridaa.unq.edu.ar/handle/20.500.11807/6257>*

Puede encontrar éste y otros documentos en: <https://ridaa.unq.edu.ar>

Optimización de celdas solares de perovskita mediante simulación y caracterización experimental

TESIS DOCTORAL

Carlos A. Pinzón Rueda

carlos.linkz11@gmail.com

Resumen

En los últimos años, las celdas solares de perovskita (CSP) con arquitectura n-i-p, han experimentado notables avances en eficiencia, incrementándose desde un modesto 3.8% en 2009 hasta un relevante 26% en la actualidad. Esta tecnología fotovoltaica ha emergido como una de las de mayor crecimiento en el campo. En particular, las CSP híbridas, que se caracterizan por la estructura de perovskita $MAPbX_3$, lideran la eficiencia de este tipo de celdas, alcanzando el 26%. Las CSP están formadas por heterouniones de varios materiales sintetizados mediante técnicas de deposición en solución, compuesta por una capa activa de perovskita entre una capa transportadora de electrones (ETL: *Electron Transport Layer*) y una capa transportadora de huecos (HTL: *Hole Transport Layer*).

En este trabajo se realizó un estudio teórico para las CSP inorgánicas e invertidas (p-i-n). En la primera etapa, se llevaron a cabo simulaciones con el software SCAPS-1D para evaluar estructuras basadas en las perovskitas: $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$. Se exploraron distintas combinaciones de materiales para las capas ETL y HTL, siendo ZnO y CuI las que mostraron mejor rendimiento teórico. Adicionalmente, se obtuvieron valores óptimos de espesor, densidad aceptora y densidad de defectos en la capa activa $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$, logrando obtener una eficiencia del 26.5% y 20.6% respectivamente.

En línea con la futura fabricación de CSP y con base en los resultados teóricos obtenidos, la segunda etapa de la tesis consistió en la síntesis de la capa de ZnO. Para arquitecturas estándar (n-i-p), la capa ETL es la primera capa que recibe la radiación solar, por lo que su estabilidad y propiedades ópticas son determinantes para la eficiencia del dispositivo. Se sintetizó ZnO por medio de la técnica spray pirolisis. Las capas obtenidas se caracterizaron mediante las técnicas XRD, UV-Vis, SEM y EDS, obteniéndose una banda prohibida $E_g \approx 3.26$ eV, una estructura cristalina tipo wurtzita y una orientación preferencial en el plano (002), características que favorecen el transporte electrónico y la calidad del contacto con la perovskita.

A partir de estos desarrollos, se fabricaron celdas solares con estructura *FTO/ZnO/MAPbI₃/Spiro - MeOTAD/Au*, alcanzando eficiencias del 7%. A fin de comprender mejor el comportamiento de estas celdas experimentales, se realizaron simulaciones adicionales ajustadas a las características ópticas y eléctricas medidas, lo cual permitió validar parcialmente los modelos y parámetros utilizados previamente. Estas simulaciones sirvieron no solo para entender la respuesta de los dispositivos sino también para proyectar mejoras en futuros diseños, evaluando el impacto de variables como la pasivación de defectos, el alineamiento de bandas y la difusión de portadores.

Finalmente, se exploraron de manera teórico, la simulación de celdas solares en configuraciones *tándem* de dos terminales (2T), usando el software SCAPS-1D. La configuración implementada en la celda solar *tándem* cuenta con una subcelda superior totalmente inorgánica (*ZnO/CsPbI₃/NiO*) y como subcelda inferior una capa activa libre de plomo (*ZnO/FASnI₃/Spiro - OMeTAD*), obteniendo eficiencias individuales de 11.17% y 19.18%, alcanzando un 24.05% en una configuración *tándem*. Aunque preliminares, estos resultados sientan una base para futuros desarrollos de dispositivos *tándem* perovskita-perovskita con mayor eficiencia y estabilidad.

**OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA
MEDIANTE SIMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN
EXPERIMENTAL**

Lic. Carlos A. Pinzón Rueda

Director:

Dr. Fernando C. Alvira

Co-Director:

Dr. Marcelo Cappelletti

Tesis para optar el título de Doctor en Ciencia y tecnología

Universidad Nacional de Quilmes

Noviembre 2025

AGRADECIMIENTOS

Dedico este logro a la fuente de mi motivación mi padre, mi madre y mis hermanos.

Agradezco a mi director Fernando Alvira por su orientación y su entera confianza durante estos años, de igual forma a mi codirector Marcelo Cappelletti por sus enseñanzas y su disposición.

Agradezco a todos aquellos pertenecientes al laboratorio de SiCoBioNa por el apoyo y el buen trato que siempre recibí, que para alguien que viene de tierras extranjeras resulta reconfortante.

Al grupo de LabMaMu por abrirme sus puertas y compartir sus conocimientos en este mundo tan desafiante como lo son las perovskitas. Gracias a Victoria y Dolores por sus enseñanzas y por sus palabras motivadoras.

A mis amigos más cercanos, los cuales muchos de ellos tuve la fortuna de tenerlos cerca y cuando más los necesite ahí estuvieron para brindarme su apoyo, tanto en lo profesional como en lo personal.

A mi mentor Jorge Rueda por estar siempre dispuesto a dar guía en este camino de la investigación.

En general, gracias a todos aquellos que me acompañaron de una u otra manera, porque, sea cual sea el camino, nunca se llega solo.

Tabla de contenido

RESUMEN	2
AGRADECIMIENTOS	4
Índice de figuras.....	8
Índice de tablas	11
1. CAPITULO I: INTRODUCCION.....	12
1.1. Energías renovables.....	12
1.2. Celdas solares	14
2. CAPITULO II: MARCO TEORICO	17
2.1. Celdas solares de perovskita	17
2.1.1. Estructura cristalina Perovskita	20
2.2. Capas transportadoras de electrones	22
2.2.1. Oxido de Zinc (ZnO)	23
2.3. Funcionamiento de una CSP	24
2.3.1. Física de semiconductores.....	24
2.3.2 Unión P-N	25
2.3.3 Efecto fotovoltaico	26
2.3.4 Proceso de Generación-Recombinación	27
2.3.5 Niveles de energía	28
2.4 Ecuación de Poisson y continuidad.....	30
3. CAPITULO III: TECNICAS DE DEPOSICION Y CARACTERIZACION DE CAPAS DELGADAS	32
3.1. Técnicas de síntesis	32
3.1.1. Spray pyrolysis	33
3.1.2. Spin coating	35
3.2. Fabricación de CSP: laboratorio	36
Limpieza de sustratos.....	36
Síntesis y deposición de la capa ETL (ZnO).....	37
Síntesis y deposición de la capa perovskita (MAPbI3)	38
Síntesis y deposición de la capa HTL (Spiro OMETAD).....	38
Evaporación de contacto trasero (Au)	39

3.3 Técnicas de caracterización	40
3.3.1 Espectroscopia UV-Vis.....	41
3.3.2 Estructura cristalina: DRX.....	42
Parámetros de red.....	44
Ecuación de Scherrer.....	44
3.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	44
3.3.4 Angulo de contacto	46
3.4 Caracterización de la Celdas	48
3.4.1 Simulador Solar	48
3.4.2 Curva IV	49
4. CAPITULO IV: SIMULACION CSP- INORGANICAS E INVERTIDAS.....	53
4.1 Estructura CSP-inorgánica invertida	53
4.1.1 Perovskita CsPbI ₃ y CsPbI ₂ Br	55
4.2 Materiales ETL y HTL.....	58
4.2.1 Combinación de los materiales	59
4.3 Optimización ITO/CuI/CsPbI_xBr₃ – x/ZnO/Ag	62
4.3.1 Movilidad de Huecos (CuI).....	62
4.3.2 Espesor de la capa activa	63
4.3.3 Densidad de átomos aceptores y defectos	65
4.4. Conclusiones	68
5. CAPITULO V: RESULTADOS EXPERIMENTALES	69
5.1 Síntesis en solución y deposición del ZnO	69
5.2 Caracterización del ZnO	71
5.3. Tratamiento superficial del ZnO	77
5.4. Conclusiones	83
6. CAPITULO VI: FABRICACIÓN Y SIMULACIÓN DE CSP	85
6.1 Fabricación de la celda solar	85
6.3. Simulación y optimización de la CSP.....	89
6.4. Respuesta de la CSP con el tratamiento del ZnO.....	93
6.5. Conclusiones	96
7. SIMULACION DE CSP-TANDEM	98

7.1.	Fundamentos de las celdas solares Tándem.....	99
7.1.1.	Condiciones físicas para el acoplamiento y su implementación en simulaciones SCAPS-1D	100
7.2.	Resultados y análisis de una celda tándem solar perovskita-perovskita	103
7.3.	CONCLUSIONES.....	108
8.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	109
	Trabajos Publicados	111
	Presentaciones en eventos	111
	BIBLIOGRAFIA.....	113

Índice de figuras

Figura 1. Los histogramas muestran los aportes de la energía fotovoltaica a) contribución a la demanda eléctrica global b) mitigación de CO ₂ [6]	13
Figura 2. Esquema del dopado tipo N y tipo P para el silicio.	15
Figura 3. Evolución de las diferentes tecnologías fotovoltaicas[20].	18
Figura 4. Arquitectura estándar n-i-p de una CSP.	19
Figura 5. Estructura cristalina ideal de una perovskita con fórmula general ABX₃	21
Figura 6. Estructura cristalina Wurtzita; grupo P6₃mc	23
Figura 7. Esquema de las bandas de conducción de un semiconductor.	24
Figura 8. Representación esquemática de una unión P–N; a) distribución de las cargas y la formación de la región de agotamiento de la unión P–N b) Diagrama de bandas de energía de la unión P–N en equilibrio térmico, donde se observa el alineamiento del nivel de Fermi.	25
Figura 9. Esquema de generación de par electrón-hueco en una unión n-i-p.	26
Figura 10. Representación de la alineación de bandas de energía en una CSP.	29
Figura 11. Esquema de la técnica de spray pyrolysis.	34
Figura 12. Esquema de la técnica de Spin coating	35
Figura 13. Representación de la máscara implementada en el método de deposición de oro.	40
Figura 14. Curva de absorción de sustratos de vidrio con una capa de ZnO.	41
Figura 15. Representación esquemática de la difracción de rayos X sobre un plano cristalino.	42
Figura 16. Difractograma de DRX para una capa de ZnO.	43
Figura 17. Imagen SEM superficial de una capa de ZnO depositada en un sustrato de vidrio conductor.	45
Figura 18. Esquema representativo del ángulo de contacto.	46
Figura 19. Ángulo de contacto a) modelo Wenzel, b) modelo Cassie-baxter.	47
Figura 20. a) distribución espectral de potencia de la radiación solar estándar AM 1.5 b) esquema representativo de la medición de una celda con un simulador solar.	49
Figura 21. Curva característica corriente-voltaje (IV) y curva potencia-voltaje (PV) de una celda solar bajo condiciones de iluminación estándar; PM : máximo de potencia, VMP/IMP : voltaje y corriente en el punto máximo de potencia.	50
Figura 22. Arquitectura del dispositivo de CSP totalmente inorgánico invertido utilizado en este trabajo.	54
Figura 23. Densidad total y proyectada de estados del compuesto CsPbI ₃ , mostrando la banda prohibida electrónica de 1,78 eV calculada utilizando HSE06 (barra vertical gris).	56

Figura 24. Densidad total y proyectada de estados del compuesto CsPbI2Br, mostrando la banda prohibida electrónica de 1,88 eV calculada utilizando HSE06 (barra vertical gris).	57
Figura 25. Alineamiento de las bandas ETL y HTL respecto a las capas activas.	58
Figura 26. Eficiencia de conversión de energía versus movilidad de huecos de CuI HTL para celdas solares de perovskita CsPbI3 y CsPbI2Br	63
Figura 27. Parámetros eléctricos normalizados en función del espesor del absorbedor (a) CsPbI3 y (b) CsPbI2Br	64
Figura 28. Recombinación total en función de la distancia a lo largo de la celda solar, para espesores de la capa activa de CsPbI2Br	65
Figura 29. PCE en función de la densidad de aceptores.....	66
Figura 30. Distribución espacial de la tasa de recombinación total (Rec) a lo largo de la celda solar en función de la distancia (x) para dos concentraciones de átomos aceptores de la capa de CsPbI2Br : a) $3,16 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y b) $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	66
Figura 31. PCE en función de la densidad de defectos (Nt).....	67
Figura 32. a) Curva de absorción de capa de ZnO en sustrato de vidrio, b) grafico de Tauc.....	72
Figura 33. Difractogramas de ZnO para los diferentes volúmenes depositados.	73
Figura 34. Imagen SEM de canto, a) ZnO sobre sustrato de vidrio y b) ZnO sobre FTO. 74	
Figura 35. imagen SEM capa de ZnO sobre sustrato de vidrio a) magnificación 100 k c) magnificación 25 k, imagen SEM de ZnO sobre FTO b) magnificación 100 k d) magnificación 25 k (condición de deposición T = 400°C, Vol = 30ml, h = 13cm). 75	
Figura 36. comparación de los difractograma de ZnO en sustratos de vidrio y FTO.	76
Figura 37. Resultados de FTO/ZnO con diferentes ácidos como tratamiento superficial a) Espectro de transmitancia b) Difractograma de DRX.....	78
Figura 38. Espectro UV-vis para capas de ZnO sobre sustratos de vidrio y FTO, a) medición antes del tratamiento con AA, b) medición después del tratamiento con AA.	79
Figura 39. Imagen SEM magnificación 10K de vidrio/ZnO tratado con AA.....	79
Figura 40. Imagen SEM de la superficie ZnO; a) FTO/ZnO magnificación 10k, b) FTO/ZnO [AA] magnificación 10k, c) FTO/ZnO magnificación 100k, d) FTO/ZnO[AA] magnificación 100k	80
Figura 41. Imagen de los dispositivos fabricados.....	86
Figura 42. Curva JV de los diferentes contactos del dispositivo, tanto en forward como en reverse.	87
Figura 43. Histograma de histéresis de los contactos de la celda.....	88
Figura 44. Curva J–V experimental del dispositivo FTO/ZnO/MAPbI ₃ /Spiro/Au, junto con los ajustes lineales en las regiones de baja tensión y cercanas al Voc para la estimación de Rs y Rsh.....	89

Figura 45. Comparación de la curva J–V del dispositivo FTO/ZnO/MAPbI ₃ /Spiro/Au simulado y experimental.	92
Figura 46. Curva de generación-recombinación de la celda simulada FTO/ZnO/MAPbI ₃ /Spiro/Au.....	92
Figura 47. Curva JV de los diferentes contactos de los dispositivos, tanto en forward como en reverse a) CSP híbrida con ZnO sin tratamiento y b) CSP híbrida con ZnO pasivada con AA.....	94
Figura 48. a) Curvas JV de las celdas FTO/ZnO/MAPbI ₃ /Spiro/Au y b) FTO/ZnO[AA]/MAPbI ₃ /Spiro/Au medidas a velocidades de barrido de 933 mV/s y 14 mV/s, en direcciones forward (Fw) y reverse (Rv).	94
Figura 49. Evolución de eficiencia de celdas solares tándem de perovskita.....	98
Figura 50. Esquema representativo de las celdas tándem en su configuración a) 2T y b) 4T.	99
Figura 51. Esquema de celda tándem 2T bajo radiación solar AM 1.5 para la celda superior y AM 1.5 filtrado para la celda inferior.	102
Figura 52. Alineación de bandas para las celdas en tándem.....	104
Figura 53. a) Coeficientes de absorción normalizado para las capas de la subcelda superior, b) espectro solar original y filtrado.	106
Figura 54. Curvas J-V de la subcelda inferior ZnO/FASnI ₃ /Spiro para diferentes espesores de la capa activa.	106
Figura 55. Curvas JV para las subceldas superior (curva de color negro) e inferior (curva de color rojo), y para la celda solar tándem analizada (curva de color verde).	107

Índice de tablas

Tabla 1. Métodos de síntesis de capas delgadas, clasificados según el estado del precursor y algunas de sus técnicas más empleadas.....	33
Tabla 2. Parámetros físicos de los materiales de perovskita usados en la simulación .	55
Tabla 3. parámetros físicos de los materiales HTL simulados.....	59
Tabla 4. parámetros físicos de los materiales ETL simulados	59
Tabla 5. Resultados de las celdas simulados para la combinación de los diferentes materiales.....	60
Tabla 6. Cantidades utilizadas en la preparación de la solución de ZnO ($PM = 219.5g/mol \rightarrow Zn(O_2CCH_3)_2$).....	70
Tabla 7. Propiedades estructurales del ZnO obtenidas a partir del análisis de DRX para diferentes volúmenes.....	73
Tabla 8. Propiedades estructurales del ZnO en función del sustrato, obtenidas a partir del análisis de DRX.....	76
Tabla 9. Resultados de ángulo de contacto para ZnO sobre sustrato de vidrio y FTO, con y sin tratamiento de AA.....	82
Tabla 10. Parámetros de síntesis y disposición para las capas que conforman la CSP híbrida.....	85
Tabla 11. Rangos optimizados para t : espesor y Nt : densidad de defectos de las capas de la celda.....	90
Tabla 12. Parámetros físicos utilizados en las simulaciones para la celda FTO/ZnO/MAPbI3/Spiro/Au.....	91
Tabla 13. Configuración para los defectos dentro de la simulación en SCAPS-1D.	91
Tabla 14. Parámetros de salida de la celda simulada y la celda experimental con su respectivo error relativo.....	91
Tabla 15. Parámetros eléctricos comparativos de las celdas solares con y sin tratamiento con ácido acético (AA) en la capa de ZnO, incluyendo valores de referencia reportados en la literatura.	95
Tabla 16. Ejemplos de compuestos de perovskita con diferentes bandgap.....	101
Tabla 17. Parámetros físicos utilizados en la simulación para la subcelda top (FTO/ZnO/CsPbI3/NiO) y bottom (FTO/ZnO/FASnI3/Spiro).....	105
Tabla 18. Configuración para los defectos dentro de la simulación en SCAPS-1D.	105
Tabla 19. Respuesta eléctrica de las celda superior e inferior, y su respuesta en tandem.	107

1. CAPITULO I: INTRODUCCION

En este capítulo se presenta un panorama general sobre la necesidad de transitar hacia fuentes de energía renovable, abordando el impacto ambiental del uso de combustibles fósiles y la importancia de implementar tecnologías sostenibles. Se analizan los avances históricos en energía fotovoltaica, desde el descubrimiento del efecto fotovoltaico y el desarrollo de las primeras celdas solares hasta la consolidación del silicio como material dominante. Asimismo, se describen los límites de eficiencia de las tecnologías tradicionales y la evolución hacia nuevas generaciones de dispositivos, destacando el potencial de las celdas solares de perovskita como una alternativa prometedora para mejorar el rendimiento y reducir los costos de producción.

1.1. Energías renovables

A lo largo de los años, se han estudiado los efectos adversos derivados del uso de combustibles fósiles, tales como el petróleo, carbón o gas natural, los cuales son responsables de la emisión de diversos gases contaminantes. Entre ellos destacan el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O) y ciertos gases fluorados. Estas sustancias, conocidas colectivamente como gases de efecto invernadero (GEI), contribuyen al calentamiento global al atrapar el calor en la atmósfera y alterar los sistemas climáticos de la Tierra [1]. El CO_2 , generado principalmente por la quema de combustibles fósiles en sectores como la generación de electricidad, el transporte y la industria, es el mayor contribuyente a este fenómeno.

Esta problemática se ha discutido en diferentes escenarios globales, uno de los primeros pasos significativos se dio en el “Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio climático (CMNUCC) en la cumbre de la tierra en rio de Janeiro en 1992 [2]. En este tratado se estableció un marco para la cooperación internacional con el objetivo de estabilizar las concentraciones emitidas por los gases de efecto invernadero y prevenir acciones antropogénicas peligrosas para el medio ambiente. En el marco del CMNUCC también se encuentran el protocolo de Kioto (1997) que fijó metas de reducción de emisiones para los países industrializados y el acuerdo de Paris (2015), en el que se pactó limitar el aumento de la temperatura global a menos de 2°C respecto a niveles preindustriales, con el objetivo ideal de $1,5^\circ\text{C}$, en la actualidad la temperatura global media es de $1,54^\circ\text{C}$ lo que denota un fracaso en los objetivos propuestos en el acuerdo de Paris [1], [2], [3].

Si bien los esfuerzos internacionales no han sido completamente efectivos, es importante destacar que la cooperación internacional ha demostrado ser un instrumento poderoso para enfrentar desafíos ambientales. Antes del CMNUCC, la **Conferencia de Estocolmo de 1972** marcó un hito al introducir el concepto de desarrollo sostenible, sentando las bases para futuros acuerdos. Posteriormente, el **Protocolo de Montreal de 1987**, originalmente enfocado en la protección de la capa de ozono, se consolidó como un ejemplo exitoso de acción multilateral. Este protocolo logró reducir casi el 99 % de las sustancias que agotan la capa de ozono, contribuyendo no solo a la recuperación de esta capa protectora, sino también a la mitigación del calentamiento global al eliminar gases con alto potencial de calentamiento[3].

Como es de esperar, en los últimos años se han aumentado los esfuerzos por mitigar el aumento de la temperatura y en consecuencia los gases de efecto invernadero. Una de las principales metas en las agendas internacionales es la transición hacia fuentes de energía más limpias y sostenibles, reemplazando progresivamente los combustibles fósiles por energías renovables, tales como son las fuentes eólicas, hidroeléctrica o solar entre otras [4],[5]. Las energías renovables presentan grandes beneficios al ser energías limpias e ilimitadas, la energía fotovoltaica destaca por su enorme potencial, al aprovechar la radiación solar, un recurso prácticamente ilimitado, para generar electricidad de manera limpia y eficiente.

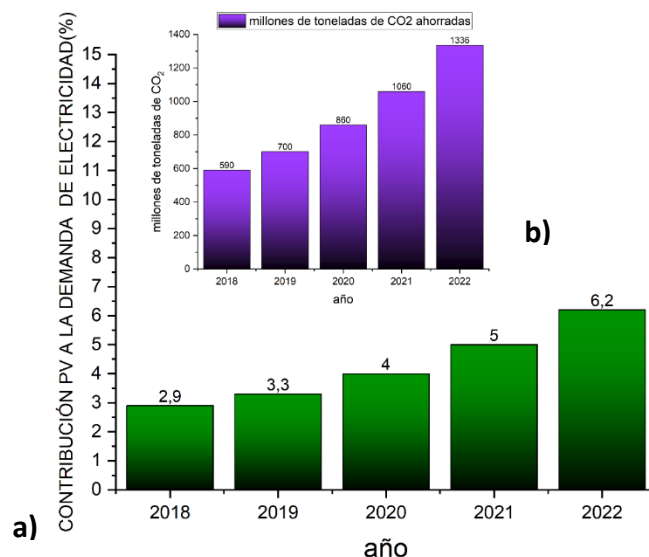


Figura 1. Los histogramas muestran los aportes de la energía fotovoltaica a) contribución a la demanda eléctrica global b) mitigación de CO₂[6]

Tal como se muestra en la Figura 1, la energía fotovoltaica a nivel global cada vez tiene mayor presencia en el abastecimiento de la energía eléctrica, se observa como en los últimos años ha aumentado significativamente la implementación de celdas

fotovoltaicas las cuales aportan al consumo global de energía eléctrica. Este crecimiento no solo ha permitido diversificar las fuentes energéticas, sino también ha demostrado un impacto positivo en el medio ambiente, al reducir considerablemente las emisiones del CO₂. Dado que el CO₂ es uno de los principales gases responsables del efecto invernadero, la expansión de la energía fotovoltaica representa una solución clave para mitigar el cambio climático y avanzar hacia un modelo energético más sostenible.

En este contexto, las energías renovables emergen como una respuesta indispensable a la crisis ambiental y energética que enfrenta la humanidad. Sin embargo, para maximizar su impacto, es fundamental superar los retos tecnológicos actuales, como la optimización de la eficiencia, la estabilidad a largo plazo y la reducción de costos en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

1.2. Celdas solares

En 1839, el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel observó que, al iluminar un electrodo de platino sumergido en una solución electrolítica, se generaba una corriente eléctrica en el material. Esta fue la primera observación de lo que hoy conocemos como el efecto fotovoltaico. Este fenómeno se explica por la capacidad de una onda electromagnética, como la luz solar, de excitar electrones en un material semiconductor, Esto genera que los fotones de luz transfieran su energía a los electrones del material, excitándolos a un estado de energía superior y creando pares de electrones-huecos[7][8]. Estos electrones y huecos son separados por un campo eléctrico interno, generando una diferencia de potencial en el interior del material y produciendo así un flujo de corriente eléctrica.

A raíz de este descubrimiento en 1883 Charles Fritts empieza darle forma a la primera celda solar, utilizando una capa de selenio y oro, logrando conseguir que esta diese una eficiencia del 1% aproximadamente, y es en 1954 cuando Chapin, Pearson y Fuller, en los laboratorios de Bell fabrica la primera celda solar moderna, hecha de silicio, llegando a obtener una eficiencia del 6%[8][9][10].

Si bien la primera celda solar fue fabricada con selenio, el verdadero auge de las celdas fotovoltaicas se produjo con la elección del silicio como material base. Este semiconductor intrínseco revolucionó la tecnología fotovoltaica gracias a su capacidad para ser dopado con impurezas de elementos del grupo III y V de la tabla periódica, introduciendo cargas positivas (tipo p) o negativas (tipo n), lo que permitió la formación de la unión p-n, una estructura fundamental para la generación eficiente de corriente eléctrica[10]. El silicio tipo n se obtiene mediante el dopaje con átomos pentavalentes,

como el fósforo (P), que introduce electrones adicionales en la estructura del silicio, aumentando la concentración de portadores negativos (electrones). Por otro lado, el silicio tipo p se logra al dopar el material con átomos trivalentes, como el boro (B), los cuales generan "huecos" o sitios de carga positiva al faltar un electrón en la red cristalina (ver Figura 2) [11].

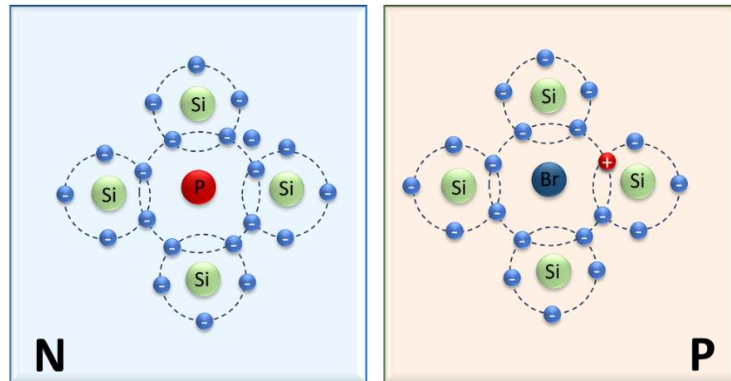


Figura 2. Esquema del dopado tipo N y tipo P para el silicio.

El desarrollo de las celdas solares ha estado estrechamente relacionado con la evolución de los materiales semiconductores y los avances tecnológicos en su fabricación. Durante las décadas posteriores a la invención de las primeras celdas de silicio, se introdujeron mejoras significativas, como las celdas policristalinas y los procesos de pasivación de superficie, que permitieron aumentar la eficiencia y reducir los costos de producción[12]. Estas innovaciones consolidaron al silicio como el material dominante en la industria fotovoltaica. Sin embargo, a pesar de décadas de optimización, las celdas de silicio han alcanzado prácticamente su límite teórico de eficiencia, conocido como el límite de Shockley-Queisser, este establece que la eficiencia máxima de conversión de energía para una celda solar de unión simple, bajo iluminación solar estándar, es de aproximadamente el 33,7 %. Este valor surge de restricciones fundamentales en la física de semiconductores y la interacción de la luz con el material [13].

En el caso del silicio, que tiene una banda prohibida de 1,1 eV, estas pérdidas limitan su capacidad para convertir toda la energía solar incidente en electricidad utilizable, en la práctica las celdas solares de silicio han alcanzado un máximo de eficiencia del 24% (a nivel comercial), este desafío ha impulsado la búsqueda de tecnologías alternativas, como las celdas tándem, que combinan múltiples materiales con diferentes bandas prohibidas para aprovechar un rango más amplio del espectro solar [14]. Asimismo, la investigación a nuevos materiales, como las perovskitas, que ofrecen un gran potencial para mejorar la eficiencia y abaratar los costos de fabricación, marcando una nueva etapa en el diseño de celdas solares más avanzadas.

La evolución de las celdas fotovoltaicas se ha desarrollado en tres generaciones. La primera generación está dominada por celdas de silicio cristalino, que han sido la base de la industria solar gracias a su estabilidad y alto rendimiento, llegando a tener una duración de funcionamiento de 20 años y una conversión de eficiencia (*PCE: power conversion efficiency*) de 23%. La segunda generación introdujo tecnologías de película delgada, como el telurio de cadmio (CdTe), buscando reducir costos y flexibilizar su fabricación. Actualmente, la tercera generación explora materiales emergentes con mayor potencial de eficiencia ($PCE \cong 26\%$) y menor costo de producción al implementar métodos que requieren menor temperatura para procesar los materiales, pasando de $\sim 1400^{\circ}\text{C}$ para procesar el silicio métodos que requieren temperaturas cercanas a 400°C , como lo son los materiales orgánicos e inorgánicos, entre los que destacan las celdas de perovskita [15],[16]. Estas han demostrado un rápido crecimiento en eficiencia y versatilidad, consolidándose como una de las tecnologías más prometedoras para el futuro de la energía solar.

2. CAPITULO II: MARCO TEORICO

En este capítulo detallaremos los conceptos teóricos necesarios para entender el funcionamiento de una celda solar, así como las propiedades de los materiales semiconductores y por extensión los materiales que se usaron como objeto de estudio.

En este capítulo se desarrolla el fundamento teórico necesario para comprender el funcionamiento de las celdas solares y los principios físicos que rigen su desempeño. Se abordan los conceptos esenciales relacionados con los materiales semiconductores, su estructura electrónica, los mecanismos de generación, separación y transporte de carga, así como los procesos de recombinación que determinan la eficiencia de conversión de energía.

2.1. Celdas solares de perovskita

La investigación en celdas fotovoltaicas ha presentado interés en diferentes materiales, uno de ellos son materiales con estructura de perovskita. la perovskita es un mineral de la forma CaTiO_3 descubierto por Gustav Rose en 1839 y nombrada así por el mineralogista ruso Count Lev Aleskseevich Perovski. En el contexto de las celdas solares, los materiales de estructura de perovskita tienen la forma ABX_3 (ver Figura 3), donde **A** y **B** son cationes y **X** un anión, este tipo de estructuras se destacan por su capacidad de absorber eficientemente la luz solar y convertirla en electricidad [17].

la primera celda de perovskita reportada fue en el 2009 en la universidad de Toin de Yokohama en tokyo, a cargo de Tsuodo Miyasaka, presentaron la inclusión de un material con estructura de perovskita en una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC), este dispositivo utilizaba perovskitas de haluro de plomo orgánico-inorgánicas, específicamente $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}$ y I) llegando a obtener una eficiencia del 3,8%[18]. Las celdas solares de perovskita (CSP) de haluro de plomo, conocidas como celdas de perovskita híbridas, son la que han alcanzado un mayor aumento en la eficiencia de las CSP, alcanzando una eficiencia máxima del 26,7%, tal como se observa en la figura 4 [19], [20]. Siendo que esta eficiencia supera y compite con las celdas de silicio comerciales, las cuales han alcanzado su máximo de eficiencia en 24%.

De manera general, las CSP presentan una arquitectura p-i-n, conformada por una heterounión de varios materiales. Como se muestra en la Figura 4, su estructura incluye tres capas principales: una capa transportadora de electrones (ETL), una capa transportadora de huecos (HTL) y, en el centro, la capa activa de perovskita, responsable de la absorción de luz y la generación de portadores de carga. La ETL y la HTL cumplen funciones clave en la extracción y transporte selectivo de electrones y huecos, respectivamente, optimizando el rendimiento y la estabilidad del dispositivo. Un ejemplo ampliamente estudiado es el de las CSP híbridas, cuya estructura típica incluye un substrato conductor transparente, generalmente fluoruro de estaño dopado (FTO) u óxido de indio y estaño (ITO)[16], [21]. La capa ETL está compuesta comúnmente por TiO_2 , que facilita la extracción de electrones y minimiza la recombinación. La capa activa suele estar formada por $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3), una perovskita híbrida de haluro de plomo que exhibe excelentes propiedades optoelectrónicas. Por su parte, la capa HTL más utilizada es el Spiro-OMeTAD, que transporta los huecos hacia el contacto superior. Finalmente, el dispositivo se completa con un contacto metálico, generalmente de oro (Au) o plata (Ag), que recoge la carga generada y la transfiere al circuito externo.

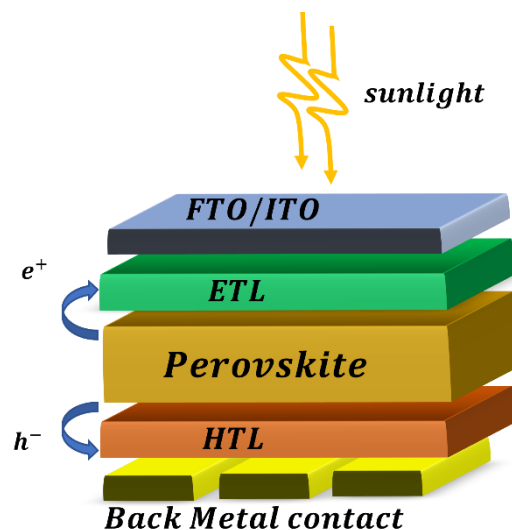


Figura 4. Arquitectura estándar n-i-p de una CSP.

Las CSP han presentado diferentes avances en eficiencia y estabilidad. Actualmente, han alcanzado eficiencia que superan a las de silicio ($PCE > 23\%$), los desafíos para su comercialización residen en su estabilidad, ya que para que una celda sea viable para su comercialización, estas deben superar protocolos de estabilidad como los definidos por IEC 61215, los cuales simulan condiciones de operación que equivale a 25 años de vida útil, los cuales son los estándares para las tecnologías fotovoltaicas. Las pruebas consisten en la exposición prolongada de temperatura, humedad, radiación y carga mecánica, entre otras[22].

La estructura de perovskita tiene una estructura que es altamente susceptible a la degradación por factores ambientales y operativos. La exposición a la humedad y el oxígeno provoca la descomposición del material en yoduro de plomo (PbI_2), afectando su rendimiento [23], [24] , además la temperatura o radiación UV comprometen la estabilidad de la celda. Otro problema clave es la migración iónica, donde los iones móviles en la estructura pueden generar defectos en la celda y afectar la distribución de carga. Asimismo, los contactos eléctricos y las capas transportadoras pueden reaccionar con la perovskita, acelerando su degradación, como ocurre con el oro (Au) y el Spiro-OMeTAD [24]. Además, se ha explorado la sustitución de cationes orgánicos inestables por alternativas más resistentes, como cesio (Cs) o formamidinio (FA), lo que mejora la estabilidad térmica y química del material [25][26] . Asimismo, el uso de ETL alternativas, como ZnO y SnO₂, ha demostrado ser eficaz en la reducción de la foto degradación, especialmente en comparación con TiO₂. Finalmente, la optimización de los contactos eléctricos, utilizando materiales menos reactivos, contribuye a minimizar la degradación y mejorar la eficiencia a largo plazo [21].

2.1.1. Estructura cristalina Perovskita

Todo material que presenta la fórmula general ABX_3 y cumple ciertos requisitos estructurales se considera que posee una estructura de perovskita (EP). Esta configuración cristalina desempeña un papel crucial en la determinación de las propiedades optoelectrónicas del material, y por lo tanto, tiene un impacto directo en el rendimiento de las CSP. La EP se caracteriza por una red tridimensional de octaedros BX_6 , en la cual el catión B^{2+} se ubica en el centro del octaedro, rodeado por seis aniones X^- en los vértices. Estos octaedros comparten vértices entre sí, creando una red continua, mientras que el catión A^+ se sitúa en el centro del cubo formado por ocho octaedros (ver Figura 5), esta disposición generalmente adopta una estructura cúbica ideal, asociada al grupo espacial Pm-3m[27], [28].

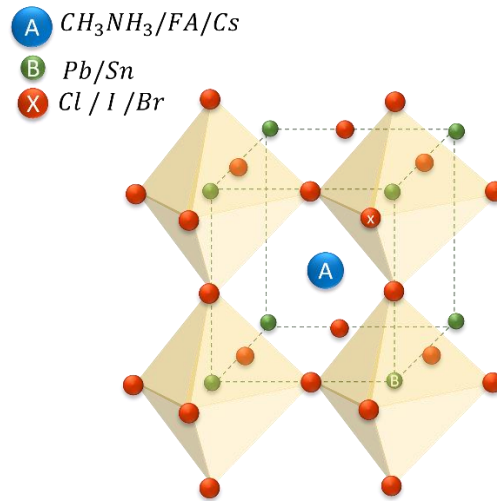


Figura 5. Estructura cristalina ideal de una perovskita con fórmula general ABX_3 .

La estabilidad de la estructura cristalina de la perovskita puede verse modificada tanto por factores intrínsecos como extrínsecos. Intrínsecamente el factor de tolerancia de Goldschmidt (t) mide la estabilidad de la estructura, medida a partir de la relación entre las distancias entre los iones que lo conforman, según la expresión:

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo r_A , r_B y r_X los radios iónicos de los cationes A , B y el anión X respectivamente; para valores entre $1 \geq t > 0,9$ indican una estructura con geometría cúbica, mientras que para valores de $0,9 > t > 0,8$ se favorecen fases tetragonales u ortorrómbicas debido a distorsiones en la red. Cuando $t < 0,8$, la estructura resultante tiende a ser inestable o a formar fases no perovskitas. Según la selección de los iones que conforman la estructura ABX_3 , es posible modular el diseño de la perovskita y ajustar sus propiedades optoelectrónicas y de estabilidad[29][30][31].

Por otro lado, los factores extrínsecos están relacionados por las condiciones ambientales que rodean al material durante su síntesis y funcionamiento. Entre ellos destacan la temperatura, la humedad, la exposición a oxígeno, la radiación UV y el estrés mecánico. Por ejemplo, las perovskitas híbridas que contienen cationes orgánicos como metilamonio (MA^+) o formamidinio (FA^+) son particularmente higroscópicas, lo que las hace susceptibles a la degradación bajo ambientes húmedos. Esta degradación puede inducir transiciones estructurales desde la fase cúbica ideal hacia formas tetragonales,

ortorrómbicas o incluso provocar la descomposición del material, generando subproductos como PbI_2 , MAI o HI , los cuales deterioran la eficiencia y la estabilidad del dispositivo.

2.2. Capas transportadoras de electrones

Con la implementación de heteroestructuras en celdas solares de arseniuro de galio (GaAs), el físico Zhores Alferov (Premio Nobel de Física en 2000) demostró que el uso de heterouniones mejora la eficiencia de conversión y reduce la recombinación de portadores de carga. Esto se debe a que la alineación estratégica de las bandas de energía en las interfases permite una mejor separación y transporte de electrones y huecos, minimizando pérdidas y aumentando la eficiencia del dispositivo[32].

La incorporación de capas selectivas de carga se ha convertido en un elemento clave en las CSP. Las capas ETL y HTL, desempeñan un papel fundamental en la extracción y transporte eficiente de portadores. En particular, la ETL son cruciales en las CSP con una arquitectura estándar (n-i-p), ya que no solo facilita la conducción de electrones hacia el contacto externo, sino que también protege la capa de perovskita de la degradación inducida por factores ambientales. Dado que la ETL es la primera capa sobre la que incide la radiación solar, su estabilidad y propiedades ópticas son determinantes para la eficiencia y durabilidad del dispositivo[33].

Uno de los materiales más utilizados y estudiados como ETL es el dióxido de titanio (TiO_2). Este material es ampliamente empleado debido a su alta movilidad electrónica, estabilidad química y excelente alineación de bandas con la perovskita, lo que permite una eficiente extracción y transporte de electrones. El TiO_2 se puede estructurar en las celdas usando dos capas, una capa densa que funge de barrera para los huecos y una capa mesoporosa que ayuda a la difusión de los electrones y adhesión a la interfase de la perovskita. A pesar de sus ventajas, el TiO_2 también presenta limitaciones, especialmente en términos de fotodegradación inducida por radiación UV y la necesidad de tratamientos térmicos a temperaturas superiores a $450^\circ C$ para su cristalización en fase anatasa[34].

2.2.1. Óxido de Zinc (ZnO)

Como alternativas a ETL se han propuesto materiales como el óxido de zinc (ZnO), tiene una estructura cristalina wurtzita tal como se muestra en la Figura 6, esto le confiere propiedades favorables, como una alta movilidad de portadores de carga y un amplio bandgap directo de aproximadamente $3,3\text{ eV}$, lo que facilita la extracción eficiente de electrones y minimiza las pérdidas por recombinación. En comparación con el TiO_2 , el ZnO ofrece ventajas significativas. Una de ellas es su capacidad para ser procesado a bajas temperaturas, lo que lo hace adecuado para aplicaciones en sustratos flexibles y reduce los costos de fabricación. Además, el ZnO presenta una conductividad varios órdenes de magnitud superior a la del TiO_2 , lo que contribuye a una mayor eficiencia en la recolección de electrones [35], [36].

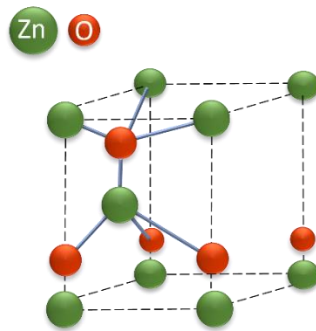


Figura 6. Estructura cristalina Wurtzita; grupo $P6_3mc$.

Sin embargo, su aplicación presenta desafíos relacionados con la estabilidad del dispositivo. Uno de los principales problemas es la presencia de grupos hidroxilo (-OH) en la superficie del ZnO. Estos grupos pueden difundirse hacia la capa de perovskita, la cual es higroscópica, absorbiendo humedad y provocando su degradación[37]. Esta interacción reduce la eficiencia y la vida útil de las CSP. Por lo mismo se han implementado diversas estrategias para implementar esta capa sin que afecte a la celda, como utilizar una capa extra de dióxido de estaño [38]. Además de su aplicación en CSP, el ZnO se utiliza en una variedad de campos debido a sus propiedades únicas. Es comúnmente empleado en electrodos transparentes para pantallas de cristal líquido, ventanas de ahorro de energía y transistores de película delgada.

2.3. Funcionamiento de una CSP

2.3.1. Física de semiconductores

Para comprender el funcionamiento de las celdas solares, es fundamental conocer los materiales que las componen, en particular los semiconductores, ya que son responsables de la absorción de luz y la generación de corriente eléctrica.

Los semiconductores son materiales cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de los conductores y los aislantes. Esta propiedad se debe a la existencia de una región de energía denominada banda prohibida (E_g), la cual separa los estados de mayor energía ocupados (banda de valencia, E_V) de los estados de menor energía desocupados (banda de conducción, E_C) (ver Figura 7).

La banda prohibida representa la cantidad mínima de energía que un electrón necesita para excitarse desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Una vez en la banda de conducción, el electrón puede moverse libremente dentro del material, lo que permite la conducción eléctrica[39].

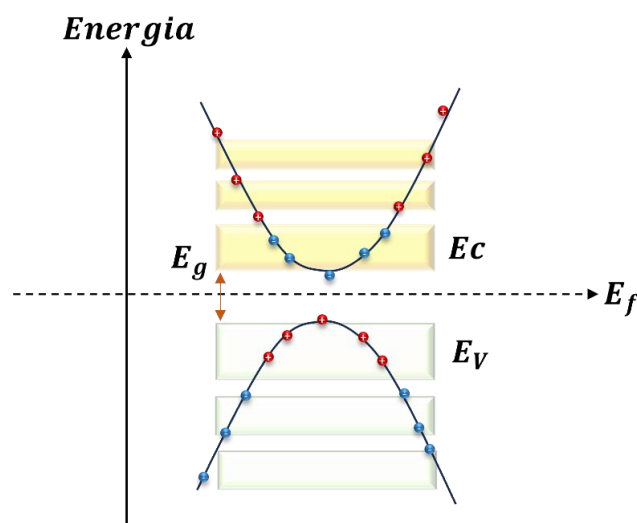


Figura 7. Esquema de las bandas de conducción de un semiconductor.

En el contexto de las celdas solares, este fenómeno es crucial, ya que determina la fracción del espectro solar que un material puede absorber y aprovechar para generar electricidad. Por ejemplo, en las celdas solares de silicio, el silicio cristalino tiene una banda prohibida de 1,11 eV, lo que le permite absorber luz con energías iguales o superiores a este valor. Como resultado, el silicio es capaz de captar longitudes de onda del espectro solar cercanos al infrarrojo. Otros materiales, como las perovskitas híbridas,

presentan bandas prohibidas ajustables entre 1,5 – 2,3 eV, lo que les permite absorber diferentes regiones del espectro (visible y UV) y mejorar la eficiencia de conversión.

2.3.2 Unión P-N

El principio de funcionamiento de una celda es la unión de dos semiconductores p-n, como se mencionó en la sección 1.3, y es una de las bases fundamentales para entender los procesos detrás de la generación de corriente eléctrica en una celda. Cuando tenemos la unión de estos materiales, el semiconductor tipo n presenta electrones como portadores mayoritarios, mientras que el semiconductor tipo p posee electrones como portadores minoritarios. Al establecer contacto entre ambos materiales, los electrones libres en la región cercana a la interfaz del semiconductor n comienzan a migrar hacia la región p, donde se combinan con los huecos disponibles.

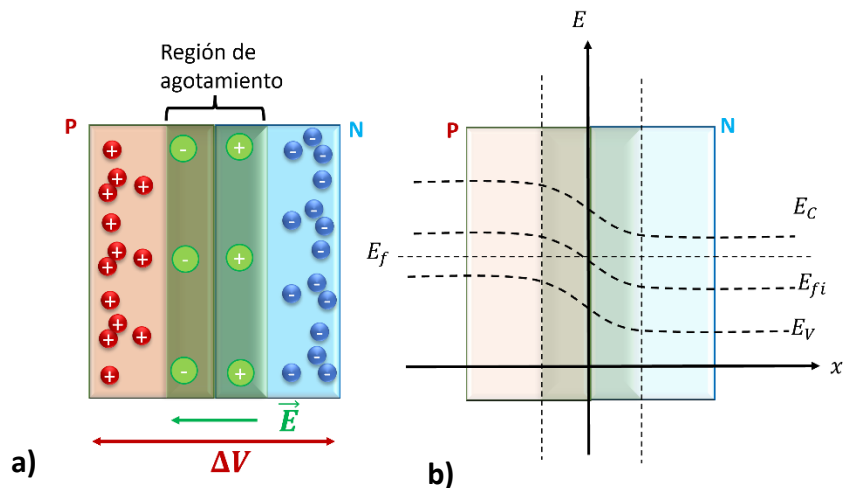


Figura 8. Representación esquemática de una unión P-N; a) distribución de las cargas y la formación de la región de agotamiento de la unión P-N b) Diagrama de bandas de energía de la unión P-N en equilibrio térmico, donde se observa el alineamiento del nivel de Fermi.

Este proceso de difusión da lugar a la formación de la región de agotamiento o región de deflexión, caracterizada por la ausencia de portadores de carga libre debido a la recombinación inicial. Sin embargo, en esta zona permanecen iones fijos, que generan un campo eléctrico interno. Como resultado, la región cercana a la unión en el semiconductor n adquiere una carga positiva debido a los iones donadores, mientras que la región adyacente en el semiconductor p se carga negativamente por la presencia de iones aceptores. Este campo eléctrico interno desempeña un papel crucial en el funcionamiento de la celda solar, ya que actúa como una barrera de potencial que impide la recombinación posterior y facilita la separación de los portadores de carga generados por la absorción de luz en la celda (ver Figura 8).

Desde el punto de vista de los niveles de energía, la formación de la región de agotamiento se refleja en una curvatura de las bandas de conducción y de valencia debido al campo eléctrico interno generado por la redistribución de cargas, tal como se muestra en la figura 8b. En equilibrio térmico, el nivel de Fermi (E_f) permanece constante en toda la estructura, lo que indica que no hay una corriente neta de portadores[39]. Sin embargo, los niveles de energía intrínsecos E_{fi} en cada región se ajustan para reflejar la diferencia de concentración de portadores mayoritarios en los lados p y n. La barrera de potencial generada (ΔV) se traduce en un desplazamiento energético entre los bordes de la banda de conducción (E_C) y la banda de valencia (E_V), creando así una diferencia de energía que los portadores de carga deben superar para cruzar la unión. Este fenómeno explica la separación eficiente de electrones y huecos cuando se genera una corriente fotovoltaica en una celda solar.

2.3.3 Efecto fotovoltaico

Cuando un material semiconductor es iluminado con fotones de energía $h\nu \geq E_g$ se generan pares electrón-hueco dentro del material. Si un campo eléctrico interno separa estos portadores de carga, los electrones y huecos pueden moverse en direcciones opuestas, dando lugar a un flujo de corriente. Este proceso permite la conversión de energía luminosa en energía eléctrica, lo que constituye el efecto fotovoltaico. Este fenómeno describe el funcionamiento de una celda solar, tradicionalmente descrito en términos de una unión de semiconductores tipo p-n. Sin embargo, en una celda solar de perovskita (CSP), la estructura se basa en la unión de tres materiales, siguiendo una configuración n-i-p, siendo el ETL un material tipo n, la perovskita como una capa intrínseca (i) y el HTL como tipo p.

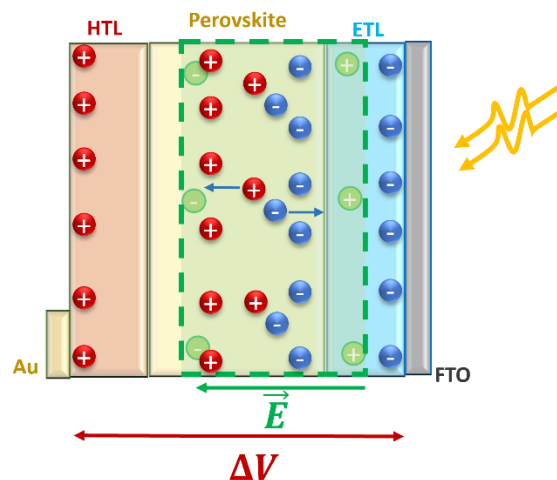


Figura 9. Esquema de generación de par electrón-hueco en una unión n-i-p.

Al iluminar CSP con radiación solar, la capa activa, es decir, la perovskita, es la encargada de absorber la luz, lo que da lugar a la fotogeneración de pares electrón-hueco. Como se muestra en la Figura 9, la perovskita al ser un material intrínseco o ligeramente tipo p, forma una región de agotamiento que se extiende principalmente dentro de la perovskita y en la interfaz perovskita/ETL. El campo eléctrico interno generado en esta región facilita la separación de cargas, impulsando los electrones hacia la capa ETL y los huecos hacia la capa HTL. La alineación de bandas en las interfaces ETL/perovskita y perovskita/HTL contribuye a la difusión eficiente de los portadores y reduce la recombinación de cargas. Este efecto, junto con el papel de las capas de transporte en la extracción selectiva de portadores, será analizado con más detalle en la siguiente sección.

2.3.4 Proceso de Generación-Recombinación

El efecto fotovoltaico se sustenta en la creación y posterior separación de pares electrón-hueco dentro del material activo. Sin embargo, una descripción más completa del comportamiento de los semiconductores requiere considerar no solo los procesos de generación, sino también los de recombinación, que ocurren de manera simultánea.

La eficiencia de una celda solar depende directamente del balance entre ambos fenómenos: mientras la generación determina la cantidad de portadores disponibles para producir corriente, la recombinación elimina esos portadores libres extras en el material. En este sentido, la tasa de generación de portadores libres se compensa exactamente con la tasa de recombinación, de modo que la concentración de electrones y huecos en el material permanece constante en el tiempo, dando como resultado un estado de equilibrio.

Cuando el sistema se encuentra bajo iluminación, se establece un desequilibrio dinámico que resulta fundamental para el funcionamiento de las celdas solares. En estas condiciones, la generación de portadores excede a la de equilibrio y, en consecuencia, los procesos de recombinación comienzan a cobrar relevancia, ya que determinan la fracción de portadores que finalmente puede contribuir a la corriente fotogenerada.

Al igual que hay diferentes mecanismos por el cual tengamos generación de portadores, existen distintos mecanismos de recombinación: (i) la recombinación radiativa, en la cual un electrón en la banda de conducción se recombina con un hueco en la banda de valencia emitiendo un fotón; (ii) la recombinación Shockley-Read-Hall (SRH), que ocurre a través de estados defectivos en el gap y constituye una de las principales vías de

pérdida en las celdas solares de perovskita, especialmente en las interfaces con el ETL y HTL; y (iii) la recombinación Auger, donde la energía de recombinación se transfiere a otro portador libre, dominante en condiciones de alta concentración de portadores.

la tasa de recombinación no radiativa mediada por defectos puede expresarse mediante el modelo de Shockley-Read-Hall [40], [41]:

$$R_{RSH} = \frac{n p - n_i^2}{\tau_p [n + n_1] \tau_n [p + p_1]} \quad \text{Ec. 2}$$

donde $n [cm^{-3}]$ y $p [cm^{-3}]$ son la densidad de electrones y huecos, $n_i [cm^{-3}]$ la concentración intrínseca de portadores, $\tau_{n,p} [s]$ son los tiempos de vida media de los portadores minoritarios, y n_1, p_1 son densidades de portadores que dependen de la posición del nivel de energía de la trampa $E_T [eV]$ respecto del nivel de Fermi intrínseco $E_i [eV]$, como se observa en las ecuaciones:

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right) ; p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_T}{kT}\right) \quad \text{Ec. 3}$$

Este formalismo resulta particularmente útil para describir las pérdidas en celdas de perovskita, ya que permite relacionar la densidad de defectos y la calidad de las interfaces con la eficiencia global del dispositivo. De esta manera, comprender y minimizar los procesos de recombinación constituye un aspecto clave en el diseño y optimización de celdas solares de perovskita[42].

2.3.5 Niveles de energía

En una unión convencional p-n o n-i-p, vemos que la separación de las cargas en parte se debe a la formación del campo eléctrico interno. Pero no es el único fenómeno involucrado en la separación de los portadores, en las CSP, esta consideración se vuelve aún más crítica debido a su arquitectura multicapa, donde cada material cumple una función específica en la generación, transporte y recolección de portadores.

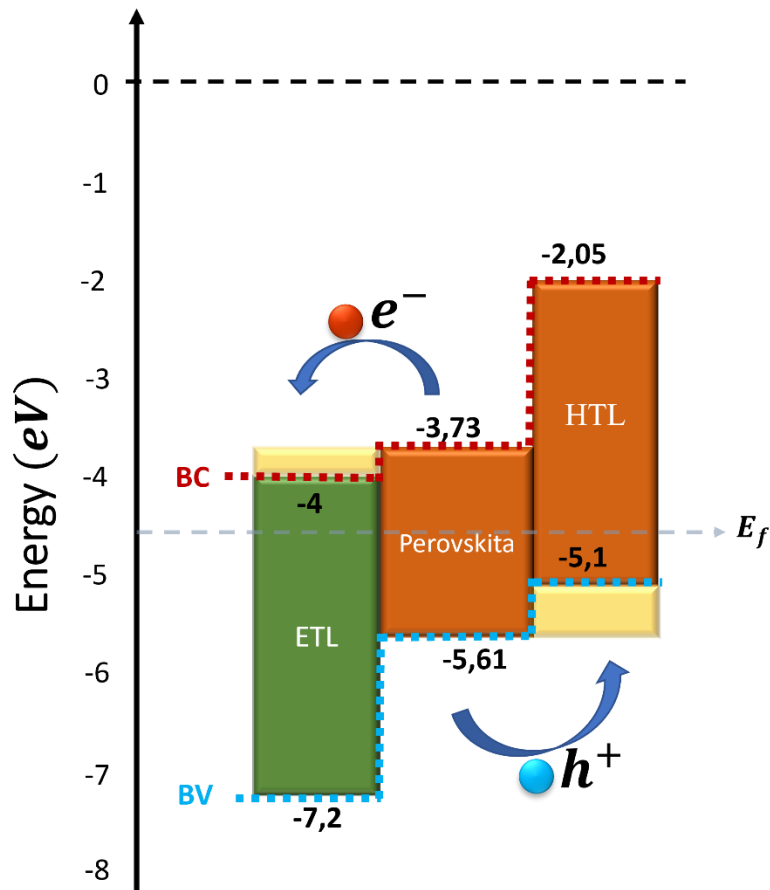


Figura 10. Representación de la alineación de bandas de energía en una CSP.

En este contexto, los niveles de energía (E_c y E_v) deben estar cuidadosamente diseñados para establecer un gradiente favorable al movimiento de los portadores. Esta configuración tipo “cascada” permite que los electrones fotogenerados en la perovskita migren espontáneamente hacia el ETL, mientras que los huecos lo hacen hacia la HTL, sin necesidad de aplicar una fuerza externa adicional (ver Figura 10).

Este tipo de alineación no sólo facilita el transporte selectivo de portadores, sino que también actúa como una barrera (tal como se mencionó en la sección anterior), reduciendo significativamente las pérdidas por recombinación en las interfases. Una desalineación entre las bandas podría llevar a acumulación de cargas, recombinaciones no radiativas o incluso al bloqueo del transporte, afectando negativamente el desempeño de la celda.

Si tomamos como ejemplo la interfase ETL/perovskita y perovskita/HTL, para garantizar una alineación entre las bandas, se debe cumplir que de la banda de conducción de la perovskita debe estar ligeramente por encima de la banda de conducción del ETL (

$E_C (Pvk) > E_C (ETL)$, y la banda de valencia de la perovskita debe estar por debajo de la banda de valencia de la capa HTL ($E_V (Pvk) > E_V (HTL)$)[43].

2.4 Ecuación de Poisson y continuidad

El comportamiento eléctrico de las celdas solares se modela resolviendo las ecuaciones que describen la distribución del potencial eléctrico y el transporte de las cargas. por lo tanto, comprender y describir las ecuaciones de poisson y de continuidad son necesarias en el entendimiento del funcionamiento de las celdas.

La **ecuación de Poisson** describe como el potencial eléctrico varía en función de la densidad de distribución de cargas del material, lo que nos permite obtener un perfil del potencial eléctrico de la estructura, lo que nos ayudara a determinar la dirección y magnitud del campo eléctrico interno:

$$\nabla^2 V(x) = -\frac{q}{\varepsilon} (p(x) - n(x) + N_D^+ (x) - N_A^- (x)) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde V es el potencial, n y p las concentraciones de electrones y huecos respectivamente, ε permitividad dieléctrica del material, N_D y N_A la densidad de los iones donores y aceptores respectivamente.

Las **ecuaciones de continuidad** describen como varia en el tiempo y espacio la densidad de portadores (electrones y huecos) en el material debido a los procesos de generación-recombinación y transporte de los portadores, los cuales están descrito por:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla J_n - \frac{\Delta n}{\tau_n} + G_L \quad \text{Ec. 5}$$

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla J_p - \frac{\Delta p}{\tau_p} + G_L \quad \text{Ec. 6}$$

$J_{n,p}$ son la densidad de corriente, $\Delta n, p$ cambio de las concentraciones en equilibrio, $\tau_{n,p}$ tiempo de vida medio y G_L tasa de generación de portadores debido a otros mecanismos, ejemplo: foto generación.

El primer término de la expresión $\nabla J_{n,p}$ describe la variación espacial de los portadores debido a los procesos de arrastre y difusión. El segundo término $\Delta n, \frac{p}{\tau_{n,p}}$ representa la recombinación de los portadores excedentes, es decir, el cambio en la concentración debido a la pérdida de portadores por procesos de recombinación. Finalmente G_L corresponde a la generación de portadores, como resultado de la absorción de fotones u otras fuentes externas[39][44].

3. CAPITULO III: TECNICAS DE DEPOSICION Y CARACTERIZACION DE CAPAS DELGADAS

En este capítulo se describen de manera detallada las técnicas empleadas para la síntesis, deposición y caracterización de las capas delgadas que conforman la celda solar de perovskita (CSP). Se presenta la metodología experimental utilizada para la obtención de cada una de las capas funcionales del dispositivo —incluyendo la capa de transporte electrónico (ZnO), la capa activa de perovskita (MAPbI₃) y la capa de transporte de huecos (Spiro-OMeTAD)—, así como los procedimientos de preparación del sustrato y deposición del contacto posterior metálico (Au).

3.1. Técnicas de síntesis

La síntesis de películas delgadas es utilizada para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos, como lo son las celdas solares de segunda o tercera generación. La síntesis puede realizarse mediante diversas técnicas que varían en complejidad, costo y control sobre las propiedades finales del material. En este trabajo se implementa métodos de deposición en solución, los cuales permiten depositar las películas delgadas mediante diferentes mecanismos, tales como la evaporación del disolvente, la hidrólisis, la condensación y la precipitación, que permiten la formación progresiva de la película sobre el sustrato.

Además de estos métodos, existen enfoques alternativos como la deposición física en fase vapor (Physical Vapor Deposition, PVD) y la deposición química en fase vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD), estos métodos no requieren soluciones líquidas y se basan en la transferencia de material en estado sólido o gaseoso[45]. En la Tabla 1 se presenta un resumen general de estas técnicas junto con algunos ejemplos representativos.

Las técnicas de deposición en solución se basan en el uso de precursores en fase líquida que contienen los materiales a depositar y que, mediante la evaporación del disolvente o reacciones químicas específicas, forman una película delgada sobre el sustrato. Estos procesos incluyen diversos mecanismos de transferencia, como la hidrólisis, la condensación, la evaporación del disolvente y la precipitación, que permiten transformar la solución en una película sólida.

Tabla 1. Métodos de síntesis de capas delgadas, clasificados según el estado del precursor y algunas de sus técnicas más empleadas.

Métodos de síntesis	Estado del precursor	Ejemplos
Métodos en solución	Líquido	<ul style="list-style-type: none"> • Spray pyrolysis • Spin coating • Dip coating • Blade coating
Sol-Gel	Líquido -> gel	<ul style="list-style-type: none"> • Spin coating • Dip coating
PVD	Sólido -> vapor	<ul style="list-style-type: none"> • Ablación laser PLD • Sputtering
CVD	Gaseoso/líquido -> Vapor	<ul style="list-style-type: none"> • CVD térmico • CVD asistido por plasma (PECVD) • Atomic Layer Deposition (ALD)

Dentro de este grupo, el método sol-gel se destaca por su capacidad para sintetizar óxidos metálicos mediante reacciones de hidrólisis y condensación de precursores moleculares en solución, lo que da lugar a una red polimérica. Esta red, al someterse a un tratamiento térmico (generalmente entre 100 y 500 °C dependiendo del tipo de material y de la técnica empleada), se convierte en una película homogénea. Otros métodos en solución incluyen el spray pyrolysis (SP), el spin coating (SC) y el dip coating (DC), los cuales se caracterizan por su accesibilidad, bajo costo y versatilidad en la fabricación de nanocapas.

3.1.1. Spray pyrolysis

La técnica de SP, como se mencionó es una técnica de deposición en solución para obtener películas delgadas, principalmente de óxidos metálicos, como los son el ZnO o el SnO_2 . Es una técnica de bajo costo, aplicación a gran escala y simplicidad, siendo que no requiere de condiciones de alto vacío y/o equipos sofisticados. De forma general la técnica consiste en la preparación de una solución precursora que se pulveriza en forma de aerosol sobre un sustrato caliente. Durante este proceso, ocurren transformaciones fisicoquímicas que permiten la formación de una película sólida [46], [47].

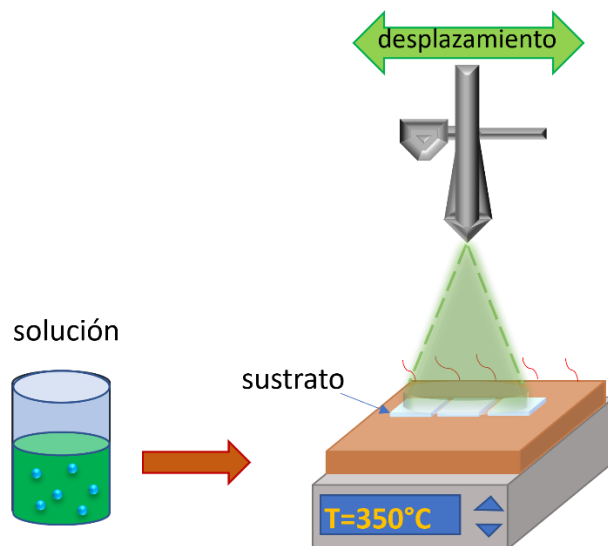


Figura 11. Esquema de la técnica de spray pyrolysis.

La base del método comienza con la síntesis de la solución que contiene los precursores del material a depositar, estos precursores son típicamente sales metálicas tales como: acetato, nitrato o cloruro, las sales son disueltas en solventes volátiles como: etanol, isopropanol, agua etc. Uno de los factores críticos a variar en la solución es su concentración, ya que esta determina la cantidad de material depositado por unidad de volumen, afectando directamente el espesor, la morfología y la estequiometría de la película final.

Una vez preparada, la solución se pulveriza generando un aerosol en forma de cono, transportando las microgotas de la solución por medio de un gas portador (aire o nitrógeno), en nuestro caso se usó un aerógrafo conectado a un compresor de aire, libre de aceite. La boquilla del atomizador debe estar a una altura determinada del sustrato (10 a 20 cm) de tal manera que se puede ajustar la distribución del aerosol según corresponda. El sustrato debe estar a una determinada temperatura (250 a 450 °C), de tal forma que las gotas que llegan al sustrato sufren una evaporación de los solventes y posteriormente reacción pirolítica de los compuestos precursores, obteniendo así una capa sólida que se adhiere al sustrato.

Por lo tanto, la altura y la temperatura del sustrato son parámetros que podremos variar según el material a depositar, siendo que la altura se relaciona con el área de efectividad de la pulverización, lo que afecta la uniformidad y morfología de la película. Por su parte, la temperatura del sustrato desempeña un papel crucial en la evaporación de los solventes y en la cristalización de las capas. Otro aspecto importante es la técnica de deposición: durante el proceso de pulverización, se recomienda realizar un barrido horizontal uniforme del sustrato con respecto al chorro del aerosol, a fin de evitar acumulaciones localizadas de material y asegurar la formación de capas homogéneas.

3.1.2. Spin coating

El spin coating (SC) es una de las técnicas más implementadas a escala de laboratorio para la fabricación de celdas solares de perovskita, debido a su bajo costo y fácil reproducibilidad de las capas. La técnica consiste en depositar una gota de una solución sobre un sustrato, el cual puede o no estar rotando previo a la deposición de la gota. Al girar a alta velocidad, la fuerza centrífuga distribuye la solución de forma homogénea sobre la superficie del sustrato, mientras que el solvente se evapora progresivamente durante el proceso. Posteriormente, el sustrato recubierto suele someterse a un tratamiento térmico controlado, con el fin de completar la evaporación de los solventes y facilitar la cristalización del material, además de eliminar residuos orgánicos no deseados presentes en la solución[48], en la Figura 12 se representa el proceso de deposición por spin coating.

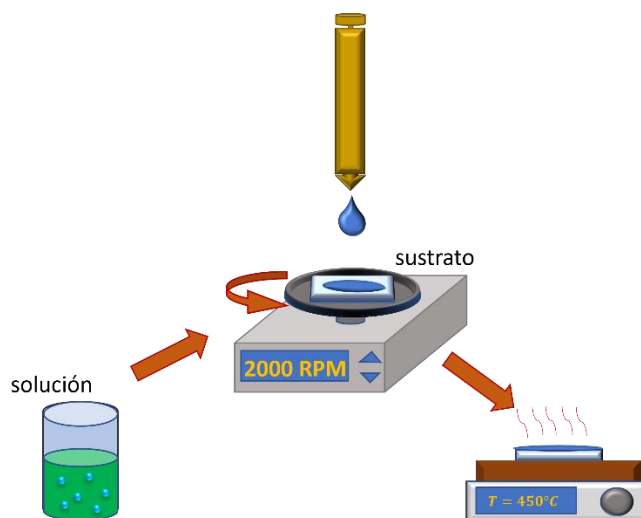


Figura 12. Esquema de la técnica de Spin coating

Los parámetros que podemos controlar o variar en esta técnica son la concentración de la solución, el volumen de deposición, la velocidad de rotación y la temperatura de recocido. Siendo que la velocidad de rotación juega un papel importante en la homogeneidad y el espesor deseado.

3.2. Fabricación de CSP: laboratorio

En esta sección detallaremos los pasos en la síntesis de CSP a nivel de laboratorio. El proceso de síntesis esta seccionado de la siguiente forma:

- Limpieza de sustratos
- Síntesis y deposición de la capa ETL
- Síntesis y deposición de la capa Perovskita
- Síntesis y deposición de la capa HTL
- Evaporación de los contactos traseros (Au)

El orden de la síntesis corresponde a una celda con arquitectura estándar n-i-p.

Limpieza de sustratos

Para la síntesis de las capas, principalmente para la capa inicial, es importante que el sustrato tenga las condiciones adecuadas, entre esas una superficie libre de cualquier contaminante que pueda interferir con la eventual deposición de las capas. Para el proceso de limpieza nos basamos en lo recomendado por la empresa ossila [49], este proceso de limpieza es el mismo ya sea que limpiemos sustratos conductores o sustratos de vidrio.

- 1) **Preparación inicial:** Los sustratos se colocan en un portamuestras adecuado, que se sumerge sucesivamente en diferentes soluciones para garantizar una limpieza eficiente.
- 2) **Lavado con detergente:** Los sustratos se sumergen en una solución de agua destilada con detergente común y se colocan en un baño ultrasónico durante 10 minutos.
- 3) **Enjuague con agua destilada:** Finalizado el primer ciclo, los sustratos se enjuagan cuidadosamente en agua destilada para eliminar completamente los restos de detergente.
- 4) **Lavado con Hellmanex:** En un recipiente separado con agua destilada se añade 1 mL de Hellmanex, un agente limpiador alcalino eficaz para eliminar residuos orgánicos. se sumerge los sustratos en la solución, se calienta a 70 °C durante 15 minutos y luego se somete a sonicación durante 10 minutos a una temperatura de entre 40 y 50 °C.
- 5) **Enjuague con agua desionizada:** Tras este tratamiento, los sustratos se enjuagan nuevamente en agua desionizada. Luego se sumergen en otro recipiente con

agua desionizada y se someten a un nuevo ciclo de sonicación durante 10 minutos.

- 6) **Lavado con alcohol isopropílico:** A continuación, se realiza una inmersión de los sustratos en alcohol isopropílico y se someten a un ciclo de sonicación durante 10 minutos.
- 7) **Secado y limpieza final:** Finalmente, los sustratos se secan utilizando un compresor de aire. Como paso final, se realiza una limpieza superficial mediante tratamiento con ozono UV durante 15 minutos, para eliminar contaminantes orgánicos remanentes y mejorar la humectabilidad de la superficie.

Síntesis y deposición de la capa ETL (ZnO)

Para la síntesis del ZnO se utilizó como precursor Acetato de Zinc ($Zn(O_2CCH_3)_2$) el cual se disuelve en etanol al 96% y en función de la concentración y volumen total de la solución, se agrega ácido acético glacial (AA) como modificador químico, siendo que este mejora la solubilidad de la solución evitando así la precipitación de la misma, el volumen de la solución típicamente implementada es de 60ml con una concentración de $0,1\text{M}$ a $0,15\text{M}$. El proceso de preparación de la solución es la siguiente:

- 1) **Preparación de la solución:** se disuelve el precursor en etanol y se agrega el AA, según el volumen de la solución, se mezcla con un agitador magnético a $400\text{-}450\text{ RPM}$ a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Por último, se filtra la solución usando un papel de filtro con tamaño de poro de $14\text{ }\mu\text{m}$ para retirar cualquier tipo de impureza.
- 2) **Método de pulverización:** Obtenida la solución utilizamos como atomizador un aerógrafo y como gas portador un compresor de aire, mantenemos fija la presión del compresor a $0,5\text{ bar}$ y se mantiene en el máximo flujo del caudal dispuesto por el aerógrafo, se ajusta la altura entre la boquilla del aerógrafo y el sustrato (entre $13\text{ a }18\text{cm}$), y la temperatura de la cama para (entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$). teniendo estos parámetros establecidos se deposita de manera manual hasta 3 sustratos de manera simultánea y se deposita una determinada cantidad de volumen de la solución para obtener las capas.

Cabe destacar que, debido a limitaciones técnicas del aerógrafo, el proceso de deposición se realizó en ciclos intermitentes. Cada ciclo consistió en la pulverización continua de aproximadamente $2,5\text{ mL}$ de solución, seguida de una pausa de entre 1 a 2 minutos, necesaria para recargar el vial del aerógrafo o realizar una limpieza rápida en caso de obstrucción por residuos acumulados. Este proceso se repitió hasta alcanzar el volumen total de solución deseado para cada muestra.

Síntesis y deposición de la capa perovskita (MAPbI₃)

Para la síntesis de la capa de perovskita, usamos como precursores Yoduro de Metilamonio (CH_3NH_3I en adelante *MAI*) y Yoduro de plomo (PbI_2), como disolventes, se usan el dimetilsulfóxido (DMSO) y el dimetilformamida (DMF), La mezcla de disolventes DMSO:DMF en proporción 1:1 (vol/vol) es ampliamente adoptada debido a que facilita una disolución homogénea de los componentes y contribuye al control de la cinética de cristalización durante la deposición de la perovskita. En el proceso de deposición se usa como antisolvente el clorobenceno.

La preparación de la solución precursora se realiza en los siguientes pasos:

- 1) **Preparación de soluciones individuales:** Se disuelven por separado los precursores *MAI* en DMSO y PbI_2 en DMF, en concentraciones típicas entre 0,5–1,5 M, dependiendo del espesor y morfología deseada para la capa final. La disolución se lleva a cabo bajo agitación utilizando un vortex de manera constante hasta obtener soluciones completamente transparentes, lo cual indica la total disolución del precursor.
- 2) **Mezcla de soluciones:** Una vez homogéneas, las soluciones se combinan en un solo recipiente en proporciones estequiométricas (1:1 molar *MAI*: PbI_2). Se continúa mezclando a temperatura ambiente con un agitador magnético por alrededor de 1 hora, para asegurar la homogeneidad final de la solución precursora.
- 3) **Filtrado:** Antes de su uso, la solución puede ser filtrada con un filtro de 0,45 μm para eliminar partículas insolubles o impurezas que puedan generar defectos en la película delgada.
- 4) **Método de deposición:** la solución se deposita por spin coating, donde la deposición se hace en condiciones de baja humedad, para no afectar la cristalización de la perovskita, la solución obtenida se utiliza posteriormente para la deposición de la capa de perovskita mediante la técnica de spin coating, bajo condiciones de atmosfera controlada (idealmente en ambiente inerte o con bajo contenido de humedad), seguido de un tratamiento térmico para inducir la cristalización del material.

Síntesis y deposición de la capa HTL (Spiro OMETAD)

Para completar la estructura de las celdas solares, se depositó el HTL sobre la capa de perovskita. Se emplea Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)]

amino]-9,9'-spirobifluorene), uno de los materiales orgánicos más utilizados como HTL debido a su buena alineación de niveles de energía con la perovskita y su alta selectividad para el transporte de huecos.

Como precursor se utiliza el Spiro-OMeTAD, y como solvente el clorobenceno y acetonitrilo siendo el clorobenceno el solvente principal. Para mejorar la conductividad de la capa y favorecer el transporte de carga, se agregaron como aditivo y dopante: la 4-terc-butilpiridina (TBP) y sal de litio (Li-TFSI) respectivamente, El procedimiento de preparación y deposición de la solución final se detalla a continuación:

- 1) **Preparación de las soluciones:** se prepara por separado el precursor y el dopante, el spiro se disuelve en clorobenceno Y como aditivo la TBP, en otro recipiente tendremos la disolución de la sal de litio en acetonitrilo, las soluciones se agitan por separado utilizando un vortex.
- 2) **Mezclado de soluciones:** después de tener una solución homogénea se incorpora un 20% de el volumen final de la solución de litio en la solución de Spiro y se mezcla nuevamente usando un vortex.
- 3) **Deposición de solución:** La solución final se deposita sobre la capa de perovskita mediante spin coating, con parámetros de rotación que varían según el espesor deseado.

Una vez depositada la última capa del dispositivo, se realiza un “etching” químico o un raspado mecánico en uno de los extremos de la celda. Este procedimiento tiene como objetivo eliminar selectivamente las capas superiores (por ejemplo, ZnO, perovskita, Spiro-OMeTAD y FTO), dejando expuesto el sustrato de vidrio. De esta forma, se genera un área libre de capas funcionales, la cual se utiliza como contacto eléctrico de referencia (tierra) al momento de depositar el contacto de oro y realizar las mediciones del dispositivo.

Evaporación de contacto trasero (Au)

Como etapa final en la fabricación de la celda solar, se deposita el contacto metálico trasero, que es esencial para la extracción y conducción eficiente de los portadores de carga generados en la celda. Los materiales comúnmente utilizados como contacto son el oro y la plata, debido a su alta conductividad, en este trabajo se utilizaron contactos de oro.

La deposición de los contactos se realiza mediante evaporación térmica en una cámara de alto vacío. Para definir la geometría de los electrodos se utiliza una máscara metálica,

la cual posee un patrón definido que regula la distribución del material sobre la celda. En este caso, la máscara contiene un diseño que permite la formación de cuatro contactos rectangulares verticales y uno horizontal, el contacto horizontal se deposita en el área donde está expuesto el vidrio, tal como se observa en la Figura 13.

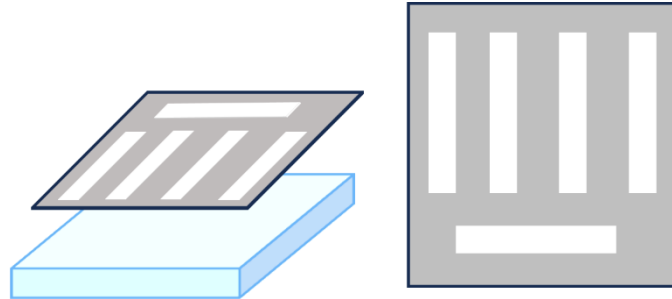


Figura 13. Representación de la máscara implementada en el método de deposición de oro.

Una vez alineada la máscara sobre la celda, se procede a la evaporación del oro en condiciones de vacío, asegurando una deposición del material que forma electrodos metálicos sobre las regiones expuestas del dispositivo.

Cabe destacar que, para la síntesis de las celdas, se debe tener en cuenta que se hace en dos partes y en dos laboratorios diferentes, esto tiene relevancia tanto para destacar la colaboración de ambos grupos como la implicación que podría traer en la fabricación de la celda. Una primera parte corresponde a la limpieza de los sustratos conductores y la síntesis de la capa de ETL se hacen en el Laboratorio de Simulaciones, Control Automático, Biofotónica y Nanotecnología (SiCoBioNa) en la universidad nacional de Quilmes (UNQ) y lo correspondiente en la síntesis de la capa de perovskita, HTL y contactos se realiza al interior del laboratorio de materiales multifuncionales (LabMaMu) del Centro atómico Constituyentes (CNEA).

3.3 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales es una etapa fundamental en el estudio y desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, ya que permite evaluar las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y morfológicas de las distintas capas que los componen.

En esta sección se describen las técnicas empleadas para la caracterización de las nanocapas utilizadas en trabajo. Cada técnica aporta información específica que permite

entender mejor el comportamiento de los materiales involucrados, su interacción con la luz, su organización cristalina, su uniformidad superficial, entre otros aspectos relevantes. Los métodos abordados incluyen espectroscopía UV-Vis, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), y otros complementarios.

3.3.1 Espectroscopia UV-Vis

Uno de los parámetros importantes a considerar en las CSP es la transmitancia o absorbancia de los materiales utilizados. La espectroscopía UV-Vis es una técnica óptica que permite medir cuánto puede absorber o transmitir un material frente a la luz en el rango ultravioleta-visible. En términos generales, la técnica consiste en iluminar la muestra —que puede ser un líquido o un sólido— utilizando una fuente de luz que emite en un rango de longitudes de onda típicamente entre 200 y 800 nm. El material absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda, mientras que la luz no absorbida atraviesa la muestra y es detectada por un fotosensor. El análisis del espectro resultante proporciona información sobre la absorbancia y la transmitancia del material.

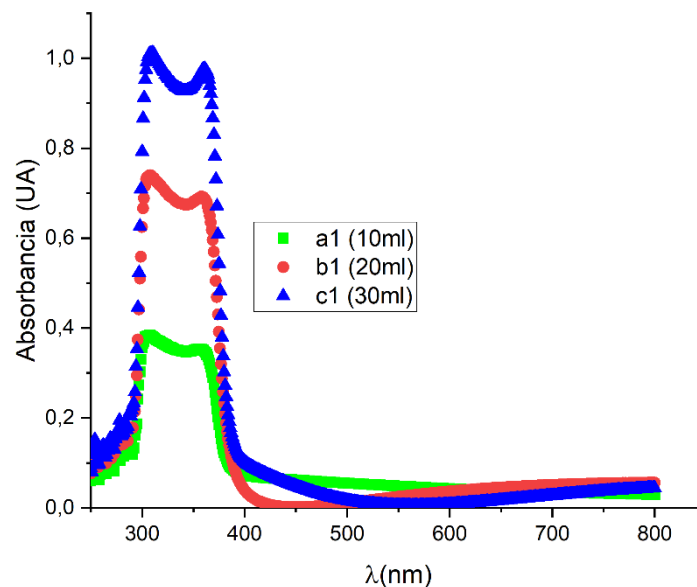


Figura 14. Curva de absorción de sustratos de vidrio con una capa de ZnO.

En la Figura 14 se muestra una curva de absorción obtenida por el espectrofotómetro (marca). A partir del análisis espectral, vemos qué longitudes de onda el material presenta transparencia. La información obtenida de la absorbancia puede utilizarse para determinar la energía de la banda prohibida (bandgap) del material. Para ello, se emplea el método de Tauc, el cual se basa en la extrapolación lineal de la gráfica de:

$$(\alpha h\nu)^n = h\nu \quad \text{Ec. 5}$$

donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz incidente, y n depende del tipo de transición óptica: $n = 2$ para transiciones directas permitidas y $n = 1/2$ para transiciones indirectas permitidas. El valor de la energía de banda prohibida se obtiene extrapolando la región lineal de la curva hasta interceptar el eje de energía fotónica ($h\nu$).

3.3.2 Estructura cristalina: DRX

La técnica de difracción de rayos X (*XRD: X-ray Diffraction*) permite obtener información detallada sobre la estructura cristalina de los materiales a partir de la interacción de la radiación electromagnética con los planos atómicos del cristal. Cuando en un material incide un haz de rayos X, cuya longitud de onda es del mismo orden de magnitud que las distancias interplanares del material, se produce una difracción coherente a partir de los planos cristalográficos. Esta difracción genera un patrón característico de algunos planos cristalográficos debido a los haces que interfieren constructivamente, estos patrones en forma de máximos de intensidad se conocen como difractogramas, que puede ser analizado para determinar parámetros estructurales[50].

Para generar estas difracciones coherentes, se debe cumplir la ley de Bragg:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Ec. 6}$$

Donde d es el espaciado interplanar, θ es el ángulo de incidencia y λ la longitud de onda de los rayos X tal como se muestra en la Figura 15.

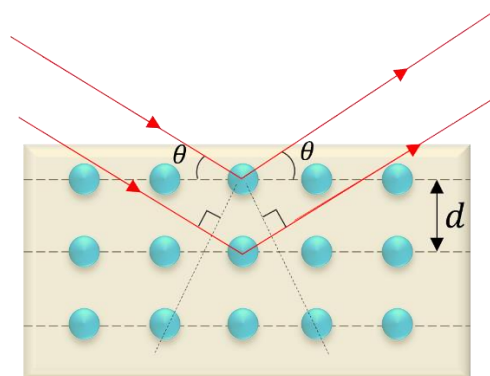


Figura 15. Representación esquemática de la difracción de rayos X sobre un plano cristalino.

El análisis se realiza mediante un barrido en el ángulo 2θ , cuya configuración depende del tipo de técnica de difracción empleada. Las dos configuraciones más utilizadas son la geometría de Bragg-Brentano y la difracción en incidencia rasante (Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXRD). La geometría de Bragg-Brentano es la más común para

muestras en forma de polvo o con superficie plana y homogénea, y consiste en un barrido donde el ángulo de incidencia del haz (θ) y el ángulo del detector (2θ) varían simultáneamente, manteniendo la condición de reflexión especular, siguiendo la ley de Bragg, obteniendo así los planos cristalográficos del material.

La configuración de incidencia rasante es utilizada principalmente en películas delgadas, al incidir en ángulos pequeños ($< 2^\circ$) obteniendo información de la superficie de la muestra y esto hace que haya una menor penetración en la muestra, evitando contribuciones como las del sustrato al difractograma.

El análisis de la estructura cristalina de los materiales es de gran relevancia en este trabajo, ya que permite identificar las distintas fases estructurales presentes, así como determinar parámetros asociados a la red cristalina. La Figura 16 se muestra un ejemplo de un difractograma de una nanocapa de ZnO.

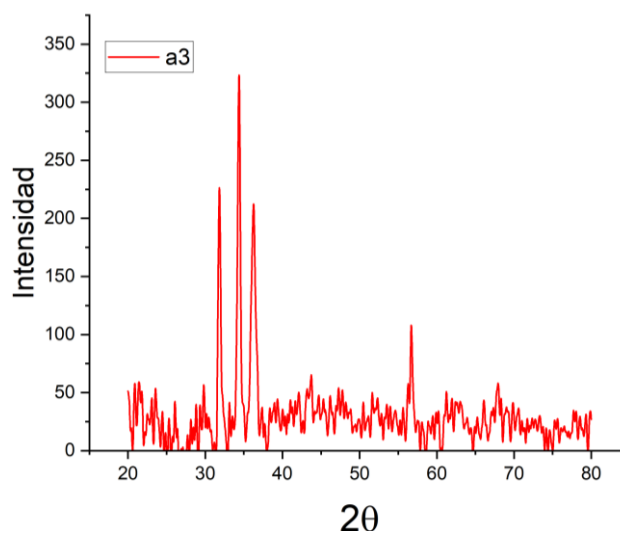


Figura 16. Difractograma de DRX para una capa de ZnO.

3.3.2.1 Análisis de Difractograma de DRX

A partir de los difractogramas de rayos X, es posible extraer información como los parámetros de red, la microdeformación (ϵ), el tamaño medio de cristalita, entre otros. En esta subsección se describen los cálculos teóricos empleados para la caracterización estructural del ZnO[51].

Parámetros de red

El cálculo de los parámetros de red para las capas de ZnO es fundamental para confirmar la estructura cristalina y detectar posibles desviaciones respecto a la estructura ideal.

El ZnO posee una estructura hexagonal tipo wurtzita, caracterizada por $a = b \neq c$. En este sistema, la relación entre los planos cristalográficos (hkl) y la distancia interplanar d_{hkl} está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. 7}$$

La determinación precisa de los parámetros a y c permite evaluar el grado de orden estructural, la presencia de tensiones internas, impurezas o incluso la incorporación de dopantes que puedan modificar la red cristalina.

Ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer nos permite medir el tamaño del cristalito de nuestras capas de ZnO a partir de los difractogramas obtenidos por DRX, al medir el ancho de los picos de difracción utilizando la siguiente expresión:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde D es el tamaño del cristalito, K es una constante de forma, λ la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho medio del pico de difracción (FWHM) y θ el ángulo de difracción de Bragg.

3.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Es una técnica de caracterización morfológica ampliamente utilizada en el estudio de materiales a escala micro y nano. A diferencia de la microscopía óptica, el SEM emplea un haz de electrones de alta energía que barre la superficie de la muestra, generando señales secundarias como electrones secundarios y retrodispersados, que permiten obtener imágenes con alta resolución, llegando a la escala de algunos nanómetros.

Estas señales transportan información sobre la topografía superficial, la composición química local y, en algunos casos, el contraste de fases. El SEM se convierte en una técnica crucial para la evaluación estructural y superficial de películas delgadas, nanopartículas y otras morfologías complejas.

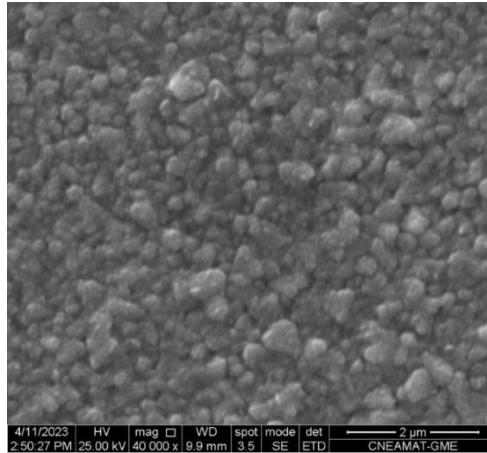


Figura 17. Imagen SEM superficial de una capa de ZnO depositada en un sustrato de vidrio conductor.

En el contexto de este trabajo, el SEM se emplea para observar la morfología superficial y la uniformidad de las capas delgadas involucradas en la arquitectura de la celda solar, especialmente del ZnO como capa ETL, en la Figura 17 se muestra una imagen SEM del ZnO.

Mediante imágenes SEM es posible evaluar la continuidad de las capas, la densidad de grano, la presencia de defectos superficiales y la distribución de tamaño de partícula. Esta información resulta fundamental para correlacionar la calidad estructural con el desempeño optoelectrónico de los dispositivos, ya que imperfecciones morfológicas pueden actuar como centros de recombinación o afectar el transporte de carga. Además, en conjunto con otras técnicas como Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), el SEM puede aportar información elemental localizada que complementa el análisis estructural.

3.3.3.1 EDS

Es una técnica analítica complementaria al SEM que permite determinar la composición elemental de una muestra a nivel microscópico. Esta técnica se basa en la detección de rayos X característicos emitidos por los átomos de un material cuando son excitados por un haz de electrones de alta energía. Cada elemento químico emite rayos X con energías específicas, por lo que el análisis espectral generado permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la región analizada. La EDS es especialmente útil en materiales

multicomponentes y películas delgadas, ya que proporciona una caracterización de la composición siendo no destructiva y de rápida adquisición.

En este trabajo, la técnica EDS se utiliza para confirmar la presencia y proporción de los elementos constituyentes en las capas activas de las celdas solares de perovskita, así como en las capas transportadoras de carga, como el ZnO. Mediante el acoplamiento del EDS al SEM, se pueden realizar análisis puntuales, mapeos de distribución elemental y perfiles de línea, lo cual permite evaluar la homogeneidad química de las capas y detectar posibles impurezas resultado del proceso de síntesis. Esta información es crucial para establecer relaciones entre la composición, la estructura cristalina y el rendimiento fotovoltaico de los dispositivos.

3.3.4 Angulo de contacto

La técnica de medición de ángulo de contacto (AC) es un método utilizado para evaluar la humectabilidad de una superficie, el cual se rige por el equilibrio entre las tensiones superficiales en las interfaces sólido-líquido-gas. Este fenómeno se describe clásicamente mediante la ecuación de Young (Ec. 9), que relaciona la energía libre superficial del sólido-vapor (γ_{SV}), la del sólido-líquido (γ_{SL}) y la del líquido-vapor (γ_{LV}):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta_Y) \quad \text{Ec.9}$$

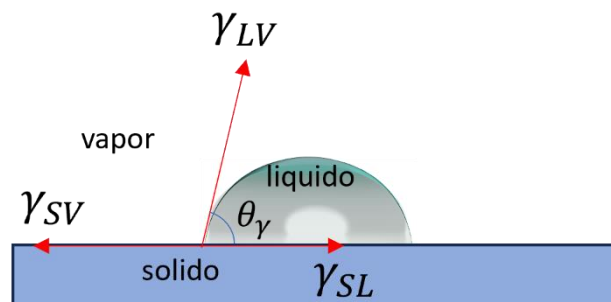


Figura 18. Esquema representativo del ángulo de contacto.

donde θ_Y es el ángulo de contacto de equilibrio, formado entre la superficie sólida y la tangente a la interfaz líquido-vapor, tal como se muestra en la Figura 18. El AC nos permite determinar si la superficie presenta un comportamiento hidrofílico. Un ángulo de contacto bajo ($\theta_Y < 90^\circ$) indica una superficie hidrofílica con alta energía libre

superficial, mientras que un ángulo alto ($\theta_y > 90^\circ$) corresponde a una superficie hidrofóbica con baja energía superficial.

No obstante, la ecuación de Young supone que la superficie es perfectamente lisa y químicamente homogénea, lo cual rara vez ocurre en materiales reales. En este contexto, se introducen los modelos de Wenzel [52] y Cassie-Baxter[53] para explicar el efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial:

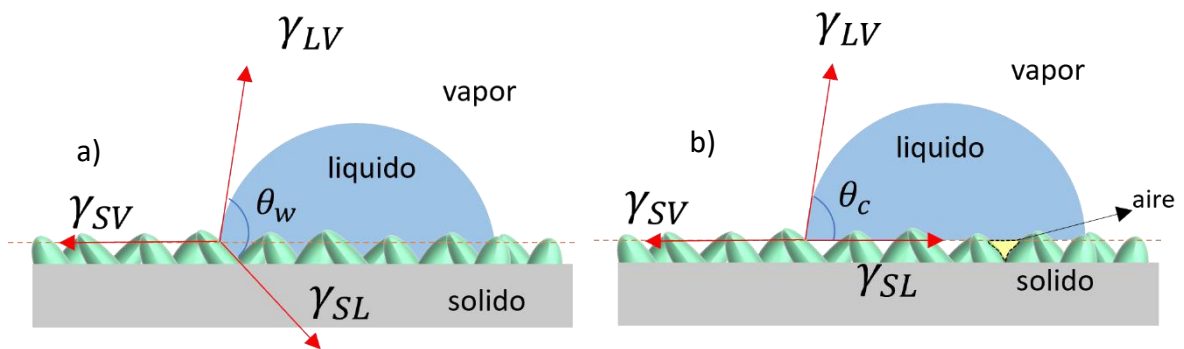


Figura 19. Ángulo de contacto a) modelo Wenzel, b) modelo Cassie-baxter.

- **Modelo de Wenzel:** considera que el líquido moja completamente las irregularidades de la superficie rugosa tal como se muestra en la Figura 19.a. El ángulo de contacto aparente (θ_w) se expresa como:

$$\cos(\theta_w) = r \cos(\theta_y) \quad \text{Ec. 10}$$

donde r es el factor de rugosidad ($r > 1$). Este modelo predice que la rugosidad intensifica el comportamiento intrínseco de la superficie: hace que las superficies hidrofílicas sean más mojables (menor AC) y que las hidrofóbicas lo sean aún menos (mayor AC).

- **Modelo de Cassie-Baxter:** describe el caso en el que el líquido no penetra completamente en la rugosidad (ver Figura 19.b), quedando atrapadas bolsas de aire bajo la gota. El ángulo de contacto aparente (θ_{CB}) se define como:

$$\cos(\theta_c) = f_{sl} \cos(\theta_y) - (1 - f_{sl}) \quad \text{Ec. 11}$$

donde f_{sl} representa la fracción de área sólida en contacto con el líquido. Este modelo explica los casos de superhidrofobicidad, donde el ángulo de contacto puede superar los 150° , debido a la combinación de rugosidad y atrapamiento de aire.

En ambos modelos, la energía libre superficial de la superficie sólida desempeña un papel fundamental, ya que está determinada por su composición química (presencia de grupos funcionales como $-OH$, $-COOH$ o contaminantes orgánicos) y su morfología superficial (rugosidad, porosidad, granulado). Así, modificaciones químicas como tratamientos con solventes, ácidos o recubrimientos, pueden alterar significativamente la mojabilidad al cambiar el balance entre interacciones polares y no polares en la superficie. En conclusión, el ángulo de contacto no solo depende de las tensiones superficiales ideales descritas por Young, sino también de factores estructurales y químicos que se reflejan en los regímenes de Wenzel y Cassie-Baxter. Por lo tanto, la medición de AC constituye una herramienta sensible para correlacionar la química superficial, la morfología y la energía libre superficial de los materiales.

3.4 Caracterización de la Celdas

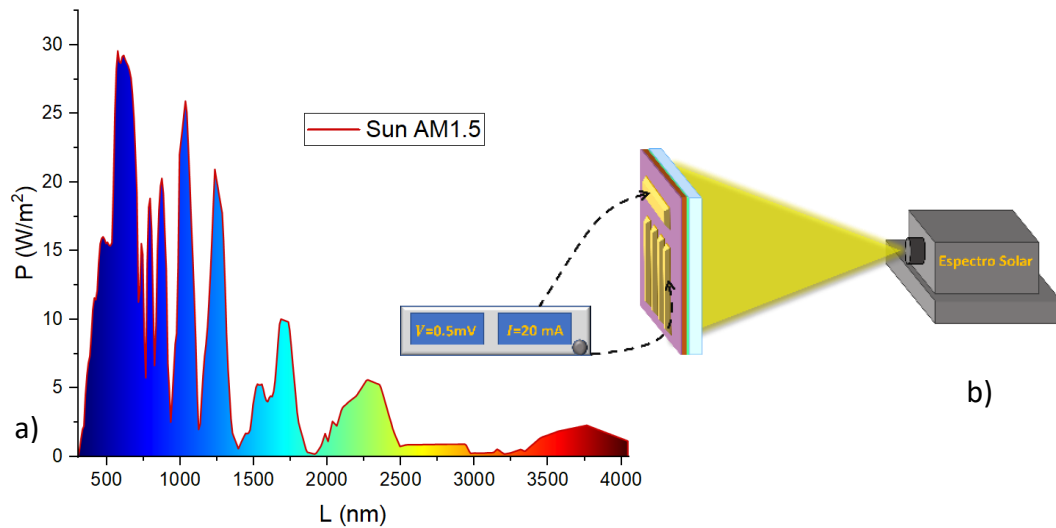
Como se explicó en el capítulo 2, el proceso por el cual una celda solar genera una corriente eléctrica es debido a la absorción de la luz, en condiciones normales las celdas absorben la luz solar y generan el proceso de fotocorriente. Llevado al laboratorio la verificación de una celda solar se hace en condiciones simuladas, donde simulamos la radiación solar sobre uno de nuestros dispositivos, estas miden la generación de corriente a través del dispositivo expuesto a una corrida de voltaje.

Esta corrida de voltaje y la respuesta a la corriente que genere nuestra celda, obtenemos una curva de corriente-voltaje o curva IV, de la cual podremos extraer información relevante de nuestro dispositivo, como por ejemplo la eficiencia de conversión de potencia de la celda, en esta sección explicaremos lo referente a la medición de una celda solar, y haciendo énfasis en los detalles alrededor de la metodología.

3.4.1 Simulador Solar

Para caracterizar las celdas, se dispone de una fuente de luz que simula la radiación solar con un espectro estándar AM 1.5 (ver Figura 20), con una irradiancia de 100 mW/cm^2 , la configuración del sistema consta de una lámpara LED, el cual debe estar a una determinada distancia del dispositivo asegurando una correcta iluminación, para determinar esta distancia se utiliza un dispositivo para estandarizar la condición de iluminación, para esto se emplea una celda de referencia (celda de silicio) el cual se mide su respuesta bajo iluminación obteniendo así su curva IV la cual esta estandarizada. Si

los valores de corriente y tensión coinciden con los de referencia, se considera que la irradiancia está correctamente ajustada y el sistema listo para medir las celdas de prueba.



**Figura 20. a) distribución espectral de potencia de la radiación solar estándar AM 1.5
b) esquema representativo de la medición de una celda con un simulador solar.**

La medición de la respuesta eléctrica de las celdas solares se realiza utilizando una unidad de fuente y medición (SMU), en este caso el Keithley 2400. Este instrumento permite aplicar un barrido de voltaje al dispositivo y, simultáneamente, medir la corriente que genera la celda bajo iluminación. Se conecta directamente a los electrodos de la celda y ejecuta un barrido de voltaje, lo que permite trazar la curva IV del dispositivo.

3.4.2 Curva IV

la curva IV de una celda solar en obscuridad es la misma que la de un diodo, cuando la celda es iluminada, tendremos un desplazamiento de la curva IV debido a la corriente generada por el dispositivo (ver figura 20). La ecuación del diodo esta dado por:

$$I_{osc} = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad \text{Ec. 12}$$

Donde I es la corriente neta, I_0 la corriente de saturación en obscuridad, V el voltaje aplicado, q la carga del electron, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y n el factor de idealidad. El término (-1) en la ecuación puede despreciarse bajo iluminación, ya que no tiene un impacto significativo en el comportamiento del dispositivo, salvo en rangos de voltaje muy bajos (menores a 100 mV).

Cuando la celda es iluminada, se genera una corriente adicional denominada corriente fotogenerada (I_{fot}) que fluye en dirección opuesta a la corriente del diodo. Por lo tanto, la ecuación general bajo iluminación se expresa como:

$$I = I_{osc} - I_{Fot} = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} \right) - I_{Fot} \quad \text{Ec. 13}$$

Esta expresión permite describir el comportamiento eléctrico de una celda solar bajo iluminación. La curva IV obtenida a partir de esta relación contiene información fundamental del dispositivo, en la curva mostrada en la Figura 21, observamos los parámetros fundamentales que caracterizan el funcionamiento de la celda, como la tensión de circuito abierto (V_{oc} : *volt open circuit*), la corriente de cortocircuito (I_{sc} : *current short circuit*), el factor de llenado (FF: *fill factor*) y la eficiencia de conversión de energía o PCE: *power conversión efficiency* (η).

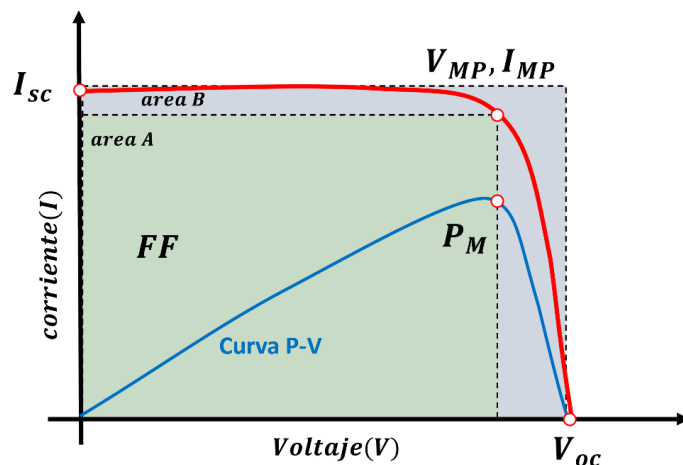


Figura 21. Curva característica corriente-voltaje (IV) y curva potencia-voltaje (PV) de una celda solar bajo condiciones de iluminación estándar; P_M : máximo de potencia, V_{MP}/I_{MP} : voltaje y corriente en el punto máximo de potencia.

El V_{oc} es el voltaje máximo que puede generar una celda solar cuando no circula corriente, es decir, cuando el circuito está abierto, mientras que I_{sc} es la máxima corriente que puede suministrar la celda cuando el voltaje aplicado es cero (cortocircuito).

El FF es un parámetro que indica qué tan eficientemente una celda solar convierte la potencia teórica disponible - dada por $I_{sc} \cdot V_{oc}$ (área B de la figura) - en potencia útil, la cual se alcanza en el punto máximo de potencia (V_{MP}, I_{MP}) correspondiente al área A. por lo tanto podemos definirlo como la razón entre las áreas A y B, según la expresión:

$$FF = \frac{P_M}{I_{sc} V_{oc}} \quad \text{Ec. 14}$$

Este valor representa la “cuadratura” de la curva IV: cuanto más se aproxime su forma a un rectángulo, mayor será el FF y mejor será el rendimiento del dispositivo.

El PCE representa la relación entre la potencia eléctrica máxima de salida generada y la potencia de radiación solar incidente sobre su superficie. Es decir, cuantifica la proporción de energía solar absorbida que se convierte en electricidad útil:

$$\eta = \frac{P_M}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{in}} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde P_{in} es la irradiancia solar incidente sobre la celda. Bajo condiciones estándar de prueba (STC), se considera un valor de 100 mW/cm^2 , aplicado sobre un área efectiva del dispositivo que suele ser no mayor a $2,5 \text{ cm}^2$, con el fin de minimizar errores asociados a efectos de borde o no uniformidad de iluminación.

Hasta ahora el modelo considera un comportamiento ideal del funcionamiento de la celda, por lo que introduciremos los conceptos de pérdidas generadas por defectos en los materiales de la celda y o conexión entre ellos.

La resistencia en serie (R_s) y resistencia en paralelo (R_{SH} : *resistent shunt*) son los parámetros que afectan directamente la cuadratura de la curva IV, por lo que afectan el rendimiento de la celda. la R_s se asocia a pérdidas por transporte de carga, debidas a defectos entre las capas, contactos o conexiones del dispositivo y la R_{sh} está relacionada con fugas de corriente dentro de la celda, provocadas por caminos de baja resistencia entre los contactos. Por lo tanto, al modelo ideal bajo iluminación se le incorporan estas pérdidas, y la ecuación de la corriente se modifica de la siguiente forma:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} \right) - I_{Fot} - \frac{V+R_s I}{R_{sh}} \quad \text{Ec. 16}$$

El factor de idealidad normalmente toma valores entre 1 y 2; $n = 1$ para cuando tenemos un comportamiento ideal del diodo, lo que sugiere recombinación debido a la región de difusión (bulk) y $n = 2$ cuando tenemos mayores defectos estructurales, lo que hace que predomina la recombinación en la región de agotamiento.

Bajo iluminación, y en regiones específicas del barrido de voltaje, es posible estimar R_s y R_{sh} de manera aproximada a partir de la pendiente local de la curva JV experimental. En particular, en la región próxima a la tensión de circuito abierto ($V \approx V_{oc}$), la pendiente está dominada por los efectos resistivos asociados a la resistencia serie, mientras en la región cercana a la corriente de cortocircuito ($V \approx 0$), la pendiente de la curva está principalmente gobernada por los mecanismos de recombinación y las corrientes de fuga, permitiendo estimar la resistencia shunt, por lo tanto:

$$\frac{1}{R_s} = \frac{dI}{dV} \Big|_{V=V_{oc}} ; \frac{1}{R_{sh}} = \frac{dI}{dV} \Big|_{V=0} \quad \text{Ec. 17}$$

Este enfoque, si bien es aproximado, permite una determinación práctica y directa de R_s y R_{sh} a partir de un único barrido JV, sin recurrir a ajustes completos del modelo de diodo. Por esta razón, resulta ampliamente utilizado en la caracterización experimental de celdas solares y en la calibración de parámetros de simulación, donde estas resistencias actúan como indicadores de la calidad de transporte de carga y de la presencia de defectos o caminos parásitos en el dispositivo.

4. CAPITULO IV: SIMULACION CSP- INORGANICAS E INVERTIDAS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de simulaciones numéricas enfocadas en el diseño y optimización de CSP completamente inorgánicas, con configuración de tipo invertida. A diferencia de las celdas convencionales, las estructuras invertidas se caracterizan por la disposición opuesta de las capas funcionales (p-i-n). Estas arquitecturas presentan una eficiencia menor en comparación con la CSP con arquitectura estándar e híbridas, por lo que por medio de las simulaciones buscamos mejorar la eficiencia de este tipo de celdas, variando la composición de las capas ETL y HTL, así como propiedades optoelectrónicas de la capa activa.

Las simulaciones se realizaron por medio del software SCAPS-1D, una herramienta desarrollada por la Universidad de Gante, Bélgica, específicamente diseñada para el modelado de celdas solares de película delgada. El software utiliza las ecuaciones de Poisson y de continuidad para los electrones y huecos (ver capítulo 2). Esto nos permitió estudiar el comportamiento eléctrico de una celda solar bajo diversas condiciones, permitiéndonos proyectar y validar de manera experimental el rendimiento de estructuras nuevas.

4.1 Estructura CSP-inorgánica invertida

Como se mencionó en el capítulo 2 la estructura de perovskita que reporta la mejor eficiencia corresponde a una celda con arquitectura estándar (n-i-p) y como capa activa $CH_3NH_3PbI_3$. Aunque este tipo de estructuras denominadas híbridas reporten la eficiencia record en CSP, también presentan grandes desafíos en términos de estabilidad. Por ello, se han propuesto otras configuraciones de perovskita que ofrezcan una mejor estabilidad estructural, con miras a su eventual comercialización.

Se optó por estudiar numéricamente las estructuras de perovskita invertidas e inorgánicas, con una capa activa de $CsPbI_xBr_{3-x}$ ($x = 0,1,2,3$) las cuales presentan una mejor estabilidad en condiciones ambientales. Al reemplazar el catión orgánico MA^+ ($CH_3NH_3^+$) por Cs^+ , el factor de tolerancia de Goldschmidt varía, debido a que el radio iónico de Cs^+ (169 pm) es menor que el del MA^+ (~217 pm).

Según la ec1 la estructura $MAPbI_x$ presentan un $t \approx 0,9$ estando en el límite inferior de una estructura cúbica, mientras que la estructura de $CsPbI_xBr_{3-x}$ tiene un $t \approx 0,8$ lo cual se asocia a una fase octaédrica distorsionada. Para $x=3$, el factor de tolerancia es

más cercano a 0,8 y para $x < 2$ incrementa ligeramente, alejándose del límite crítico de 0.8, lo que favorece la estabilización de la estructura perovskita inorgánica[31].

La disposición de los átomos en la estructura cristalina, le confieren una mejor estabilidad en condiciones ambientales respecto a las CSP híbridas, pero una menor eficiencia, esto se debe a su ancho de banda que puede ser de $1,73 \text{ eV}$ (CsPbI_3) y $2,31 \text{ eV}$ (CsPbBr_3)[54]. Para llevar a cabo las simulaciones tomamos las estructuras con valores de $x = 3$ y $x = 2$, los cuales en el momento de realizar los resultados ostentaban un record de 14,62 % para la estructura CsPbI_2Br y un 19,32 % la estructura CsPbI_3 . Una revisión más reciente de estas dos estructuras mostró una mejora en la eficiencia a nivel de laboratorio, de 16,6 % y 20% respectivamente.

Las CSP inorgánicas e invertidas presentan una mejor estabilidad, pero su eficiencia aun esta por detrás del 26% que presentan las CSP híbridas, por lo que, por medio de simulaciones busco optimizar la celda y mejorar su eficiencia, para eso se propuso tres materiales como ETL (ZnO , TiO_2 , y SnO_2) y cuatro materiales como HTL (NiO , Cu_2O , CuSCN , y CuI) con la finalidad de evaluar cual era la mejor combinación para la celda, en la Figura 22 se muestra la arquitectura base de la CSP invertida. Con base en los resultados del mejor candidato para ETL y HTL, nos centramos en la optimización de los parámetros propios de las capas de perovskita, como su espesor, movilidad de portadores de carga y densidad de defectos.

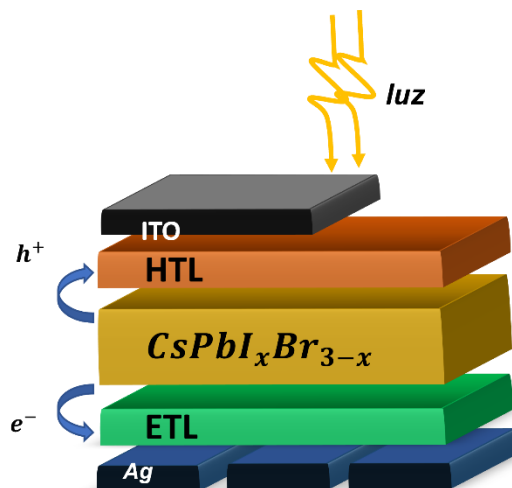


Figura 22. Arquitectura del dispositivo de CSP totalmente inorgánico invertido utilizado en este trabajo.

4.1.1 Perovskita CsPbI₃ y CsPbI₂Br

Para las simulaciones nos basamos en las dos capas activas que reportan mayor eficiencia pero menor estabilidad *CsPbI₃* y por otro lado la que presenta un equilibrio en estabilidad y eficiencia *CsPbI₂Br*. En la siguiente Tabla 2 se muestran los parámetros optoelectrónicos necesarios para simular las capas de perovskita

Tabla 2. Parámetros físicos de los materiales de perovskita usados en la simulación

Parámetros	<i>CsPbI₃</i>	<i>CsPbI₂Br</i>
t (nm)	350	350
E_g (eV)	1,78	1,88
ϵ_r	6	8,6
χ (eV)	3,49	3,73
μ_n (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	16	25
μ_p (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	16	25
N_c (cm ⁻³)	$1,61 \times 10^{19}$	$1,90 \times 10^{19}$
N_v (cm ⁻³)	$2,21 \times 10^{18}$	$2,37 \times 10^{18}$
N_D (cm ⁻³)	0	3×10^{18}
N_A (cm ⁻³)	1×10^{15}	1×10^{15}
N_t (cm ⁻³)	$2,07 \times 10^{14}$	$3,6 \times 10^{16}$

donde N_a y N_d son las densidade de aceptores y donores respectivamente, χ es la afinidad electrónica, ϵ_r es la permitividad relativa, E_g la energía de banda prohibida, μ_n y μ_p son la movilidad de electrones y huecos respectivamente, N_t la densidad de defectos, N_c y N_v las densidades efectivas de estados en la banda de conducción y valencia respectivamente.

La estructura de bandas electrónicas de la perovskita cúbico *CsPbI₃* con grupo espacial $Pm - 3m$ y *CsPbI₂Br* con grupo espacial P_4/mmm se estudió a partir de la teoría de primeros principios. Estos cálculos se basan en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT: *Density Funcional Theory*)[55], y la ecuación autoconsistente de Kohn-Sham se resolvió utilizando el método Full-Potential Linearized PlaneWave (FP-LAPW) implementado en el código Wien2k [45][56]. El funcional de intercambio-correlación (XC) se describió utilizando la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) de la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) [57]. Para mejorar la estructura de bandas electrónicas de los compuestos, se utilizó el funcional híbrido XC propuesto por Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [58]. El radio de muffin-tin empleado fue de 2.0 bohr para los átomos de Cs, Pb, Br e I, mientras que el parámetro relacionado con el tamaño del conjunto básico se fijó en $RMT \times Kmax = 9$ (RMT es el radio de muffin-tin más pequeño y Kmax está relacionado con el límite de corte de la onda plana). En cuanto al

espacio recíproco, este se muestreó utilizando una malla densa de $12 \times 12 \times 12$ k puntos en la zona irreducible de Brillouin.

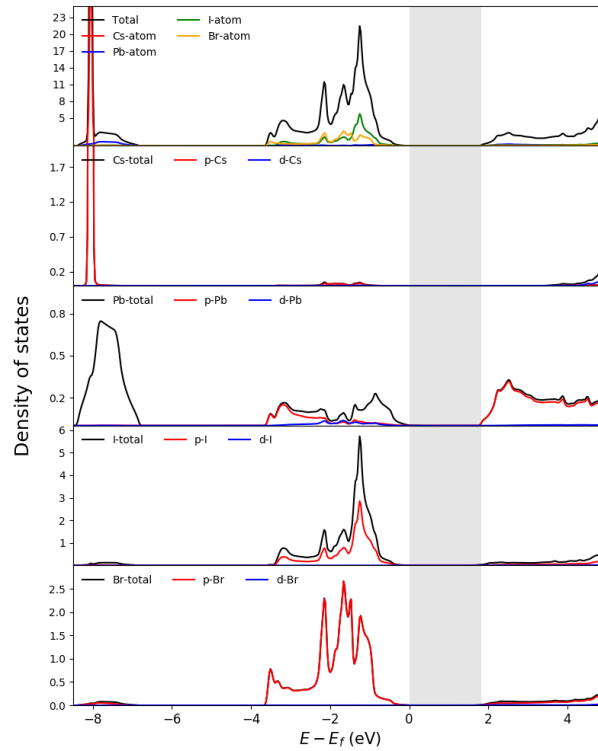


Figura 23. Densidad total y proyectada de estados del compuesto CsPbI₃, mostrando la banda prohibida electrónica de 1,78 eV calculada utilizando HSE06 (barra vertical gris).

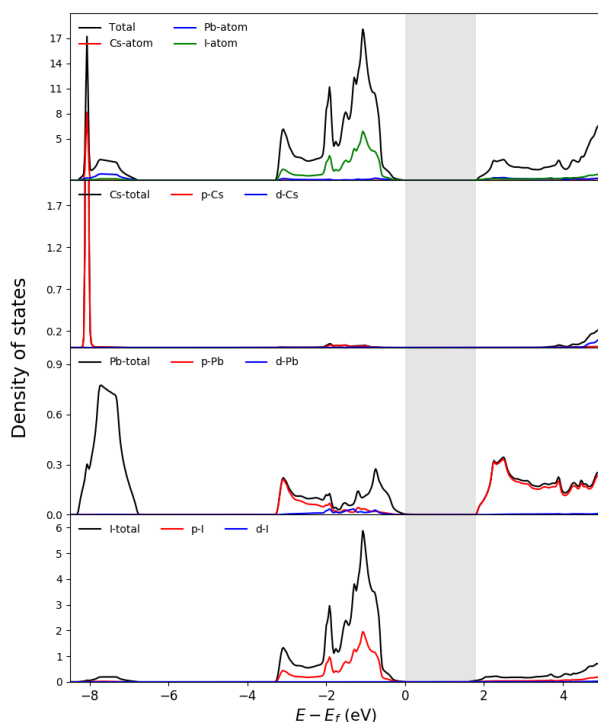


Figura 24. Densidad total y proyectada de estados del compuesto $CsPbI_2Br$, mostrando la banda prohibida electrónica de 1,88 eV calculada utilizando HSE06 (barra vertical gris).

Los parámetros reticulares teóricos obtenidos fueron 6,398 Å y 6,0023 Å para $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$, respectivamente, que concuerdan con los valores experimentales reportados [59], [60], [61]. Para obtener una descripción precisa de las estructuras electrónicas de las perovskitas $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$, calculamos la densidad de estado (DOS) total y proyectada, y la brecha de banda electrónica utilizando el funcional híbrido HSE06, como se observa en las Figura 23 y Figura 24, respectivamente. Se encontraron brechas de banda directas de 1,78 eV y 1,88 eV para $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$, respectivamente, en excelente concordancia con los valores experimentales reportados: 1,76 eV [62], 1,77 eV [63] y 1,79 eV [64] para $CsPbI_3$, y 1,82 eV [65], 1,86 eV [66] y 1,92 eV [67] para $CsPbI_2Br$. La brecha de banda de la perovskita $CsPbI_3$ se forma entre el orbital VBM, p-I, y el orbital CBM, p-Pb. En el caso de $CsPbI_2Br$, la brecha de banda se forma entre los orbitales VBM, p-I y p-Br, y el orbital CBM, p-Pb. Para ambos compuestos, los orbitales del átomo de Cs se encuentran lejos de la energía de Fermi, como se muestra en las Figura 23 y Figura 24.

Los demás valores se obtuvieron de estudios teóricos y experimentales reportados en la literatura. Un dato importante para la fiabilidad en la simulación de los materiales es el coeficiente de absorción (α), el cual se calcula con la relación de Lambert y Beer [68]:

$$\alpha = 2,303 A/d \quad \text{Ec. 18}$$

Donde A es la absorbancia y d el espesor del material. Los valores de absorbancia para el $CsPbI_3$ se obtuvieron del trabajo de Wang del 2020 [69] y para el $CsPbI_2Br$ se obtuvieron del trabajo de Sutton del 2016[65].

4.2 Materiales ETL y HTL

Los materiales utilizados en este trabajo para el transporte de electrones y huecos se tuvieron en cuenta principalmente por su alineación con las bandas de las capas activas ($CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$) tal como se muestra en la Figura 25. Estos niveles desempeñan un papel importante en el rendimiento del dispositivo, ya determinan el campo eléctrico interno y permiten la colección de portadores. Para facilitar la colección de portadores y minimizar la recombinación, el mínimo de la banda de conducción de la capa de perovskita debe ser mayor que el del ETL. De igual manera, el máximo de la banda de valencia de la capa de perovskita debe ser menor que el del HTL para un transporte adecuado de huecos (ver sección 2.2).

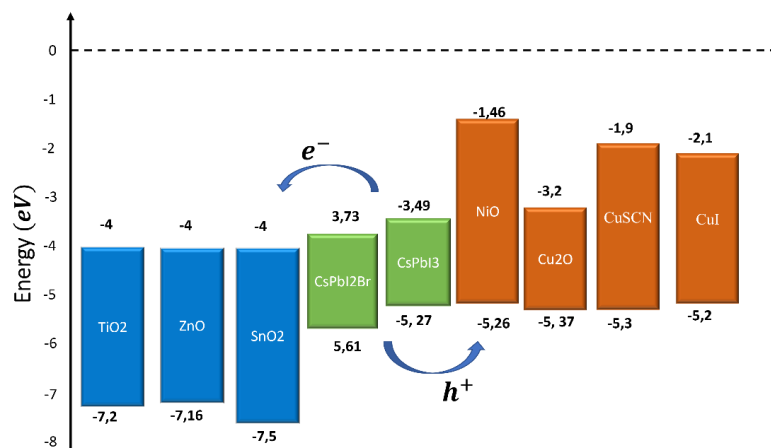


Figura 25. Alineamiento de las bandas ETL y HTL respecto a las capas activas.

Los parámetros optoelectrónicos para las simulaciones se obtuvieron de la literatura[70], [71][72], considerando trabajos teóricos y experimentales, los cuales se muestran en las Tabla 3 y Tabla 4:

Tabla 3. parámetros físicos de los materiales HTL simulados.

Parámetros	NiO	Cu ₂ O	CuSCN	CuI
t (nm)	25	25	25	25
E_g (eV)	3,8	2,17	3,4	3,1
ϵ_r	11,7	7,11	10	6,5
χ (eV)	1,46	3,2	1,9	2,1
μ_n (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	2,8	200	2×10^{-4}	100
μ_p (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	2,8	80	2×10^{-1}	44
N_C (cm ⁻³)	$2,5 \times 10^{20}$	$2,5 \times 10^{20}$	$1,7 \times 10^{19}$	$2,8 \times 10^{19}$
N_V (cm ⁻³)	$2,5 \times 10^{20}$	$2,5 \times 10^{20}$	$2,5 \times 10^{21}$	1×10^{19}
N_D (cm ⁻³)	0	0	0	0
N_A (cm ⁻³)	3×10^{18}	3×10^{18}	3×10^{18}	3×10^{18}
N_T (cm ⁻³)	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{17}

Tabla 4. parámetros físicos de los materiales ETL simulados

Parámetros	ZnO	TiO ₂	SnO ₂
t (nm)	25	25	25
E_g (eV)	3,16	3,2	3,5
ϵ_r	9	9	9
χ (eV)	4	4	4
μ_n (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	100	20	20
μ_p (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	25	10	10
N_C (cm ⁻³)	$4,5 \times 10^{18}$	1×10^{21}	$4,36 \times 10^{18}$
N_V (cm ⁻³)	1×10^{18}	2×10^{20}	$2,52 \times 10^{19}$
N_D (cm ⁻³)	3×10^{18}	3×10^{18}	3×10^{18}
N_A (cm ⁻³)	0	0	0
N_T (cm ⁻³)	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{17}

4.2.1 Combinación de los materiales

Utilizando los parámetros definidos en las Tablas 2, 3 y 4, se realizaron simulaciones para diferentes combinaciones de materiales en las capas ETL y HTL, dando un total de 12 configuraciones por cada capa activa simulada. Los resultados obtenidos incluyen los principales parámetros fotovoltaicos: V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE , los cuales se presentan en la Tabla 5 para cada configuración. En particular, la combinación ZnO/NiO se analizó comparativamente con los resultados experimentales reportados por Wang et al. [69], utilizando su celda de control como referencia. Se observaron valores similares en los parámetros simulados, lo cual respalda la coherencia y confiabilidad de los resultados numéricos obtenidos.

Tabla 5. Resultados de las celdas simulados para la combinación de los diferentes materiales.

ETL / HTL	PCE (%)		V_{oc} (V)		J_{sc} (mA/cm ²)		FF (%)	
	<i>CsPbI₂Br</i>	<i>CsPbI₃</i>	<i>CsPbI₂Br</i>	<i>CsPbI₃</i>	<i>CsPbI₂Br</i>	<i>CsPbI₃</i>	<i>CsPbI₂Br</i>	<i>CsPbI₃</i>
<i>ZnO/NiO</i>	12,32	14,03	0,91	1,29	16,13	13,44	84,42	81,20
<i>SnO₂/NiO</i>	12,31	14,02	0,91	1,29	16,12	13,43	84,41	81,20
<i>TiO₂/NiO</i>	12,19	12,28	0,91	1,29	16,13	13,43	82,97	71,16
<i>ZnO/Cu₂O</i>	11,03	12,99	0,90	1,28	15,33	12,89	79,90	78,86
<i>SnO₂/Cu₂O</i>	11,02	12,97	0,90	1,28	15,32	12,87	79,89	78,89
<i>TiO₂/Cu₂O</i>	10,81	11,42	0,90	1,28	15,33	12,87	78,72	69,32
<i>ZnO/CuSCN</i>	11,89	13,65	0,91	1,29	16,10	13,45	81,58	78,54
<i>SnO₂/CuSCN</i>	11,88	13,56	0,91	1,29	16,09	13,43	81,57	78,42
<i>TiO₂/CuSCN</i>	11,81	11,96	0,90	1,28	16,11	13,43	81,66	69,34
<i>ZnO/CuI</i>	12,35	14,13	0,91	1,29	16,06	13,46	84,90	81,51
<i>SnO₂/CuI</i>	12,34	14,11	0,91	1,29	16,05	13,45	84,89	81,55
<i>TiO₂/CuI</i>	12,23	12,42	0,90	1,29	16,07	13,45	84,56	71,73

Para los materiales utilizados como ETL, se observó que ZnO conduce a mayores valores de eficiencia, mientras que *TiO₂* presenta los valores más bajos. Aunque *ZnO* y *TiO₂* comparten propiedades electrónicas similares (χ , E_g , ϵ_r y μ_n) existen diferencias que justifican su bajo rendimiento comportamiento distinto en el dispositivo. En particular, *TiO₂* presenta valores mayores para N_c y N_v , lo que implica una mayor concentración intrínseca de portadores (n_i) de acuerdo con:

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} \quad \text{Ec. 19}$$

Una mayor concentración intrínseca de portadores en la ETL incrementa las recombinaciones, especialmente por mecanismos como recombinación radiativa o de Shockley–Read–Hall (SRH), lo que reduce la eficiencia de recolección de portadores en condiciones de alto campo eléctrico, es decir, cerca del V_{oc} .

Como consecuencia directa de este efecto, se observa una disminución en el FF y, en consecuencia, una menor eficiencia total para las configuraciones que emplean *TiO₂*. Desde un punto de vista del diseño del dispositivo, esto indica que *TiO₂* no resulta ser el material óptimo como ETL para las celdas solares de perovskita inorgánicas estudiadas (*CsPbI₃* y *CsPbI₂Br*), debido a su contribución desfavorable en términos de recombinación y extracción de cargas.

En el caso de las capas HTL, se observa que *Cu₂O* presenta los valores de eficiencia más bajos, lo cual puede explicarse en parte por los mismos efectos discutidos previamente para *TiO₂*, tales como la alta concentración intrínseca de portadores y la consecuente tasa elevada de recombinación. Además, al analizar la alineación de bandas de valencia,

se evidencia que Cu_2O y $CuSCN$ presentan un offset negativo con respecto a la capa de $CsPbI_3$, definido como:

$$Offset = E_{MBV}^{HTL} - E_{MBV}^{Pvk} \quad \text{Ec. 20}$$

donde E_{MBV} representa el máximo de la banda de valencia. Este offset negativo implica que el máximo de la banda de valencia del HTL se encuentra más profundo que el de la perovskita, lo cual dificulta la extracción eficiente de huecos, generando una barrera de potencial y favoreciendo la recombinación en la interfase perovskita/HTL. Por estos motivos, Cu_2O o el $CuSCN$ no se consideran una opción óptima como HTL en las configuraciones simuladas, y resulta más relevante analizar comparativamente aquellos materiales que demostraron un mejor desempeño, como CuI y NiO .

Tanto CuI como NiO demostraron ser candidatos altamente eficientes como HTL, con valores de PCE muy similares. No obstante, la elección entre uno u otro requiere considerar sus propiedades ópticas y su impacto en la respuesta del dispositivo, especialmente en una arquitectura invertida (p-i-n), donde la HTL es la primera capa en recibir la radiación solar incidente. En este contexto, el E_g del material HTL desempeña un papel fundamental. Un gap más amplio, como el de NiO ($E_g = 3,8 \text{ eV}$), implica que el material solo absorbe en el rango ultravioleta profundo ($\lambda < 330 \text{ nm}$), permitiendo una alta transmisión de luz visible e infrarroja cercana hacia la capa activa, lo cual favorece una mayor generación de portadores fotogenerados en la perovskita.

Por otro lado, el CuI presenta un band gap menor ($E_g = 3,1 \text{ eV}$), por lo que absorbe parte del espectro violeta ($\sim 410 \text{ nm}$), lo que puede ocasionar una ligera disminución en la corriente de cortocircuito. Sin embargo, le confiere una posible ventaja: actuar como filtro para la radiación UV, protegiendo la capa de perovskita de procesos de fotodegradación, los cuales son especialmente críticos en materiales haluros inorgánicos bajo exposición prolongada.

En este sentido, la elección entre CuI y NiO como HTL depende del balance entre transparencia óptica y estabilidad del dispositivo: mientras NiO favorece una mayor recolección de luz, CuI podría ofrecer mayor protección frente a procesos de degradación inducidos por UV, lo cual también es relevante para aplicaciones a largo plazo.

4.3 Optimización $ITO/CuI/CsPbI_x Br_{3-x}/ZnO/Ag$

Con base en los resultados de máxima eficiencia de las diferentes combinaciones de ETL y HTL, tenemos para $CsPbI_3$ un $PCE = 14,13\%$ y para $CsPbI_2Br$ un $PCE = 12,35\%$ para la combinación de CuI/ZnO , por este motivo se tomo estos materiales como candidatos base para optimizar los dispositivos $ITO/CuI/CsPbI_3 (CsPbI_2Br)/ZnO/Ag$. En esta sección se muestra los resultados obtenidos al variar los parámetros propios de la capa activa, como lo son la densidad de átomos aceptores, el espesor y la densidad de defectos de la capa activa, también analizamos el efecto de la movilidad de portadores de la capa de CuI .

4.3.1 Movilidad de Huecos (CuI)

Se vario la movilidad de los huecos para la capa de CuI , buscando los valores óptimos de movilidad que nos permitan tener una mejor eficiencia en el dispositivo. La Figura 26 muestra la eficiencia en función de la movilidad de huecos de CuI HTL para CSP de $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$. En ambas configuraciones se observa se observó como el PCE disminuye a medida que la movilidad decae por debajo de un valor crítico ($40 \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$). Esta tendencia se asocia directamente a la reducción de la longitud de difusión de portadores ($L_n = \sqrt{D_n\tau_n}$), un parámetro que depende fuertemente de la movilidad y del tiempo de vida de los huecos.

Una menor movilidad implica una menor longitud de difusión, lo que incrementa la probabilidad de recombinación antes de que los portadores alcancen el contacto, especialmente si la longitud de difusión es menor que el espesor del HTL. En los casos simulados, cuando la movilidad de huecos se reduce hasta valores tan bajos como $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$, el rendimiento cae significativamente, obteniéndose PCE de $10,5\%$ para $CsPbI_3$ y $7,8\%$ para $CsPbI_2Br$, debido a recombinaciones intensas en el interior de la capa CuI .

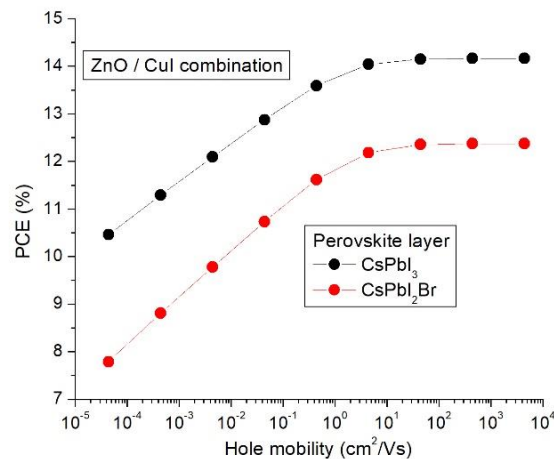


Figura 26. Eficiencia de conversión de energía versus movilidad de huecos de CuI HTL para celdas solares de perovskita CsPbI₃ y CsPbI₂Br.

Por el contrario, cuando la movilidad supera los $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, se observa una saturación de la PCE, ya que la longitud de difusión supera ampliamente el espesor de la capa ($\sim 30 - 50 \text{ nm}$), y los huecos pueden alcanzar el electrodo sin sufrir pérdidas significativas. Esta saturación justifica el uso del valor de $\mu_p = 44 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en las simulaciones como un valor óptimo y realista para obtener el mejor desempeño de los dispositivos. Desde el punto de vista experimental, la movilidad de huecos en CuI puede variar ampliamente dependiendo de múltiples factores, tales como; el método de síntesis o presencia de dopantes. Por ejemplo, trabajos como el de Yamada et al[73]. han mostrado que tratamientos de recristalización o dopado con haluros pueden mejorar sustancialmente la movilidad del CuI. Por lo tanto, lo reportado en la literatura se encuentran valores desde 0,1 hasta más de $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para películas de CuI, lo que indica que las simulaciones cubren un rango físicamente plausible.

4.3.2 Espesor de la capa activa

Se vario el espesor de la capa activa con la finalidad de buscar el valor de espesor optimo para cada una de las capas de perovskita, se hizo una variación del espesor de 250 nm a 1750 nm, con un paso de 100 nm. En la figura 27 se observa como varia los parámetros de salida de la celda (V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE) en función del espesor.

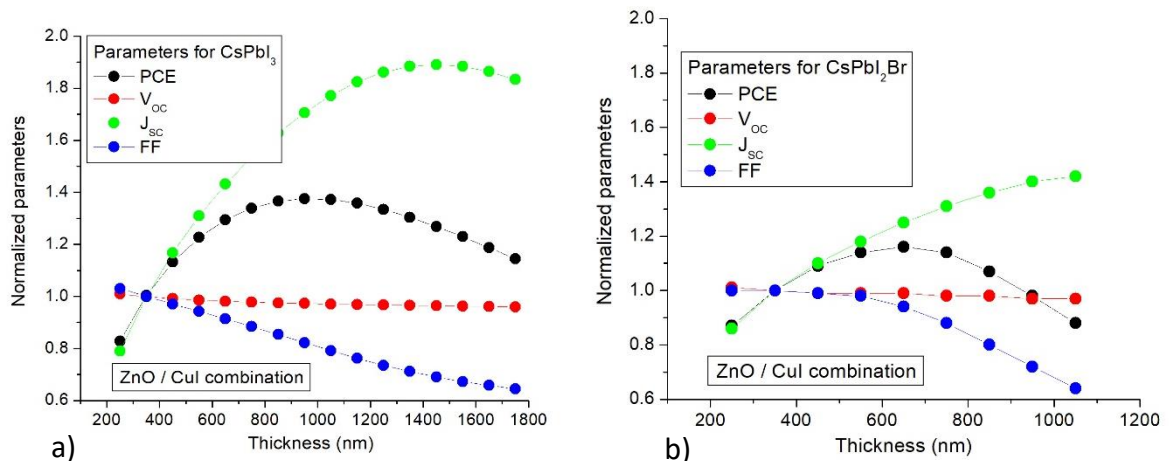


Figura 27. Parámetros eléctricos normalizados en función del espesor del absorbedor (a) $CsPbI_3$ y (b) $CsPbI_2Br$.

En la Figura 27 se observa que, al aumentar el espesor de $CsPbI_3$, aumentamos la cantidad de fotones absorbidos por el material, lo que implica una mayor foto generación de portadores libres especialmente si este presenta un bajo niveles de recombinación. Como consecuencia tenemos un aumento de la corriente (J_{sc}) por encima del 80%. el V_{oc} y el FF disminuyen un 4 % y un 35 %, respectivamente. La disminución del V_{oc} se explica por la dependencia de este parámetro con la corriente fotogenerada y la corriente de saturación oscura, tal como se muestra en la Ec.13.

Un aumento de la corriente de saturación oscura promueve la recombinación de portadores, lo que conlleva una disminución del V_{oc} al aumentar el espesor. Además, la marcada disminución del FF se debe a que a medida que aumenta el espesor, lo hace también la resistencia serie y se incrementa el tiempo de tránsito de los portadores, sobre todo si la movilidad y la vida media no son óptimas. Esto puede distorsionar la forma de la curva J-V, reduciendo el FF .

Por lo tanto, el aumento del espesor aumenta la corriente, pero a costa de reducir el FF y V_{oc} , lo que nos da como resultado un aumento en la eficiencia máxima en espesores de 750nm para la capa $CsPbI_3$ y 650 nm para $CsPbI_2Br$, tras la cual la eficiencia cae. Esto se debe a que, al aumentar el espesor, los portadores generados deben recorrer una distancia mayor hasta las interfaces de extracción, incrementando las probabilidades de recombinación (tanto radiativa como no radiativa) tal como se muestra en la Figura 28, especialmente cuando el espesor supera la longitud de difusión de los portadores. En estos casos, muchos portadores no alcanzan los contactos antes de recombinarse, lo que reduce la eficiencia cuántica. Por tanto, existe un espesor óptimo a partir del cual el incremento ya no aporta beneficios y puede incluso bajar el rendimiento del dispositivo.

También es importante destacar que el espesor óptimo de la capa activa no es un valor absoluto, sino que puede depender fuertemente de las condiciones de iluminación a las

que estará expuesto el dispositivo. El trabajo realizado por Tian Du et al. [74] demostró que la eficiencia de las celdas solares de perovskita tipo planar varía significativamente con la intensidad de la luz incidente, y que dicha variación está íntimamente relacionada con el espesor de la capa activa. Esta dependencia revela que, en aplicaciones prácticas como el uso en interiores, zonas con poca irradiación solar o condiciones de iluminación variable, el diseño del espesor de la capa activa debe optimizarse según el perfil espectral e intensidad de luz esperada durante la operación, lo cual representa un criterio adicional a considerar más allá del máximo PCE bajo condiciones estándar AM 1.5.

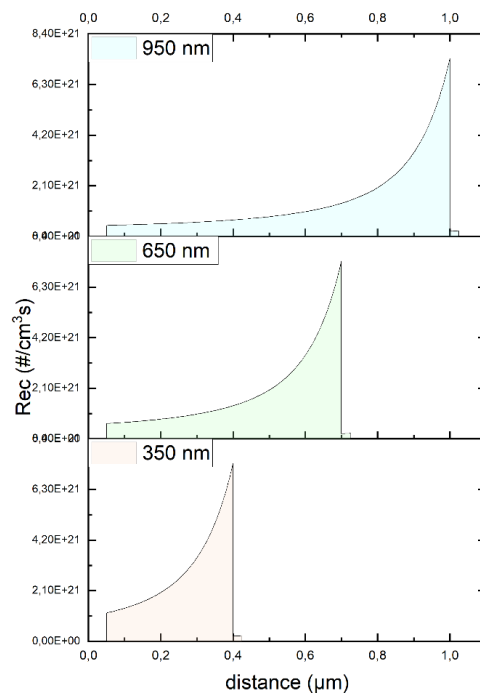


Figura 28. Recombinación total en función de la distancia a lo largo de la celda solar, para espesores de la capa activa de $CsPbI_2Br$.

4.3.3 Densidad de átomos aceptores y defectos

La Figura 29 muestra la variación del PCE en función de la densidad de átomos aceptores en las capas de perovskita de $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$, con los espesores óptimos de 750 nm y 650 nm respectivamente. En ambos casos, no se encontró una variación de la eficiencia en el rango de 1×10^{13} a $1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$, para valores mayores de N_A , la eficiencia decae.

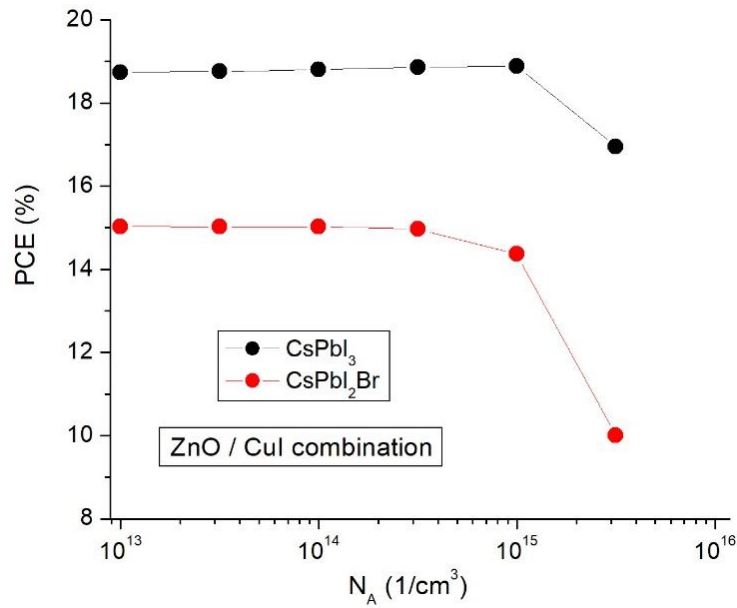


Figura 29. PCE en función de la densidad de aceptores

Al tener bajas concentraciones de N_A , el dopaje ayuda a definir un campo eléctrico interno moderado, que facilita la separación de cargas sin introducir demasiados centros de recombinación. Sin embargo, a medida que $N_A > 1 \times 10^{15}$ se observa un incremento en la recombinación, asociado a la presencia de impurezas o defectos estructurales inducidos por el dopaje excesivo. Estos defectos actúan como centros de recombinación no radiativa, reduciendo la vida media de los portadores y, en consecuencia, la eficiencia del dispositivo

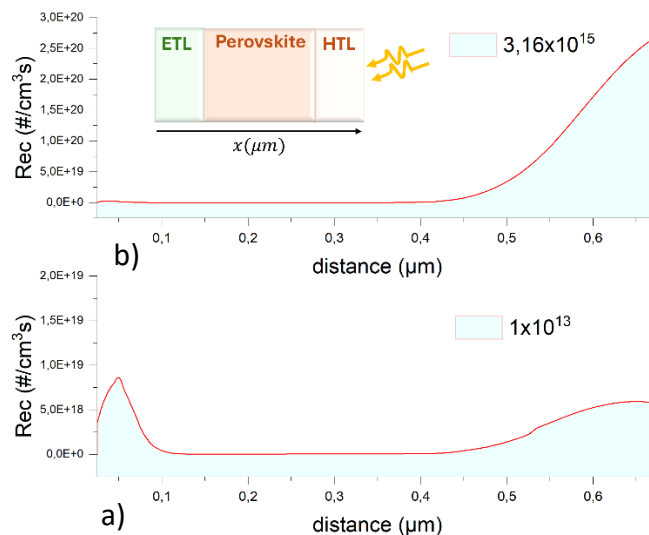


Figura 30. Distribución espacial de la tasa de recombinación total (Rec) a lo largo de la celda solar en función de la distancia (x) para dos concentraciones de átomos aceptores de la capa de $CsPbI_2Br$: a) $3,16 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y b) $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

En la Figura 30, se evidencia este fenómeno: al comparar las curvas de recombinación para $N_A = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (Figura 30.b) y $N_A = 3,16 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (Figura 30.a), se observa un claro aumento en la tasa de recombinación, particularmente en la región cercana a la interfase Perovskita/Cul.

Al obtener los valores óptimos de los parámetros estructurales y electrónicos (espesor y densidad de átomos) para la capa activa de CsPbI_3 y CsPbI_2Br , se logró aumentar la eficiencia de 14,13 % a 18,9 % y desde 12,35 % a 14,37 %, respectivamente. En la Figura 30, se presenta como varía la eficiencia en función de la densidad de defectos (N_t) en las capas activas, comparando los dispositivos simulados con los parámetros base (correspondientes a la Tabla 5) frente a aquellos optimizados.

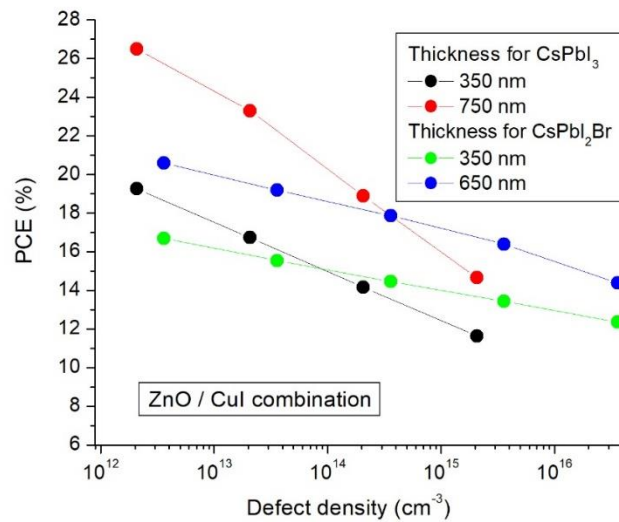


Figura 31. PCE en función de la densidad de defectos (N_t).

Se observa que la reducción de N_t tiene un impacto significativo en el rendimiento, independientemente del espesor considerado (ver Figura 31). Este comportamiento se explica porque una mayor densidad de defectos en la capa activa acorta la longitud de difusión de los portadores minoritarios. En consecuencia, los portadores fotogenerados tienen mayor probabilidad de recombinarse antes de llegar a sus respectivos contactos, reduciendo la corriente de salida y, por ende, la eficiencia del dispositivo.

La Figura 31 muestra el potencial de mejora en el rendimiento al minimizar la densidad de defectos. Se pudieron obtener eficiencias óptimas del 26,5% y 20,6% con una densidad de defectos del orden de 10^{12} cm^{-3} para el dispositivo invertido con una estructura de $\text{ITO/CuI/CsPbI}_3/\text{ZnO/Ag}$ e $\text{ITO/CuI/CsPbI}_2\text{Br}/\text{ZnO/Ag}$, respectivamente.

4.4. Conclusiones

Las simulaciones en SCAPS-1D desarrolladas en este trabajo, nos permitieron estudiar y optimizar las CSP totalmente inorgánicas utilizando como capa activas de $CsPbI_2Br$ y $CsPbI_3$ bajo una arquitectura invertida (p-i-n). Se comparo la respuesta las celdas combinando cuatro diferentes HTL (CuI , NiO , CuO_2 y $CuCNS$) y tres ETL (ZnO , TiO_2 y SnO_2), evaluando así 12 dispositivos distintos, siendo el ZnO y el CuI las que presentaron una mejor respuesta eléctrica, con eficiencias alcanzadas de 14,13% y 12,35% para las estructuras de perovskita de $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$ respectivamente.

Para mejorar el rendimiento de las arquitecturas $ITO/CuI/CsPbI_3/ZnO/Ag$ e $ITO/CuI/CsPbI_2Br/ZnO/Ag$, se obtuvieron los valores óptimos de movilidad de huecos en el CuI , así como el espesor, la densidad de dopaje y la densidad de defectos en la capa absorbedor. Se seleccionaron valores de $44\text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ y 10^{15} cm^{-3} para la movilidad de huecos en CuI y la densidad de dopaje, respectivamente. Además, se consideraron valores de 750 nm y 650 nm como los valores óptimos del espesor del absorbente de $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$, respectivamente.

A partir de estos valores óptimos, se lograron eficiencias mejoradas del 18,9% y el 14,37% para las PSC basadas en $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$, respectivamente. Finalmente, se obtuvieron eficiencias máximas del 26,5 % y el 20,6 % al reducir la densidad de defectos hasta el orden de 10^{12} cm^{-3} para los dispositivos de $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$, respectivamente. Los resultados obtenidos en este trabajo son útiles para mejorar el rendimiento de las PSC invertidas totalmente inorgánicas basadas en $CsPbI_3$ y $CsPbI_2Br$ como capa de perovskita, lo cual también es esencial para optimizar el rendimiento de las células solares en tándem.

5. CAPITULO V: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para la síntesis en solución del ZnO se partió de sales precursoras de zinc, como el acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), el cloruro de zinc ($ZnCl_2$) o sulfato de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), las cuales se disuelven en un medio acuoso u orgánico, dependiendo de su solubilidad y del método de deposición a emplear.

Además, fue habitual incorporar un agente estabilizante o complejante, cuya elección depende tanto del tipo de sal utilizada como de la técnica de deposición. Por ejemplo, el ácido acético glacial se empleó como modificador en soluciones de acetato de zinc para la técnica de spray pyrolysis, mientras que la monoetanolamina (MEA) se utiliza frecuentemente en soluciones destinadas a spin coating, actuando como estabilizante del sol en procesos tipo sol-gel[75]. La adecuada combinación de estos componentes permite obtener una solución homogénea y con propiedades fisicoquímicas controladas, adecuada para su posterior deposición sobre el sustrato.

Con base en los resultados de simulación, se centró el trabajo en la síntesis y caracterización del ZnO como ETL para CSP híbridas. El ZnO , como se observó en el aparatado de simulaciones, presentó un E_g favorable para las CSP, ya que puede protegerla de la fotodegradación. Además, mostró una alineación de bandas adecuada con las capas activas de $MAPbI_3$, lo que lo convierte en un material prometedor para esta arquitectura.

5.1 Síntesis en solución y deposición del ZnO

La síntesis de las soluciones precursoras de ZnO se realizó utilizando acetato de zinc ($Zn(O_2CCH_3)_2$) como sal precursora y etanol al 96 % como disolvente principal. La formulación se complementó con la adición de ácido acético glacial (AA), empleado como modificador químico para mejorar la solubilidad del precursor y evitar su precipitación prematura durante la preparación.

Las soluciones se prepararon con concentraciones molares de 0,10 M y 0,15 M de acetato de zinc en un volumen total de 60 mL de etanol. La incorporación controlada de una pequeña cantidad de ácido acético glacial (~1 % v/v respecto al solvente) actúa como agente estabilizante, evitando la formación de complejos coloidales o precipitados

de acetato de zinc durante la disolución[76], [77]. Por lo tanto, las cantidades utilizadas en la solución se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Cantidades utilizadas en la preparación de la solución de ZnO ($P_M = 219.5 \text{ g/mol} \rightarrow \text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$)

Molaridad (M)	Volumen solución (ml)	Masa del precursor (gr)	Volumen de AA (μl)
0,1	60	1,32	375
0,15	60	1,98	565

Las soluciones se agitaron mediante agitador magnético a 400–450 rpm durante 20 min sobre una placa calefactora a 60 °C, con el objetivo de favorecer la disolución completa del precursor. Posteriormente, cada mezcla fue filtrada con papel de poro de 14 μm , asegurando la eliminación de partículas no disueltas e impurezas, repetimos el proceso de agitación magnética hasta obtener una solución transparente, homogénea y estable, adecuada para la deposición por spray pyrolysis.

Las deposiciones se realizaron en un ambiente no controlado, utilizando como atomizador un aerógrafo y como gas portador un compresor de aire seco. En estas condiciones, la humedad relativa del laboratorio osciló entre el 55 % y el 80 %, lo que introduce un grado de variabilidad en la formación de las películas, especialmente en lo referente a la tasa de evaporación del disolvente y a los procesos de oxidación del precursor durante la pirolisis. Mantenemos fija la presión del compresor (0,5 bar) y se mantiene en el máximo flujo del caudal dispuesto por el aerógrafo, los sustratos que se utilizan son de vidrio común o vidrios conductores con una capa de FTO, estos deben pasar por un proceso de limpieza, donde se utilizo; detergente, agua destilada, isopropanol y limpieza ozono UV (ver capítulo 3) para evitar cualquier residuo no deseado en la superficie y se colocan en una plancha calefactora.

La altura entre la boquilla del aerógrafo y el sustrato puede oscilar entre 13 y 18 cm, lo que influye en la distribución del material a depositar, aumentando el área efectiva del cono de dispersión, en el caso de 13cm tenemos un cono con un diámetro de 5cm y para 18cm un cono de 7cm. La temperatura de la cama puede oscilar entre 250 y 450°C, para nuestro caso utilizamos temperaturas típicas de 350 y 400°C. Teniendo estos parámetros establecidos se deposita de manera manual sobre sustratos de vidrio o vidrios conductores como el FTO, un volumen de la solución que puede ser entre 10 ml a 30 ml.

Cabe destacar que, debido a limitaciones técnicas del aerógrafo correspondientes al vial usado para la solución a depositar, el proceso se realizó en ciclos intermitentes. Cada ciclo consistió en la pulverización continua de aproximadamente 2,5 mL de solución,

seguida de una pausa de entre 1 a 2 minutos, necesaria para recargar el vial del aerógrafo o realizar una limpieza rápida en caso de obstrucción por residuos acumulados. Este proceso se repitió hasta alcanzar el volumen total de solución deseado para cada muestra.

Finalmente, las capas depositadas se evalúan de forma cualitativa mediante la observación de su transparencia y homogeneidad superficial. Aquellas muestras que no presentan opacidad ni defectos visibles son seleccionadas para realizar la caracterización cuantitativa, donde se analizan sus propiedades ópticas, cristalográficas y morfológicas mediante diversas técnicas experimentales.

5.2 Caracterización del ZnO

Las caracterizaciones comienzan con el análisis óptico mediante espectroscopía UV-Vis, lo que permite obtener parámetros como el coeficiente de absorción, la transmitancia y la energía de banda prohibida (E_g) mediante el método de Tauc. Se evaluó la influencia del volumen de solución depositado sobre sustratos de vidrio, utilizando 10, 20 y 30 mL de solución, con una altura fija de 18 cm y una temperatura de sustrato de 350 °C.

La Figura 32 muestra los espectros de absorbancia correspondientes a las tres muestras. Se observa que el borde de absorción (aproximadamente entre 360 y 380 nm) no presenta cambios significativos con el volumen de solución, lo que indica que la posición del bandgap no depende del espesor. Sin embargo, el nivel máximo de absorbancia aumenta al incrementar el volumen de solución, lo cual es consistente con un mayor espesor de la capa depositada. A mayor espesor, hay mayor cantidad de material interactuando con la luz, lo que se traduce en una absorción más intensa.

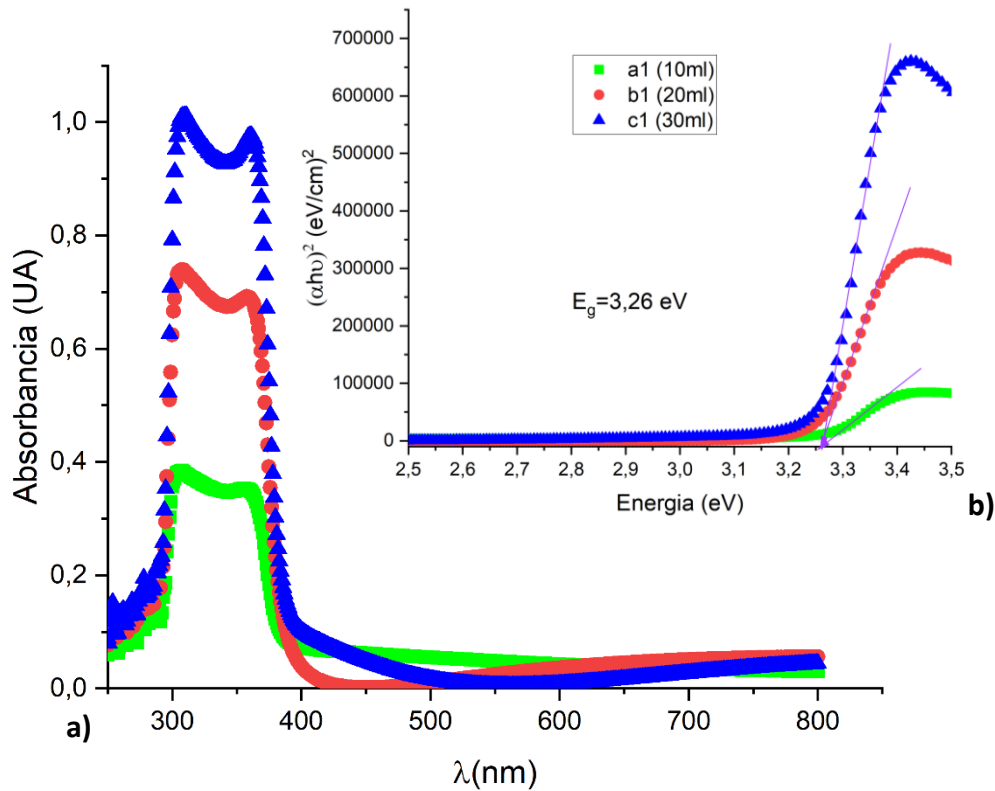


Figura 32. a) Curva de absorción de capa de ZnO en sustrato de vidrio, b) grafico de Tauc

A estas mismas muestras se les analizó su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando la geometría de Bragg–Brentano. La Figura 33 muestra los difractogramas correspondientes a cada volumen de solución depositado. Se observaron los picos característicos en $31,93^\circ$, $34,43^\circ$, $36,34^\circ$ y $56,80^\circ$ corresponden a los planos (100), (002), (101) y (110) respectivamente, los picos confirman una estructura cristalina de las capas consecuente con la estructura de ZnO con fase wurtzita, tal como se reporta el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD: international centre for diffraction Data) con numero de ficha 01-079-0206.

Se observo que a medida que disminuye el volumen de solución depositado (y por ende, la masa de material sobre el sustrato), la intensidad de los picos disminuye y el nivel de ruido aumenta, especialmente en la muestra de 10 mL. Esto sugiere una menor cristalinidad, posiblemente debida a un espesor reducido de la película o a una menor densidad de nucleación y crecimiento. Además, factores como la altura de deposición también podrían influir en la homogeneidad y cobertura, afectando la señal difractada.

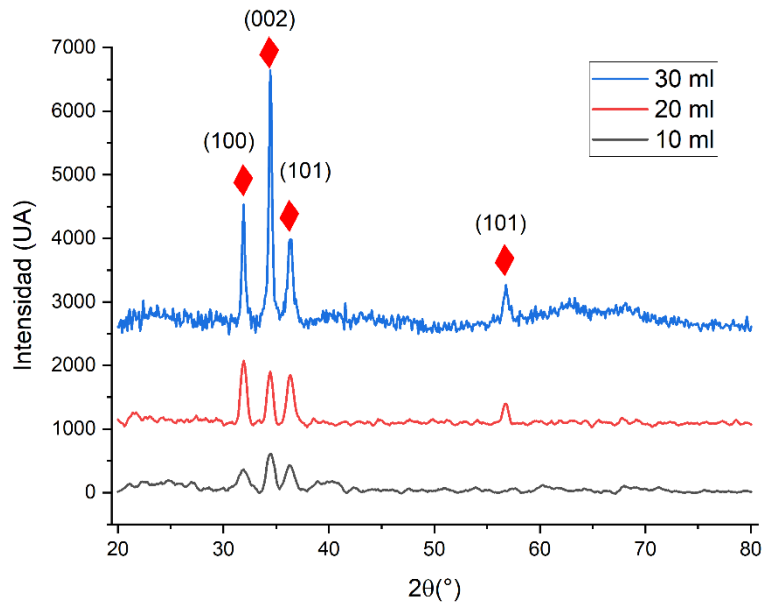


Figura 33. Difractogramas de ZnO para los diferentes volúmenes depositados.

A partir de los difractogramas obtenidos se calcularon los parámetros de red y el tamaño de cristal (ver Tabla 7). Se observa que el tamaño de cristal aumenta con el volumen de solución depositado, lo cual es coherente con el ensanchamiento de los picos de difracción. En particular, la muestra correspondiente a 10 mL presenta un menor tamaño de cristal, lo que se manifiesta en un mayor ensanchamiento de los picos, efecto que también podría asociarse a deformaciones internas en la red cristalina (microstrain)[78].

Tabla 7. Propiedades estructurales del ZnO obtenidas a partir del análisis de DRX para diferentes volúmenes.

muestras	Parámetros de red (Å)		c/a	Tamaño de cristal (nm)	ϵ_{zz} (%)
	a	c			
a (10ml)	3,245	5,203	1,6034	8,248	0,173
b (20ml)	3,237	5,203	1,6074	11,842	0,173
c (30ml)	3,237	5,203	1,6074	19,580	0,173

Se calculó la deformación unitaria a lo largo del eje c (ϵ_{zz}) comparando el parámetro de red obtenido para cada muestra con el valor reportado para bulk de ZnO [79] ($c_0 = 0,5194$ nm) para ello utilizamos la siguiente ecuación:

$$\epsilon_{zz} = (c - c_0)/c_0 * 100\% \tag{Ec. 21}$$

En todos los casos se obtuvo un valor de $\varepsilon_{zz} \approx 0,173\%$, lo cual indica la presencia de una deformación tensil en las películas. Este resultado sugiere que, a pesar de variar el volumen de solución depositado, la estructura cristalina mantiene un comportamiento uniforme en términos de deformación a lo largo del eje c. A diferencia del comportamiento observado en otros trabajos, como en el de la referencia [78], donde el strain ε_{zz} disminuye con el aumento del espesor, en este caso los valores constantes podrían indicar una etapa inicial de crecimiento donde la relajación aún no es significativa, ya que el trabajo de Prasada estudian espesores de entre 600nm a 2000nm .

Se realizó deposiciones en sustratos de vidrio utilizando porta muestras de aproximadamente $2,5 \times 2,5\text{ cm}$ y vidrios conductores comerciales de la marca ossila, con un área de $2,5 \times 2,5\text{ cm}$ y recubiertos con una capa de óxido de estaño dopado con fluor (FTO: *fluorine-doped tin oxide*). Se realizó la medida de perfil por microscopia electrónica de barrido, de una película de ZnO sobre vidrio y sobre FTO, para un volumen de 30 ml y 20ml de solución respectivamente, donde se obtuvo un valor de espesor de aproximadamente 180 nm sobre vidrio y 150 nm sobre FTO (ver Figura 34). Este resultado respalda la hipótesis de que, al encontrarse en un régimen de bajo espesor, no se observan cambios relevantes en la deformación unitaria

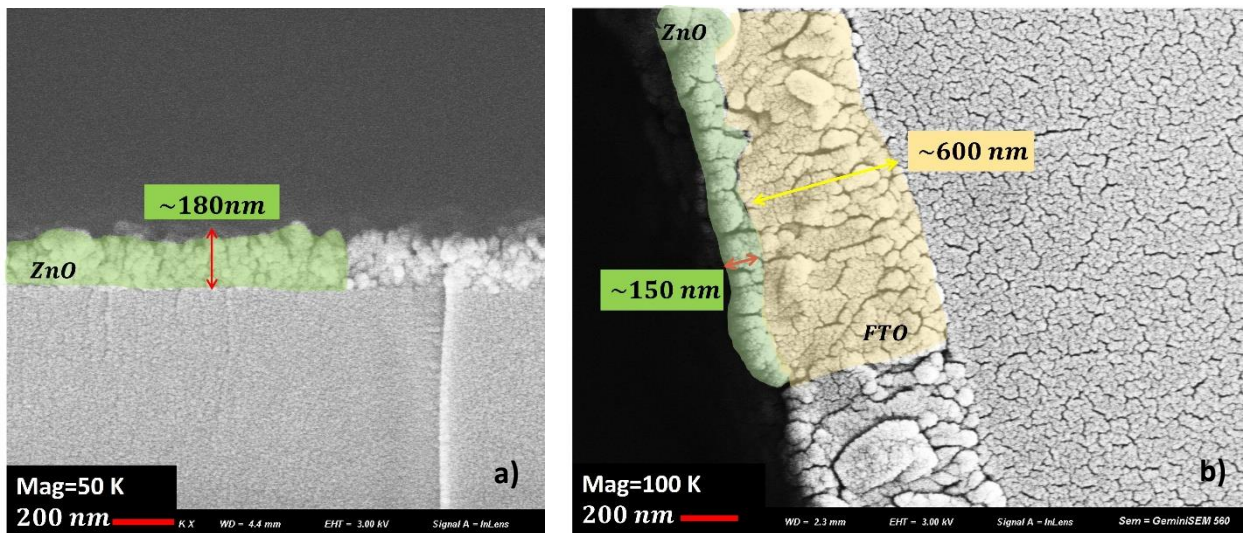


Figura 34. Imagen SEM de canto, a) ZnO sobre sustrato de vidrio y b) ZnO sobre FTO.

Por SEM se observa superficialmente cómo cambia la reorganización de los granos en función del sustrato. En el caso del vidrio (Figura 35 a y c), los granos presentan una morfología más ovalada, mientras que en el FTO (Figura 35 b y d) el ZnO se deposita con formas de grano más cuadradas o equiaxiales, lo cual puede deberse a diferencias en la naturaleza superficial del sustrato, que influyen en el crecimiento de la película.

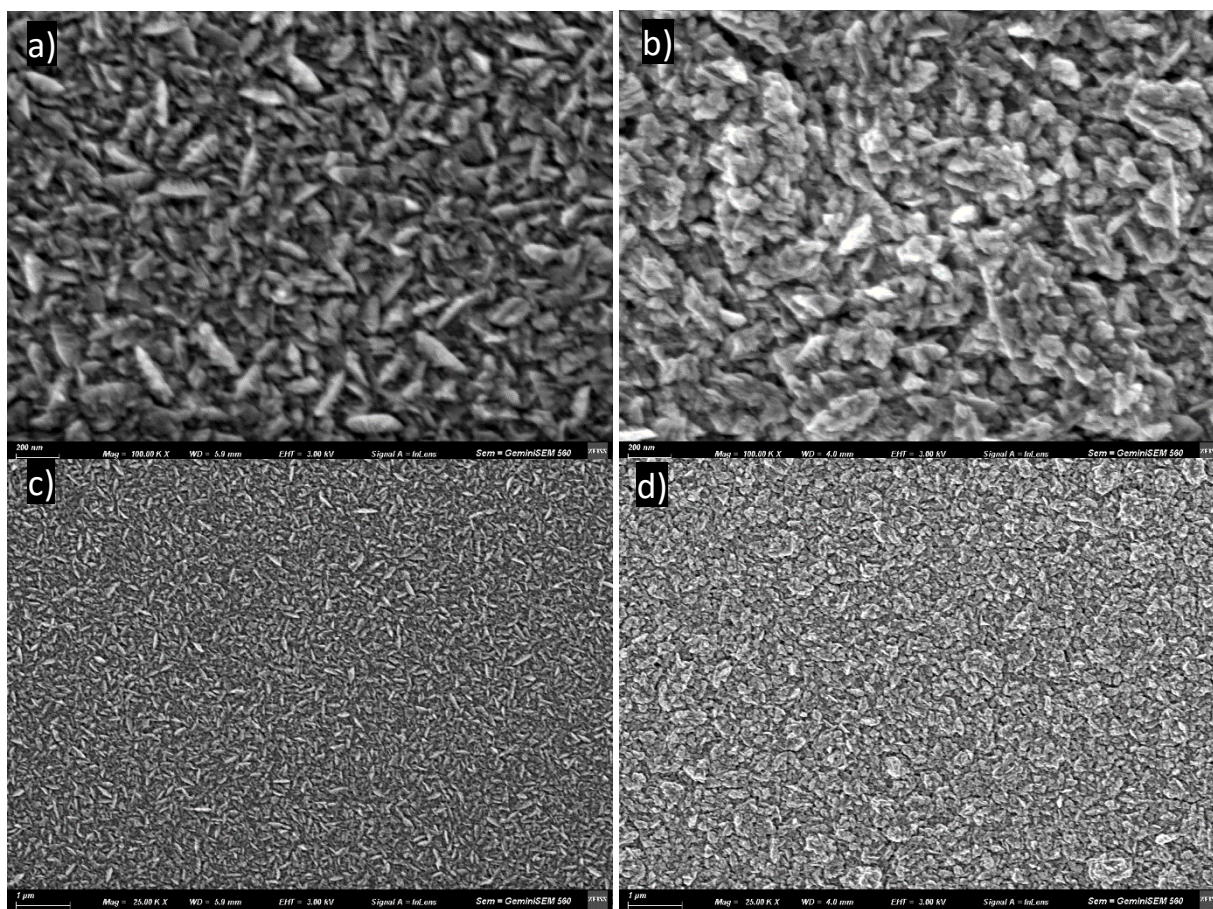


Figura 35. imagen SEM capa de ZnO sobre sustrato de vidrio a) magnificación 100 k c) magnificación 25 k, imagen SEM de ZnO sobre FTO b) magnificación 100 k d) magnificación 25 k (condición de deposición $T = 400^{\circ}C$, $Vol = 30ml$, $h = 13cm$).

Esta diferencia en la morfología y distribución granular sugiere que el FTO favorece un crecimiento más denso y ordenado de la capa de ZnO , posiblemente debido a una mayor rugosidad superficial o a una mejor afinidad entre el sustrato y la solución precursora, lo que incrementa los sitios de nucleación durante la deposición. La figura 36 muestra el difractograma de las dos muestras, donde se observa los picos característicos del ZnO y el SnO correspondiente al sustrato de FTO.

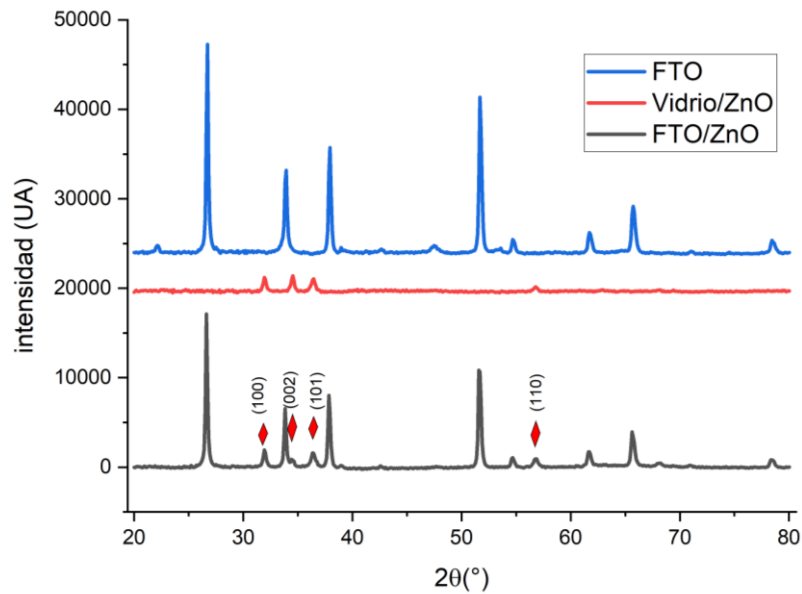


Figura 36. comparación de los difractograma de ZnO en sustratos de vidrio y FTO.

A partir del difractograma mostrado en la Figura 36, se identificó los picos característicos de la fase hexagonal wurtzita del ZnO, correspondientes a las orientaciones (100), (002) y (101), lo que confirma la formación de una estructura policristalina bien definida en ambas muestras. El análisis de los parámetros de red y del tamaño de cristal (Tabla 8) muestra que el tipo de sustrato ejerce una influencia directa en el crecimiento y la organización cristalina del ZnO, manteniendo una relación c/a cercana al valor ideal de 1.602, indicativo de una estructura bien ordenada.

Tabla 8. Propiedades estructurales del ZnO en función del sustrato, obtenidas a partir del análisis de DRX.

muestras	Parámetros de red (Å)		c/a	Tamaño de cristal (nm)	ε_{zz} (%)
	a	c			
Vidrio/ZnO	3,237	5,196	1,605	11,322	0,05
FTO/ZnO	3,237	5,197	1,606	29,958	0,06

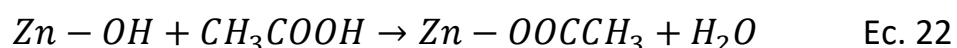
Las películas depositadas sobre FTO presentan un tamaño de cristal promedio mayor (≈ 30 nm) que las obtenidas sobre vidrio (~ 11 nm), lo cual sugiere un crecimiento más favorecido y una menor densidad de defectos estructurales.

5.3. Tratamiento superficial del ZnO

Una vez confirmada la naturaleza de las capas sintetizadas, se procedió a realizar modificaciones superficiales mediante tratamientos con diferentes ácidos, con el objetivo de alterar la composición química y estructural de la superficie del *ZnO*. Este tratamiento tiene como finalidad reducir o eliminar los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie, los cuales, como se mencionó en el Capítulo 2, pueden afectar negativamente la estabilidad de la perovskita debido a su carácter hidrofóbico, lo que conlleva a una degradación de su estructura.

En particular, el tratamiento con ácido acético (CH_3COOH) promueve una reacción donde los protones del ácido reaccionan con grupos hidroxilo superficiales, formando agua y enlaces Zn–acetato.

Esta modificación química se puede representar de forma general como:



Dichos grupos acetato pueden luego eliminarse térmicamente, dejando una superficie pasivada y libre de defectos, lo cual mejora su compatibilidad con materiales perovskita [80].

Se llevaron a cabo pruebas con tres ácidos: clorhídrico [ACI], sulfúrico [AS] y acético [AA]. El tratamiento se realizó por *sping coating*, aplicamos una configuración dinámica de la técnica, para todos los casos se usó un volumen de $40 \mu l$ depositados en la superficie. La rotación se llevó a cabo en dos etapas: primero a 1000 RPM durante 7 segundos para favorecer un esparcimiento uniforme del ácido sobre la superficie, seguido de una segunda etapa a 2500 RPM durante 30 segundos para controlar el secado. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico dividido en dos pasos: un precalentamiento a $150 \text{ }^\circ C$ durante 15 minutos para evaporar residuos del ácido, y un recocido a $400 \text{ }^\circ C$ durante 30 minutos, con el fin de favorecer la recristalización de la capa de *ZnO* afectada por el tratamiento.

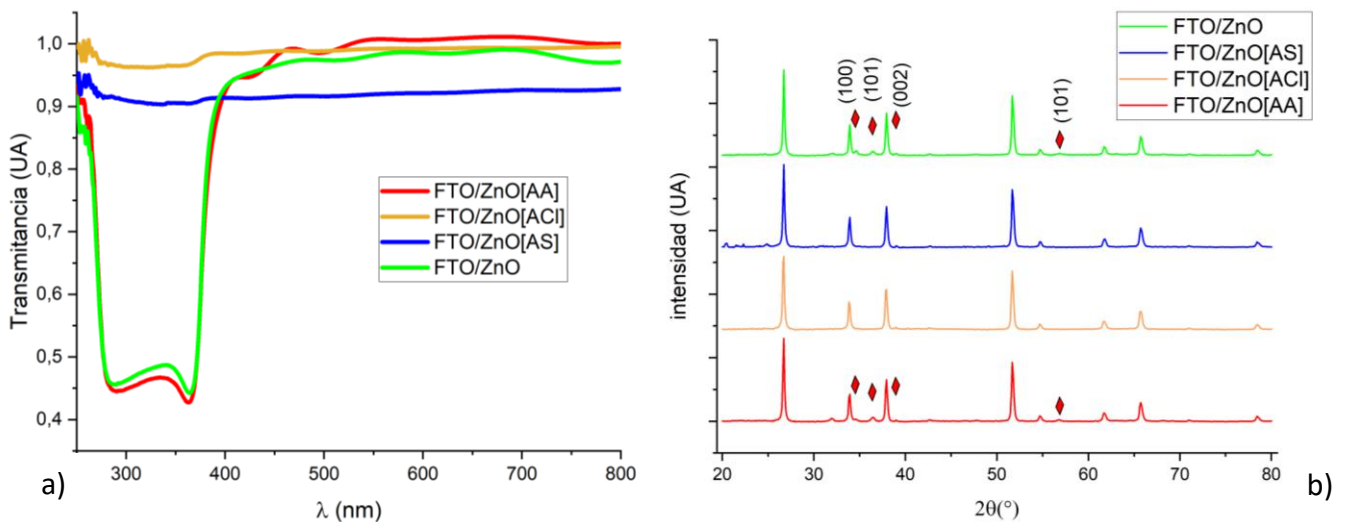


Figura 37. Resultados de FTO/ZnO con diferentes ácidos como tratamiento superficial
a) Espectro de transmitancia b) Difractograma de DRX

Se evaluó la transmitancia óptica y los patrones DRX para las películas de ZnO para los diferentes tratamientos, así como la muestra sin tratamiento (ver Figura 37). En el espectro de transmitancia, se observa que las muestras tratadas con AS y ACI presentan una curva prácticamente plana, sin el mínimo de absorción característico del ZnO alrededor de 365 nm, lo cual sugiere un etching químico agresivo por parte de estos ácidos fuertes. Este efecto se corrobora en los difractogramas, donde las muestras tratadas con AS y AC no presentan intensidad de los picos correspondientes al ZnO [(100), (002), (101), (110)], quedando principalmente visibles los picos del sustrato FTO.

En contraste, la muestra tratada con AA mantiene el mínimo óptico de absorción cerca de 365 nm, también se puede observar un aumento en la transmitancia pasando de un 94% a un 97%. En el patrón de difracción correspondiente, se observa claramente la presencia de los planos cristalográficos característicos de ZnO en su fase wurtzita hexagonal, lo cual indica que el tratamiento con ácido acético no degrada la capa, sino que la modifica superficialmente sin afectar su estructura cristalina.

Repetimos el proceso para analizar la inferencia que tiene el AA sobre una capa de ZnO sobre sustrato de vidrio y FTO, hicimos un duplicado de cada una donde a una se le aplica el tratamiento con AA y a la otra no. La Figura 38 muestra la absorbancia de las cuatro muestras antes de aplicar el tratamiento a dos de ellas, hay que aclarar que al depositar las muestras se hacen en pares, en este caso se hizo la deposición de la muestras usando un sustrato de vidrio y uno de FTO, este proceso se repite para las otras dos muestras usando la misma solución, por lo que la diferencias entre los máximos de las curva de absorción se debe a el envejecimiento de la solución que hay entre la primeras muestras y su duplicado.

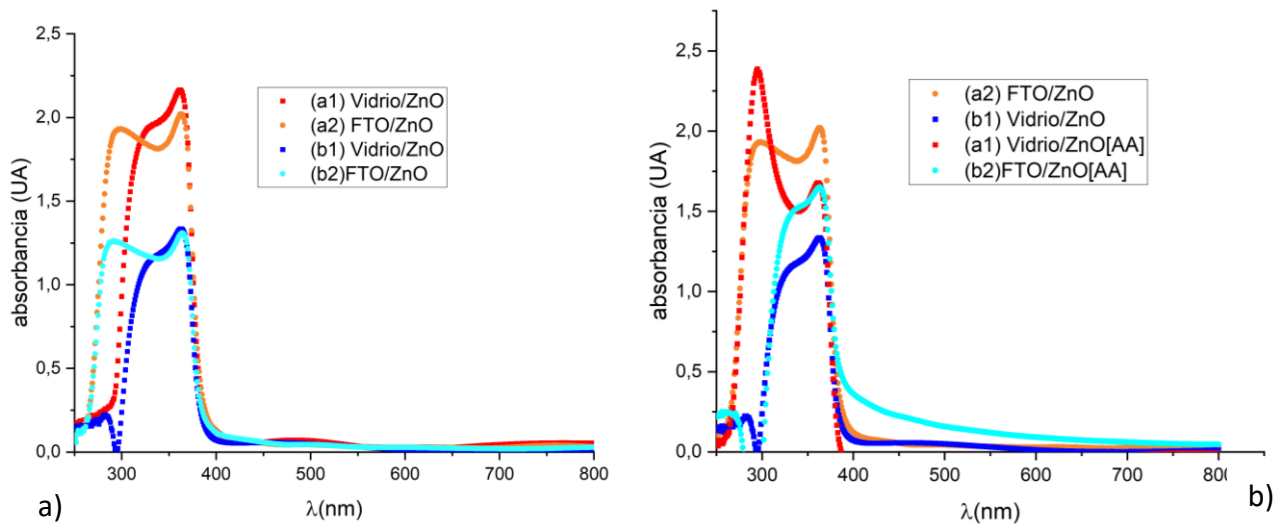


Figura 38. Espectro UV-vis para capas de ZnO sobre sustratos de vidrio y FTO, a) medición antes del tratamiento con AA, b) medición después del tratamiento con AA.

La Figura 38.b muestra como el tratamiento con AA de la capa de ZnO sobre vidrio, presenta una disminución del máximo de la absorbancia en $\sim 365 \text{ nm}$, el cual corresponde al pico de absorción del ZnO ($E_g = 3,28 \text{ eV}$). Además, aparece un segundo pico en $\sim 300 \text{ nm}$, de mayor intensidad, que podría estar asociado a defectos estructurales o a subproductos generados por la reacción del AA con el ZnO.

En contraste, el tratamiento con AA sobre la muestra FTO/ZnO produce un aumento en la intensidad del pico de absorción en 365 nm , comportamiento opuesto al observado en las muestras sobre vidrio. La Figura 39 muestra el Vidrio/ZnO con AA, vemos un cambio en la textura de la superficie en forma de “canales”, los defectos expuestos en la superficie pueden favorecer a la dispersión de la luz, lo que explicaría la pérdida en la absorción.

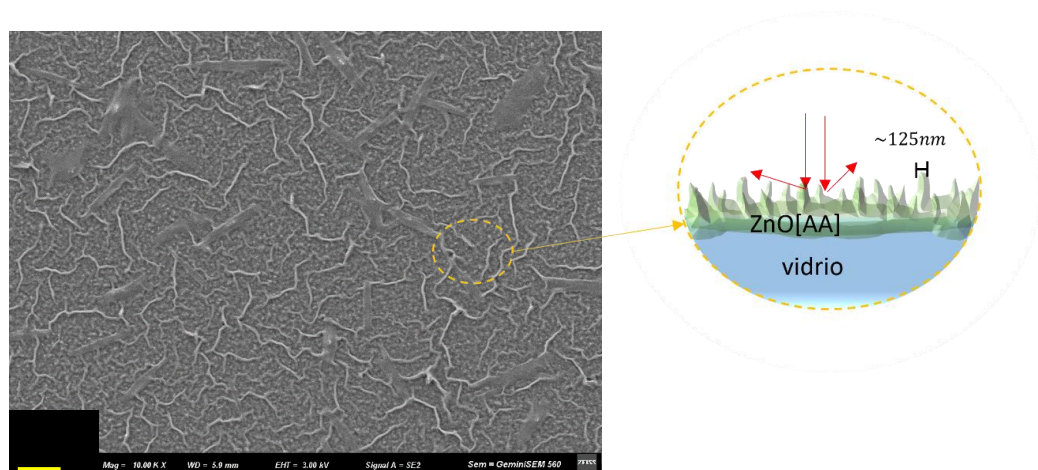


Figura 39. Imagen SEM magnificación 10K de vidrio/ZnO tratado con AA.

La Figura 40 muestra la superficie de FTO/ZnO, con y sin tratamiento del AA. las imágenes SEM muestran un cambio en la morfología superficial del ZnO, antes del tratamiento, la capa presenta granos nanométricos bien definidos y compactos, con distribución homogénea. Después del tratamiento, se observa como el tratamiento deja una capa mas suavizada (Figura 40.b) reduciendo las aristas más sobresalientes, este "etchin" químico selectivo genera agujeros en la capa, tal como se observa en la Figura 40.d, dando como resultado agujeros que van desde los 30nm a 100nm.

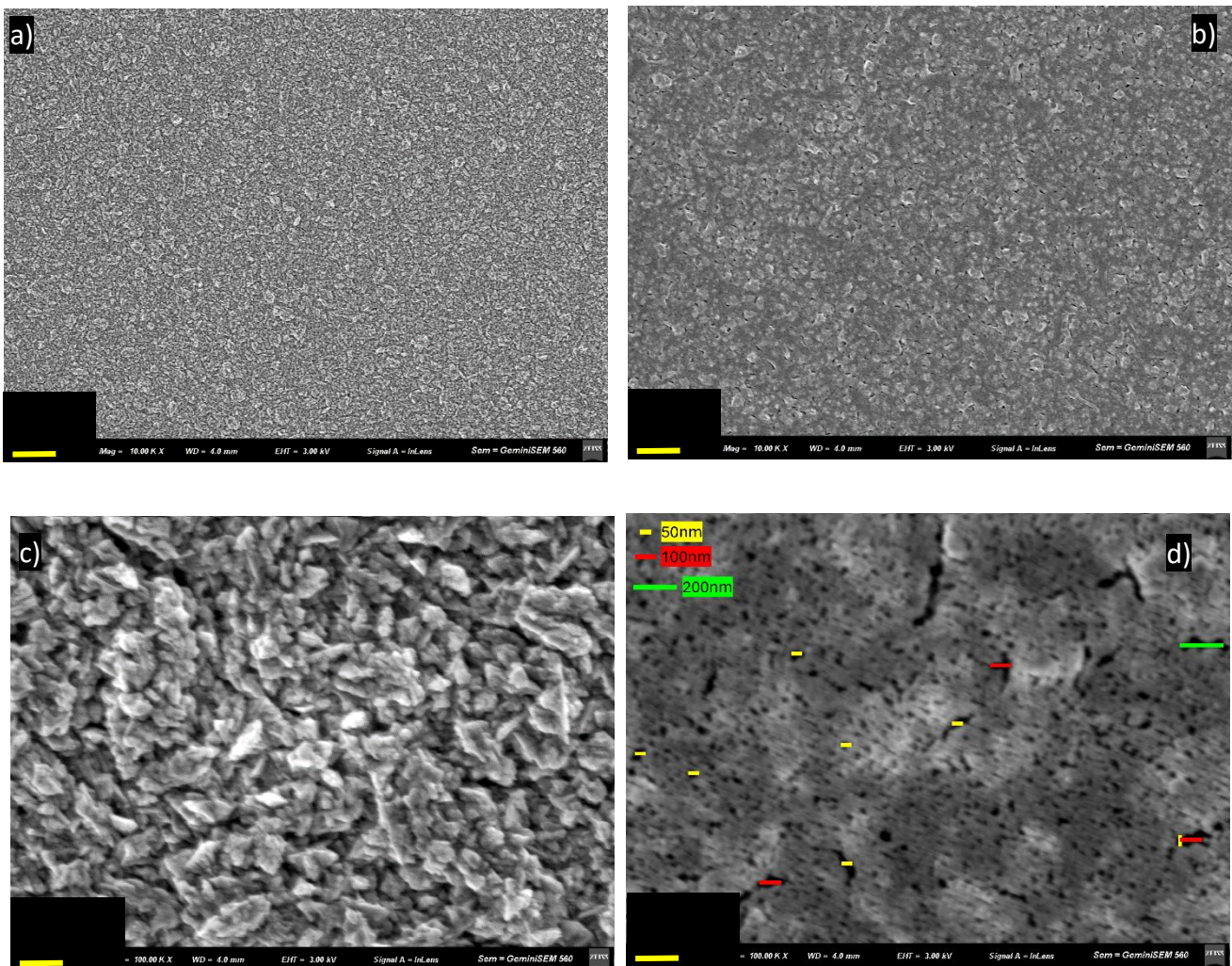


Figura 40. Imagen SEM de la superficie ZnO; a) FTO/ZnO magnificación 10k, b) FTO/ZnO [AA] magnificación 10k, c) FTO/ZnO magnificación 100k, d) FTO/ZnO[AA] magnificación 100k

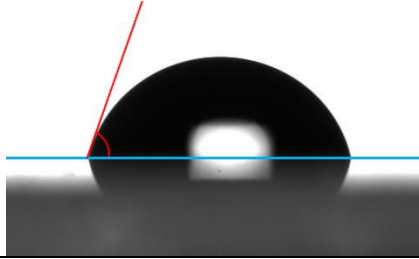
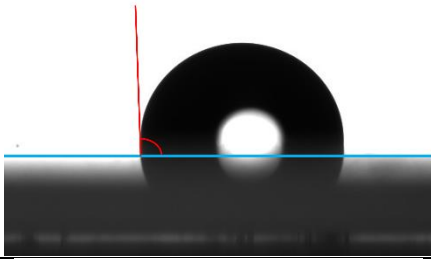
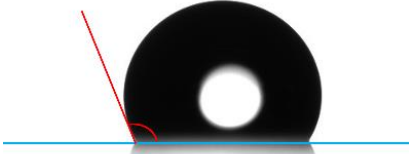
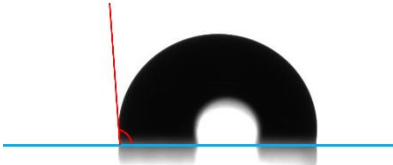
Este ataque químico superficial explica la ligera reducción de la intensidad de los picos de ZnO en el difractograma, aunque la fase wurtzita se mantiene, evidenciando que el *etching* es superficial y no elimina completamente la capa cristalina. En los espectros UV-Vis, el tratamiento con ácido acético provocó un aumento en la absorbancia cerca del borde de absorción ($\sim 365 \text{ nm}$), lo que podría asociarse con cambios en el tamaño de grano y el aumento del área superficial, favoreciendo la interacción con la luz. Además, la eliminación parcial de grupos hidroxilo superficiales —reportados como factores de degradación para la perovskita— podría mejorar la estabilidad química en la interfase ZnO/perovskita.

Se realizaron mediciones del ángulo de contacto (AC) para las capas de ZnO depositadas sobre sustratos de vidrio y FTO, evaluando además el efecto del tratamiento con AA en cada caso. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 9. Las mediciones se llevaron a cabo bajo condiciones ambientales, utilizando un volumen de $5 \mu\text{L}$ de agua destilada para cada gota. Para cada muestra, se determinó el valor medio del AC a partir de tres mediciones, realizadas en diferentes posiciones sobre la muestra.

Los resultados de ángulo de contacto obtenidos para el ZnO se resumen en la Tabla 9, donde muestran un comportamiento diferenciado según el tipo de sustrato y el tratamiento. En el caso del ZnO depositado sobre sustrato de vidrio, la muestra sin tratamiento presenta un ángulo promedio de $81,33^\circ$, lo que corresponde a una superficie hidrofílica. Sin embargo, tras el tratamiento con AA, el ángulo aumenta a $92,68^\circ$, esto hace a la capa hidrofóbica indicando una disminución de la energía superficial.

Por el contrario, para el FTO/ZnO, aunque ambas superficies se mantuvieron en régimen hidrofóbico, el tratamiento con AA redujo el ángulo de contacto de $\sim 122^\circ$ a $\sim 99^\circ$, lo que se traduce en un aumento de γ_s y, por lo tanto, en una superficie ligeramente más favorable a la interacción con líquidos.

Tabla 9. Resultados de ángulo de contacto para ZnO sobre sustrato de vidrio y FTO, con y sin tratamiento de AA.

Muestras	Angulo de contacto medio (°)	Imágenes
Vidrio/ZnO	$81,33 \pm 1,69$	
Vidrio/ZnO[AA]	$92,675 \pm 2,88$	
FTO/ZnO	$122,06 \pm 0,54$	
FTO/ZnO[AA]	$99 \pm 0,80$	

Si bien los modelos de Wenzel y Cassie–Baxter descritos en la sección 3.3.4 se utilizan comúnmente para describir estados ideales de mojado en superficies rugosas, los resultados obtenidos no permiten asignar de manera concluyente ninguno de estos modelos, dado que dicha identificación requiere información adicional sobre la rugosidad efectiva, la histéresis angular y la fracción de área sólida en contacto con el líquido. En este sentido, los cambios observados en el ángulo de contacto se interpretan principalmente como una modificación de la energía superficial efectiva de las capas de ZnO.

Esta diferencia puede explicarse a partir de la morfología observada en las imágenes SEM. En el sistema vidrio/ZnO, la capa tratada con AA muestra una textura modificada, con una rugosidad más compacta y heterogénea (ver Figura 39), lo que reduce la humectabilidad de la interfaz y sugiere una disminución de la energía libre superficial. En el caso de FTO/ZnO con AA, además de una rugosidad igualmente compacta y heterogénea, se evidencia la presencia de agujeros en la superficie (ver Figura 40.d). Estos agujeros generan un anclaje superficial de la gota siempre que la energía superficial sólido-líquido (γ_{SL}) supere a la fuerza de cohesión interna del líquido, lo que se refleja en la disminución del ángulo de contacto tras el tratamiento. En conjunto, estos resultados indican que tanto la composición química superficial como la topografía de la capa influyen de manera simultánea en el comportamiento de humectabilidad del ZnO, y que la respuesta al tratamiento con AA depende fuertemente de la naturaleza del sustrato subyacente.

5.4. Conclusiones

El desarrollo experimental presentado en este capítulo permitió estudiar la síntesis, deposición y caracterización estructural, óptica y superficial del óxido de zinc (ZnO), empleado como capa de transporte electrónico (ETL) para ser implementada en celdas solares de perovskita híbridas, en concordancia, con los resultados de simulación presentados en el capítulo 4. Se estableció un protocolo de deposición reproducible mediante la técnica de *spray pyrolysis*, partiendo de soluciones precursoras de acetato de zinc disueltas en etanol y modificadas con ácido acético glacial, lo que permitió obtener capas homogéneas, transparentes y con la estructura cristalina característica de la fase hexagonal wurtzita.

Los resultados demostraron que los parámetros experimentales influyen significativamente en la morfología y calidad estructural de las películas. En el estudio de variación de volumen (10, 20 y 30 mL), se observó que un mayor volumen favorece la formación de películas con mayor tamaño de cristal, coherente con el incremento en la intensidad de los picos de difracción y la disminución del ensanchamiento de los mismos. Sin embargo, los parámetros de red se mantuvieron estables, con una relación c/a cercana al valor ideal ($\sim 1,602$), lo que confirma la obtención de una estructura bien ordenada y libre de deformaciones significativas. Este comportamiento sugiere un crecimiento preferencial orientado en la dirección (002), típico de ZnO sintetizado por *spray pyrolysis* en condiciones óptimas.

El análisis comparativo entre sustratos evidenció una marcada influencia del material base en el proceso de cristalización. Las películas depositadas sobre vidrio presentaron

granos más pequeños y morfología ovalada, mientras que las obtenidas sobre FTO mostraron una microestructura más densa, con granos equiaxiales y de mayor tamaño ($\sim 30\text{ nm}$ frente a $\sim 11\text{ nm}$ para el vidrio). La microdeformación (ezz) al ser contante indica que, dentro del rango de espesores estudiado, el proceso de relajación de tensiones aún no es dominante, manteniendo una estructura uniforme y sin defectos mayores.

En la segunda parte del estudio se evaluó el efecto de tratamientos superficiales con distintos ácidos (clorhídrico, sulfúrico y acético) sobre las capas de ZnO. Los resultados mostraron que los ácidos fuertes (HCl y H_2SO_4) generan un ataque químico severo, evidenciado por la desaparición de los picos característicos del ZnO en los difractogramas y por la pérdida del borde de absorción en los espectros UV-Vis, lo que indica una degradación de la capa. En contraste, el tratamiento con ácido acético (AA) produjo una modificación más controlada: las películas conservaron su fase wurtzita y mejoraron ligeramente su transmitancia (de $\sim 94\%$ a $\sim 97\%$), sin alteraciones estructurales significativas.

Los análisis SEM confirmaron que el tratamiento con AA genera un *etching* químico superficial moderado, suavizando las aristas y produciendo microagujeros de $30 - 100\text{ nm}$. Los resultados de ángulo de contacto evidenciaron que el tratamiento modifica tanto la energía superficial como el régimen de humectabilidad. En el sistema vidrio/ZnO, el AA aumentó el ángulo de contacto, indicando una transición hacia un comportamiento más hidrofóbico; mientras que en FTO/ZnO, el ángulo disminuyó, sugiriendo una superficie más favorable a la interacción con líquidos. Este comportamiento, asociado al modelo de Cassie–Baxter, demuestra que la textura y la topografía influyen conjuntamente en la respuesta superficial.

En conjunto, los resultados obtenidos confirman que la metodología de síntesis empleada permite obtener capas de ZnO de alta calidad estructural, y que el tratamiento con ácido acético constituye una estrategia efectiva de pasivación superficial, al modificar químicamente la superficie sin deteriorar la fase cristalina ni su transparencia óptica. Estas propiedades son fundamentales para mejorar la compatibilidad entre el ZnO y la capa de perovskita.

6. CAPITULO VI: FABRICACIÓN Y SIMULACIÓN DE CSP

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos con la fabricación de la CSP utilizando como capa absorbente una estructura de perovskita híbrida ($MAPbI_3$), como ETL la capa de ZnO por *spray pyrolysis* (con y sin tratamiento con AA) y como HTL a la molécula Spiro OMeTAD. Se realizaron mediciones de curvas JV con el fin de evaluar el desempeño fotovoltaico de los dispositivos, obteniendo parámetros como la eficiencia de conversión, así como las resistencias serie y paralelo de las celdas.

A partir de los resultados experimentales, se implementaron simulaciones numéricas en SCAPS-1D utilizando tanto valores medidos como parámetros teóricos reportados en la literatura para los distintos materiales. De este modo, fue posible estimar propiedades intrínsecas de los dispositivos (como el espesor efectivo de las capas y la concentración de portadores, entre otras) que no pudieron determinarse experimentalmente. Finalmente, se presenta un estudio de optimización de las celdas mediante simulaciones, con el objetivo de identificar las condiciones que podrían conducir a un mejor desempeño fotovoltaico.

6.1 Fabricación de la celda solar

La fabricación de la celda solar se lleva a cabo en diferentes etapas, las cuales fueron expuestas en el capítulo 3. Siguiendo el procedimiento para la fabricación de los dispositivos en la Tabla 10 se resumen los parámetros utilizados para la fabricación de cada una de las capas.

Tabla 10. Parámetros de síntesis y disposición para las capas que conforman la CSP híbrida.

	ETL: ZnO	Perovskita: MAPbI ₃	HTL: Spiro OMeTAD
Síntesis	$m_{az}: 1,31gr$ → 60ml ethanol 96% AA: 375μl	$m_{PbI_2}: 1,869 gr$ → 288μl DMSO $m_{MAI}: 0,642 gr$ → 3ml DMF	$m_{Spiro}: 0,092gr$ → 1ml clorobenzeno TBP: 35,93 μl Li: 0,028gr → 52,8 μl acetronitilo
Deposición	V: 30 ml h: 18cm T: 350 °C	V: 100 μl R: 4000 RPM 40 seg	V: 80 μl R: 3000 RPM 30 seg

Durante la deposición de la perovskita es fundamental controlar las condiciones de humedad, ya que estas influyen directamente en la calidad de la película y en su

posterior cristalización. Para reducir la humedad dentro del equipo de *spin coating*, se utilizó un compresor con aire seco, el cual pasa a través de una torre con sílica gel. En este procedimiento, la tapa del *spin coating* se mantuvo cerrada durante 10 segundos antes de la deposición, este tiempo es el necesario para bajar la humedad de la atmósfera interna (>30%) el cual puede variar según las condiciones ambientales del laboratorio.

Posteriormente, se consideró el momento de incorporación del anti disolvente (clorobenceno), el cual es determinante para inducir la cristalización controlada de la perovskita. En este caso, el clorobenceno se depositó 15 segundos después de iniciado el centrifugado. La elección de este tiempo es crítica, pues un retraso o una aplicación prematura pueden afectar la formación de granos y la uniformidad de la película, repercutiendo en la calidad final de la capa activa.

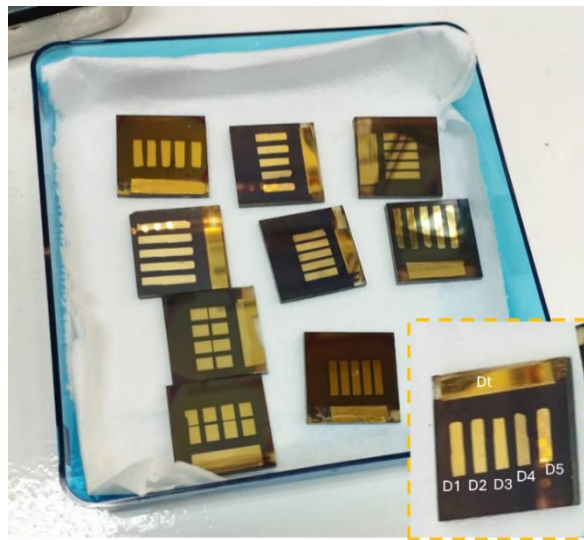


Figura 41. Imagen de los dispositivos fabricados.

La Figura 41 muestra los dispositivos fabricados, donde la máscara utilizada para la deposición de los contactos no fue la misma en todos los casos. En total, se construyeron nueve dispositivos con variaciones en el número de “dedos” de contacto, que oscilaron entre cuatro y cinco. Para la caracterización eléctrica, se utilizó un simulador (descrito en el capítulo 3), la calibración se lleva a cabo con una celda de referencia, en este caso na celda de silicio con el fin de establecer las condiciones de iluminación, determinando una distancia de 24cm, entre la muestra la fuente. Posteriormente, se midió la respuesta de cada dispositivo bajo condiciones de iluminación controlada[81].

Medimos la respuesta usando el *MSU*, donde a las sondas se les acopló un hilo de oro para garantizar un contacto eléctrico adecuado sobre los dedos metálicos. Con ayuda de microcontroladores, se posicionó una de las puntas de prueba sobre el Dt y la otra

sobre cada uno de los electrodos individuales (D1, D2, D3, D4, D5). Este procedimiento debe ejecutarse con precisión para evitar dañar los contactos de oro.

Se registraron las curvas JV bajo condiciones de iluminación, realizando barridos en ambas direcciones (*forward* y *reverse*) con el objetivo de analizar la presencia de histéresis en los dispositivos. Este procedimiento se repitió para cada uno de los electrodos, lo que permitió evaluar la homogeneidad de la respuesta eléctrica de la celda y estimar posibles variaciones entre los diferentes contactos.

La histéresis en celdas solares de perovskita es un fenómeno ampliamente documentado y puede atribuirse tanto a condiciones de medición como: la velocidad de barrido, el tiempo de espera, la temperatura y la polarización inicial, así como a factores intrínsecos relacionados con las interfases entre la perovskita y las capas de transporte de carga (ETL y HTL)[82], [83], [84].

Entre los mecanismos más aceptados que generan histéresis se encuentra la migración de iones (por ejemplo, I^- , MA^+ , Pb^{+2}) dentro de la capa de perovskita bajo la influencia del campo eléctrico aplicado, lo que conduce a la acumulación de carga en las interfaces y a variaciones locales en el potencial eléctrico. Además, defectos en la interfase perovskita/ETL o perovskita/HTL pueden actuar como trampas de carga, favoreciendo fenómenos de recombinación no radiativa y polarización retardada, intensificando la histéresis observada [84].

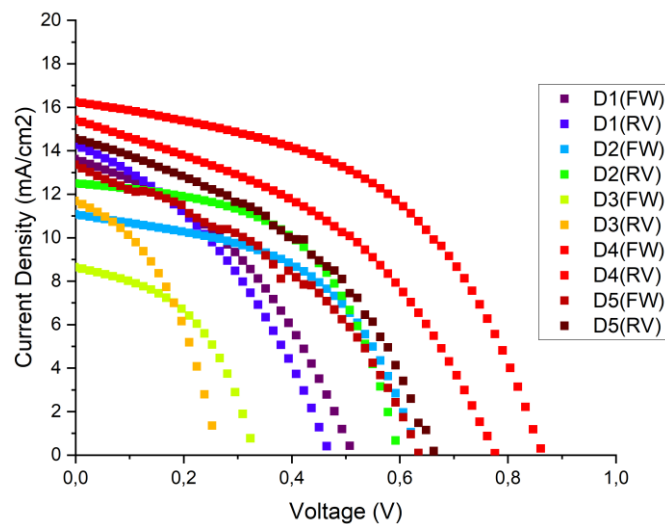


Figura 42. Curva JV de los diferentes contactos del dispositivo, tanto en *forward* como en *reverse*.

En la Figura 42 se presentan las curvas JV obtenidas para los cinco contactos (D1–D5) de uno de los dispositivos fabricados. Para cuantificar la histéresis en las curvas JV, se

emplearon dos métricas complementarias: el índice por área (*Degree of Hysteresis, DoH*) [85] y el índice de histéresis basado en eficiencia (H_I)[86].

$$D_oH = \frac{(A_{RV} - A_{FW})}{\max(A_{RV}, A_{FW})} \quad \text{Ec. 23}$$

$$H_I = \frac{(PCE_{RV} - PCE_{FW})}{PCE_{RV}} \quad \text{Ec. 24}$$

El D_oH evalúa la diferencia relativa entre las áreas bajo las curvas medidas en sentido directo (FW) e inverso (RV) siendo A_{RV} y A_{FW} el área de las curvas en reverso y directo respectivamente, permitiendo identificar tanto la magnitud como la dirección de la histéresis (normal o inversa). Por otro lado, el H_I se calcula a partir de las eficiencias de conversión de potencia obtenidas en ambas direcciones, proporcionando una medida global del impacto de la histéresis sobre el rendimiento del dispositivo.

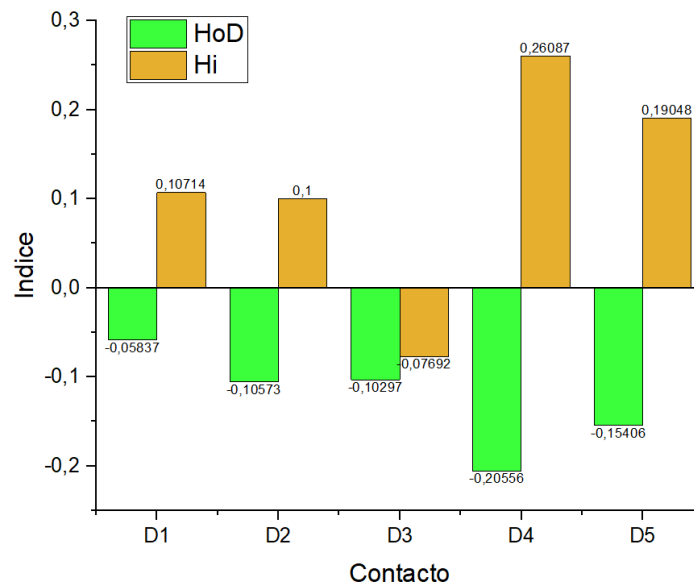


Figura 43. Histograma de histéresis de los contactos de la celda.

En la Figura 43 se comparan ambos índices para los cinco contactos analizados, evidenciando variaciones significativas en la respuesta de los dispositivos. Los resultados muestran que los contactos D1 y D2 presentan valores bajos de histéresis, lo que indica una respuesta relativamente estable entre los barridos directo e inverso. Para el contacto D3 se observa una histéresis ligeramente mayor, mientras los contactos D4 y D5 muestran los valores más altos, con $H_I \approx 26\%$ y 19% , respectivamente, evidenciando una mayor dependencia de la trayectoria de barrido y posibles efectos de acumulación de carga o defectos locales en la interfaz. En conjunto, estos resultados muestran que la histéresis varía de forma significativa entre los diferentes dedos de contacto, lo que sugiere la presencia de inhomogeneidades en la respuesta eléctrica de la celda.

Cabe destacar que en el caso de D3 se obtiene un índice negativo de histéresis. Este comportamiento indica una inversión en la respuesta entre los barridos directo e inverso, donde el desempeño es mayor durante el barrido forward. Sin embargo, la literatura señala que el signo del índice de histéresis no posee una interpretación física única, ya que depende fuertemente del protocolo experimental, la velocidad de barrido y el estado inicial del dispositivo. Por esta razón, el índice de histéresis debe interpretarse principalmente como una medida comparativa de la magnitud del efecto histórico y no como un descriptor absoluto de un mecanismo específico[85], [87].

6.3. Simulación y optimización de la CSP

A partir de este resultado se tomó como referencia el contacto que presentó la mayor eficiencia dentro del dispositivo. Considerando los parámetros obtenidos de la caracterización del ZnO sintetizado, junto con valores reportados en la literatura para las capas de perovskita y Spiro-OMeTAD, se simuló la celda solar con el objetivo de estimar propiedades eléctricas y ópticas de los materiales que no pudieron ser determinadas experimentalmente.

A partir de las curvas JV se calcularon las resistencias en serie (R_s) y en paralelo o shunt (R_{sh}) tal como se muestra en la sección 3.4.2. Estos valores se emplearon para ajustar la simulación de manera más precisa, permitiendo analizar la contribución de cada capa y explorar condiciones de optimización que ayuden a comprender y mitigar las limitaciones observadas en el desempeño experimental.

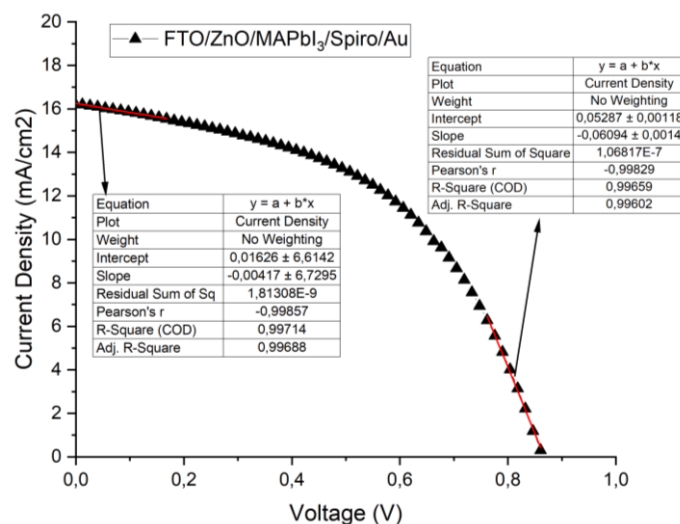


Figura 44. Curva J–V experimental del dispositivo FTO/ZnO/MAPbI₃/Spiro/Au, junto con los ajustes lineales en las regiones de baja tensión y cercanas al Voc para la estimación de R_s y R_{sh} .

Este método, aunque aproximado, permite una determinación práctica y directa de las resistencias a partir de un único barrido JV, y resulta particularmente útil para ajustar modelos de simulación y correlacionar las pérdidas resistivas con la eficiencia experimental del dispositivo.

En la Figura 44 se muestra la curva JV correspondiente al dispositivo con estructura FTO/ZnO/MAPbI₃/Spiro/Au, donde se calculó el valor de las pendientes para Rs y Rsh. A partir del ajuste lineal en la región próxima a la zona lineal en baja tensión, se obtuvo una pendiente de $-0,00417 \text{ Acm}^2/\text{V}$, correspondiente a $Rsh \approx 239,8 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, mientras que en la zona cercana a la región de inversión de corriente se obtuvo una pendiente de $-0,06084 \text{ Acm}^2/\text{V}$, asociada a una resistencia serie de $Rs \approx 16,6 \text{ } \Omega\text{cm}^2$. Una R_s elevada sugiere limitaciones en el transporte de carga, posiblemente asociadas a la calidad de la interfaz ZnO/perovskita.

Para reproducir la respuesta experimental de la curva JV mediante simulación, se emplearon parámetros de referencia de los materiales reportados en la literatura, complementados con datos experimentales propios, como la banda prohibida del ZnO y la absorbancia medida experimentalmente en este trabajo. El análisis se centró en la determinación de espesores y densidades de defectos de los materiales, encontrando un rango de valores en los cuales la respuesta de la curva JV se asemeja de manera consistente a la obtenida experimentalmente (ver Tabla 11).

Tabla 11. Rangos optimizados para t : espesor y N_t : densidad de defectos de las capas de la celda.

Parámetros	ZnO	MAPbI ₃	Spiro OMeTAD
t (nm)	$\sim 100 - 140$	$\sim 420 - 440$	$\sim 100 - 120$
N_t (eV)	$\sim 1 \times 10^{16} - 10^{17}$	$\sim 1 \times 10^{19}$	$\sim 1 \times 10^{14} - 10^{17}$

Teniendo en cuenta que los valores de Rs y Rsh medidos corresponden a valores aproximados, se ajustó el valor de Rs con el fin de mejorar la precisión de la simulación de la curva JV, obteniendo una mejor respuesta para un $Rs \approx 15 \text{ } \Omega\text{cm}^2$. En la Tabla 12 y Tabla 13 se muestran los parámetros físicos y la configuración de defectos utilizados para la simulación.

Tabla 12. Parámetros físicos utilizados en las simulaciones para la celda FTO/ZnO/MAPbI3/Spiro/Au.

Parámetros	ZnO	MAPbI3	Spiro OMeTAD
t (nm)	140	420	100
E_g (eV)	3,27	1,5	2,91
ϵ_r	9	30	3
χ (eV)	4	3,93	2,2
μ_n ($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	100	50	1×10^{-4}
μ_p ($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	25	50	1×10^{-4}
N_C (cm^{-3})	$2,2 \times 10^{18}$	$2,5 \times 10^{20}$	$2,5 \times 10^{20}$
N_V (cm^{-3})	$1,9 \times 10^{19}$	$2,5 \times 10^{20}$	$2,5 \times 10^{20}$
N_D (cm^{-3})	1×10^{19}	0	0
N_A (cm^{-3})	0	$2,14 \times 10^{17}$	1×10^{18}

Tabla 13. Configuración para los defectos dentro de la simulación en SCAPS-1D.

Parámetros	ZnO	MAPbI3	Spiro OMeTAD
sección eficaz de captura de electrones (cm^2)	2×10^{-14}	1×10^{-16}	2×10^{-14}
sección eficaz de captura de huecos (cm^2)	2×10^{-14}	2×10^{-17}	2×10^{-14}
N_t (cm^{-3})	1×10^{17}	1×10^{19}	1×10^{17}

Como se aprecia en Figura 45, la curva JV simulada presenta una buena concordancia con la curva experimental, lo cual valida el ajuste realizado en los parámetros del modelo. Para cuantificar dicha concordancia, se calculó el error relativo entre los valores simulados y los experimentales de las principales métricas fotovoltaicas: (FF, eta, Voc, Jsc). En la Tabla 14 se resumen los resultados obtenidos. Puede observarse que el error relativo se mantiene en valores por debajo del 8%, lo cual indica que la simulación reproduce adecuadamente el comportamiento experimental del dispositivo.

Tabla 14. Parámetros de salida de la celda simulada y la celda experimental con su respectivo error relativo.

Parámetros	Experimental	Simulado	Error relativo (%)
PCE (%)	6,95	6,66	4,87
V_{oc} (V)	0,86	0,80	7,43
J_{sc} (mA/cm^2)	16,24	16,52	1,71
FF (%)	49,48	49,99	1,03

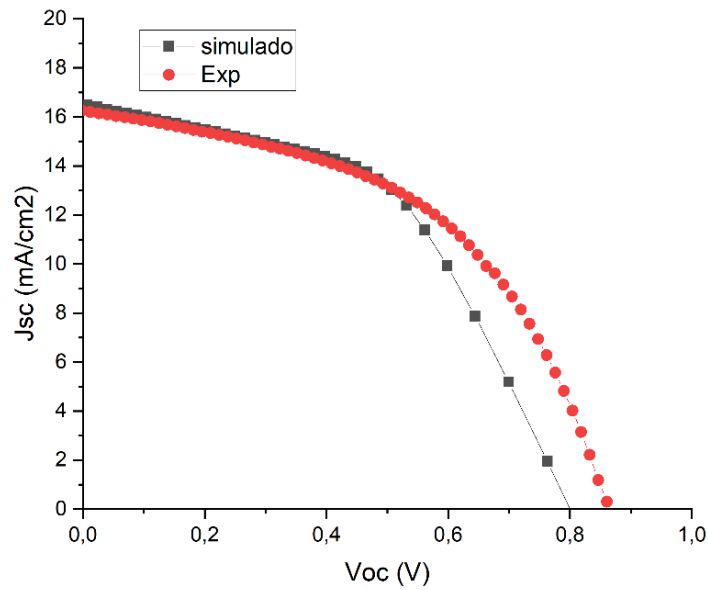


Figura 45. Comparación de la curva J–V del dispositivo FTO/ZnO/MAPbI₃/Spiro/Au simulado y experimental.

La simulación del dispositivo nos permitió estimar parámetros propios de cada capa, así como comprender los procesos internos que determinan su desempeño. En este caso, se representó el perfil espacial de generación y recombinación dentro de la celda, lo que brinda una visión más clara del origen de la respuesta obtenida experimentalmente. El análisis de la curva generación–recombinación permite identificar en qué regiones del dispositivo ocurre una mayor producción de portadores y dónde predominan las pérdidas asociadas a la recombinación.

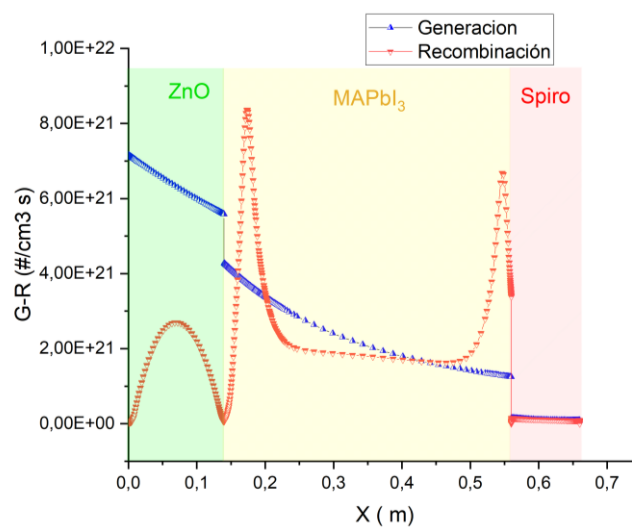


Figura 46. Curva de generación-recombinación de la celda simulada FTO/ZnO/MAPbI₃/Spiro/Au.

La Figura 46 muestra como la concentración de recombinación en la región ETL/perovskita sugiere que el principal limitador de nuestro dispositivo no es el volumen de la perovskita sino la calidad de la interfase ZnO/perovskita (altas densidades de trampas). Este comportamiento es coherente con el carácter resistivo del material, evidenciado en los valores obtenidos de $R_s = 15\Omega cm^2$ y $R_{sh} = 239,8\Omega cm^2$. Para obtener un mejor resultado para la combinación de ZnO dentro de la celda híbrida MAPbI₃, es necesario pasivar la capa de ZnO, para reducir la densidad de defectos en la interfase ZnO/MAPbI₃, tal como se ha mostrado en otros trabajos[88].

6.4. Respuesta de la CSP con el tratamiento del ZnO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las CSP híbridas con ZnO como capa de transporte electrónico, analizando la influencia del tratamiento con ácido acético (AA) sobre las propiedades eléctricas de la celda. Para ello, se comparó la respuesta de los dispositivos con y sin el tratamiento superficial, evaluando sus curvas JV bajo diferentes condiciones de medición, estos resultados corresponden a un lote nuevo de dispositivos construidos.

Como se mencionó anteriormente, la velocidad de barrido de voltaje durante la medición de las curvas JV tiene un impacto significativo en la forma y los parámetros fotovoltaicos obtenidos, particularmente en la histéresis. Este fenómeno se asocia a procesos dependientes del tiempo dentro del dispositivo, tales como la migración de iones móviles, el llenado y vaciado de trampas interfaciales, o la acumulación de cargas en las interfaces entre las capas[82]. Cuando se realiza un barrido rápido, estos procesos no alcanzan a equilibrarse, reflejando un comportamiento transitorio; en cambio, un barrido lento permite que las cargas o iones se redistribuyan, acercando la respuesta al estado estacionario.

Por esta razón, se implementó un protocolo de medición con barridos rápidos (933 mV/s) y lentos (14 mV/s), con el fin de identificar la influencia de dichos procesos en la respuesta eléctrica de la celda y cuantificar el grado de histéresis. La medición con barrido rápido permitió evaluar la homogeneidad de la respuesta eléctrica de los distintos contactos de cada celda, tanto en dirección forward como reverse. Con esta medición se buscó evaluar la calidad de los contacto y la uniformidad de la capa activa, ya que minimiza los efectos transitorios asociados a la migración iónica y a las trampas interfaciales, ofreciendo una respuesta más cercana al comportamiento intrínseco del dispositivo.

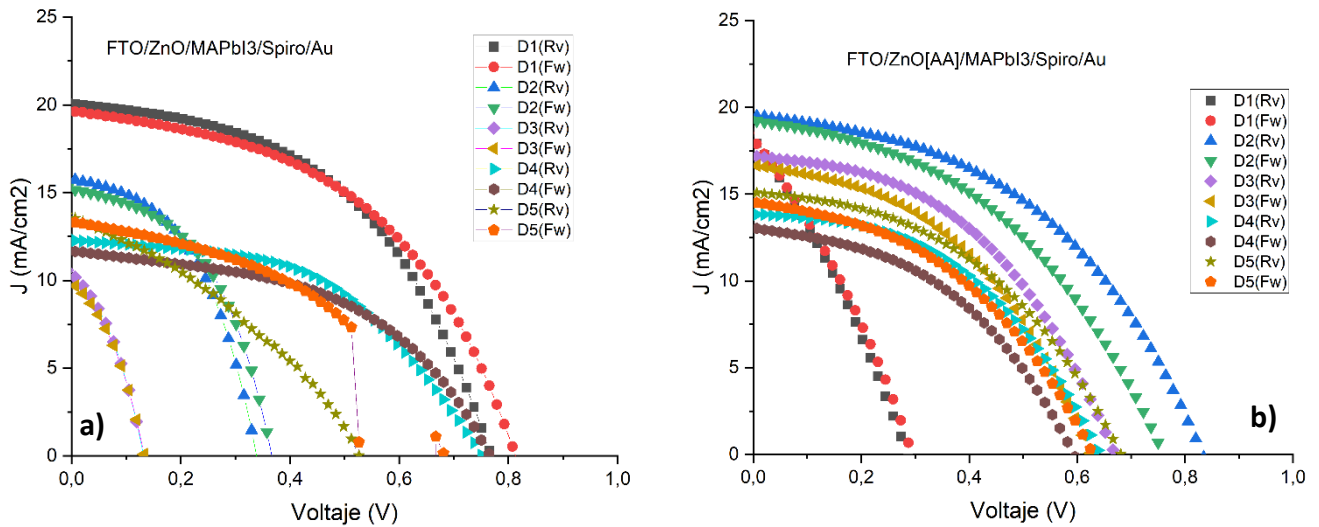


Figura 47. Curva JV de los diferentes contactos de los dispositivos, tanto en forward como en reverse a) CSP híbrida con ZnO sin tratamiento y b) CSP híbrida con ZnO pasivada con AA.

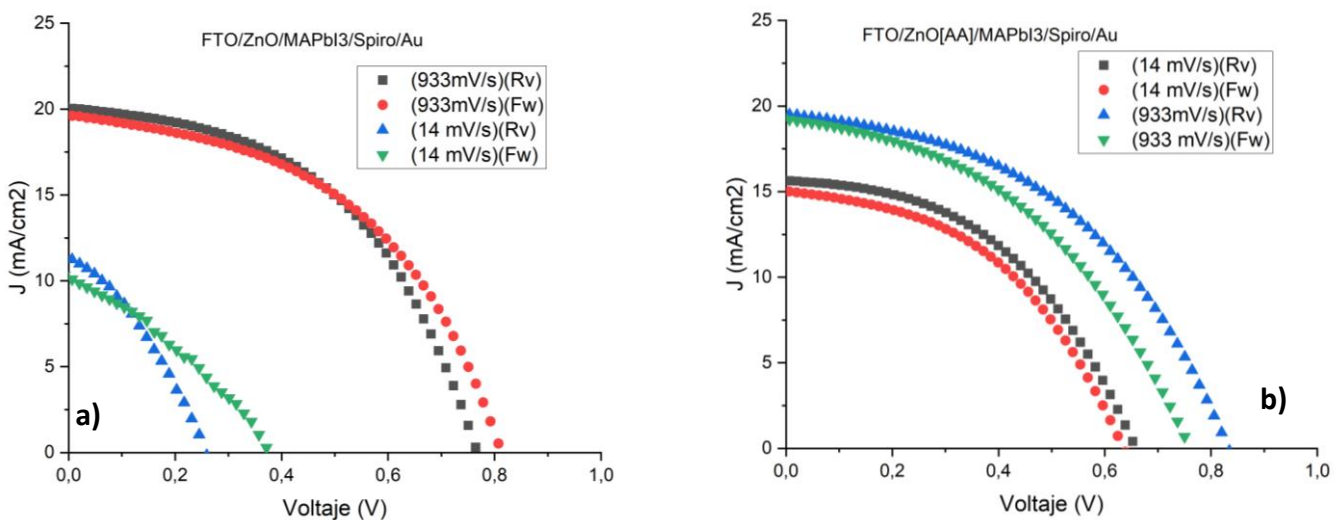


Figura 48. a) Curvas JV de las celdas FTO/ZnO/MAPbI₃/Spiro/Au y b) FTO/ZnO[AA]/MAPbI₃/Spiro/Au medidas a velocidades de barrido de 933 mV/s y 14 mV/s, en direcciones forward (Fw) y reverse (Rv).

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta la respuesta JV obtenida para los diferentes contactos de las celdas con ZnO sin tratamiento y con ZnO tratado con AA. En el caso de la celda sin tratamiento, se observa una mayor dispersión entre los distintos contactos, reflejando una respuesta menos homogénea y posiblemente afectada por irregularidades locales en la interfaz ZnO/perovskita. Por el contrario, la celda tratada con AA muestra curvas más consistentes entre sí, indicando una mejor uniformidad de los contactos y una extracción de carga más eficiente. Este resultado sugiere que el tratamiento superficial con AA mejora la calidad interfacial del

ZnO, reduciendo defectos o trampas superficiales y promoviendo una distribución de potencial más equilibrada a lo largo del dispositivo.

La influencia de la velocidad de barrido sobre la respuesta eléctrica de las celdas solares, tanto para el ZnO sin tratamiento como para la muestra pasivada con AA se muestra en la Figura 48. Para el caso del ZnO sin tratamiento, el dispositivo presenta una curva JV relativamente estable cuando se emplea un barrido rápido (933 mV/s), con valores de corriente y voltaje que se mantienen consistentes entre los barridos forward y reverse. Sin embargo, al reducir la velocidad a 14 mV/s , la curva muestra una notable pérdida de la J_{sc} y una disminución general del rendimiento. Este comportamiento indica la presencia de procesos dependientes del tiempo, como la acumulación de carga en trampas interfaciales o la migración iónica, que generan recombinación adicional cuando el dispositivo permanece más tiempo polarizado durante la medición.

Tabla 15. Parámetros eléctricos comparativos de las celdas solares con y sin tratamiento con ácido acético (AA) en la capa de ZnO, incluyendo valores de referencia reportados en la literatura.

Celdas	Vel. (mV/s)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	H_I
<i>ZnO/MAPbI3/Spiro</i>	933	0,79	19,61	48,99	7,62	0,013
	14	0,36	10,09	34,95	1,26	0,21
<i>ZnO[AA]/MAPbI3/Spiro</i>	933	0,82	19,50	46,12	7,38	0,15
	14	0,61	15,01	47,37	4,34	0,087
<i>ZnO_{N2}/MAPbI3/Spiro</i> [89]	45	1,01	14,3	61,3	8,9	-
<i>ZnO_{O2}/MAPbI3/Spiro</i> [89]	45	0,98	14	62,7	8,7	-

En la Tabla 15 se resume la respuesta eléctrica de ambas celdas bajo los dos regímenes de barrido de voltaje, así como el grado de histéresis observado. También se muestra la respuesta de una celda con las mismas características, con la diferencia que fabrican ZnO por spray pyrolysis usando como gas transportador N_2 (ZnO_{N2}) y O_2 (ZnO_{O2}).

Para la celda con ZnO sin tratamiento superficial, se observa una marcada degradación del rendimiento al emplear un barrido lento (14 mV/s), evidenciada por una reducción significativa de J_{sc} ($\sim 19,6 \text{ mA/cm}^2$ a $\sim 10,1 \text{ mA/cm}^2$), FF ($\sim 49\%$ a $\sim 35\%$) y, en consecuencia, de la eficiencia pasando de un $7,6\%$ a $1,3\%$. Este deterioro se acompaña de un incremento sustancial del índice de histéresis, lo que indica una fuerte dependencia de la respuesta eléctrica con el tiempo de medición. La mayor sensibilidad de J_{sc} y del FF frente a la velocidad de barrido, en comparación con V_{oc} , sugiere que los procesos responsables de esta degradación afectan principalmente la dinámica de transporte y extracción de carga, más que el establecimiento del potencial interno del dispositivo.

Este comportamiento es consistente con la presencia de procesos dependientes del tiempo asociados a la interfase ZnO/perovskita, tales como la acumulación de carga en estados trampa interfaciales y la migración iónica dentro de la perovskita. Durante barridos lentos, el mayor tiempo bajo polarización favorece la redistribución de cargas e iones, lo que puede modificar localmente el campo eléctrico efectivo, incrementar la recombinación no radiativa y limitar la colección de portadores fotogenerados

En contraste, la celda con ZnO tratada con AA presenta una respuesta más estable frente a la reducción de la velocidad de barrido. También se observa una caída al barrido lento (J_{SC} de $19,5 \text{ mA/cm}^2 \rightarrow \sim 15,0 \text{ mA/cm}^2$; PCE de $\sim 7,4 \% \rightarrow \sim 4,3 \%$), el efecto es menos severo y el índice de histéresis disminuye (de $\sim 0,15$ a $\sim 0,087$). Esto sugiere que el tratamiento AA mejora la estabilidad de la interfaz ZnO/perovskita bajo condiciones de medición más exigentes, reduciendo la acumulación de carga o migración iónica que afecta al dispositivo cuando se mantiene más tiempo polarizado.

a comparación con dispositivos reportados en la literatura, en los que el ZnO es depositado bajo atmósferas controladas de N_2 u O_2 , refuerza la importancia crítica de la química superficial del ZnO en la estabilidad eléctrica de las celdas de perovskita. En este sentido, el tratamiento con AA emerge como una estrategia efectiva y de bajo costo para mejorar la calidad interfacial sin necesidad de modificar el proceso de crecimiento del óxido. En conjunto, estos resultados ponen de manifiesto que la combinación de barridos rápidos y lentos constituye una herramienta sensible para evaluar la estabilidad interfacial y distinguir entre el comportamiento intrínseco del dispositivo y los efectos dinámicos asociados a procesos dependientes del tiempo.

6.5. Conclusiones

Se sintetizó la capa de ZnO por spray pyrolysis como ETL en una celda solar de perovskita híbrida ($\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{MAPbI}_3/\text{Spiro} - \text{OMeTAD}/\text{Au}$) logrando obtener un 6,9 % de eficiencia. La celda solar presentó una respuesta altamente resistiva ($R_s \approx 15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $R_{sh} \approx 240 \Omega \cdot \text{cm}^2$) atribuido a problemas en la interfase perovskita/ETL. Con los valores estimados de resistencia del dispositivo y utilizando el software SCAPS-1D se reprodujo la curva experimental con errores relativos $< 8 \%$ en PCE , V_{oc} , J_{sc} y FF (PCE exp. 6,95 % vs. sim. 6,66 %), validando el conjunto de parámetros empleado. La optimización paramétrica señaló rangos que sustentan el buen ajuste y permitiendo estimar parámetros propios de los materiales utilizados en el dispositivo, los cuales no fueron medidos experimentalmente. El perfil de generación–recombinación de las simulaciones permitió corroborar que la alta resistividad del material se debe a la alta recombinación en la interfaz ETL/Perovskita.

Se midió la repuesta de la celda, utilizando capas de ZnO tratadas con ácido acético, en donde se utilizaron dos barridos de voltaje (933mV/s y 14mV/s) para evaluar la respuesta de los dispositivos, observando respuestas marcadas en la histéresis y respuesta eléctrica entre la celda con y sin tratamiento en la capa ZnO. Sin tratamiento, el dispositivo pierde rendimiento al pasar de 933 mV/s a 14 mV/s ($PCE \approx 7,6\% \rightarrow 1,3\%$, fuerte caída de J_{sc} y FF) y el índice de histéresis aumenta ($H_I \approx 0,013 \rightarrow 0,21$). Con pasivación con ácido acético (AA), el desempeño a barrido rápido se mantiene comparable ($PCE \approx 7,4\%$) y, aunque decrece con barrido lento, la degradación es menos severa ($PCE \approx 4,3\%$) y la histéresis disminuye ($H_I \approx 0,15 \rightarrow 0,087$). Esto indica que AA mejora la interfaz ZnO/perovskita, reduce trampas superficiales y aporta mayor reproducibilidad entre contactos.

En síntesis, el capítulo demuestra un circuito de diseño-fabricación-medición-simulación: se fabricaron celdas funcionales, se cuantificaron sus pérdidas (R_s/R_{sh} e histéresis), se validó un modelo SCAPS con error bajo y se identificó, con evidencia experimental y numérica, que la interfaz ZnO/MAPbI₃ es el cuello de botella principal. La pasivación con AA emerge como una ruta práctica para mejorar estabilidad y reproducibilidad; a futuro, su combinación con atmósferas controladas e ingeniería de defectos en la interfaz ofrece el camino más prometedor para elevar la eficiencia de estos dispositivos.

7. SIMULACION DE CSP-TANDEM

En este capítulo se presenta una introducción a las celdas solares en configuración tándem de perovskita, con especial énfasis en las estructuras de dos terminales (2T). Las arquitecturas tándem han surgido como una alternativa prometedora para superar el límite teórico de eficiencia de las celdas de una sola unión[13], al permitir una mejor gestión del espectro solar mediante la combinación de materiales con diferentes anchos de banda prohibida, en la Figura 49 se muestra la evolución de las celdas tándem en comparación con otras celdas de perovskita.

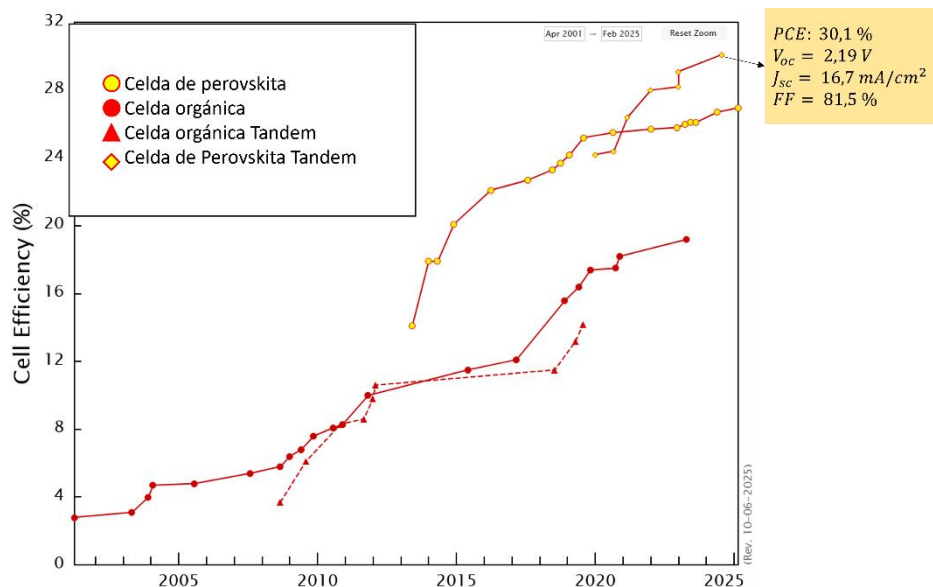


Figura 49. Evolución de eficiencia de celdas solares tándem de perovskita.

Dentro de esta estrategia, las celdas tándem perovskita–perovskita han cobrado gran relevancia debido a la flexibilidad composicional de estos materiales, que permite ajustar el bandgap de cada subcelda para lograr un emparejamiento óptimo de corrientes y maximizar la eficiencia global del dispositivo[90]. En particular, el uso de perovskitas híbridas e inorgánicas como $CsPbI_3$, $MAPbBr_3$ o $FAPbI_3$ ha permitido diseñar combinaciones que cubren un amplio rango espectral, desde la región visible hasta el infrarrojo cercano.

En las siguientes secciones se describirá la metodología de simulación empleada en SCAPS-1D, abordando las condiciones necesarias para representar de manera realista el comportamiento de una celda solar tándem, incluyendo aspectos como la igualación de corrientes entre las subceldas, el uso de espectros filtrados y los parámetros optoelectrónicos de los materiales utilizados. Finalmente, se presentarán los resultados

obtenidos para una celda tándem perovskita–perovskita, discutiendo su desempeño y las principales consideraciones de diseño que surgen de este análisis

7.1. Fundamentos de las celdas solares Tándem

Las celdas solares tándem se caracterizan por la integración de dos o más subceldas fotovoltaicas con diferentes anchos de banda prohibida (bandgap), dispuestas de forma tal que cada una aprovecha una fracción distinta del espectro solar. El principio fundamental consiste en que la subcelda superior, la de mayor bandgap, absorbe principalmente los fotones de alta energía (longitudes de onda cortas), mientras que la subcelda inferior, de menor bandgap, aprovecha los fotones de menor energía que atraviesan la primera.

De acuerdo con el modo en que las subceldas se interconectan eléctricamente, se distinguen principalmente dos configuraciones: tándem de dos terminales (2T) y de cuatro terminales (4T) (ver Figura 50).

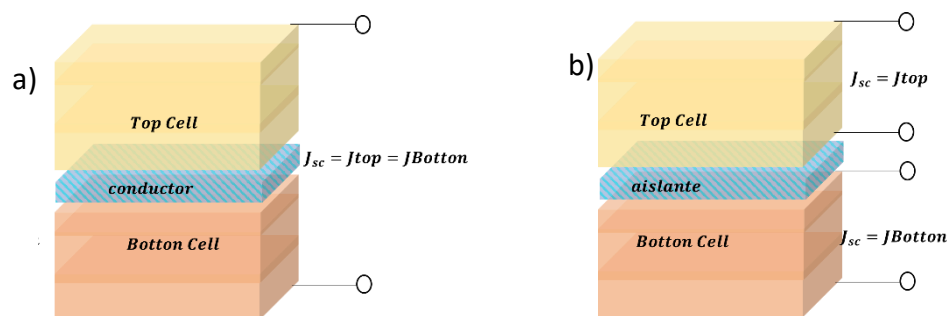


Figura 50. Esquema representativo de las celdas tándem en su configuración a) 2T y b) 4T.

En la configuración 2T, ambas subceldas están acopladas ópticamente en paralelo y conectadas eléctricamente en serie, compartiendo un electrodo intermedio o capa recombinante que facilita la recombinación de electrones y huecos provenientes de ambas subceldas. En esta configuración, las corrientes de corto circuito generadas por cada subcelda deben ser iguales (current matching o igualación de corrientes), ya que la corriente total del dispositivo está determinada por la subcelda que genera la menor corriente, mientras que el voltaje total del dispositivo corresponde a la suma de los voltajes individuales.

Las estructuras 4T consisten en dos celdas ópticamente acopladas, pero eléctricamente independientes, separadas por una capa dieléctrica o una interfaz ópticamente transparente que evita la recombinación directa de cargas. Cada subcelda posee sus propios contactos eléctricos y puede operar en su punto de máxima potencia, lo que

permite optimizar de manera independiente el voltaje y la corriente generada en cada una.

Si bien la configuración 4T facilita la caracterización independiente y evita las limitaciones por acoplamiento eléctrico, la configuración 2T presenta ventajas en términos de simplicidad estructural, compatibilidad con procesos de fabricación en monolito y mayor potencial de integración en módulos fotovoltaicos, siendo además el formato más empleado en simulaciones y modelado con herramientas como SCAPS-1D.

El diseño eficiente de una celda tándem requiere considerar no solo la adecuación de los bandgaps, sino también factores como la transparencia óptica de la subcelda superior, la alineación de niveles de energía entre capas adyacentes y la minimización de pérdidas por recombinación en la interfaz intermedia. Todos estos elementos determinan la magnitud de la corriente igualada entre las subceldas y el voltaje resultante, y constituyen la base del análisis que se desarrollará en las siguientes secciones.

7.1.1. Condiciones físicas para el acoplamiento y su implementación en simulaciones SCAPS-1D

En esta sección hablaremos de la metodología requerida para la simulación de las celdas tándem 2T, Dicha metodología está relacionada con las condiciones de funcionamiento de la celda y optimización de la misma, abarcando la elección de los materiales para las celda superior e inferior y su acoplamiento óptico y eléctrico.

La simulación de un dispositivo tándem con el software SCAPS-1D depende del equilibrio entre tres factores principales: (i) la selección de anchos de banda prohibida de las subceldas, para maximizar la absorción global, (ii) la representación precisa del espectro filtrado, y (iii) la igualación de corrientes de corto circuito (J_{sc}) entre subceldas. El cumplimiento de estas condiciones permite aproximar el comportamiento real del dispositivo y evaluar su eficiencia límite teórica bajo condiciones de iluminación estándar.

i) Elección de bandgap

La correcta selección del *bandgap* para las subceldas superior e inferior constituye un aspecto esencial en el diseño de celdas tándem. Este parámetro determina la fracción del espectro solar que cada subcelda puede aprovechar, y por tanto, condiciona la eficiencia global del dispositivo. La elección adecuada de los *bandgaps* permite

optimizar la absorción espectral combinada y superar el límite teórico de eficiencia de Shockley–Queisser establecido para las celdas de una sola unión (~33%)

En las celdas solares tándem conectadas en serie, la subcelda superior es la primera en recibir la radiación solar (AM1.5G), absorbiendo preferentemente los fotones de alta energía (longitudes de onda más cortas). De forma complementaria, la subcelda inferior aprovecha los fotones de menor energía que atraviesan la capa superior, permitiendo una utilización más eficiente del espectro solar. Para lograr un emparejamiento óptimo de corrientes entre ambas subceldas, los estudios teóricos y experimentales sugieren que el bandgap ideal de la subcelda superior debe situarse en el rango de 1.5 a 1.9 eV, mientras que el de la subcelda inferior debería estar entre 0.9 y 1.4 eV[91], [92].

En resumen, la elección del bandgap en una celda tándem está optimizada para un rango específico de energía fotónica. Este equilibrio es crucial para alcanzar altos valores de corriente fotogenerada y, en consecuencia, mejorar la eficiencia de conversión de potencia del dispositivo. En la Tabla 16 se muestran algunos ejemplos de diferentes capas de perovskita que pueden ser implementadas en las diferentes subceldas:

Tabla 16. Ejemplos de compuestos de perovskita con diferentes bandgap

Perovskita	Bandgap (eV)	Top cell	Bottom cell
<i>MAPbI3</i>	1,59[93]	x	
<i>CsPbI3</i>	1,72 [93]	x	
<i>FAPbI3</i>	1,51 [93]	x	
<i>FASnI3</i>	1,24 [93]		x
$FA_{0.75}MA_{0.25}Sn_{1-x}G_xI_3$	1,4 – 1,53[94]	x	x
<i>FACsSn_{0.5}Pb_{0.5}I₃</i>	1,2[95]		x

Escoger los materiales que constituyen las subceldas, es el primer paso para simular las celdas solares tándem. El software SCAPS-1D no permite construir celdas tándem como un solo dispositivo de manera directa, por lo que previamente es necesario caracterizar la respuesta de las subceldas de manera individual.

ii) Espectro filtrado

Como se mencionó anteriormente, la subcelda superior recibe directamente la radiación solar incidente, mientras que la subcelda inferior se ilumina únicamente con la fracción del espectro que atraviesa la primera. Esta fracción del espectro lo denominamos espectro filtrado, y resulta esencial para representar de forma realista el comportamiento óptico de una celda tándem en las simulaciones con SCAPS-1D, en la

Figura 51 se muestra un esquema representativo de la incidencia de los espectros correspondiente a cada subcelda.

El espectro filtrado ($S(\lambda)$) describe la intensidad espectral que llega a la subcelda inferior luego de la absorción parcial en la capa superior, y puede estimarse mediante el modelo[91]:

$$S(\lambda) = S_0(\lambda)e^{-\sum\alpha(\lambda)t} \quad \text{Ec. 25}$$

Donde $S_0(\lambda)$ corresponde al espectro solar estándar (AM 1.5G), $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción del material de la subcelda superior y t su espesor efectivo. Esta relación permite cuantificar la fracción de luz transmitida hacia la subcelda inferior, determinando así su corriente fotogenerada efectiva.

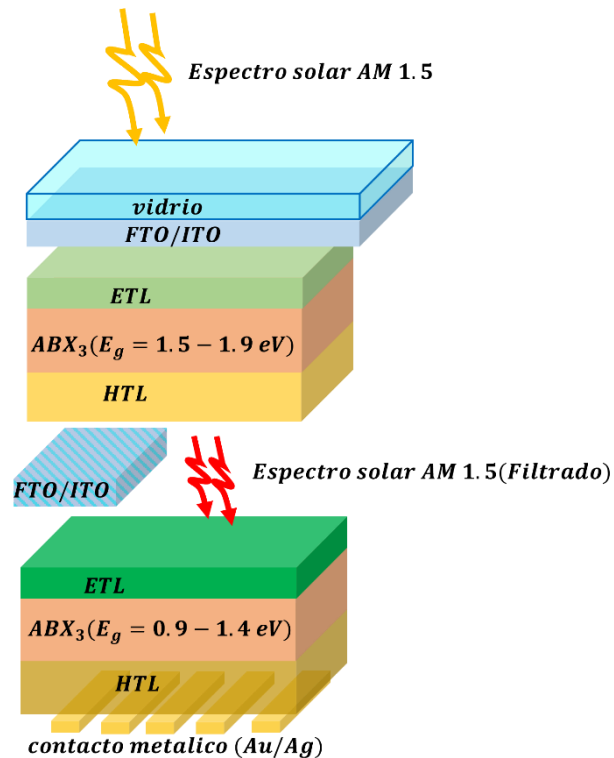


Figura 51. Esquema de celda tandem 2T bajo radiación solar AM 1.5 para la celda superior y AM 1.5 filtrado para la celda inferior.

En la práctica, el espectro filtrado puede obtenerse a partir de la respuesta cuántica externa (QE: *External Quantum Efficiency*) simulada o medida experimentalmente de la subcelda superior. En SCAPS-1D, este procedimiento se implementa multiplicando el espectro solar estándar por la función de transmisión derivada de la QE de dicha subcelda. De esta manera, se genera un nuevo archivo espectral que se emplea como fuente de iluminación para la subcelda inferior, asegurando que la absorción de fotones esté físicamente acoplada al desempeño óptico de la capa superior

iii) Igualación de corrientes (J_{sc})

En las configuraciones *tándem* 2T, las subceldas están conectadas eléctricamente en serie, por lo que la corriente total del dispositivo está limitada por la subcelda con menor corriente de corto circuito (J_{sc}). En otras palabras, para que el dispositivo opere en condiciones óptimas, es necesario alcanzar la igualación de corrientes fotogeneradas entre ambas subceldas.

El cumplimiento de esta condición depende simultáneamente de factores ópticos y eléctricos: el *bandgap* de cada material, el espesor activo de las capas, los coeficientes de absorción y las pérdidas por recombinación. Si una de las subceldas genera menor corriente que la otra, el rendimiento global del dispositivo disminuye, ya que la corriente que circula a través de la celda *tándem* esta limitada por la subcelda de menor corriente fotogenerada.

En las simulaciones con SCAPS-1D, la igualación de corrientes se logra ajustando principalmente el espesor de la capa absorbente. La comparación se realiza mediante las curvas J-V y la densidad de corriente de corto circuito obtenidas para cada subcelda bajo su respectivo espectro de iluminación (directo para la superior, filtrado para la inferior).

Una vez definidas las condiciones específicas para cada subcelda, SCAPS-1D permite simular su comportamiento eléctrico de manera independiente y posteriormente conectarlas en configuración serie mediante un script. Esta función posibilita la evaluación conjunta de ambas subceldas, reproduciendo de forma aproximada el desempeño de una celda *tándem* 2T, en la cual las corrientes de cortocircuito de ambas subceldas deben coincidir para obtener una operación óptima.

7.2. Resultados y análisis de una celda *tándem* solar perovskita-perovskita

Para la simulación del dispositivo *tándem* se seleccionaron materiales previamente estudiados en este trabajo, con el propósito de construir una combinación de interés tanto por su relevancia científica como por su potencial innovador, dado que esta configuración no ha sido ampliamente reportada en la literatura, ni de forma experimental ni teórica.

En esta sección se presenta el procedimiento detallado para la simulación de una celda solar *tándem* empleando el software SCAPS-1D, el cual, cabe destacar, no fue originalmente diseñado para modelar dispositivos *tándem* como un único dispositivo.

Debido a esta limitación, se implementó una metodología indirecta que permite aproximar el comportamiento de una celda tándem 2T.

Dicha metodología consiste en evaluar individualmente las celdas superior e inferior bajo condiciones de iluminación específicas —espectro AM1.5G para la celda superior y espectro filtrado para la inferior— para igualar las corrientes de cortocircuito de ambas subceldas. Posteriormente, los resultados obtenidos se vincularon mediante un script, que permite conectar eléctricamente ambas celdas en serie, garantizando la conservación de la corriente compartida y la suma de los voltajes generados. Este procedimiento reproduce, de manera aproximada, el comportamiento esperado de una celda tándem 2T real, permitiendo analizar el acoplamiento óptico y eléctrico entre las subceldas.

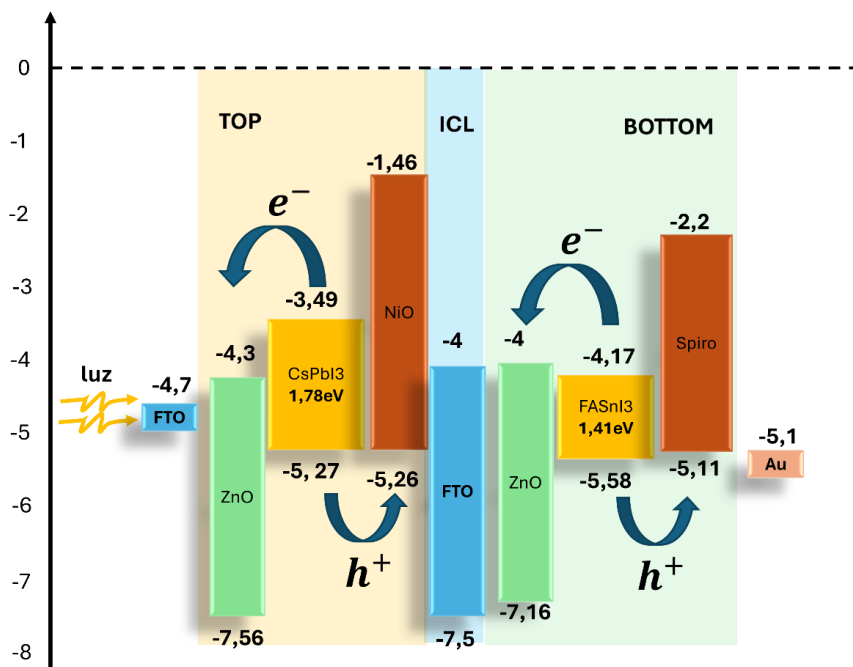


Figura 52. Alineación de bandas para las celdas en tándem

En la Figura 52 se presenta la alineación de bandas para la configuración tándem propuesta. La celda superior (Top) basada en CsPbI_3 y la celda inferior (Bottom) está basada en FASnI_3 . Ambas se encuentran acopladas mediante una capa intermedia conductora (ICL), que en este caso corresponde al FTO, material seleccionado por su alta transmitancia óptica y su función trabajo intermedia, que facilita la conexión eléctrica entre ambas subceldas. La configuración propuesta combina materiales compatibles tanto en términos de energía de bandas como de propiedades ópticas. Esta alineación favorece la separación y transporte eficiente de cargas en cada subcelda, al tiempo que posibilita una conexión en serie estable, condición necesaria para el funcionamiento de una celda tándem 2T. En las Tabla 17 y Tabla 18 se muestran los parámetros usados para simular los materiales:

Tabla 17. Parámetros físicos utilizados en la simulación para la subcelda top (FTO/ZnO/CsPbI3/NiO) y bottom (FTO/ZnO/FASnI3/Spiro).

Parámetros	ZnO	CsPbI3	NiO	FTO	FASnI3	Spiro
t (nm)	100	400	100	30	variable	100
E_g (eV)	3,27	1,78	3,8	3,5	1,41	2,91
ϵ_r	9	6	11,7	4	8,2	3
χ (eV)	4 – 4,3	3,49	1,46	9	8,27	2,2
μ_n ($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	100	16	28	20	22	1×10^{-4}
μ_p ($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	25	16	28	10	22	1×10^{-4}
N_C (cm^{-3})	$2,2 \times 10^{18}$	$1,61 \times 10^{19}$	$2,5 \times 10^{20}$	$2,2 \times 10^{18}$	1×10^{18}	$2,5 \times 10^{20}$
N_V (cm^{-3})	$1,9 \times 10^{19}$	$2,21 \times 10^{18}$	$2,5 \times 10^{20}$	$1,8 \times 10^{19}$	1×10^{18}	$2,5 \times 10^{20}$
N_D (cm^{-3})	1×10^{19}	0	0	2×10^{19}	7×10^{16}	0
N_A (cm^{-3})	0	1×10^{15}	3×10^{18}	0	0	1×10^{18}

Tabla 18. Configuración para los defectos dentro de la simulación en SCAPS-1D.

Parámetros	ZnO	CsPbI3	NiO	ZnO	FASnI3	Spiro
sección eficaz de captura de electrones (cm^2)	2×10^{-14}	2×10^{-14}	2×10^{-14}	2×10^{-14}	2×10^{-14}	2×10^{-14}
sección eficaz de huecos (cm^2)	2×10^{-14}	2×10^{-14}	2×10^{-14}	2×10^{-14}	2×10^{-14}	2×10^{-14}
N_t (cm^{-3})	1×10^{15}	$2,07 \times 10^{14}$	1×10^{15}	1×10^{17}	1×10^{15}	1×10^{15}

Una vez definidos los materiales que conforman las subceldas superior e inferior, así como el rango espectral que cada una aprovechará, se procedió a obtener el espectro filtrado que incidirá sobre la celda inferior. Para ello, se emplearon los coeficientes de absorción de cada una de las capas que integran la subcelda superior (Figura 51a), junto con los espesores previamente determinados para cada material. A partir de estos parámetros se calculó la fracción del espectro solar AM1.5G que es absorbida por la celda superior, generando así el espectro transmitido o espectro filtrado (Figura 51b), el cual representa la radiación disponible para la celda inferior.

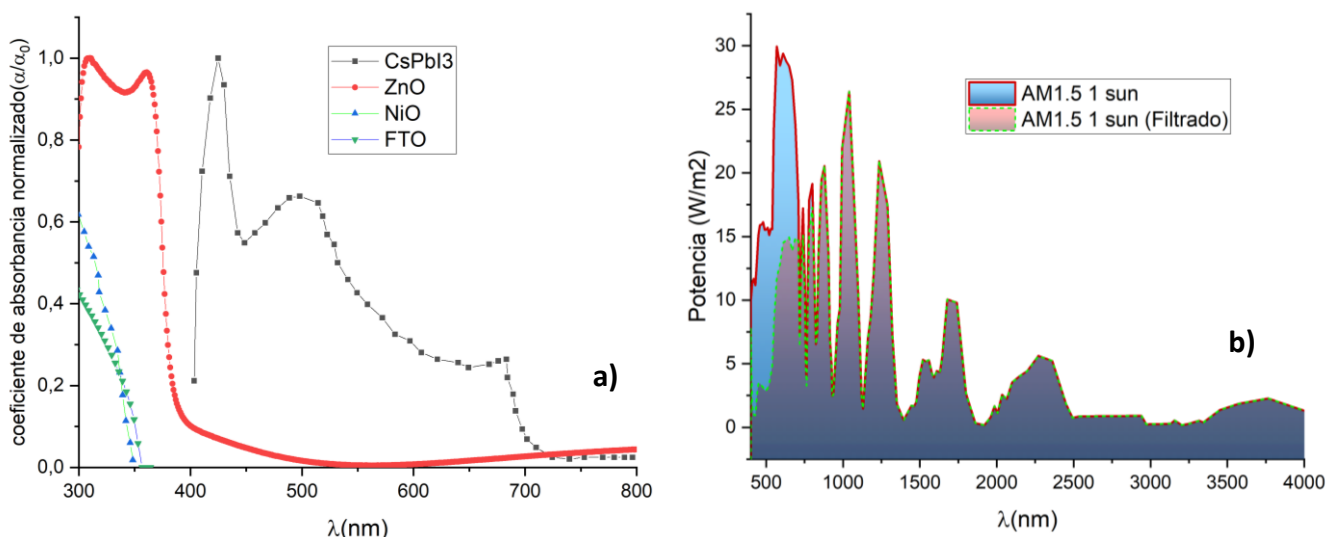


Figura 53. a) Coeficientes de absorción normalizado para las capas de la subcelda superior, b) espectro solar original y filtrado.

Posteriormente, se evaluó la respuesta eléctrica de la celda superior bajo el espectro AM1.5G completo, obteniendo una corriente de cortocircuito $J_{sc} = 17,603 \text{ mA/cm}^2$. Para lograr el acoplamiento de corriente entre las subceldas (condición $J_{sc}(Top) = J_{sc}(Bottom)$), se variaron los espesores de la capa activa de la celda inferior hasta alcanzar dicha coincidencia. Las curvas JV de la Figura 54 muestra los diferentes espesores analizados, permitiendo identificar que el acoplamiento de corriente se cumple para un espesor de aproximadamente 600 nm en la celda inferior.

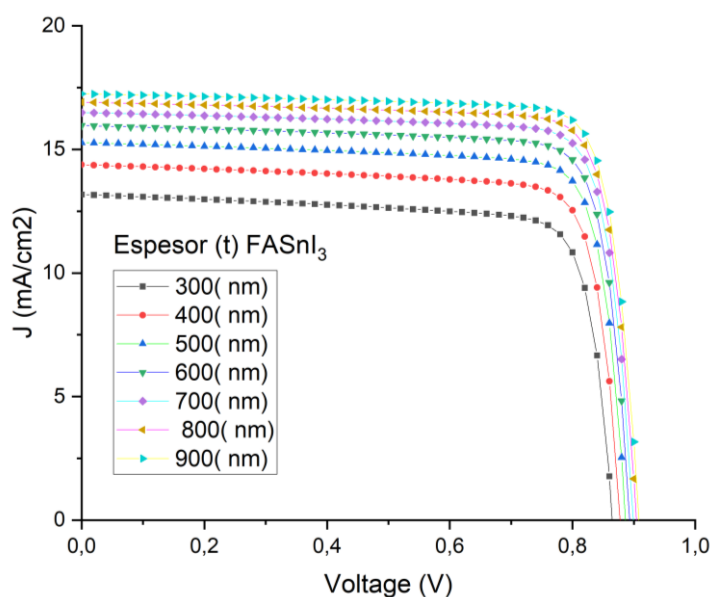


Figura 54. Curvas J-V de la subcelda inferior ZnO/FASnI₃/Spiro para diferentes espesores de la capa activa.

Luego de determinar las condiciones de absorbancia, radiación incidente y corriente, se realizaron las mediciones eléctricas de las celdas individuales y del dispositivo tándem. Calculando, la respuesta de ambas subceldas en serie, en la Figura 55 se muestran las curvas JV correspondiente para cada celda.

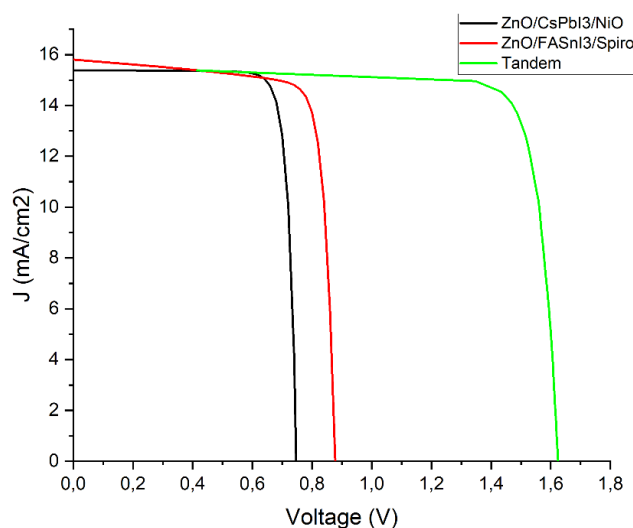


Figura 55. Curvas JV para las subceldas superior (curva de color negro) e inferior (curva de color rojo), y para la celda solar tándem analizada (curva de color verde).

Este procedimiento permitió obtener la respuesta eléctrica global del sistema, correspondiente a una celda solar tándem 2T. En la Tabla 19 se muestran los parámetros eléctricos obtenidos para los dispositivos, donde la celda solar tándem alcanza eficiencias del 24.04%, significativamente superior a la de las subceldas individuales (11.174% y 19.181%). Este resultado evidencia una sinergia efectiva entre ambas subceldas, reflejando la mejora global del dispositivo al aprovechar de manera complementaria diferentes regiones del espectro solar.

Tabla 19. Respuesta eléctrica de las celda superior e inferior, y su respuesta en tandem.

Celdas	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$FF(\%)$	$PCE(\%)$
ZnO/CsPbI3/NiO (Top)	0,75	17,60	84,47	11,17
ZnO/FASnI3/Spiro (Bottom)	0,91	17,25	82,63	19,18
Tandem 2T	1,66	17,72	81,84	24,05

Los resultados alcanzados evidencian la viabilidad y el potencial de la arquitectura tándem perovskita–perovskita como una ruta prometedora hacia dispositivos

fotovoltaicos de alta eficiencia. Esto abre la posibilidad de nuevos estudios orientados a la optimización conjunta de las propiedades ópticas y electrónicas de las subceldas, así como al desarrollo de materiales y configuraciones que mejoren la estabilidad operativa a largo plazo.

7.3. CONCLUSIONES

Se desarrolló con éxito la simulación de una celda solar en configuración tándem de dos terminales, basada en perovskitas híbridas e inorgánicas sin contenido de plomo, empleando el software SCAPS-1D. Se implementó una metodología indirecta que permitió representar con precisión el acoplamiento óptico y eléctrico entre las subceldas, considerando el uso del espectro filtrado y la condición de igualación de corrientes. El diseño propuesto, compuesto por las configuraciones *FTO/ZnO/CsPbI₃/NiO* (superior) y *FTO/ZnO/FASnI₃/Spiro* (inferior) , logró una eficiencia de conversión del 24.04 %, superando ampliamente los valores individuales de cada subcelda (11.17 % y 19.18 %).

Estos resultados confirman la viabilidad del enfoque tándem perovskita–perovskita como una vía prometedora para superar el límite teórico de las celdas de una sola unión, gracias al aprovechamiento complementario del espectro solar y la adecuada alineación de bandas entre las capas. La metodología aplicada constituye además una herramienta útil para la predicción y optimización de estructuras más complejas, validando el potencial del SCAPS-1D para este tipo de análisis. A futuro, este trabajo abre la posibilidad de explorar combinaciones alternativas de materiales para las capas de perovskita, ETL, HTL e ICL.

8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El presente trabajo permitió abordar de manera integral el estudio, optimización y validación de celdas solares de perovskita mediante un enfoque combinado entre simulación numérica y caracterización experimental. Este enfoque interdisciplinario resultó fundamental para comprender la relación entre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los materiales, y su impacto directo en la eficiencia final de los dispositivos.

A partir del análisis teórico con SCAPS-1D se establecieron las condiciones óptimas de diseño para celdas híbridas e inorgánicas, identificando al ZnO como una capa de transporte electrónico (ETL) adecuada por su amplia banda prohibida, buena alineación de bandas y alta conductividad, factores que favorecen la extracción y transporte de electrones en configuraciones tanto como n-i-p como invertidos. Estos resultados fueron decisivos para orientar la etapa experimental, en la que se sintetizó y caracterizó la capa de ZnO mediante *spray pyrolysis*, obteniéndose películas con estructura wurtzita y orientación preferencial coherentes con las simulaciones teóricas.

La fabricación de celdas con estructura FTO/ZnO/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au alcanzó eficiencias cercanas al ~7 %, valor limitado por su alta resistividad, atribuidos a la presencia de defectos interfaciales en la capa de ZnO. El tratamiento superficial con ácido acético demostró mejorar la uniformidad y la respuesta óptica, confirmando la importancia de la pasivación química para reducir estados de trampa y optimizar la interface entre capas.

Las simulaciones complementarias, ajustadas a los parámetros experimentales, permitieron interpretar en profundidad la respuesta eléctrica de los dispositivos y proyectar estrategias de optimización. Este enfoque teórico–experimental demostró ser una herramienta eficaz para determinar parámetros intrínsecos de los materiales, tales como el espesor efectivo o la densidad de defectos, proporcionando una base cuantitativa para correlacionar la influencia de las propiedades estructurales y ópticas con el rendimiento global de las celdas solares de perovskita.

Asimismo, se estableció una plataforma metodológica para la simulación de celdas solares tándem perovskita-perovskita mediante SCAPS-1D, combinando una subcelda superior totalmente inorgánica y otra inferior libre de plomo, configuración inédita en la literatura, que alcanzó eficiencias del 24 %. Este resultado constituye una contribución significativa al diseño de dispositivos de nueva generación, con menor toxicidad y mayor potencial de escalabilidad.

Como proyección futura, este trabajo abre diversas líneas de investigación: la optimización de las condiciones de deposición del ZnO mediante control atmosférico y automatización del método de *spray pyrolysis*; la exploración de tratamientos de pasivación alternativos y más sostenibles; y la extensión de las simulaciones hacia configuraciones tándem de dos terminales (2T) con combinaciones libres de plomo.

En síntesis, la integración de simulación numérica y experimentación validada demuestra ser un camino prometedor para el desarrollo de celdas solares de perovskita más eficientes, estables y ambientalmente sostenibles. Los resultados obtenidos sientan las bases para futuras investigaciones orientadas a la fabricación de dispositivos de alto rendimiento y bajo impacto ambiental, contribuyendo al avance de las tecnologías fotovoltaicas emergentes y a la transición hacia una matriz energética más limpia y accesible.

Trabajos Publicados

De los resultados obtenidos de la simulación de CSP inorgánicas invertidas expuestas en el capítulo 4, se publicó un paper y un capítulo de libro.

- C. Pinzón *et al.*, "Optimization of Inverted All-Inorganic CsPbI₃ and CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells by SCAPS-1D Simulation," *Solar*, vol. 2, no. 4, pp. 559–571, Dec. 2022, doi: 10.3390/solar2040033.
- Saltos Sánchez, H.B. Pinzon Rueda, C. A., Limousin, L.G., Olivera, L., Martinez, N., Casas, G., Gil Rebaza, A. V. (2024). Theoretical and Experimental Insight for the Design and Characterization of Perovskite-Based Solar Cell. In: Taft, C.A., de Lazaro, S.R. (eds) Progress in Hydrogen Energy, Fuel Cells, Nano-Biotechnology and Advanced, Bioactive Compounds. Engineering Materials. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-75984-0_6

Presentaciones en eventos

- Presentación poster en - XII Encuentro de Estudiantes de Óptica y Fotónica (EEOF); XVII Taller de Óptica y Fotónica (TOPFOT) - con el trabajo: "Estudio computacional de celdas solares de perovskita totalmente inorgánicas utilizando CsPbI₂Br como capa absorbente" Tandil, (Buenos aires - Argentina); Mayo 2022. Autores: **Carlos Pinzón**, Nahuel Martínez, Guillermo Casas, Marcelo Cappelletti y Fernando Alvira
- Presentación poster/flash en - XXI Encuentro de superficies y Materiales nanoestructurados - con el trabajo: "Estudio computacional de celdas solares de perovskita totalmente inorgánicas utilizando CsPbI₃ como capa absorbente". Tandil, (Buenos aires - Argentina); Agosto 2022. Autores: **Carlos Pinzón**, Nahuel Martínez, Guillermo Casas, Marcelo Cappelletti y Fernando Alvira
- Presentación poster en - 2do Encuentro de Materiales Aplicados a Celdas Solares de Perovskitas - con el trabajo: "Estudio computacional de celdas solares de perovskita totalmente inorgánicas y síntesis de nanocapas de ZnO". Buenos aires, (Argentina); Febrero 2024. Autores: **Carlos Pinzón**, Nahuel Martínez, Guillermo Casas, Marcelo Cappelletti y Fernando Alvira

- Presentación oral en - XIV Encuentro de Estudiantes de Óptica y Fotónica (EEOF); XIX Taller de Óptica y Fotónica (TOPFOT) - con el trabajo: *“Estudio teórico y experimental de celdas solares de perovskita”*. Bariloche, (Rio Negro - Argentina); Marzo 2024. Autores: **Carlos Pinzón**, Nahuel Martínez, Guillermo Casas, Marcelo Cappelletti, Victoria A. Gomez, M. Dolores y Fernando Alvira
- Presentación poster en - XV Encuentro de Estudiantes de Óptica y Fotónica (EEOF); XX Taller de Óptica y Fotónica (TOPFOT) - con el trabajo: *“Síntesis y caracterización de ZnO como capa transportadora de electrones en Celdas solares de Perovskita”*. Buenos Aires, (Argentina); Mayo 2025. Autores: **Carlos Pinzón**, Nahuel Martínez, Guillermo Casas, Marcelo Cappelletti, Victoria A. Gomez, M. Dolores y Fernando Alvira
- Presentación poster en - XXIII Encuentro de superficies y Materiales nanoestructurados - con el trabajo: *“Síntesis y caracterización de ZnO como capa transportadora de electrones en Celdas solares de Perovskita”*. San Miguel de Tucuman, (Tucuman - Argentina); Mayo 2025. Autores: **Carlos Pinzón**, Nahuel Martínez, Guillermo Casas, Marcelo Cappelletti, Victoria A. Gomez, M. Dolores y Fernando Alvira
- Presentación oral en - Simposio Internacional de Física 2025 Ciencia, Sociedad e Innovación - con el trabajo: *“Síntesis y caracterización de ZnO como capa transportadora de electrones en Celdas solares de Perovskita”*. Pamplona, (Norte de Santander- Colombia); Noviembre 2025. Autores: **Carlos Pinzón**

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. J. Andrade-Castañeda, C. C. Arteaga-Céspedes, and M. A. Segura-Madrigal, "Emisión de gases de efecto invernadero por uso de combustibles fósiles en Ibagué, Tolima (Colombia)," *Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, vol. 18, no. 1, pp. 103–112, Jan. 2017, doi: 10.21930/rcta.vol18_num1_art:561.
- [2] UNFCCC, "Qué es la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático." Accessed: Feb. 06, 2025. [Online]. Available: <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/que-es-la-convencion-marco-de-las-naciones-unidas-sobre-el-cambio-climatico>
- [3] T. Pearson, S. Walker, and S. Brown, "Sourcebook for Land Use, Land-use change and forestry Projects," 2005.
- [4] "Energy Technology Perspectives," 2024. [Online]. Available: www.iea.org
- [5] X. Labandeira, P. Linares, and K. Würzburg, "Energías renovables y cambio climático*."
- [6] NREL, "National Renewable Energy Laboratory." Accessed: Feb. 09, 2025. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/>
- [7] Becquerel E, "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires," *Comptes Rendus*, vol. 9, pp. 161–167, 1839.
- [8] L. M. Fraas and M. J. O'neill, "Low-Cost Solar Electric Power Second Edition."
- [9] C. E. Fritts, "On a New Form of Selenium Photocell," *Am J Sci*, vol. 26, p. 465, 1883.
- [10] M. A. Green, "Silicon solar cells: Evolution, high-efficiency design and efficiency enhancements," 1993. doi: 10.1088/0268-1242/8/1/001.
- [11] Robert J. Naumann, *Introduction to the Physics and Chemistry of Materials*. CRC Press, 2008.
- [12] A. G. Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 8, no. 5, pp. 473–487, Sep. 2000, doi: 10.1002/1099-159X(200009/10)8:5<473::AID-PIP337>3.0.CO;2-D.
- [13] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *J Appl Phys*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961, doi: 10.1063/1.1736034.

- [14] L. C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski, M. Liscidini, and L. Redorici, "Silicon solar cells: Toward the efficiency limits," *Adv Phys X*, vol. 4, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.1080/23746149.2018.1548305.
- [15] J. A. Luceño-Sánchez, A. M. Díez-Pascual, and R. P. Capilla, "Materials for photovoltaics: State of art and recent developments," Feb. 02, 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ijms20040976.
- [16] G. S. Anaya-González and J. Rodríguez-Romero, "Tres generaciones de celdas solares: Alternativas para un mundo más sustentable," *Tendencias en energías renovables y sustentabilidad*, vol. 3, no. 1, pp. 65–69, Nov. 2024, doi: 10.56845/terys.v3i1.195.
- [17] C. J. Rhodes, "Perovskites and their potential use in solar energy applications," *Sci Prog*, vol. 97, no. 3, pp. 279–287, Sep. 2014, doi: 10.3184/003685014X14098307810589.
- [18] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [19] C. Harito, S. A. Abrori, M. Khalil, B. Yulianto, and S. Erten-Ela, "Current progress of perovskite solar cells stability with bibliometric study," *Curr Opin Colloid Interface Sci*, vol. 74, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.cocis.2024.101862.
- [20] NREL, "Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart." Accessed: Feb. 10, 2025. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>
- [21] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, and Y. Tu, "Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives," *J Nanomater*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/8148072.
- [22] International Electrotechnical Commission/ IEC 61215-1:2021, *Terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval – Part 1: Test requirements*. 2021.
- [23] A. E. R. E. G. J. E. M. S. C. Ana Itzel Santiago Mustafat, "Ingenierías de aditivos en celdas solares tipo perovskita".
- [24] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, and M. D. McGehee, "Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics," *Chem Rev*, vol. 119, no. 5, pp. 3418–3451, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00336.

- [25] B. wook Park and S. Il Seok, "Intrinsic Instability of Inorganic–Organic Hybrid Halide Perovskite Materials," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 20, May 2019, doi: 10.1002/adma.201805337.
- [26] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, and M. D. McGehee, "Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics," Mar. 13, 2019, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00336.
- [27] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, and Z. Guo, "Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites," *Acta Crystallogr B*, vol. 64, no. 6, pp. 702–707, 2008, doi: 10.1107/S0108768108032734.
- [28] "Inorganic Structural Chemistry Second Edition."
- [29] S. Prasanthkumar and L. Giribabu, "Recent advances in perovskite-based solar cells," 2016.
- [30] G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, "Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog," *Chem Sci*, vol. 5, no. 12, pp. 4712–4715, Oct. 2014, doi: 10.1039/c4sc02211d.
- [31] Y. Yuan, G. Yan, R. Hong, Z. Liang, and T. Kirchartz, "Quantifying Efficiency Limitations in All-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells," May 01, 2022, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/adma.202108132.
- [32] Z. I. Alferov, "The history and future of semiconductor heterostructures," 1998.
- [33] Z. K. Wang and L. S. Liao, "Doped Charge-Transporting Layers in Planar Perovskite Solar Cells," *Adv Opt Mater*, vol. 6, no. 17, Sep. 2018, doi: 10.1002/adom.201800276.
- [34] Y. H. Liao, Y. H. Chang, T. H. Lin, K. M. Lee, and M. C. Wu, "Recent Advances in Metal Oxide Electron Transport Layers for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells," *Materials*, vol. 17, no. 11, Jun. 2024, doi: 10.3390/ma17112722.
- [35] T. Prasada Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S. R. Barman, and C. Sanjeeviraja, "Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis," *Physica B Condens Matter*, vol. 405, no. 9, pp. 2226–2231, May 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.02.016.
- [36] C. Qiu, Y. Wu, J. Song, W. Wang, and Z. Li, "Efficient Planar Perovskite Solar Cells with ZnO Electron Transport Layer," Dec. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/coatings12121981.

- [37] A. F. Akbulatov *et al.*, "The impact of ZnO on the stability of perovskite films and solar cells: Surface chemistry rules the game!," *Mater Today Energy*, vol. 47, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.mtener.2024.101747.
- [38] R. He *et al.*, "Scalable Preparation of High-Performance ZnO–SnO₂ Cascaded Electron Transport Layer for Efficient Perovskite Solar Modules," *Solar RRL*, vol. 6, no. 3, Mar. 2022, doi: 10.1002/solr.202100639.
- [39] E. Leopoldo Peltzer Blancá, *Introducción a la física de semiconductores y dispositivos electrónicos Libros de Cátedra*.
- [40] C.-T. Saht, R. N. Noycet, and W. Shockley, "PROCEEDINGS OF THE IRE Carrier Generation and Recombination in P-NV Junctions and P-N Junction Characteristics*."
- [41] W. Siiocklev and A. W. T. Read, "A SOLUBLE PROBLEM IN ENERGY HANDS Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," 1952.
- [42] J. M. Ball and A. Petrozza, "Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells," *Nat Energy*, vol. 1, no. 11, Sep. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.149.
- [43] S. Shao and M. A. Loi, "The Role of the Interfaces in Perovskite Solar Cells," Jan. 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/admi.201901469.
- [44] B. J. Van Zeghbroeck, *Principles of semiconductor devices*. 2004. [Online]. Available: <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/book/title.htm>
<http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/book/contents.htm>
- [45] A. E. Adeoye, O. A. Adeaga, and K. Ukoba, "CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (CVD) AND PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION (PVD) TECHNIQUES: ADVANCES IN THIN FILM SOLAR CELLS," *Nigerian Journal of Technology*, vol. 43, no. 3, pp. 479–489, Sep. 2024, doi: 10.4314/njt.v43i3.10.
- [46] S. R. Sriram, S. R. Parne, N. Pothukanuri, and D. R. Edla, "Prospects of spray pyrolysis technique for gas sensor applications – A comprehensive review," Jun. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jaap.2022.105527.
- [47] V. A. Owoeye *et al.*, "Effect of precursor concentration on corrosion resistance and microstructure of ZnO thin films using spray pyrolysis method," *Sci Afr*, vol. 15, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.sciaf.2021.e01073.
- [48] Ossila, "Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques," <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>.

- [49] Ossila, “ How to Clean Substrates for Photovoltaic or OLED Fabrication,” <https://www.ossila.com/pages/how-to-clean-substrates-for-photovoltaic-or-oled-fabrication>.
- [50] B.D. Cullity and S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. Pearson Education Limited, 2014.
- [51] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, “Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review,” *J Alloys Compd*, vol. 968, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.171914.
- [52] R. Wenzel, “Theory of Wetting Action at Solid Surfaces,” *Ind Eng Chem*, Aug. 1936.
- [53] B. A. B D Cassie and S. Baxter, “Wettability of porous surfaces,” *Transactions of the Faraday society*, Jun. 1944.
- [54] A. Ho-Baillie, M. Zhang, C. F. J. Lau, F. J. Ma, and S. Huang, “Untapped Potentials of Inorganic Metal Halide Perovskite Solar Cells,” Apr. 17, 2019, *Cell Press*. doi: 10.1016/j.joule.2019.02.002.
- [55] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
- [56] P. ; S. K. ; M. G. ; K. D. ; L. J. Blaha, *WIEN2k: An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Austria: Vienna University of Technology: Vienna, 2014.
- [57] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” 1996.
- [58] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, May 2003, doi: 10.1063/1.1564060.
- [59] R. E. Beal *et al.*, “Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 746–751, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b00002.
- [60] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, May 2003, doi: 10.1063/1.1564060.
- [61] B. Wang, N. Novendra, and A. Navrotsky, “Energetics, Structures, and Phase Transitions of Cubic and Orthorhombic Cesium Lead Iodide (CsPbI₃) Polymorphs,”

- J Am Chem Soc*, vol. 141, no. 37, pp. 14501–14504, Sep. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b05924.
- [62] Abhishek Swarnkar *et al.*, “Quantum dot–induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics,” *Science (1979)*, vol. 354, no. 6308, pp. 88–92, Oct. 2016, doi: 10.1126/science.aaf1370.
- [63] T. Paul *et al.*, “Tunable cathodoluminescence over the entire visible window from all-inorganic perovskite CsPbX₃ 1D architecture,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 6, no. 13, pp. 3322–3333, 2018, doi: 10.1039/c7tc05703b.
- [64] M. He *et al.*, “Superior fluorescence and high stability of B-Si-Zn glasses based on Mn-doped CsPbBr₃1-x nanocrystals,” *J Alloys Compd*, vol. 780, pp. 318–325, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.382.
- [65] R. J. Sutton *et al.*, “Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells,” *Adv Energy Mater*, vol. 6, no. 8, Apr. 2016, doi: 10.1002/aenm.201502458.
- [66] J. Zhuang *et al.*, “Band engineering at the interface of all-inorganic CsPbI₂Br solar cells,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 31, pp. 14553–14560, Aug. 2019, doi: 10.1039/c9nr03638e.
- [67] D. Ghosh, M. Y. Ali, D. K. Chaudhary, and S. Bhattacharyya, “Dependence of halide composition on the stability of highly efficient all-inorganic cesium lead halide perovskite quantum dot solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 28–35, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.05.002.
- [68] K. Nama Manjunatha and S. Paul, “Investigation of optical properties of nickel oxide thin films deposited on different substrates,” in *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., Oct. 2015, pp. 10–15. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.092.
- [69] J. Wang *et al.*, “Highly efficient all-inorganic perovskite solar cells with suppressed non-radiative recombination by a Lewis base,” *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-019-13909-5.
- [70] L. Lin *et al.*, “Simulated development and optimized performance of CsPbI₃ based all-inorganic perovskite solar cells,” *Solar Energy*, vol. 198, pp. 454–460, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.01.081.
- [71] F. Azri, A. Meftah, N. Sengouga, and A. Meftah, “Electron and hole transport layers optimization by numerical simulation of a perovskite solar cell,” *Solar Energy*, vol. 181, pp. 372–378, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.02.017.

- [72] Q. Deng *et al.*, “The effects of electron and hole transport layer with the electrode work function on perovskite solar cells,” *Modern Physics Letters B*, vol. 30, no. 27, Oct. 2016, doi: 10.1142/S0217984916503413.
- [73] N. Yamada, R. Ino, and Y. Ninomiya, “Truly Transparent p-Type γ -CuI Thin Films with High Hole Mobility,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 14, pp. 4971–4981, Jul. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01358.
- [74] T. Du *et al.*, “Light-intensity and thickness dependent efficiency of planar perovskite solar cells: charge recombination versus extraction,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 8, no. 36, pp. 12648–12655, Sep. 2020, doi: 10.1039/d0tc03390a.
- [75] G. Demircan, E. F. Gurses, A. Acikgoz, S. Yalcin, and B. Aktas, “Effects of spin coating parameters on stress, electrical and optical properties of multilayer ZnO thin film prepared by sol–gel,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 709, no. 1, pp. 61–69, 2020, doi: 10.1080/15421406.2020.1816009.
- [76] T. Prasada Rao and M. C. Santhoshkumar, “Highly oriented (1 0 0) ZnO thin films by spray pyrolysis,” *Appl Surf Sci*, vol. 255, no. 16, pp. 7212–7215, May 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.03.065.
- [77] N. Kalyani, Y. C. Ching, and N. Azizi, “Structural and optical properties of ZnO thin films obtained by spray pyrolysis,” *Materials Research Innovations*, vol. 18, pp. S6-126-S6-130, Dec. 2014, doi: 10.1179/1432891714Z.0000000001013.
- [78] T. Prasada Rao and M. C. Santhoshkumar, “Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis,” *Appl Surf Sci*, vol. 255, no. 8, pp. 4579–4584, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.11.079.
- [79] International Centre for Diffraction Data, *Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys (JCPDS)*, vol. 1. International Centre for Diffraction Data, 1978.
- [80] Y. Han *et al.*, “An Efficiency of 16.46% and a T80 Lifetime of over 4000 h for the PM6:Y6 Inverted Organic Solar Cells Enabled by Surface Acid Treatment of the Zinc Oxide Electron Transporting Layer,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 15, pp. 17869–17881, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c02613.
- [81] W. Herrera, “Fabricación y estudio de celdas solares de perovskitas,” Centro Atómico Constituyentes, buenos aires, 2023.
- [82] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: The role of a

- compensated electric field," *Energy Environ Sci*, vol. 8, no. 3, pp. 995–1004, Mar. 2015, doi: 10.1039/c4ee03664f.
- [83] S. N. Habisreutinger, N. K. Noel, and H. J. Snaith, "Hysteresis Index: A Figure without Merit for Quantifying Hysteresis in Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett*, vol. 3, no. 10, pp. 2472–2476, Oct. 2018, doi: 10.1021/acseenergylett.8b01627.
- [84] S. Tammireddy *et al.*, "Hysteresis and Its Correlation to Ionic Defects in Perovskite Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 15, no. 5, pp. 1363–1372, Feb. 2024, doi: 10.1021/acs.jpcllett.3c03146.
- [85] R. García-Rodríguez *et al.*, "Inverted Hysteresis in n–i–p and p–i–n Perovskite Solar Cells," *Energy Technology*, vol. 10, no. 12, Dec. 2022, doi: 10.1002/ente.202200507.
- [86] S. N. Habisreutinger, N. K. Noel, and H. J. Snaith, "Hysteresis Index: A Figure without Merit for Quantifying Hysteresis in Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett*, vol. 3, no. 10, pp. 2472–2476, Oct. 2018, doi: 10.1021/acseenergylett.8b01627.
- [87] F. Wu *et al.*, "Bias-Dependent Normal and Inverted J- v Hysteresis in Perovskite Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 30, pp. 25604–25613, Aug. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b07298.
- [88] S. Apergi, G. Brocks, S. Tao, and S. Olthof, "Probing the Reactivity of ZnO with Perovskite Precursors," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 16, no. 12, pp. 14984–14994, Mar. 2024, doi: 10.1021/acsami.4c01945.
- [89] T. T. Ngo, E. M. Barea, R. Tena-Zaera, and I. Mora-Seró, "Spray-Pyrolyzed ZnO as Electron Selective Contact for Long Term Stable Planar CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells."
- [90] G. E. Eperon *et al.*, "Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps," *Science (1979)*, vol. 354, no. 6314, pp. 861–865, Nov. 2016, doi: 10.1126/science.aaf9717.
- [91] J. Madan, Shivani, R. Pandey, and R. Sharma, "Device simulation of 17.3% efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell," *Solar Energy*, vol. 197, pp. 212–221, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.01.006.
- [92] K. Alberi *et al.*, "A roadmap for tandem photovoltaics," Mar. 20, 2024, *Cell Press*. doi: 10.1016/j.joule.2024.01.017.

- [93] S. Tao *et al.*, “Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites,” *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10468-7.
- [94] N. Ito *et al.*, “Mixed Sn-Ge Perovskite for Enhanced Perovskite Solar Cell Performance in Air,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 7, pp. 1682–1688, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b00275.
- [95] G. E. Eperon *et al.*, “Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps,” *Science (1979)*, vol. 354, no. 6314, pp. 861–865, Nov. 2016, doi: 10.1126/science.aaf9717.