



**I
N
A
O
E**

**Estudio Analítico Avanzado de Interfaces en
Tecnologías de Celdas Solares Híbridas de
Silicio-Polímero y de Perovskita**

Por

Rosa Reyes Molina

M.C., INAOE

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el
grado de

Doctor en Ciencias en la especialidad de Óptica

en el

**Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y
Electrónica.**

Diciembre, 2024

Tonantzintla, Puebla, México

Supervisada por:

Dr. Ismael Cosme Bolaños

Dra. Svetlana Mansurova

©INAOE 2024

Derechos Reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir
copias de esta tesis en su totalidad o en partes mencionando
la fuente.



Resumen

Este proyecto de investigación se centró en el estudio de celdas solares híbridas basadas en a-Si:H y MAPbI₃ (perovskita), con el objetivo de analizar y comprender los efectos ópticos, estructurales y eléctricos en las interfaces entre la capa transportadora de huecos (HTL) y la capa activa de dos configuraciones distintas: HTL/a-Si:H y HTL/perovskita.

El estudio inicial se enfocó en obtener las propiedades ópticas de las películas delgadas donantes/aceptores y de las capas activas de las estructuras. A partir de la respuesta espectral y modelos ópticos, se determinaron el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) en materiales orgánicos e inorgánicos. En el caso del ITO, se conectaron los parámetros del modelo del oscilador de Tauc-Lorentz Drude (TLD) con la longitud de plasma (λ_g) que se obtuvo a través de mediciones espectrales de reflectancia/transmitancia (300-2400 nm), permitiendo determinar la concentración de portadores (N) $\sim 4.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y la movilidad (μ) $\sim 15.68 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Demostramos que la respuesta espectral de materiales orgánicos como: [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), Bathocuproine (BCP), poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)] (PFN) o materiales híbridos como MAPbI₃, permite determinar sus propiedades ópticas y eléctricas. Esto se logra ajustando modelos ópticos a mediciones de transmitancia, una alternativa a la elipsometría para caracterizar materiales complejos.

El segundo estudio cuantificó las pérdidas ópticas mediante simulaciones de eficiencia cuántica externa (EQE) en estructuras híbridas con interfaces PEDOT:PSS/a-Si:H y a-Si:H/PFN. Se encontró que reducir el espesor de PEDOT:PSS mejoraba la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), lo que llevó a reemplazar la capa dopada tipo (n) por PFN en la interfaz posterior. Esto resultó en una estructura doble híbrida con mejoras en el rendimiento de la celda solar, con valores de $J_{sc} = 13.48 \text{ mA}/\text{cm}^2$, un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 8.3 V, un valor de factor de llenado (FF) de 43.02% y una eficiencia de conversión de potencia (PCE) de 4.81%. Los estudios realizados de los perfiles de profundidad de espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) confirmaron la integridad y definición de las capas de PFN y PEDOT:PSS, mientras que las mediciones por microscopía de fuerza atómica (AFM), evidenciaron una excelente nano cobertura de PFN sobre a-Si:H.

El tercer estudio se enfocó en celdas solares de perovskita, reproduciendo las curvas experimentales de EQE e I-V mediante simulaciones ópticas y eléctricas. Se utilizaron dos conjuntos de constantes ópticas de PEDOT:PSS para evaluar el impacto de los modelos ópticos. Las simulaciones de EQE, basadas en los modelos Tauc-Lorentz-Drude y B-spline (BSPL), revelaron una diferencia aproximadamente 3 mA/cm^2 en J_{sc} . Además, las simulaciones eléctricas mostraron una sobreestimación de J_{sc} y PCE, al no considerar la reflectancia total de la estructura, destacando la importancia de integrar factores ópticos y eléctricos para optimizar con precisión las celdas solares de perovskita.

Los estudios de J_{sc} en función de la intensidad de luz, mostraron valores de $\Gamma_1 = 0.912$ y $\Gamma_2 = 0.918$ para las estructuras con interfaz frontal PEDOT:PSS/MAPbI₃ y PTAA-PFN/MAPbI₃, indicando una recolección eficiente de portadores antes de su recombinación. El análisis de V_{oc} reveló factores de idealidad de $m_1 = 1.72$ (PTAA-PFN/MAPbI₃) y $m_2 = 2.56$ (PEDOT:PSS/MAPbI₃), donde el mayor valor en la estructura de referencia (ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PC₆₀BM/BCP/Ag) sugiere una mayor recombinación asistida por trampas. La interfaz PTAA-PFN presentó un coeficiente más cercano a la unidad, indicando mayor eficiencia en la recolección de carga y menores pérdidas por recombinación.

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por la beca No. 734386, otorgada durante mi Doctorado en Óptica en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE).

Lo único constante en esta trayectoria han sido mis amigos y la velocidad de la luz. Agradezco a mi compañera de estancia Karem por su apoyo en las travesías de los laboratorios del viejo mundo, a mi padrino Emmanuel por enseñarme que la única meta en la vida es ser felices, y la óptica me dio esa dicha y más.

También agradezco a todo el personal técnico y administrativo de INAOE, a mi compañero Edgar y a mi Hermano Miguel por sus comentarios y observaciones.

A mis asesores el Dr. Ismael Cosme y la Dra. Svetlana Mansurova, ¡Gracias!, juntos lo hicimos posible. A mis sinodales por su aportación para una mejora continua. A mi colega y amigo Julio C, por esos días en el laboratorio y extensas llamadas de aprendizaje, sobre la vida y la ciencia.

Dedicatoria

Le dedico este trabajo a mi familia, mis hermanas Yazmin y Jaqueline, y especialmente a mi hija Denisse por compartir conmigo esta trayectoria de aprendizaje y crecimiento, por estar conmigo en cada paso.

Y al pueblo de México.

Creo que Dios existe y que de Él viene todo. El orden y la armonía de las partículas atómicas tienen que haber sido impuestos por alguien. (Werner Heisenberg).

Índice

Resumen	2
Agradecimientos	4
Dedicatoria	5
1 Introducción	10
1.1 Motivación	10
1.2 Antecedentes	10
1.3 Problemática para resolver	13
1.4 Objetivos	14
1.4.1 Objetivo general.....	14
1.4.2 Objetivos específicos.....	14
1.4.3 Tareas realizadas	15
1.5 Organización de la tesis	18
2 Conceptos básicos y revisión de literatura.....	20
2.1 Conceptos básicos de semiconductores.....	20
2.1.1 Estructura electrónica.....	20
2.1.2 Propiedades de transporte	23
2.1.3 Propiedades ópticas	24
2.2 Conceptos básicos de dispositivos fotovoltaicos	28
2.2.1 Principio de funcionamiento de una celda solar	29
2.2.2 La formación de una unión p-n	29
2.2.3 Parámetros de rendimiento de una celda solar	31
2.2.4 Estructura general de las celdas solares.....	33
2.2.5 Dispositivos fotovoltaicos híbridos.	35

2.3	Descripción de materiales utilizados en estructuras fotovoltaicas.....	37
2.3.1	Materiales utilizados como capa activa	37
2.3.2	Materiales de transporte de electrones y huecos en celdas solares	40
2.3.3	PFN	44
2.4	Modelado óptico: Enfoques físicos y B-Spline	46
2.4.1	Interacción de la luz con materiales: Constantes ópticas y absorción ..	46
2.4.2	Modelos a base de Osciladores	47
2.4.3	B-Spline	51
2.5	Herramientas de simulación para predecir el comportamiento óptico y eléctrico de celdas solares	52
2.5.1	Método de simulación óptica (e-ARC)	53
2.5.2	Método de simulación eléctrica (SCAPS)	55
3	Metodología	57
3.1	Procesos de fabricación	57
3.1.1	Celdas solares a base de a-Si:H	57
3.1.2	Celdas solares a base de MAPbI ₃	59
3.2	Técnicas de caracterización	60
3.2.1	Elipsometría espectroscópica (SE).....	60
3.2.2	Mediciones de corriente voltaje (I-V)	62
	Determinación del Factor de idealidad	63
3.2.3	Eficiencia cuántica externa (EQE)	64
3.2.4	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	66
3.2.5	Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).....	67
3.3	Metodología de obtención de constantes ópticas	68
3.4	Metodología de simulaciones ópticas y eléctricas	71

4	Determinación de constantes ópticas de materiales	72
4.1	Constantes ópticas de óxido de indio dopado con estaño (ITO).....	72
4.2	Determinación de constantes ópticas de Silicio Amorfo	76
4.3	Determinación de constantes ópticas MAPbI ₃ (perovskita).....	81
4.4	Películas orgánicas (PCBM, BCP, PFN, PEDOT:PSS).....	86
4.4.1	Determinación de constantes ópticas de PCBM	86
4.4.2	BCP.....	89
4.4.3	PFN	91
4.4.4	PEDOT:PSS	94
4.5	Resumen de resultados y discusiones	103
5	Estudio analítico de celdas solares híbridas a base de a-Si:H.....	104
5.1	Estructura inorgánica de referencia de silicio amorfo.....	104
5.1.1	Análisis de resultados SIMS: Interfaces inorgánicas.....	104
5.1.2	Resultado de caracterización de rendimiento de la estructura inorgánica de referencia.	106
5.1.3	Análisis de pérdidas ópticas	107
5.2	Estudio de interfaz frontal PEDOT:PSS/a-Si:H en estructura simple híbrida	
	109	
5.2.1	SIMS frontal (demostración de interfaces físicas).....	110
5.2.2	Efectos de los aditivos en PEDOT:PSS	111
5.2.3	Corriente de cortocircuito en función del espesor de la capa HTL.....	113
5.2.4	Análisis de Pérdidas ópticas.....	116
5.3	Estudio de interfaz posterior PFN/a-Si:H en estructura doble híbrida.....	121
5.3.1	SIMS y Mediciones AFM.....	121
5.3.2	Resultados experimentales de mediciones I-V / EQE.....	125

5.3.3	Análisis de pérdidas ópticas	129
5.4	Resumen.....	132
6	Estudio optoelectrónico de celdas solares a base de perovskita.....	134
6.1	Avances en la investigación de celdas solares de perovskita: Simulaciones y Diseño de materiales.....	134
6.1.1	Estudio del efecto de la selección del modelo óptico.....	135
6.1.2	Integración de simulaciones ópticas y eléctricas de una estructura PSC 140	
6.2	Electro-Óptica de la interfaz frontal de celdas solares de perovskita.	148
6.2.1	Análisis comparativo de los parámetros críticos en celdas solares	152
6.3	Resumen.....	155
7	Conclusiones.....	157
8	Referencias	158

1 Introducción

1.1 Motivación

La energía solar es una de las fuentes más prometedoras para satisfacer la creciente demanda energética mundial de manera sostenible, y los dispositivos fotovoltaicos desempeñan un papel clave en su aprovechamiento. El desarrollo de celdas solares de películas delgadas híbridas, ha despertado un interés significativo en la comunidad científica debido a su potencial para mejorar la eficiencia energética y reducir los costos de producción [1]. La combinación de materiales orgánicos e inorgánicos, como polímeros, silicio amorfo y perovskitas, ofrecen la posibilidad de crear dispositivos fotovoltaicos más eficientes y versátiles. Comprender la interrelación entre las propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales y sus interfaces, es crucial para optimizar el rendimiento de las celdas solares híbridas y avanzar en la investigación de nuevas estructuras. Este estudio busca contribuir a este campo mediante un análisis exhaustivo que incluya mediciones experimentales, modelados ópticos y simulaciones.

1.2 Antecedentes

Las celdas solares de heterounión de películas delgadas representan una clase importante de dispositivos fotovoltaicos, debido a su capacidad para lograr una mayor eficiencia de conversión, al aprovechar interfaces bien diseñadas que facilitan la separación y recolección de portadores de carga. Estas celdas emplean capas delgadas de materiales semiconductores con diferentes propiedades de absorción y transporte, lo que permite una mayor optimización de la captura de luz y minimiza las pérdidas por recombinación. Su diseño versátil y su compatibilidad con procesos de fabricación a bajas temperaturas las hacen atractivas para aplicaciones comerciales de bajo costo y de gran escala .

Las heterouniones híbridas orgánico-inorgánicas, han despertado un gran interés en el campo fotovoltaico debido a la combinación de materiales orgánicos que aportan flexibilidad, bajo costo y facilidad de procesamiento, en conjunto con materiales inorgánicos que ofrecen una alta eficiencia de absorción y estabilidad [2]. Esta integración permite aprovechar las ventajas de ambos tipos de materiales, como una absorción espectral más amplia, una mejora en la recolección de portadores de carga y una estructura más adaptable a diferentes aplicaciones. Además, el uso de materiales orgánicos facilita el ajuste de propiedades ópticas y electrónicas mediante modificaciones químicas, lo que contribuye a una mayor eficiencia cuántica externa y una mejor compatibilidad con sustratos flexibles .

En esta tesis se estudian dos tipos de heterouniones híbridas de películas delgadas: una basada en silicio amorfo y otra en perovskita. Las celdas solares basadas en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), ofrecen varias ventajas, como un alto coeficiente de absorción óptica [3], mejores propiedades de transporte [4] o estabilidad bajo irradiación solar prolongada [5] y además son estructuras que se han podido integrar en celdas solares de unión simple tipo p-i-n, de hetero unión (a-Si:H/c-Si) [6], [7], inorgánicas o híbridas [8][7]. Inicialmente las celdas de a-Si mostraban eficiencias de conversión del 2-3%, pero los avances tecnológicos permitieron alcanzar eficiencias hasta del 13% y alrededor del 7-8% en módulos comerciales [9]. Aunque el silicio amorfo no prosperó como una tecnología fotovoltaica dominante por estas limitaciones, su integración en celdas solares tándem y en configuraciones de heterounión con silicio cristalino (HIT), ha demostrado que mejora la eficiencia y la estabilidad, contribuyendo a su relevancia continua en la investigación fotovoltaica [10].

En dispositivos fotovoltaicos de a-Si:H se han introducido diversos materiales semiconductores orgánicos, para sustituir la capa de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) de tipo (p) y la capa de a-Si:H de tipo (n), mostrando una reducción en el uso de gases dopantes peligrosos. Las celdas solares híbridas de silicio amorfo y polímeros representan una vía de desarrollo interesante en el ámbito fotovoltaico, ya que combinan ventajas como la flexibilidad, el bajo costo y la amplia absorción del espectro solar, pero aún deben superar barreras relacionadas con la incompatibilidad interfacial y la estabilidad a largo plazo para alcanzar un uso más amplio y competitivo en aplicaciones comerciales. Sin embargo, esta tecnología aún se encuentra en desarrollo y debe ser estudiada, optimizada y mejorada para aprovechar plenamente los beneficios que pueden ofrecer las tecnologías orgánico-inorgánicas.

Las perovskitas se han convertido en uno de los materiales más prometedores para celdas solares, alcanzando eficiencias de conversión de más del 25% en pocos años de desarrollo, lo que las posiciona cerca de las tecnologías de silicio cristalino en términos de rendimiento [11]. Estos materiales tienen una estructura cristalina de la forma ABX_3 , que destacan por su excelente absorción de luz, alta movilidad de portadores y una banda prohibida ajustable, lo que facilita la captura de un amplio espectro solar [12]. Además, las perovskitas son compatibles con procesos de fabricación de bajo costo, como la deposición por solución, lo que las hace ideales para aplicaciones comerciales de gran escala y potencialmente flexibles [12]–[14]. Sus ventajas incluyen no solo la alta eficiencia, sino también la posibilidad de ser integradas en configuraciones tándem y de películas delgadas, lo que aumenta aún más su atractivo potencial en el campo fotovoltaico.

El uso de polímeros como capas de transporte de electrones (ETL) y de huecos (HTL) en celdas solares de perovskita, ha demostrado ser una estrategia efectiva para mejorar el rendimiento del dispositivo. Polímeros como PEDOT:PSS y PFN son populares debido a su bajo costo, facilidad de procesamiento y compatibilidad con la deposición a bajas temperaturas. Estas capas permiten una mejor extracción y transporte de cargas, reduciendo las pérdidas por recombinación en las interfaces. Además, los polímeros pueden ajustar sus propiedades ópticas y electrónicas mediante modificaciones químicas, lo que permite una mejor alineación de bandas y por lo tanto una mayor eficiencia cuántica externa (EQE) en las celdas de perovskita. Otra ventaja es su flexibilidad, lo que facilita la fabricación de dispositivos en sustratos maleables, ampliando las aplicaciones de las celdas solares de perovskita en dispositivos portátiles y de electrónica integrada.

Las celdas solares híbridas enfrentan una serie de problemas que limitan su rendimiento, incluyendo pérdidas por reflexión causadas por el contraste del índice de refracción entre capas, además de las propiedades de las interfaces poco conocidas que dificultan la optimización de la recolección de carga y la recombinación de portadores en las interfaces, lo cual reduce la eficiencia cuántica externa (EQE). Además, el proceso de integración de tecnologías de depósito por solución, sputtering y evaporación térmica, pueden generar degradación interfacial, afectando la estabilidad y el desempeño de los dispositivos.

Para optimizar el diseño y el rendimiento de las celdas solares híbridas basadas tanto en silicio amorfo como en perovskitas, es fundamental comprender a fondo la interacción de las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales y sus interfaces. Para ello, el uso de herramientas de simulación se vuelve esencial, ya que permiten predecir el rendimiento del dispositivo, optimizar las propiedades de los materiales e identificar parámetros clave que limitan el rendimiento, explorar diseños novedosos, reducir tiempos y costos.

Las simulaciones ópticas se centran en la modelización de la absorción de luz, la reflexión y la transmisión a través de las capas de materiales en una celda solar. Estas simulaciones emplean modelos matemáticos como la teoría de la matriz de transferencia y el método de admitancia óptica, que permiten calcular la distribución del campo electromagnético y la cantidad de luz absorbida en cada capa. Para celdas solares híbridas, herramientas como e-ARC y TFCompanion® se utilizan para identificar grosores óptimos de las capas de transporte o de la capa activa, con el objetivo de minimizar pérdidas por reflexión y absorción parasitaria, mejorando así el EQE del dispositivo.

Por otro lado, las simulaciones eléctricas modelan la recolección de carga, la generación de corriente y la recombinación de portadores en las celdas solares. Herramientas como

SCAPS-1D permiten simular las características eléctricas de las celdas solares híbridas, considerando los parámetros de las capas activas, las capas de transporte y las interfaces. Estas simulaciones permiten predecir parámetros clave de rendimiento, como la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) o la eficiencia de conversión de potencia (PCE). En el caso de celdas híbridas, las simulaciones eléctricas ayudan a evaluar la eficiencia de recolección de carga en heterouniones orgánico-inorgánicas, optimizando el alineamiento de bandas y reduciendo la recombinación en las interfaces, lo cual es crucial para maximizar el rendimiento de las celdas solares de silicio amorfo o perovskitas.

A pesar de los avances en el modelado óptico y eléctrico de celdas solares híbridas, persisten desafíos relacionados con: la obtención de contantes ópticas y el uso de modelos ópticos, la minimización de pérdidas ópticas en las interfases, el acoplamiento entre el modelo óptico y eléctrico, el estudio y la optimización de las interfaces de estos dispositivos. La integración efectiva de simulaciones y experimentación es fundamental para abordar estos problemas, ya que permiten identificar y superar las limitaciones que aún afectan la eficiencia de las celdas solares híbridas tanto de silicio amorfo como de perovskitas.

1.3 Problemática para resolver

La problemática abordada en esta tesis está relacionada con las limitaciones en la optimización de las celdas solares híbridas de películas delgadas, específicamente aquellas que combinan silicio amorfo con polímeros y perovskita con capas orgánicas.

En el caso de las celdas solares híbridas de silicio amorfo-polímeros, uno de los problemas fundamentales es la recombinación de portadores en las interfaces, lo que resulta en pérdidas eléctricas significativas y limita la eficiencia de conversión de potencia (PCE). Además, la incompatibilidad interfacial y la degradación de los polímeros conductores como el PEDOT:PSS, afectan la estabilidad y el rendimiento del dispositivo, reduciendo la eficiencia cuántica externa (EQE). Para abordar estas limitaciones, es necesario analizar experimentalmente las propiedades ópticas y eléctricas de estas películas delgadas, así como optimizar el diseño de las heterouniones mediante simulaciones que identifiquen configuraciones de capas más eficientes y estables.

Por otro lado, en las celdas solares de perovskita con polímeros como capas de transporte de carga, el reto está en mejorar la estabilidad de las interfaces y maximizar la absorción de luz mientras se minimizan las pérdidas por reflexión y recombinación en las interfaces. Aunque los polímeros permiten una deposición más económica y adaptable, presentan problemas de conductividad limitada y compatibilidad energética

con la perovskita, lo que impacta negativamente la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) y la PCE. Para superar estas limitaciones, es fundamental integrar simulaciones ópticas y eléctricas que optimicen la recolección de carga y evaluar cómo los parámetros ópticos afectan el rendimiento del dispositivo.

En ambas tecnologías, la necesidad de un estudio combinado de modelado y experimentación se vuelve crucial para entender mejor la interrelación entre las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales y sus interfaces. Así, los resultados de esta investigación contribuirán a identificar los parámetros clave que mejoren el desempeño de las celdas solares híbridas, logrando dispositivos más eficientes y duraderos.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

El objetivo general de este proyecto es realizar un estudio teórico/experimental de materiales de películas delgadas (polímero, silicio y MAPbI_3) y sus interfaces, con aplicación en celdas solares híbridas de silicio-polímero y perovskita. Se busca comprender cómo las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales y sus interfaces, se encuentran interconectadas para el desarrollo de nuevas estructuras o con el fin de identificar los parámetros clave que optimicen su eficiencia.

1.4.2 Objetivos específicos

- Analizar las propiedades ópticas de las películas delgadas mediante técnicas experimentales y modelado, para comprender su comportamiento en dispositivos fotovoltaicos.
- Realizar simulaciones ópticas para identificar configuraciones óptimas de capas que maximicen EQE y minimicen las pérdidas por reflexión en celdas solares híbridas de polímero-silicio amorfo y polímero-perovskita.
- Integrar simulaciones ópticas y eléctricas para analizar y optimizar la estructura de heterouniones híbridas en celdas solares, mejorando su rendimiento.
- Estudiar experimentalmente las propiedades ópticas, morfológicas, químicas y eléctricas de heterouniones híbridas de polímero-silicio amorfo, con un enfoque en las interfaces frontal y posterior del dispositivo fotovoltaico, para evaluar su impacto en el rendimiento global del dispositivo.

- Evaluar el impacto de las propiedades ópticas de la interfaz frontal, en las características ópticas y eléctricas de celdas solares de heterouniones de polímero-perovskita.

1.4.3 Tareas realizadas

Análisis de propiedades ópticas de materiales y modelado

- Se realizaron mediciones de transmitancia para determinar los índices de refracción y coeficientes de extinción de las películas delgadas.
- Se modelaron los datos ópticos utilizando los modelos Tauc-Lorentz (TL), Tauc-Lorentz-Drude (TLD) y B-spline (BSPL), ajustando adecuadamente los datos experimentales para caracterizar las propiedades ópticas

Simulaciones ópticas y eléctricas

- Se aplicó la teoría del método de admitancia óptica y la matriz de transferencia para simular la respuesta óptica de las estructuras híbridas basadas en perovskita.
- Se llevaron a cabo simulaciones ópticas utilizando el software e-ARC, identificando los grosores óptimos de capas ETL, HTL y de la capa activa para minimizar las pérdidas por reflexión y absorción parasitaria.
- Se realizaron simulaciones eléctricas utilizando el software SCAPS-1D, con el fin de determinar parámetros de rendimiento como la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de potencia (PCE).

Estudio de estructura híbrida basada en heterouniones polímero-silicio amorfo

- Se estudió la composición de las interfaces mediante espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS), para analizar la degradación de las interfaces PEDOT:PSS/ITO debido a la difusión de elementos como Sn e In, y también se analizó la morfología mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Se investigó la capacidad del polímero PFN como capa de bloqueo de huecos y su influencia en la eficiencia de recolección de cargas.

- Se evaluó el impacto de la sustitución de capas dopadas inorgánicas por materiales híbridos, en la eficiencia de conversión de potencia (PCE).
- Se realizó un estudio sobre el impacto de diferentes modelos ópticos y parámetros de material, en el rendimiento tanto de los dispositivos simulados como experimentales.

Caracterización de propiedades ópticas y eléctricas de hetero uniones híbridas PEDOT:PSS/a-Si:H/PFN

- Se realizaron mediciones experimentales de los espectros de transmitancia para obtener los índices de refracción y coeficientes de extinción de las capas de PEDOT:PSS y PFN mediante simulaciones.
- Se estudió la composición de las interfaces mediante espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) y por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM) la morfología.

Integridad de las capas de PEDOT:PSS y PFN en estructuras híbridas Sin Dopaje

- Se analizó la degradación de las interfaces de PEDOT:PSS/ITO debido a la difusión de elementos como Sn e In.
- Se investigó la capacidad del polímero PFN como capa (barrera) de bloqueo de huecos y su impacto en la eficiencia de recolección de cargas.

Optimización de las interfaces en estructuras de celdas solares híbridas

- Se realizaron simulaciones ópticas y eléctricas para identificar configuraciones óptimas de capas que maximicen la eficiencia cuántica externa (EQE) y minimicen las pérdidas por reflexión.
- Se evaluó el impacto de la sustitución de capas dopadas inorgánicas por materiales híbridos en la eficiencia de conversión de potencia (PCE).

Estudio de estructura híbrida basada en heterouniones polímero-perovskita

- Se validaron los modelos ópticos comparando los resultados de las simulaciones con mediciones experimentales de eficiencia cuántica externa (EQE) y parámetros de eficiencia del dispositivo fotovoltaico.

- Se optimizaron los parámetros de la interfaz frontal para reducir las pérdidas ópticas y maximizar la eficiencia de la celda.
- Se evaluó el impacto de las propiedades ópticas del PEDOT:PSS en el rendimiento eléctrico de celdas solares de perovskita a base de MAPbI₃.
- Se integraron los resultados ópticos en simulaciones eléctricas utilizando el software SCAPS-1D, para determinar cómo las características ópticas afectan los parámetros de desempeño del dispositivo.

Análisis de propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas

- Se realizaron mediciones de transmitancia para obtener los índices de refracción y coeficientes de extinción.
- Se modelaron los datos ópticos utilizando los modelos Tauc-Lorentz, Drude y B-spline para ajustar a los datos experimentales.

Estudio de influencia de los espesores de las capas de PEDOT:PSS en estructuras de celdas solares

- Se realizaron simulaciones ópticas para identificar los espesores óptimos que maximicen la eficiencia de las celdas solares.
- Se evaluó el impacto de diferentes modelos ópticos y parámetros del material en el rendimiento simulado y experimental.

Impacto de las propiedades ópticas del PEDOT:PSS en el rendimiento eléctrico de celdas solares de perovskita a base de MAPbI₃:

- Se realizaron simulaciones ópticas para calcular la eficiencia cuántica externa (EQE) y las pérdidas ópticas debido a la reflexión total en las interfaces.
- Integración de los resultados ópticos en simulaciones eléctricas utilizando el software SCAPS-1D para determinar parámetros de rendimiento como la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de potencia (PCE).

Optimización de los espesores de las capas de PEDOT:PSS y MAPbI₃ en celdas solares de perovskita

- Se realizaron simulaciones para identificar los espesores óptimos que maximicen la eficiencia de las celdas solares.
- Se evaluó el impacto de diferentes modelos ópticos y parámetros de materiales en el rendimiento experimental.

Desarrollo y validación de modelos ópticos para la optimización de hetero uniones híbridas

- Se aplicó la teoría del método de admitancia óptica y matriz de transferencia para simular la respuesta óptica de las estructuras híbridas a base de perovskita.
- Se validaron los modelos ópticos comparando los resultados de las simulaciones con las mediciones experimentales de EQE y los parámetros de eficiencia eléctricos.

1.5 Organización de la tesis

El esquema de este trabajo de tesis es el siguiente:

Capítulo 2: En este capítulo se menciona brevemente una introducción de los modelos ópticos que se utilizaron para la obtención de las constantes ópticas de los materiales, así también como algunas de sus características eléctricas, seguido de las teorías base que se utilizan en las simulaciones ópticas y eléctricas.

Capítulo 3: Este capítulo se enfoca en los métodos empleados para la caracterización de materiales, el procesamiento de datos y el análisis químico y estructural de los dispositivos fotovoltaicos. Los temas mencionados incluyen los detalles de las técnicas de deposición de las películas delgadas, las técnicas de caracterización óptica y eléctrica de los dispositivos.

Capítulo 4: En este capítulo se presentan los resultados de las constantes ópticas de los diferentes materiales que forman los dispositivos fotovoltaicos. Los resultados se comparan con los reportados en literatura y se describen cada una de sus características. Al final del capítulo se presentan los resultados que muestran el impacto de la elección de los modelos ópticos en la obtención de las propiedades ópticas del material PEDOT:PSS.

Capítulo 5: Este capítulo se divide en tres secciones, cada una de las cuales se centra en el estudio de una estructura diferente. Se muestra el efecto de la interfaz frontal en dispositivos con capa activa de a-Si:H :

- 5.1 Se presentan los resultados de las caracterizaciones de la estructura inorgánica de referencia: ITO /tipo (p) /a-Si:H/tipo (n)/Ag.
- 5.2 Se muestran los resultados de dispositivos fotovoltaicos híbridos basados en silicio amorfo y la película delgada PEDOT:PSS que se sustituyó por la capa orgánica tipo (p).
- 5.3 Se presentan los resultados para la estructura doble híbrida con capa transportadora de huecos (PEDOT:PSS) y capa transportadora de electrones (PFN) que se sustituyó por la capa inorgánica tipo (n).

Al final del capítulo se mencionan los principales contribuciones del análisis estructural.

Capítulo 6: Este capítulo se divide en dos secciones, cada una de las cuales se centra en el estudio del rendimiento del dispositivo fotovoltaico a base de MAPbI₃.

- 6.1 En esta sección se presentan los resultados de las simulaciones ópticas y eléctricas y además el impacto de los efectos de interferencia en la estructura: ITO /PEDOT:PSS /MAPbI₃/PC₆₀BM/BCP/Ag.
- 6.2 En esta sección se presentan los resultados del análisis de los procesos eléctricos y ópticos en la interfaz frontal, donde se reemplazó la capa de PEDOT:PSS por PTAA/PFN-Br. Se estudiaron el factor de idealidad (m) y el factor exponencial (Γ), los cuales ofrecen información sobre la capacidad del dispositivo para recolectar rápidamente los portadores de carga antes de que ocurra la recombinación

2 Concetos básicos y revisión de literatura

En este capítulo se abordan los fundamentos esenciales que determinan el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos, desde el enfoque óptico como eléctrico. Iniciaremos con una breve introducción a los conceptos básicos de la física de semiconductores y el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos. A continuación, se describirán las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales utilizados en estas estructuras. Asimismo, se detallarán los principales modelos ópticos que vinculan las propiedades microscópicas de los materiales con la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. Por último, se presentarán los métodos empleados para la simulación óptica y eléctrica de dispositivos fotovoltaicos.

2.1 Conceptos básicos de semiconductores

La conductividad eléctrica es una propiedad física de los materiales que mide su capacidad para permitir el flujo de corriente eléctrica y de acuerdo con esta identidad se clasifican principalmente en tres categorías: conductores, semiconductores y aislantes. Los materiales semiconductores tienen una conductividad eléctrica intermedia entre la de un conductor (como la plata) y la de un aislante (como el vidrio). A temperaturas muy bajas se comportan como aislantes y a temperatura ambiente se comportan como metales.

2.1.1 Estructura electrónica

2.1.1.1 Bandas de energía: banda de valencia y banda de conducción

En los semiconductores, la estructura de bandas de energía es fundamental para comprender sus propiedades electrónicas y ópticas. Los electrones en un material pueden ocupar diferentes niveles de energía que se agrupan en dos bandas principales: la banda de valencia y la banda de conducción, como se muestra en la **Figura 2.1**.

- La banda de valencia es la banda más alta que está completamente ocupada por electrones a temperaturas cercanas al cero absoluto.
- La banda de conducción, por otro lado, es la banda de energía más baja que está vacía o parcialmente ocupada y a la que los electrones pueden moverse cuando adquieren suficiente energía.

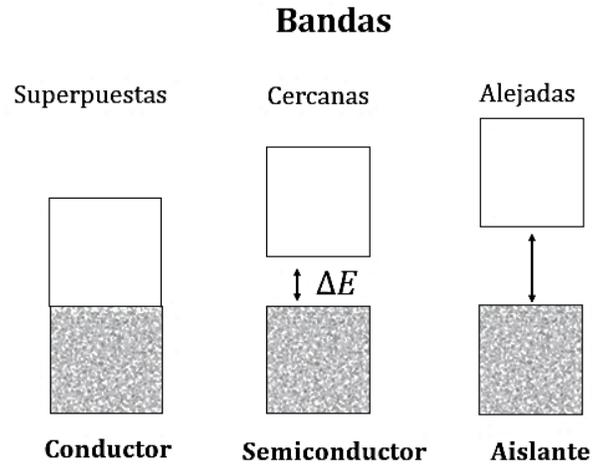


Figura 2.1 Las propiedades eléctricas de un sólido cristalino dependen de la distribución de bandas electrónicas.

2.1.1.2 Band gap

Es la banda prohibida (E_g) o la diferencia de energía ΔE entre la banda de valencia y la banda de conducción. Esta brecha determina las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales:

Dieléctricos (aislantes): Presentan un band gap grande (mayor a 5 eV), lo que impide que los electrones crucen la brecha, resultando en una muy baja conductividad eléctrica.

Metales: No tienen un band gap o este es muy pequeño, lo que permite que los electrones se muevan libremente entre la banda de valencia y la de conducción, haciendo que los metales sean buenos conductores eléctricos.

Semiconductores: Tienen un band gap intermedio (típicamente entre 0.5 eV y 3 eV). A temperatura ambiente, algunos electrones pueden adquirir suficiente energía para cruzar el band gap, permitiendo la conductividad eléctrica controlada.

Band gap: Directo vs. Indirecto

Band Gap Directo: En un semiconductor con un band gap directo, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se encuentran en el mismo valor de momento (k -vector) en el espacio recíproco. Esto significa que un electrón puede pasar de la banda de valencia a la banda de conducción (o viceversa) sin necesidad de un cambio en su momento. Como resultado, la transición de electrones es más eficiente para la absorción y emisión de luz, lo que hace que los semiconductores

de band gap directo, como el arseniuro de galio (GaAs), sean ideales para aplicaciones optoelectrónicas, como Leds y láseres.

Band Gap Indirecto: En un semiconductor con un band gap indirecto, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no coinciden en el mismo valor de momento, por lo que es necesario que se involucre un fonón para conservar el momento. Este proceso es menos eficiente para la emisión de luz, lo que hace que los semiconductores de band gap indirecto como el silicio (Si), sean menos adecuados para aplicaciones optoelectrónicas, pero muy apropiados para dispositivos electrónicos como transistores.

La distinción entre band gap directo e indirecto es crucial, ya que determina la eficiencia del material para absorber y emitir luz. El valor del band gap es crucial, ya que define como un material interactúa con la luz y cómo transporta la corriente eléctrica, influyendo directamente en su uso para aplicaciones como la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, transistores y Leds.

2.1.1.3 Dopaje y nivel de Fermi

El dopaje en semiconductores es el proceso mediante el cual se introducen impurezas específicas en un material semiconductor puro, como el silicio o el germanio, para modificar su conductividad eléctrica. Estas impurezas llamadas dopantes pueden ser átomos donadores / tipo (n) que añaden electrones adicionales, o átomos aceptores/ tipo (p) que crean huecos. El dopaje permite controlar la cantidad y el tipo de portadores de carga en el semiconductor, mejorando su rendimiento en dispositivos electrónicos como transistores y celdas solares.

Los semiconductores se dividen en intrínsecos y extrínsecos. Los intrínsecos son materiales puros, donde la conducción eléctrica ocurre solo por la excitación térmica de electrones y huecos. En cambio los extrínsecos se obtienen dopando el semiconductor con impurezas, lo que incrementa su conductividad al introducir portadores mayoritarios : electrones en los tipo (n) y huecos en tipo (p) [15].

- Tipo (n): Se añaden átomos donantes con más electrones de valencia que el material base (por ejemplo, fósforo en silicio).
- Tipo (p): Se incorporan átomos aceptores con menos electrones de valencia que el material base (por ejemplo, boro en silicio), lo que crea huecos adicionales en la banda de valencia.

Nivel de Fermi (E_f): es un parámetro importante, que se define como el punto de energía donde la probabilidad de ocupación por un electrón es exactamente del 50%, o

0,5. Determina el tipo de conductancia y también las propiedades electrónicas de un semiconductor. Una comprensión precisa del nivel de Fermi es esencial para comprender la física del estado sólido [16].

En un semiconductor intrínseco el nivel de Fermi se sitúa aproximadamente en el medio del band gap, reflejando la igualdad entre la densidad de electrones en la banda de conducción y la densidad de huecos en la banda de valencia. El nivel de Fermi está más cerca de la banda de conducción en un semiconductor de tipo (n) y el nivel de Fermi está más cerca de la banda de valencia en un semiconductor de tipo (p). Para los semiconductores orgánicos la regla también es aplicable [17].

El proceso de dopaje permite modificar las propiedades eléctricas de un semiconductor al introducir impurezas que alteran la posición del nivel de Fermi. El control del nivel de Fermi a través del dopaje es esencial para la ingeniería de dispositivos semiconductores, ya que permite ajustar sus propiedades eléctricas y optimizar su funcionamiento en aplicaciones como transistores, diodos, y celdas solares.

2.1.2 Propiedades de transporte

Los parámetros como la movilidad (μ), las longitudes de difusión (L), la conductividad (σ) y el tiempo recombinación (τ) de electrones y huecos son fundamentales para comprender y predecir el comportamiento de los semiconductores en dispositivos fotovoltaicos y electrónicos ya que determinan el rendimiento y la eficiencia de los dispositivos.

Movilidad (μ): La movilidad es una medida de la rapidez con la que los portadores de carga (electrones y huecos) se desplazan a través del semiconductor bajo la influencia de un campo eléctrico y se expresa en unidades de $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Una mayor movilidad indica que los portadores de carga pueden moverse más fácilmente, lo que mejora la conductividad eléctrica del material. La movilidad de los electrones suele ser mayor que la de los huecos debido a su menor masa efectiva, lo que significa que los electrones pueden responder más eficientemente al campo eléctrico aplicado.

Longitud de Difusión (L): La longitud de difusión es la distancia promedio que un portador de carga (electrón o hueco) puede recorrer antes de recombinarse. Es un parámetro crucial para la eficiencia de dispositivos como las celdas solares, ya que determina la capacidad de los portadores generados por la absorción de la luz para llegar a los contactos antes de recombinarse. En un material con una mayor longitud de difusión, los portadores tienen más posibilidades de contribuir a la corriente eléctrica, mejorando la eficiencia del dispositivo. La longitud de difusión (L) se relaciona con la movilidad (μ), la vida media (τ) y el coeficiente de difusión (D) mediante la relación : $L = \sqrt{D\tau}$, donde el coeficiente de difusión (D) que está vinculado a la movilidad por la

relación de Einstein $D = (kT/q)\mu$, donde k es la constante de Boltzmann, (T) la temperatura y (q) la carga del portador.

Conductividad (σ): La conductividad eléctrica de un semiconductor depende de la concentración y movilidad de los portadores de carga (electrones y huecos). Está dada por la relación $\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p)$, donde (q) es la carga elemental, (n) es la densidad de electrones, (p) es la densidad de huecos, (μ_n) es la movilidad de los electrones y (μ_p) es la movilidad de los huecos. En un semiconductor dopado, la conductividad está dominada por el tipo de portador mayoritario: electrones en un material tipo (n) y huecos en un material tipo (p).

Tiempo de vida o tiempo de recombinación (τ): El tiempo de vida de los portadores de carga, es el tiempo promedio que tiene un electrón o hueco antes de recombinarse con el portador opuesto. Un tiempo de vida largo es deseable en dispositivos fotovoltaicos, ya que permite que los portadores fotogenerados viajen lo suficientemente lejos como para ser separados y recolectados antes de recombinarse, aumentando la eficiencia del dispositivo. En estructuras orgánicas la longitud de difusión es baja, por lo cual las capas p y n deben ser muy delgadas.

2.1.3 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los semiconductores juegan un papel crucial en dispositivos fotovoltaicos, ya que determinan la capacidad del material para absorber luz y convertirla en energía eléctrica. Entre estas propiedades, la absorción de fotones es fundamental, ya que genera los portadores de carga que impulsan el funcionamiento de las celdas solares.

Absorción en Semiconductores

Cuando un semiconductor absorbe fotones con energía mayor o igual al valor de su band gap, los electrones pueden hacer una transición de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco. En la **Figura 2.2** se muestra que la eficiencia de este proceso depende de la naturaleza del band gap del material y puede ser directo o indirecto:

Transiciones Directas: En un semiconductor con un band gap directo, como las perovskitas, los electrones pueden saltar directamente desde la banda de valencia a la banda de conducción sin necesidad de un cambio en el momento (k -vector). Esto hace que estos materiales sean altamente eficientes en la absorción de luz, ya que las transiciones electrónicas son más probables y requieren únicamente la energía de los fotones absorbidos.

Transiciones Indirectas: En semiconductores con un band gap indirecto, como el silicio amorfo, la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, no solo requiere la energía del fotón, sino también la participación de un fonón (vibración de la red cristalina) para conservar el momento. Este proceso es menos eficiente para la absorción de luz, lo que implica que los materiales con band gap indirecto tienden a necesitar capas más gruesas para absorber una cantidad equivalente de energía lumínica.

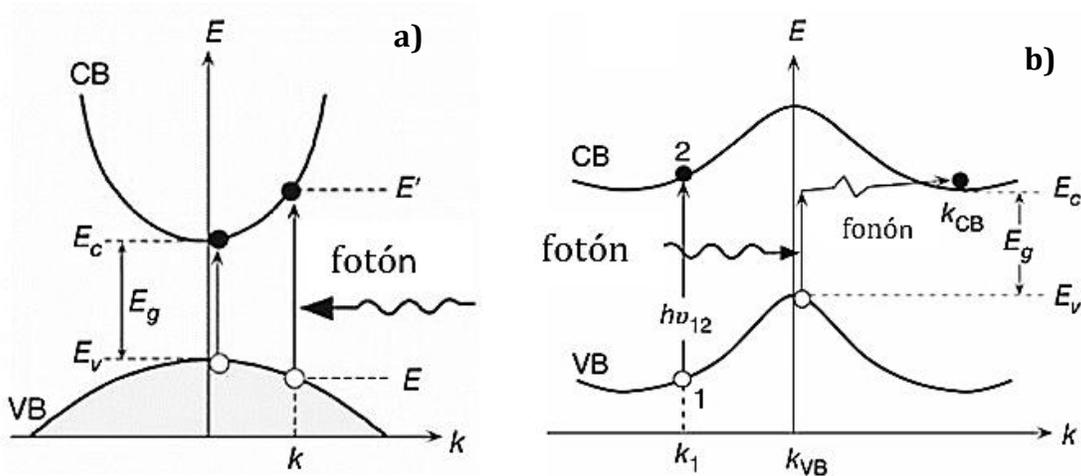


Figura 2.2 Posibles transiciones en un semiconductor [18]. **a)** transición directa de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) mediante la absorción de un fotón. **b)** las transiciones indirectas a través de la banda prohibida involucran fonones. En transiciones indirectas la conservación del momento es crucial, ya que asegura que el cambio en el momento del electrón y del hueco sea compensado adecuadamente por el fotón y en ciertos casos por fonones para mantener el equilibrio del sistema .

Absorción Fundamental

La absorción fundamental es el proceso por el cual los fotones con energía igual o mayor que el band gap del semiconductor son absorbidos, permitiendo la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Este tipo de absorción es crucial para la generación de portadores de carga que contribuyen a la corriente eléctrica en un dispositivo fotovoltaico. La eficiencia con la que un material puede absorber fotones en esta región espectral define en gran medida su idoneidad para aplicaciones fotovoltaicas. En materiales con un band gap directo, como las perovskitas, la absorción fundamental es altamente eficiente, permitiendo una alta generación de portadores incluso en capas delgadas, mientras que en el silicio amorfo que tiene un band gap indirecto, la absorción fundamental es menos eficiente, requiriendo mayor espesor de material para lograr una absorción efectiva.

Coefficiente de Absorción

El coeficiente de absorción (α) es un parámetro clave que describe cuánta luz de una longitud de onda específica puede ser absorbida por un material. A mayor coeficiente de absorción, mayor es la fracción de luz que es absorbida a lo largo de una determinada distancia dentro del semiconductor. Este coeficiente depende de la energía de los fotones incidentes en relación con el band gap del material.

- En perovskitas, debido a su band gap directo, el coeficiente de absorción es alto incluso para capas delgadas, lo que permite una eficiente absorción de luz en la región visible.
- En silicio amorfo, se tiene un band gap indirecto, el coeficiente de absorción es menor para la misma energía de fotones, por lo que se requieren capas más gruesas o el uso de tecnologías de diseño óptico que aumenten la interacción de la luz con el material para mejorar la eficiencia.

Fórmula de Tauc

La fórmula de Tauc se utiliza para describir el comportamiento de la absorción de un semiconductor cercano al borde del band gap. Esta fórmula relaciona el coeficiente de absorción con la energía de los fotones ($h\nu$) mediante la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^n = \beta(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. (2.1)}$$

Donde β es una constante, E_g es el valor del band gap, y (n) depende de la naturaleza de la transición [19]. Esta fórmula permite extrapolar el valor del band gap del material a partir de mediciones experimentales de absorción óptica, trazando gráficas de la forma $(\alpha h\nu)^n$ en función de la energía fotónica ($h\nu$). Para materiales como las perovskitas que tienen un band gap directo se utiliza $n = 1/2$ y para materiales como el silicio amorfo que tiene un band gap indirecto se utiliza $n = 2$.

Las propiedades de absorción de los semiconductores, tales como la absorción fundamental, el coeficiente de absorción y la naturaleza del band gap, son cruciales para determinar su eficiencia en dispositivos fotovoltaicos. Materiales como las perovskitas, que presentan transiciones directas, alta densidad de estados y elevados coeficientes de absorción, permiten un aprovechamiento más eficiente de la luz solar en comparación con materiales como el silicio amorfo, el cual, debido a su band gap indirecto, requiere estrategias adicionales para optimizar su absorción.

2.1.3.1 Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos son materiales que han atraído considerable atención en los últimos años debido a su potencial en diversas aplicaciones optoelectrónicas, incluyendo dispositivos emisores de luz, celdas solares y sensores, pues ofrecen muchas ventajas prácticas, debido a las técnicas de procesamiento de soluciones que se utilizan para fabricar las celdas [20]. A diferencia de los semiconductores inorgánicos, que están compuestos principalmente de átomos individuales o compuestos cristalinos, los semiconductores orgánicos forman compuestos de polímeros π -conjugados [17].

Una de las características más destacadas de estos polímeros es la presencia de enlaces π como se muestra en la **Figura 2.3 a)**, que permiten la deslocalización unidimensional de electrones a lo largo de la cadena del polímero. Esta deslocalización es fundamental para sus propiedades ópticas y eléctricas. Cada átomo de carbono se une a otros átomos de carbono y de hidrógeno mediante enlaces σ , que son fuertes y tienen un gran solapamiento. Las propiedades semiconductoras de estos polímeros se determinan por los electrones en los enlaces π , ya que es posible extraer o añadir electrones en estos enlaces sin romper la molécula. Cuando consideramos un polímero π^* (conjugado) con una cadena polimérica infinita, los orbitales π enlazados forman una banda.

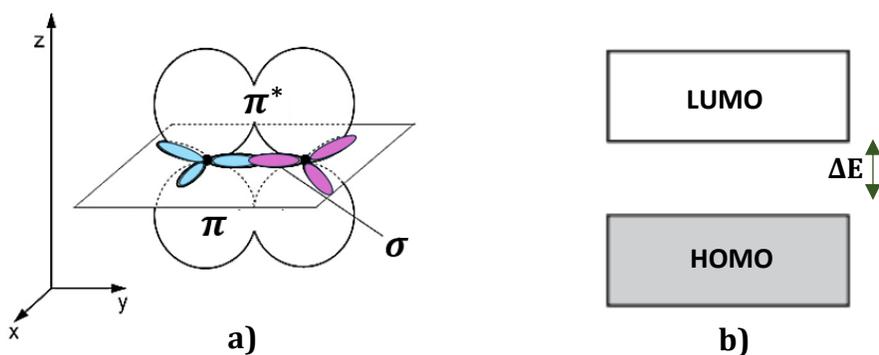


Figura 2.3 a) configuración de un enlace conjugado y **b)** a diferencia de los semiconductores inorgánicos, donde la brecha de banda se forma a partir de la interacción de átomos en una estructura cristalina, en los semiconductores orgánicos, el band gap (ΔE) se origina de la estructura molecular de los polímeros o moléculas individuales.

A diferencia de los semiconductores inorgánicos, donde los electrones se mueven a través de una estructura cristalina continua, en los semiconductores orgánicos los electrones están localizados dentro de moléculas individuales, especialmente en los sistemas de electrones π^* (conjugado). La brecha de banda en estos materiales suele estar en el rango de la energía de los fotones de luz visible, lo que les permite absorber eficientemente la luz y ser útiles en aplicaciones como las celdas solares orgánicas y los dispositivos emisores de luz.

Para moléculas pequeñas o polímeros, las bandas eléctricas que se representan en la **Figura 2.3 b)** tienen niveles de energía discretos :

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital): El nivel más alto de energía que está ocupado por electrones. Este orbital es crucial para el transporte de cargas positivas (huecos) en el material.

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital): El nivel más bajo de energía que está desocupado y que puede aceptar electrones. Este orbital es fundamental para el transporte de cargas negativas (electrones).

Esta relación entre el HOMO y el LUMO es fundamental para entender cómo los semiconductores orgánicos interactúan con la luz y los electrones pueden ser excitados desde el HOMO hacia el LUMO mediante la absorción de fotones, creando un par electrón-hueco conocido como excitón. La magnitud band gap, $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV).

2.2 Conceptos básicos de dispositivos fotovoltaicos

Los dispositivos fotovoltaicos están diseñados para aprovechar eficientemente la radiación emitida del sol. El espectro solar AM1.5 que se muestra en la **Figura 2.4** es fundamental para el diseño de celdas solares y otros dispositivos de conversión ya que permite identificar qué rangos de energía deben ser aprovechados con mayor eficiencia para convertir la mayor cantidad posible de la energía solar en energía eléctrica.

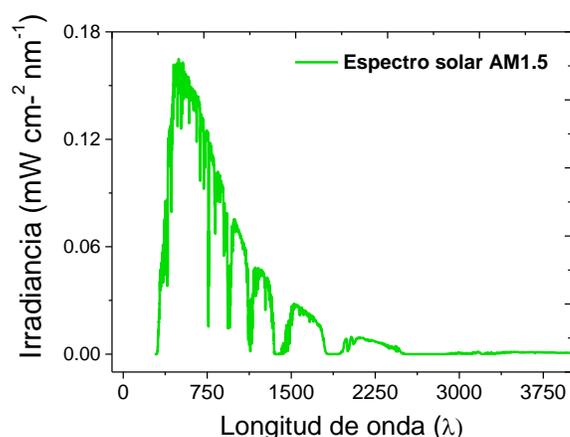


Figura 2.4 Espectro de irradiancia solar AM1.5G vs longitud de onda, que se utiliza para el cálculo de la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares. Alrededor del 85% de la energía proveniente del sol se encuentra entre 1 y 4 eV. En el rango visible el máximo de irradiancia se sitúa en 500 nm lo que corresponde a 2.5 eV y en el rango infrarrojo a 1.4 eV o 880 nm, se encuentra el máximo de este espectro de irradiancia.

2.2.1 Principio de funcionamiento de una celda solar

El efecto fotovoltaico es el fenómeno que permite a una celda solar convertir la luz solar en electricidad. Cuando la luz en forma de fotones incide sobre la celda solar, los fotones con energía suficiente son absorbidos por el material semiconductor en la capa activa; este proceso genera pares electrón-hueco, donde los electrones se excitan desde la banda de valencia a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia.

Una vez generados los portadores de carga (electrones y huecos), estos son separados gracias a los campos eléctricos internos presentes en la unión p-n del semiconductor o en las interfaces de capas de transporte. Estas barreras de potencial impiden que los electrones y huecos se recombinen, dirigiéndolos hacia las capas específicas de transporte de electrones o huecos.

Finalmente, los portadores de carga son recolectados en los contactos de la celda solar. Los electrones se desplazan hacia el electrodo negativo (contacto de extracción de electrones), y los huecos hacia el electrodo positivo (contacto de extracción de huecos). Este movimiento genera una corriente eléctrica continua que puede ser utilizada para alimentar dispositivos eléctricos. Vamos a ilustrar como se llevan a cabo estos procesos en una estructura fotovoltaica básica: una unión p-n. La formación de una unión p-n se muestra en la **Figura 2.5**.

2.2.2 La formación de una unión p-n

La región en color rojo de la **Figura 2.5** representa la alta concentración de huecos (cargas positivas) de un material tipo (p), mientras que el material tipo (n) tiene una alta concentración de electrones (cargas negativas). Al poner ambos materiales en contacto forman la unión p-n, los electrones del material tipo (n) se difunden hacia el material tipo (p), donde se recombinan con los huecos. De manera similar, los huecos del material tipo (p) se difunden hacia el material tipo (n) y se recombinan con los electrones.

Esta recombinación inicial en la zona cercana a la unión elimina tanto electrones como huecos, dejando una región cargada de iones fijos. En el lado p, los iones negativos (que son los átomos aceptores ionizados) permanecen después de la recombinación y en el lado n, los iones positivos (átomos donantes ionizados) quedan en la estructura. Esto crea lo que se llama la región de agotamiento, que es baja en portadores libres pero rica en estas cargas fijas, creando un campo eléctrico interno.

En la **Figura 2.6 a)** se muestra cómo este proceso afecta las bandas de energía de la unión p-n. En la condición de circuito cerrado (short circuit), la diferencia de concentración de portadores genera una difusión de estos a través de la unión.

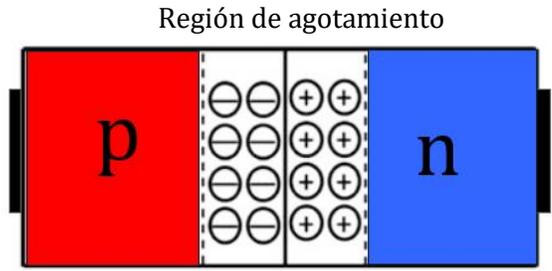


Figura 2.5 Proceso de formación de la región de agotamiento

Este proceso de difusión es contrarrestado por el campo eléctrico interno creado en la región de agotamiento, que tiende a arrastrar los electrones hacia el lado n y los huecos hacia el lado p (proceso conocido como drift/deriva).

El potencial interno eV_{bi} , es la diferencia de potencial que se establece entre las dos regiones debido a la separación de las cargas fijas en la región de agotamiento. Este campo impide que más electrones del lado n se difundan hacia el lado p, estabilizando la unión.

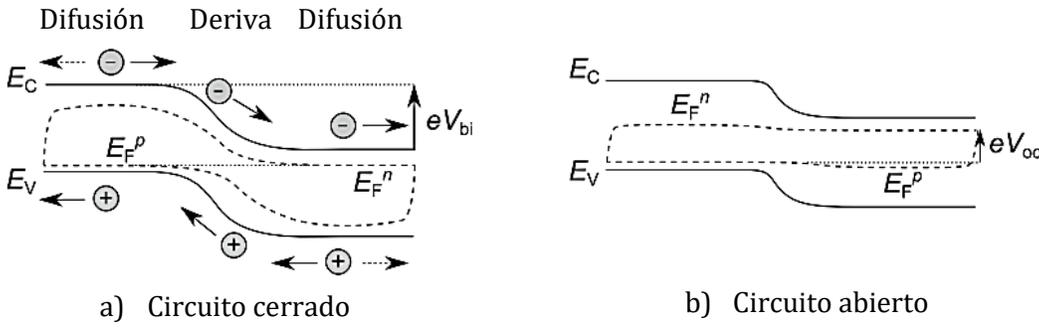


Figura 2.6 El diagrama de bandas de una unión p-n bajo iluminación en **a)** circuito cerrado y **b)** circuito abierto. Las flechas discontinuas representan pérdidas debidas a la difusión de portadores de carga minoritarios hacia el "electrodo incorrecto". El voltaje medible en los contactos es la diferencia entre el nivel cuasi-Fermi de los huecos a la izquierda y el nivel cuasi-Fermi de los electrones a la derecha, estos niveles están más separados en comparación con el circuito cerrado [17].

En la **Figura 2.6 b)** se comparan las condiciones de corto circuito y circuito abierto. En el corto circuito, los electrones y huecos se mueven debido al campo eléctrico y a la difusión, generando una corriente. En el circuito abierto, el campo eléctrico es lo suficientemente fuerte como para detener el flujo neto de portadores y las bandas de energía están curvadas debido a la diferencia de potencial entre el material tipo (p) y el material tipo (n). No obstante, existen factores en una unión p-n que afectan la eficiencia global de la celda solar. En **Figura 2.6 a) y b)**, se observan unas flechas discontinuas que representan pérdidas en la celda solar que se deben a procesos de:

Recombinación: Los portadores minoritarios fotogenerados en la región de agotamiento pueden recombinarse antes de cruzar la unión, lo que resulta en pérdidas representadas por las flechas discontinuas. Los contactos de la celda pueden actuar como centros de recombinación, reduciendo la separación entre los niveles cuasi-Fermi. En celdas solares de silicio, la recombinación de Auger es un proceso no radiativo en el que la energía se transfiere a otro portador en lugar de emitir un fotón

Difusión: Algunos portadores minoritarios (electrones en la región p y huecos en la región n) pueden difundirse hacia los electrodos, lo que causa pérdidas de eficiencia. Si la longitud de difusión es baja, los portadores se recombinan antes de ser recolectados, disminuyendo la corriente fotogenerada.

Otros factores que influyen en el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos incluyen la conversión de energía óptica en eléctrica mediante la absorción de fotones. La capa activa debe tener un alto coeficiente de absorción y un grosor adecuado para maximizar esta absorción. La generación de portadores depende de la absorción banda a banda y de la densidad de electrones y huecos, que pueden ser del mismo orden de magnitud o no, dependiendo de su tiempo de vida.

El rendimiento de una celda solar depende en gran medida de su diseño, por lo que es crucial optimizarla para obtener el resultado deseado. Lograr una comprensión profunda entre las propiedades ópticas y eléctricas de cada capa dentro de la estructura, así como la forma en que contribuyen a la respuesta general de la estructura es un reto científico.

2.2.3 Parámetros de rendimiento de una celda solar

El rendimiento de una celda solar se mide a través de varios parámetros clave que reflejan su capacidad para convertir la luz solar en electricidad de manera eficiente. Estos parámetros incluyen la corriente de cortocircuito (I_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (Fill Factor, FF), la eficiencia de conversión (PCE) y la interpretación de la curva I-V (corriente-voltaje).

Corriente de cortocircuito

La corriente de cortocircuito (I_{sc}) es la corriente máxima generada por una celda solar cuando sus terminales están conectados directamente sin ninguna carga externa, es decir, en cortocircuito ($V=0$). Representa la cantidad de corriente que puede producir la celda bajo iluminación máxima y está directamente relacionada con la generación de portadores de carga (pares electrón-hueco) en la capa activa. La densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) es una medida de la corriente por unidad de área. Los factores que influyen en el valor de J_{sc} incluyen la cantidad de luz absorbida por el material, el

coeficiente de absorción y la eficiencia con la que los portadores generados son recolectados sin recombinarse.

Voltaje de circuito abierto

El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) es el voltaje máximo que puede proporcionar una celda solar cuando no hay corriente fluyendo ($I=0$), es decir cuando la celda está desconectada o abierta), lo cual indica el potencial máximo generado por la celda bajo iluminación. V_{oc} está determinado por la diferencia de potencial entre los portadores de carga en los extremos de la celda solar y está relacionado con el band gap del material. Un mayor V_{oc} indica un mayor potencial para generar energía eléctrica y su valor depende de la calidad del material y las pérdidas por recombinación dentro de la celda.

Factor de llenado

El factor de llenado (FF) o Fill factor es la relación entre la potencia real que la celda puede entregar y el producto de J_{sc} y V_{oc} . Se define como:

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}} \quad \text{Ec. (2.2)}$$

donde J_{mp} y V_{mp} son la corriente y el voltaje en el punto de máxima potencia (MPP). El FF es un indicador de la calidad de la celda solar y está influido por las pérdidas resistivas internas (resistencia serie) y los defectos en el material, que pueden disminuir la eficiencia del dispositivo. Un FF más alto indica que la celda solar está operando más cerca de sus condiciones ideales, lo que resulta en una mejor capacidad de conversión de energía.

Eficiencia de Conversión

La eficiencia de conversión es el parámetro más importante que mide el porcentaje de la energía luminosa incidente que se convierte en energía eléctrica útil. Se calcula como:

$$PCE = \frac{FF J_{sc}V_{oc}}{P_o} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

Donde P_o (100 mW/cm^2) es la potencia de la radiación solar incidente. La eficiencia depende de varios factores: la capacidad de la celda para absorber la luz, las pérdidas por recombinación, la separación efectiva y la recolección eficiente de los portadores de carga. Materiales con una buena respuesta óptica y eléctrica, así como dispositivos optimizados para minimizar las pérdidas resistivas y ópticas, tendrán una mayor eficiencia de conversión.

Curva I-V (Corriente-Voltaje)

La curva I-V (corriente-voltaje) que se muestra en la **Figura 2.7**, describe el comportamiento eléctrico de una celda solar bajo iluminación y es fundamental para analizar su rendimiento. Esta curva muestra cómo varía la corriente en función del voltaje aplicado a través de la celda. Los puntos clave en la curva son:

I_{sc} : El valor de corriente cuando el voltaje es cero (circuito cerrado).

V_{oc} : El valor de voltaje cuando la corriente es cero (circuito abierto).

P_{MPP} : El punto de potencia máxima, que es el producto del voltaje y la corriente en ese punto.

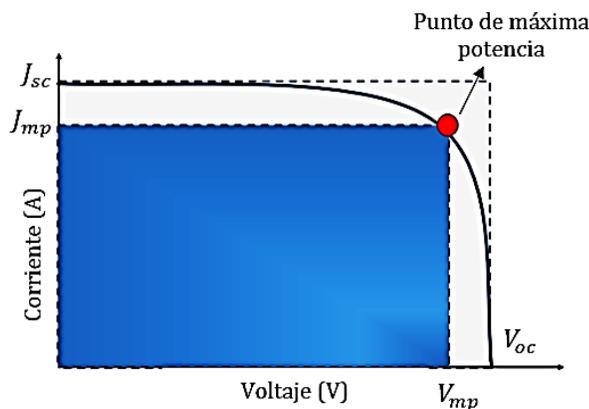


Figura 2.7 Curva I-V de una celda fotovoltaica bajo condiciones de iluminación (línea continua). Para maximizar la eficiencia de la celda solar, se busca que exista un balance óptimo entre corriente y voltaje, este valor se le conoce punto de máxima potencia (MPP, Maximum Power Point).

La forma de la curva I-V proporciona información crucial sobre las pérdidas resistivas y de recombinación en la celda, así como la eficiencia general del dispositivo. Una curva con un FF alto tendrá una forma más cuadrada, indicando que la celda solar está generando potencia de manera eficiente en un amplio rango de voltaje y corriente.

2.2.4 Estructura general de las celdas solares

Las celdas solares constan de varias capas que trabajan en conjunto para convertir la luz solar en electricidad. Estas capas incluyen la capa activa, las capas de transporte de carga, las capas pasivas y contactos. En la **Figura 2.8** se muestra la configuración típica de una estructura de varios materiales que se utilizan en cada una de estas capas.

Capa Activa: es el componente donde ocurre la absorción de luz y la generación de portadores de carga (pares electrón-hueco). Algunos ejemplos de materiales que forman la capa activa incluyen:

- Silicio cristalino: común en las celdas solares tradicionales.
- Perovskitas: materiales emergentes por su alta eficiencia y fabricación de bajo costo.
- Materiales orgánicos: usados en celdas solares de película delgada.
- Silicio amorfo (a-Si): utilizado en celdas solares de película delgada.

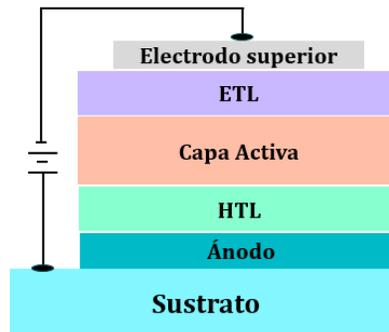


Figura 2.8 Cada uno de estos materiales tiene características ópticas y eléctricas específicas que determinan la eficiencia de la conversión de luz en electricidad.

Capas de transporte

Las capas de transporte de electrones (ETL) y las capas de transporte de huecos (HTL) son esenciales para dirigir los portadores de carga hacia los electrodos correctos y prevenir la recombinación.

Capa de Transporte de Electrones (ETL): Estas capas permiten que los electrones se desplacen eficientemente hacia el electrodo, mientras bloquean el paso de los huecos.

- Ejemplos: TiO_2 (dióxido de titanio), ZnO (óxido de zinc), PCBM (material orgánico).

Capa de Transporte de Huecos (HTL): Las HTL facilitan el movimiento de los huecos hacia el electrodo, impidiendo que los electrones se desplacen en la dirección equivocada.

- Ejemplos: PEDOT:PSS (un polímero conductor), Spiro-OMeTAD, NiO (óxido de níquel).

Estas capas mejoran la separación de los portadores de carga y optimizan el rendimiento eléctrico del dispositivo.

Capas Pasivas y Contactos

Las capas pasivas (o buffer) sirven para minimizar las pérdidas por recombinación en las superficies y mejorar la estabilidad del dispositivo, mientras que los contactos eléctricos recogen la corriente generada en la celda solar.

Capas pasivas: se usan para pasivar la superficie y evitar la recombinación de portadores de carga en las interfaces.

- Ejemplos: Al_2O_3 (óxido de aluminio), SiO_2 (dióxido de silicio).

Contactos eléctricos: materiales conductores transparentes que permiten la entrada de luz y captan los electrones.

- Electrodo frontal (transparente): ITO (óxido de indio y estaño) o FTO (óxido de estaño dopado con flúor).
- Electrodo trasero: metales como aluminio o plata, que sirven para recolectar la carga generada desde el otro extremo de la celda.

Estas capas contribuyen tanto a la estabilidad como a la extracción eficiente de carga en los dispositivos fotovoltaicos.

La estructura general de las celdas solares se compone de capas diseñadas para maximizar la absorción de luz, el transporte eficiente de los portadores de carga y la recolección efectiva de la corriente generada. Los materiales específicos para cada capa son seleccionados para optimizar el rendimiento del dispositivo.

2.2.5 Dispositivos fotovoltaicos híbridos.

2.2.5.1 Estructuras híbridas a-Si / orgánico

Las celdas solares híbridas combinan dos tipos de materiales: silicio amorfo (a-Si) y materiales orgánicos. El silicio amorfo es un semiconductor inorgánico que se caracteriza por su capacidad de absorber luz visible; debido a su band gap indirecto, se requieren capas más gruesas para una absorción eficiente. Los materiales orgánicos, por otro lado, son semiconductores basados en polímeros o pequeñas moléculas que pueden absorber luz en distintas regiones del espectro y son altamente flexibles. Al combinar ambos tipos de materiales, se busca aprovechar las ventajas de ambos: el a-Si proporciona una absorción de luz eficiente en capas delgadas, mientras que los materiales orgánicos aportan flexibilidad y pueden ajustarse para complementar el espectro de absorción del silicio.

Entre las ventajas de las celdas solares híbridas se destacan su flexibilidad, lo que permite su aplicación en sustratos flexibles y bajo costo de fabricación, ya que los materiales orgánicos suelen ser más económicos que los semiconductores tradicionales. Además, la combinación de a-Si con orgánicos, puede ampliar la gama de longitudes de onda que puede absorber la celda, mejorando así la eficiencia.

Sin embargo, los desafíos incluyen la estabilidad a largo plazo, ya que los materiales orgánicos tienden a degradarse con el tiempo, bajo exposición a la luz y al oxígeno. Además, la recombinación de portadores de carga en las interfaces entre los materiales inorgánicos y orgánicos puede reducir la eficiencia de la celda. La interfaz entre el a-Si y los materiales orgánicos es crítica y la recombinación en estas áreas puede afectar negativamente el rendimiento del dispositivo.

Para optimizar el rendimiento y mitigar estos problemas, se hace necesaria la realización de simulaciones ópticas y eléctricas que permitan modelar la distribución del campo eléctrico, la generación de portadores de carga, y las tasas de recombinación en la interfaz. Las simulaciones permiten ajustar el diseño de las capas y mejorar la eficiencia de los dispositivos.

2.2.5.2 Estructuras de perovskita

Las perovskitas han emergido como una tecnología prometedora para dispositivos fotovoltaicos debido a sus propiedades únicas. Estos materiales presentan un band gap directo, lo que permite una absorción altamente eficiente de la luz solar, incluso con capas activas muy delgadas. Además, las perovskitas poseen una alta movilidad de portadores, lo que facilita el transporte de electrones y huecos a través del material, mejorando la recolección de carga y, por lo tanto, la eficiencia de conversión de energía.

Las ventajas de las perovskitas incluyen su alto rendimiento en la conversión de luz en electricidad, y en algunos casos alcanzan eficiencias comparables e incluso superiores a las celdas solares basadas en silicio. Además, su capacidad para ser fabricadas a bajo costo y a bajas temperaturas las hace una opción atractiva para la fabricación en masa.

No obstante, las perovskitas también presentan desventajas, siendo la más significativa su degradación bajo exposición a condiciones ambientales, como la humedad, la luz ultravioleta y el oxígeno. Esta degradación afecta gravemente la vida útil de los dispositivos, lo que plantea un desafío considerable para su comercialización.

Para abordar estos problemas y optimizar su rendimiento, es fundamental llevar a cabo simulaciones ópticas y eléctricas. Estas simulaciones permiten modelar el comportamiento de los portadores de carga, la distribución del campo eléctrico y la interacción de la luz con las capas activas; además ayudan a identificar los mecanismos de degradación y diseñar estrategias de encapsulación o estabilización para mejorar la durabilidad de las celdas solares de perovskita.

2.3 Descripción de materiales utilizados en estructuras fotovoltaicas

Los semiconductores son materiales que ocupan un lugar fundamental en la tecnología moderna debido a su capacidad única para conducir la electricidad en ciertas condiciones y a la vez exhibir propiedades ópticas/eléctricas interesantes. En esta sección, exploraremos brevemente las características ópticas y eléctricas de los semiconductores inorgánicos empleados en la fabricación de celdas solares.

2.3.1 Materiales utilizados como capa activa

2.3.1.1 Silicio amorfo (a-Si)

El silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) es un material ampliamente estudiado por su diversidad en aplicaciones fotovoltaicas y en comparación con el silicio cristalino puede depositarse sobre sustrato a bajas temperaturas ($<300\text{ °K}$), disminuyendo los costos de producción. Mediante el proceso de compensación de hidrógeno se puede dopar selectivamente tanto los tipos (n) como los tipo (p), dando lugar a una gran cantidad de dispositivos fotovoltaicos de unión p-n ó p-i-n (celdas solares inorgánicas e híbridas) [8][7] hasta celdas solares de hetero unión (a-Si:H/c-Si) [6], [7].

La disposición de las propiedades que exhiben los semiconductores intrínsecos o dopados, son claves para la conversión de energía fotovoltaica. La dependencia espectral para la determinación del espacio óptico T_{auc} del a-Si:H o dopado, se puede obtener mediante el gráfico de T_{auc} (αE)^{1/2} Vs E (eV) [21][22] de la Ec. (2.1).

Propiedades ópticas de silicio amorfo

En los semiconductores amorfos, al igual que en los cristalinos, se conserva la energía durante las transiciones ópticas, y la densidad de estados (DOS) del modelo de gas de electrones libres empleado en sólidos cristalinos también es aplicable. Aunque los materiales amorfos mantienen un orden de corto alcance similar al de los cristalinos, su estructura desordenada produce un coeficiente de absorción (α) con tres regiones características de absorción, como se muestra en la **Figura 2.9**.

Regiones de absorción :

Fuerte absorción (A): Esta región se localiza por encima del borde de movilidad, la absorción se produce principalmente por las transiciones entre bandas. Los valores de absorción son del orden $\geq 10^4\text{ cm}^{-1}$.

Media absorción (B) : se caracteriza por las transiciones de banda a cola, donde se observa una disminución exponencial del coeficiente de absorción (α) vs la energía del

fotón ($h\nu$) y se conoce generalmente como cola de Urbach. Los valores de absorción son del orden entre $1\text{cm}^{-1} \leq \alpha \leq 10^3 \text{cm}^{-1}$.

Baja absorción (C) : está asociada con las transiciones que involucran los estados de defecto y tiene una variación lenta en $\alpha \leq 1 \text{cm}^{-1}$, esta cola de absorción aparentemente es causada por estados intrínsecos asociados con el desorden del material. El coeficiente de absorción exhibe una cola exponencial que tiene una energía característica de 0.05-0.07 eV [22].

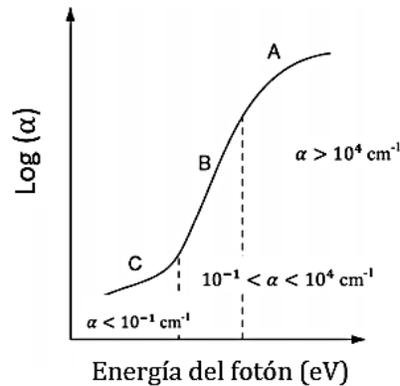


Figura 2.9 Dependencia de la absorción óptica para un semiconductor amorfo (a-Si:H). Las regiones B y C reflejan las transiciones que implican estados dentro del intervalo de banda prohibida

La posición y forma del borde de absorción determinan la máxima corriente de cortocircuito que se puede obtener. A diferencia del c-Si, el silicio amorfo (a-Si) no requiere de fonones para las transiciones entre los estados de energía, por lo que la transición es directa. La vida útil de los portadores de carga en el a-Si:H sin dopar es del orden de (10^{-8} - 10^{-6}) segundos y la longitud de difusión es de alrededor de $\sim 100 \text{nm}$ [3, 6], esta y otras propiedades del silicio amorfo se muestra en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1 Propiedades del a-Si:H eléctricas y ópticas [23].

Gap óptico [eV]	Energía de Urbach [meV]	Índice de refracción	Afinidad electrónica [eV]	Longitud de difusión [μm]	Coeficiente de absorción	
					$\alpha [\text{cm}^{-1}]$	
E_g	E_U	n	χ	L	600nm	400 nm
1.7-1.8	<47	3.43	3.93	>1	$\geq 3.5 \times 10^4$	$\geq 5 \times 10^5$

2.3.1.2 Perovskitas

En el contexto de los materiales avanzados, las perovskitas son un semiconductor de estructura cristalina como se muestra en la **Figura 2.10**. En las últimas décadas estos materiales han revolucionado campos como la electrónica, las energías renovables o la optoelectrónica. La estructura cristalina de las perovskitas se caracteriza por su disposición cúbica de átomos, que permite una gran flexibilidad en composición y estructura, esto significa que se pueden crear perovskitas con una amplia gama de elementos químicos, lo que da lugar a una diversidad de propiedades y aplicaciones.

En particular las perovskitas a base de yoduro de plomo con metilamonio ($CH_3NH_3PbI_3$) abreviada como MAPbI₃, son las más estudiadas y utilizadas en aplicaciones de celdas solares debido a su alta eficiencia en la conversión de energía solar superiores al 20 % [24], alta calidad como material absorbente y relativa facilidad de fabricación, por lo que se ha convertido en un material destacado en el campo de la energía fotovoltaica [25].

Algunas de las características clave de MAPbI₃ son el tipo de recombinación no radiativa de la película [25]; otra característica importante de este material es el alto coeficiente de absorción que posee en todo el rango visible (390–780 nm) y su banda prohibida que se encuentra entre los 1.56 y 1,58 eV [26] [27]. El ancho de banda de energía (E_g) se puede determinar a partir de la Ec. 2.1 con $j=2$ para transiciones directas[28][25], extrapolando el ajuste lineal del diagrama de Tauc.

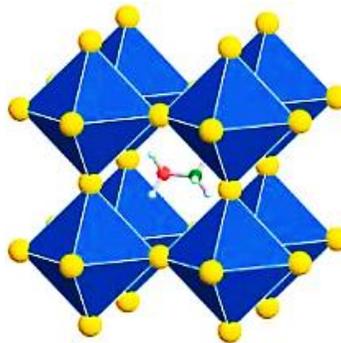


Figura 2.10 Estructura cristalina de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ [29].

Las perovskitas son materiales híbridos que combinan componentes orgánicos e inorgánicos en su estructura. La estructura de las perovskitas está formada por cationes orgánicos, como el metilamonio ($CH_3NH_3^+$) y por cationes inorgánicos como el plomo (Pb^{2+}) o el estaño (Sn^{2+}), estos cationes inorgánicos contribuyen a la estabilidad estructural y a la eficiencia en la conversión de energía.

La combinación adecuada de características optoelectrónicas puede llevar a dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita a tener eficiencias mayores al 20% [24]

en estructuras de varias capas, entre las que se encuentra una capa absorbente de perovskita, dispuesta entre una capa de transporte de electrones (ETL) y otra de transporte de huecos (HTL) [27]. El alto rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita se origina en las propiedades ópticas y eléctricas del material, como su baja energía de unión de excitones y movilidades de portadores de carga más altas [30]. En la **Tabla 2.2** se muestran algunos parámetros de entrada que se utilizaron en las simulaciones eléctricas.

Tabla 2.2 Rango de valores de los parámetros optoelectrónicos fundamentales.

Parámetros		MAPbI ₃
E_g (eV)	<i>Band gap</i>	1.55
χ (eV)	<i>Afinidad</i>	3.75 - 3.9
ϵ_r	<i>Permitividad</i>	6.5
N_C (cm ⁻³)	Densidad efectiva de estados en (BC)	$1 \times (10^{15} - 10^{18})$
N_V (cm ⁻³)	Densidad efectiva de estados en (BV)	$1 \times (10^{17} - 10^{19})$
μ_h (cm ² /vs)	Movilidad de huecos	2
μ_e (cm ² /vs)	Movilidad de electrones	2
N_A (cm ⁻³)	Densidad de dopaje tipo (n)	$1 \times (10^{13} - 10^{18})$
N_D (cm ⁻³)	Densidad de dopaje tipo (p)	$1 \times (10^{13} - 10^{19})$
N_t (cm ⁻³)	Densidad de defectos	$1 \times (10^{13} - 10^{14})$
Referencias		[31]-[36]

2.3.2 Materiales de transporte de electrones y huecos en celdas solares

El desarrollo tecnológico de los semiconductores orgánicos orientados en la línea de investigación de celdas solares, ha llevado al estudio de una gran variedad de polímeros o materiales de moléculas pequeñas, pues ofrecen muchas ventajas prácticas sobre los materiales fotovoltaicos convencionales, debido a las técnicas de procesamiento de soluciones que se utilizan para fabricar las celdas [20]. En la actualidad los materiales orgánicos como PFN, PC₆₀BM, BCP o PEDOT:PSS se utilizan ampliamente como materiales donantes o aceptores en estructuras orgánicas o híbridas, logrando la heterounión (orgánico/inorgánico) en los dispositivos fotovoltaicos.

2.3.2.1 PCBM

PCBM (phenyl-C60-butyric acid methyl ester) es un compuesto orgánico comúnmente utilizado como capa transportadora de electrones (ETL) en celdas solares orgánicas [37]; este semiconductor orgánico de moléculas pequeñas [17] ayuda a evitar la recombinación de portadores en estructuras a base de perovskita [38]. Generalmente los fullerenos basados en PCBM como [6, 6]-phenyl-C60-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) o PC₇₁BM tienen excelentes parámetros de transporte de electrones [37],

[38], en la **Tabla 2.3** se muestran el rango de valores de los parámetros optoelectrónicos para PC₆₀BM.

En la **Figura 2.11** se muestran las estructuras químicas de PC₆₁BM y PC₇₁BM[38] [39], ambos aceptores tienen propiedades electrónicas similares y ambos son ampliamente utilizados en celdas solares. La principal diferencia óptica entre estos dos fullerenos es que PC₇₁BM tiene una absorción más fuerte en el rango visible, lo que proporciona una buena adaptabilidad en celdas solares orgánicas semitransparentes [39].

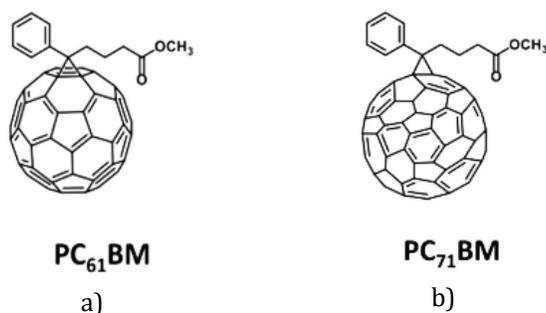


Figura 2.11 Estructuras moleculares y abreviaturas de los polímeros derivados de PCBM. a) molécula C₆₁ y b) molécula C₇₁ [39][40]. Uno se deposita por evaporación y otro por solución.

Las propiedades eléctricas de la capas de transporte de electrones (ETL) como PCBM desempeñan un papel importante para extraer y transportar eficientemente el electrón fotogenerado desde la capa absorbente de perovskita al electrodo metálico. La **Tabla 2.3** presenta los rangos de valores de los parámetros optoelectrónicos fundamentales para PC₆₀BM. Para celdas solares la selección adecuada del material de transporte de electrones y huecos es crucial.

Tabla 2.3 Rango de valores de los parámetros optoelectrónicos fundamentales.

Parámetros		PCBM
E_g (eV)	<i>Band gap</i>	1.9 - 2.1
χ (eV)	<i>Afinidad</i>	3.9
ε_r	<i>Permitividad</i>	3.9 - 4
N_C (cm⁻³)	Densidad efectiva de estados en (BC)	1 × (10 ¹⁹ - 10 ²¹)
N_V (cm⁻³)	Densidad efectiva de estados en (BV)	1 × (10 ¹⁹ - 10 ²¹)
μ_h (cm²/v)	Movilidad de huecos	1 × (10 ⁻² - 10 ⁻³)
μ_e (cm²/vs)	Movilidad de electrones	1 × (10 ⁻¹ × 10 ⁻³)
N_A (cm⁻³)	Densidad de dopaje tipo (n)	0
N_D (cm⁻³)	Densidad de dopaje tipo (p)	1 × (10 ¹⁶ - 10 ²⁰)
N_t (cm⁻³)	Densidad de defectos	1 × 10 ¹⁴
Referencias	[31], [33], [34], [41], [42]	

2.3.2.2 BCP

Bathocuproine (BCP) es un semiconductor orgánico que tiene una diferencia de energía aproximadamente de 3.5 eV entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) [33]. Este material se ha utilizado comúnmente como capa bloqueadora de excitones en dispositivos orgánicos o capa tipo buffer entre el aceptor y el cátodo para aumentar la intensidad del campo eléctrico en la capa activa, lo cual mejora el rendimiento del dispositivo [43], ayuda a disminuir la rugosidad o aspereza entre la capa activa y el cátodo, suavizando la interfaz en el cátodo [30].

Además mejora el transporte de electrones y la conductividad electrónica, disminuyendo la resistencia del cátodo y por lo tanto incrementa los parámetros de eficiencia de los dispositivos [30][43]. En algunos dispositivos fotovoltaicos el grosor de BCP es <15 nm y también se utiliza como capa interfacial de bloqueo en la interfaz posterior o superior [25] [33] [44]; como capa tipo buffer entre el cátodo y PCBM mejora aún más la histéresis, la eficiencia de conversión de energía y la estabilidad de las celdas solares de perovskita, reduciendo la combinación en la capa interfacial [44] [45]. En la **Tabla 2.4** se muestran algunas de sus características optoelectrónicas.

Tabla 2.4 Rango de valores de los parámetros optoelectrónicos fundamentales de BCP.

Parámetros		BCP
E_g (eV)	<i>Band gap</i>	3.5
χ (eV)	<i>Afinidad</i>	3.7 - 3.9
ϵ_r	<i>Permitividad</i>	3.9 - 4
N_C (cm ⁻³)	Densidad efectiva de estados en (BC)	$1 \times (10^{15} - 10^{18})$
N_V (cm ⁻³)	Densidad efectiva de estados en (BV)	$1 \times (10^{17} - 10^{18})$
μ_h (cm ² /v)	Movilidad de huecos	1×10^{-3}
μ_e (cm ² /vs)	Movilidad de electrones	$1 \times (10^{-2} - 10^{-3})$
N_A (cm ⁻³)	Densidad de dopaje tipo (n)	1×10^{10}
N_D (cm ⁻³)	Densidad de dopaje tipo (p)	1×10^{21}
N_t (cm ⁻³)	Densidad de defectos	1×10^{14}
Referencias	[33] [42]	

2.3.2.3 PEDOT:PSS

El poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) es una de las mezclas de polímeros conductores más estables y utilizado como capa transportadora de huecos (HTL). Debido a su excelente conductividad eléctrica, alta transparencia y alta función de trabajo, PEDOT:PSS es utilizado en la fabricación de celdas solares orgánicas [46], híbridas de silicio [47] o a base perovskita [45] [48]; su rendimiento

puede mejorarse mediante la adición de aditivos solventes para mejorar el desempeño de los dispositivos. Es un material ideal para la capa de interfaz frontal en celdas solares [46] [48] [49], debido a su excelente conductividad eléctrica y alta transparencia que puede conducir a un mejor rendimiento del dispositivo.

Sus características ópticas y eléctricas de PEDOT:PSS se pueden modificar ampliamente mediante tratamientos físicos o químicos posteriores a su depósito para adaptar sus propiedades de acuerdo con la función deseada del polímero conductor [50]–[52]; por esta razón, las constantes ópticas y las propiedades electrónicas de PEDOT:PSS reportadas en la literatura varían ampliamente [53]–[56], lo que puede complicar la selección de los parámetro de entrada y la interpretación de los resultados simulados, particularmente cuando se incluye este material en la interfaz frontal.

Muchos estudios y enfoques de ingeniería en PEDOT:PSS han llevado a aumentos en la conductividad; las razones detrás de este aumento son las modificaciones de la morfología debidas a los aditivos como el dietilenglicol o el dimetilsulfóxido (DMSO), que se supone favorecen la separación de fases de PSS reduciendo la concentración de PSS entre regiones conductoras de PEDOT [45]. En la **Tabla 2.5** se muestran algunas características físicas, ópticas y eléctricas de PEDOT:SS de naturaleza higroscópica.

Tabla 2.5 Propiedades de PEDOT:PSS [45]

PEDOT:PSS	PH 1000	PH 500	P T2	PVP AI
Densidad (g/cc)	1	1	-	1
Punto de ebullición (°c)	100	100	100	100
Viscosidad (cP)	15-50	8-25	100-200	5-12
pH	1.5-2.5	1.5-2.5	1.5-2.5	1.2-2.2
Tamaño (µm)	>0.030	>0.025	>0.040	>0.080
Resistividad Eléctrica (Ωcm)	0.00120	0.00330	0.00330 -0.0100	500-5000
Función de trabajo (eV)	4.8-5.0	-	-	5.0-5.2
PEDOT:PSS ratio (by weight)	1: 2.5	1: 2.5	1: 2.5	1:6

Comúnmente la solución del PEDOT:PSS es de color azul oscuro, lo cual resulta del hecho de que tiene una mayor absorción en el rojo. Dado que el agua es un solvente con un punto de ebullición relativamente alto, PEDOT:PSS comúnmente requiere un tratamiento térmico para liberar el agua y formar una película conductora. La transmitancia promedio del PEDOT:PSS se encuentra entre el 70 y 85% para grosores entre 50 y 100 nm [17].

Diferencias en la preparación de la PEDOT:PSS [45], en los pasos de procesamiento como el tratamiento térmico o uso de aditivos también puede afectar a las propiedades ópticas de la capa PEDOT:PSS, la transmitancia o la conductividad [57]–[60]. Las constantes ópticas de las películas de PEDOT:PSS se puede describir con modelos similares a la de los metales como se describen en el capítulo 4. En literatura se encuentran reportados diferentes valores de las constantes ópticas del PEDOT:PSS las cuales varían ampliamente, por ejemplo, los valores del índice de refracción (n) oscilan entre 1,3 y 1,8 [59]–[62] [26].

Tabla 2.6 Rango de valores de los parámetros optoelectrónicos fundamentales de PEDOT:PSS.

Parámetros		PEDOT:PSS
E_g (eV)	<i>Band gap</i>	1.6 - 2.2
χ (eV)	<i>Afinidad</i>	2.9 - 3.5
ϵ_r	<i>Permitividad</i>	3
N_C (cm^{-3})	Densidad efectiva de estados en (BC)	$1 \times (10^{15} - 10^{22})$
N_V (cm^{-3})	Densidad efectiva de estados en (BV)	$1 \times (10^{18} - 10^{22})$
μ_h (cm^2/v)	Movilidad de huecos	$1 \times (10^{-5} - 10^{-4})$
μ_e (cm^2/vs)	Movilidad de electrones	$1 \times (10^{-2} - 10^{-4})$
N_A (cm^{-3})	Densidad de dopaje tipo (n)	$1 \times (10^{14} - 10^{18})$
N_D (cm^{-3})	Densidad de dopaje tipo (p)	0
N_t (cm^{-3})	Densidad de defectos	1×10^{15}
Referencias	[34][36] [41] [63]	

2.3.3 PFN

El polímero conductor (Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)) diphenylamine)]) es un material que se usa principalmente en aplicaciones de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como celdas solares, OLEDs y transistores de película delgada.

PFN es conocido por sus propiedades de transporte de electrones y su capacidad para mejorar la eficiencia de los dispositivos al actuar como una capa de transporte de electrones en las interfaces de los dispositivos [64]–[66]. En celdas solares, PFN se emplea comúnmente entre la interfaz y la capa activa de la celda, promoviendo una mejor alineación energética y reduciendo la recombinación de portadores, lo que mejora el rendimiento del dispositivo. Su estructura permite ajustar propiedades como la afinidad electrónica y el nivel de energía, adaptándolo a diferentes materiales semiconductores orgánicos e híbridos [67]. Reduce la barrera energética entre el electrodo y la capa activa, promoviendo la extracción eficiente de electrones generados al absorber la luz y mejora la recombinación de electrones y huecos.

2.3.3.1 Óxidos Conductores Transparentes (TCO)

Propiedades ópticas y eléctricas

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son ampliamente utilizados por sus propiedades eléctricamente conductoras y ópticamente transparentes. Los TCO encontraron un interés creciente en tecnologías optoelectrónicas en aplicaciones fotovoltaicas debido a su alta transmitancia (más del 80%) en la región visible y alta reflectancia en el infrarrojo, además de tener un amplio ancho de banda directo (más de 3.0 eV) y baja resistividad eléctrica (menos de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$) [68].

En la **Figura 2.12** se muestra la dependencia espectral que comúnmente tienen los TCO; generalmente la longitud de onda del gap óptico (E_g) y la longitud de onda del plasma (λ_p) delimitan 3 regiones típicas de los TCO. En el ultravioleta son absorbentes, transparentes en la región visible y en el infrarrojo predomina la reflectancia.

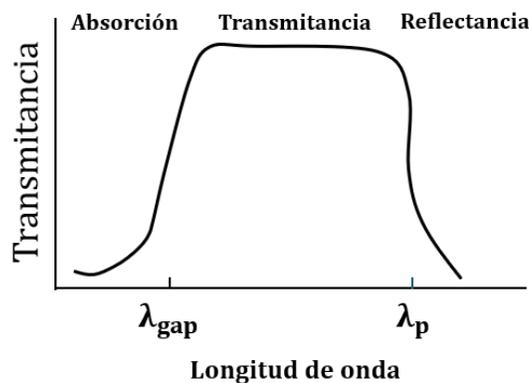


Figura 2.12 Dependencia espectral para los óxidos conductores transparentes [69].

En longitudes de onda corta, la absorción se debe a la transición fundamental de la banda prohibida (E_g); para longitudes de onda más largas, la reflectancia se produce debido a efectos de resonancia de electrones.

Para los TCO la movilidad experimental debida al efecto HALL se puede aproximar a la movilidad óptica (μ_{opt}) [70][71] que es igual a:

$$\mu_{opt} = \frac{e}{m_e \gamma} \quad \text{Ec. (2.4)}$$

Donde $1/\gamma$ es igual al tiempo de relajación τ del modelo del oscilador del Drude-Lorentz. La concentración de portadores (N) de la Ec. (2.12) y la movilidad (μ) del TCO de la Ec. (2.4) se relacionan a través de la resistividad eléctrica mediante la siguiente expresión:

$$\rho = 1/N\mu e \quad \text{Ec. (2.5)}$$

En general, las propiedades ópticas se pueden modelar utilizando el modelo óptico de Drude-Lorentz o Tauc-Lorentz en el rango espectral entre los 250 nm y 850 nm [72].

Particularmente el ITO (*Óxido de indio y estaño*) es un TCO de estructura policristalina, basado en In_2O_3 y dopado con Sn, y tiene un ancho de banda amplio (3.5-4.3 eV); presenta alta transmisión en la región visible, alta reflectancia en la región infrarroja y alta conductividad eléctrica. La función de trabajo del ITO puede ir de los (3.4-4.7eV) [73]–[75] y el gap óptico típicamente se obtiene mediante la relación de $(\alpha E)^{1/2}$ del modelo de bandas de energía propuesto por Fan y Goodenough Fan [76].

2.4 Modelado óptico: Enfoques físicos y B-Spline

Los modelos ópticos proporcionan información sobre las manifestaciones ópticas del comportamiento microscópico fundamental de los electrones en los materiales y sirven para modelar su respuesta espectral. Desempeñan un papel esencial en la comprensión de las propiedades de los materiales y su aplicación en diversas tecnologías, especialmente en el campo de la energía solar. La aplicación correcta de modelos ópticos de diferentes materiales es crucial para diseño y optimización de estructuras fotovoltaicas. En esta sección se analizan las bases teóricas de diferentes modelos ópticos.

2.4.1 Interacción de la luz con materiales: Constantes ópticas y absorción

Fenómenos como la reflexión, refracción, transmisión y absorción, están asociados con las constantes ópticas, como el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k):

$$N = n + ik \quad \text{Ec. (2.6)}$$

Donde la parte real determina la velocidad de la luz en el medio y la parte imaginaria la absorción; la dependencia de estas constantes respecto de la longitud de onda del campo electromagnético se le conoce como dispersión [77].

La Ec. (2.6) describe como se propaga la luz a través del material homogéneo, no magnético e isotrópico y la Ec. (2.7) describe cómo el material interactúa con el campo electromagnético y se le conoce como la función dieléctrica:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad \text{Ec. (2.7)}$$

La parte real (ϵ_1) determina como se da el cambio de la velocidad de la luz en el medio y la parte imaginaria con ϵ_2 describe como el campo electromagnético se absorbe. Ambas ecuaciones están conectadas a través de las siguientes relaciones:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2 = 2nk$$

El perfil de absorción del material cuando un haz de luz incide sobre él, está descrito por la ley de Beer-Lambert y depende del coeficiente de extinción (k) y de la longitud de onda (λ):

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Ec. (2.8)}$$

Si λ se expresa en nm, el coeficiente de absorción se multiplica por un factor del orden de magnitud 10^7 para obtener unidades de cm^{-1} . Una magnitud que a menudo se usa para analizar la capacidad de absorción de un material a una determinada longitud de onda, es la profundidad de penetración (δ_p):

$$\delta_p = \frac{1}{\alpha} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

A esta profundidad la intensidad disminuye a $1/e$ del valor inicial. Para entender cómo las propiedades ópticas de un material se relacionan con su estructura y características a nivel microscópico, se utilizan modelos ópticos, los cuales se presentarán a continuación.

2.4.2 Modelos a base de Osciladores

2.4.2.1 Lorentz

En la electrodinámica clásica, el modelo del oscilador de Lorentz describe a los electrones en dieléctricos como partículas ligadas al núcleo que oscilan bajo un campo eléctrico, similar a un sistema masa-resorte. Si la fuerza de restauración es nula, como en los electrones libres de los metales, se obtiene el modelo de Drude. El modelo del oscilador de Lorentz deriva las propiedades ópticas de un semiconductor o un aislante ópticamente isotrópico (no magnético) [1],[3]. Este modelo supone que el electrón tiene una masa m muy pequeña en comparación con el núcleo y que estará oscilando debido a la presencia del campo eléctrico. El electrón cargado negativamente y el núcleo cargado positivamente forman un dipolo eléctrico como se observa en la **Figura 2.13**.

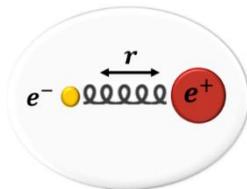


Figura 2.13 En términos clásicos el sistema físico describe la interacción del campo eléctrico con el átomo como un sistema masa- resorte.

El desplazamiento de los electrones desde su posición de equilibrio produce un momento dipolar variable en el tiempo y la contribución de todos lleva a la polarización macroscópica del medio. El desplazamiento eléctrico del medio relaciona el campo eléctrico y la polarización para así obtener la constante dieléctrica compleja :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_n \frac{N}{(\omega_n^2 - \omega^2) - i\gamma_n \omega} \quad \text{Ec. (2.10)}$$

El factor de amortiguamiento γ es una consecuencia del hecho de que los dipolos oscilantes pueden perder su energía mediante procesos de colisión. La amortiguación se modela mediante una fuerza de fricción que es proporcional a la velocidad e impide el movimiento. El término de amortiguamiento tiene el efecto de reducir el coeficiente de absorción máximo. También representa un rango de frecuencia donde los procesos de absorción predominan.

N es el número de átomos por unidad de volumen, e la carga del electrón y los subíndices describen las transiciones ópticas del material para N "osciladores" con diferentes resonancias que surgen debido a las distintas combinaciones "masa - resorte", o longitudes de enlace en el sólido.

ω_n es la frecuencia de resonancia natural de cada uno de los (N) dipolos atómicos y ω es la frecuencia externa de la onda electromagnética con la que interactúa el átomo, si esta frecuencia coincide con alguna de las frecuencias naturales del átomo (ω_n), entonces tenemos un fenómeno de resonancia, que se caracteriza por la absorción de energía por el átomo, de manera que la intensidad de la onda disminuirá exponencialmente según la ley de Beer y el material absorberá parcialmente la mayor cantidad de energía, como se observa en la región amarilla de la **Figura 2.14**.

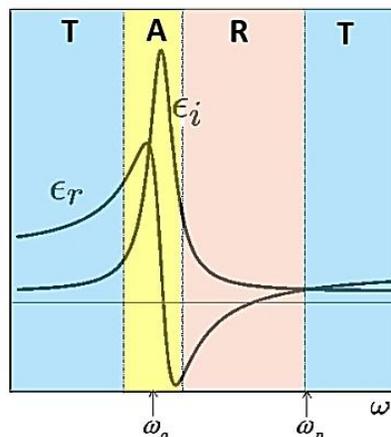


Figura 2.14 El modelo de Lorentz proporciona una explicación simple para la emisión y absorción de los átomos.

La contribución de la absorción se debe principalmente a la parte imaginaria de la función dieléctrica ε_i . Si la frecuencia externa ω de la onda es diferente de la frecuencia natural de oscilación, entonces la carga eléctrica que está en movimiento (el dipolo oscilante), irradiará ondas electromagnéticas, lo que explica los espectros de emisión de transmitancia (T) y reflectancia (R) en las diferentes frecuencias. Este modelo tiene aplicaciones en materiales aislantes, transparentes o semiconductores de baja absorción [3],[4].

2.4.2.2 Drude

El modelo del oscilador de Drude fue presentado en 1900 por Paul Drude [80], [81] y es una extensión del modelo del oscilador de Lorentz para explicar las propiedades de transporte de los electrones libres de los metales, por lo que también se le denomina el modelo de Drude-Lorentz. En este modelo los electrones no están unidos a ningún átomo, esto significa que no existe ninguna fuerza restauradora cuando se desplazan debido al campo eléctrico, lo que implica que los electrones se sigan moviendo libremente sin que exista una frecuencia de resonancia natural, es decir: $\omega_n = 0$ y por lo tanto se sigue de la Ec. 2.10 que la función dieléctrica para el modelo de clásico de Drude está dado por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad \text{Ec. (2.11)}$$

Donde ω es la frecuencia angular en rad/s, γ el coeficiente de amortiguación debido a la tasa de dispersión de electrones para un tiempo característico τ y la frecuencia de plasma ω_p es:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad \text{Ec. (2.12)}$$

Donde e es la carga del electrón, ε_0 la permitividad en el vacío, m_e la masa efectiva y N la concentración de portadores. Este modelo en particular tiene aplicaciones en metales que contienen grandes densidades de electrones libres que se originan a partir de los electrones de la banda de valencia y también tiene aplicaciones en óxidos conductores transparentes (TCO) [27], [82]–[85]:

2.4.2.3 Tauc-Lorentz (TL)

El modelo del oscilador de Tauc Lorentz, es otra extensión del modelo clásico del oscilador de Lorentz que integra las transiciones entre bandas de energía para predecir la dependencia de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega)$ vs energía de los fotones.

Se acuerdo a la teoría clásica, cuando la frecuencia de la onda electromagnética coincide la frecuencia natural de resonancia del oscilador formado por el núcleo - electrón, entonces el átomo absorberá toda la energía. Desde la perspectiva de la mecánica cuántica, esta absorción se traduce en la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción si $h\nu = \Delta E$, donde ΔE es igual a la diferencia de energías cuantificadas de los estados inicial y final.

En 1996 Jellison y Modine propusieron el modelo óptico del oscilador de Tauc-Lorentz [86] que integra la parte clásica de la función dieléctrica de Lorentz y la parte cuántica del borde de absorción de Tauc, para obtener la expresión clásico cuántica de la función dieléctrica en términos de la energía:

$$\epsilon_{TL}(E) = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E} & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases} \quad \text{Ec. (2.13)}$$

Donde E_g es el band gap, el parámetro A representa la amplitud del oscilador y C un parámetro que describe la ampliación del oscilador que incluye los elementos de la matriz de transición óptica. En la **Figura 2.15** se presenta la función dieléctrica compleja del oscilador de Lorentz y la parte imaginaria de la función dieléctrica del oscilador de Tauc-Lorentz en función de la energía. En esta figura se observa que el punto de máxima absorción corresponde a la energía de transición máxima (E_0), este valor de energía representa el punto más alto de la densidad conjunta de estados que se encuentra a la frecuencia de resonancia de Lorentz.

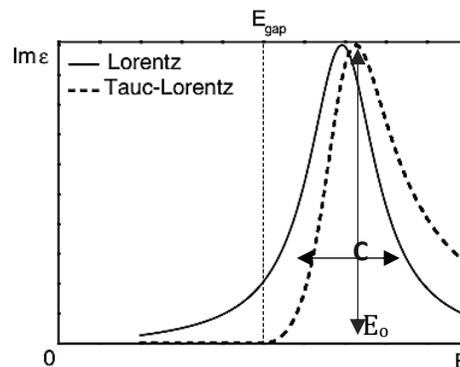


Figura 2.15 La línea continua representa la función dieléctrica compleja del oscilador de Lorentz, mientras que la línea punteada representa la parte imaginaria de la función dieléctrica del oscilador de Tauc-Lorentz en función de la energía.

La aplicabilidad de este modelo para la parametrización de las constantes ópticas solo se satisface para transiciones entre bandas. En el artículo de Ferlauto y colaboradores

[23] se proporcionan los detalles completos del desarrollo de la parte real del modelo de Tauc-Lorentz.

Una vez excitado el átomo, puede volver al estado fundamental mediante una serie de transiciones sin radiación, en cuyo caso la energía del fotón absorbido se convierte finalmente en calor.

Cuando la frecuencia de la onda es diferente de la frecuencia de cada uno de los “n” osciladores ($\omega \neq \omega_n$), la onda electromagnética desencadena oscilaciones no resonantes de los átomos a su propia frecuencia ω , pero debido a la interacción entre los propios átomos, esto implica un amortiguamiento, que se traduce como un desfase característico del oscilador forzado amortiguado.

Todos los átomos oscilantes vuelven a irradiar instantáneamente, pero con un desfase que retarda la propagación del frente de onda y por lo tanto la velocidad de propagación, la cual es menor que en el espacio libre; esta reducción de la velocidad en el medio se caracteriza por el índice de refracción.

Este modelo tiene aplicaciones en materiales semiconductores como : perovskitas [26][27] [28], materiales amorfos[21], [87][23] y orgánicos (BCP) [43].

2.4.3 B-Spline

El método B-Spline se basa en funciones de base spline, que son polinomios por partes que se unen de manera suave en puntos conocidos como *nodos*. En el contexto de la elipsometría, el modelo B-Spline permite representar las constantes ópticas (n,k) mediante una suma de los polinomios de la Ec. (2.14) , que proporciona un ajuste flexible a los datos experimentales.

$$p_n(\lambda) = a_n\lambda^n + a_{n-1}\lambda^{n-1} + \dots + a_1\lambda + a_0 \quad \text{Ec. (2.14)}$$

El modelo matemático B-Spline no establece una forma fija para la variación espectral de las constantes ópticas, lo que lo hace especialmente útil para describir materiales complejos. La función dieléctrica compleja $\epsilon(\lambda)$, que se relaciona con (n,k), se construye como una suma de funciones B- spline que varían suavemente con la longitud de onda λ o la energía del fotón.

Ventajas:

- **Flexibilidad:** Puede adaptarse a una amplia gama de datos experimentales sin necesidad de conocer previamente las propiedades del material.

- **Mejor ajuste:** En muchos casos, ofrece un ajuste más preciso que los modelos físicos, especialmente para materiales cuyos comportamientos ópticos no están completamente caracterizados.

Desventajas:

- **Falta de interpretación física:** B-Spline ajusta los datos con precisión, no permite obtener parámetros físicos directos (como la densidad de portadores o energías de transición), lo que limita su utilidad en la interpretación del comportamiento subyacente del material.
- **Selección de nudos:** La posición de los nudos afecta la calidad del ajuste. Una elección inadecuada puede introducir errores o irregularidades en los resultados.

El modelo B-spline tiene mayor flexibilidad, pero los modelos físicos como: Drude o Lorentz, proporcionan información sobre la estructura del material o los mecanismos de interacción óptica. Es posible que tanto el modelo B-Spline como un modelo físico generen diferentes constantes ópticas a partir del mismo conjunto de datos experimentales, debido a las diferentes suposiciones y restricciones impuestas en el ajuste.

2.5 Herramientas de simulación para predecir el comportamiento óptico y eléctrico de celdas solares

Mejorar las celdas solares es un desafío costoso que requiere mucho tiempo. Una forma de reducir estos costos es mediante el uso de modelos precisos y descriptivos que permitan una simulación numérica rápida y confiable de los dispositivos. Las herramientas de simulación permiten predecir el rendimiento del dispositivo, optimizar las propiedades de los materiales, identificar los parámetros clave que limitan el rendimiento, explorar diseños novedosos, reducir el costo y el tiempo asociados con la optimización. Recientemente se han utilizado técnicas que se basan en el uso de algoritmos y modelos estadísticos como machine learning para investigar y optimizar los métodos de fabricación, la eficiencia y la estabilidad a largo plazo de 1050 dispositivos [88].

Los modelos teóricos: ópticos y eléctricos, en simulaciones permiten combinar características de los materiales para aplicaciones en posibles dispositivos experimentales y nuevos diseños. La correcta aplicabilidad de estas herramientas permite la reproducción de los efectos ópticos o eléctricos que se llevan a cabo dentro de la estructura. En esta sección presentamos dos teorías base que se utilizan en las

simulaciones ópticas y eléctricas, cruciales para predecir el rendimiento e identificar las fortalezas y debilidades de las celdas solares.

2.5.1 Método de simulación óptica (e-ARC)

La eficiencia cuántica externa (EQE) es la relación entre el número de portadores recogidos por la celda solar y el número de fotones incidentes :

$$EQE = \frac{\text{Número de electrones recolectados}}{\text{Número de fotones incidentes}} \quad \text{Ec. (2.15)}$$

La medición de EQE se utiliza ampliamente para validar la J_{sc} que se obtiene de mediciones I-V, ya que permite cuantificar tanto la absorción como la recombinación. La **Figura 2.16** representa la curva de la eficiencia cuántica en función de la longitud de onda. Si se absorben todos los fotones y se recogen los portadores minoritarios resultantes, la curva ideal de la eficiencia cuántica debería tener la forma rectangular, pero en la realidad esta eficiencia es reducida debido a los efectos ópticos y de recombinación. La eficiencia cuántica para los fotones con energía por debajo de la banda prohibida es cero.

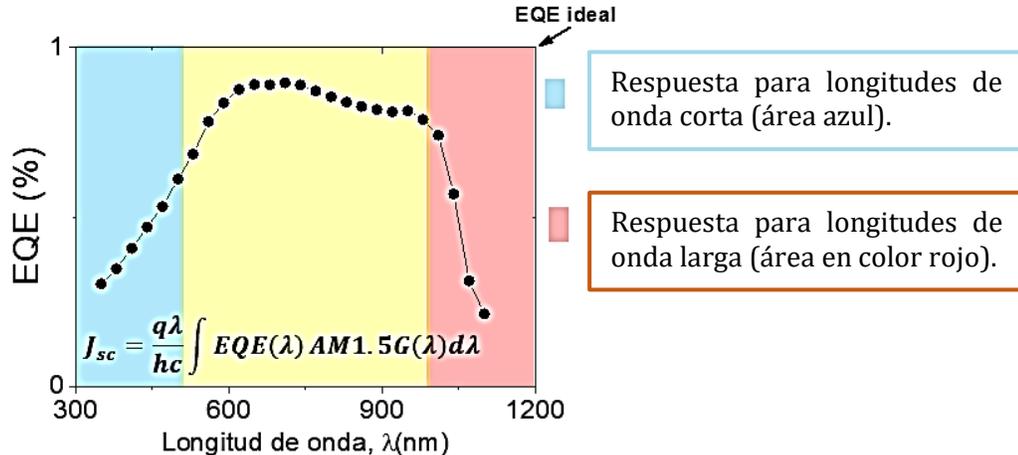


Figura 2.16 Eficiencia cuántica de una celda solar de silicio en función de la longitud de onda de la radiación incidente. Para energías cercanas a la banda óptica los valores EQE tienden a cero.

Para las longitudes de onda corta de la radiación incidente (en la región del azul), la disminución de la eficiencia cuántica externa (EQE) se debe principalmente a la recombinación superficial en la celda solar; en esta región los fotones de alta energía son absorbidos cerca de la superficie del dispositivo, donde los portadores de carga

generados pueden recombinarse antes de ser colectados, lo que reduce la eficiencia de conversión.

En el caso de las longitudes de onda más largas, especialmente en la región del infrarrojo, la curva de EQE disminuye debido a los fenómenos de recombinación de los portadores. En esta región (color rojo), los fotones tienen menor energía, lo que puede incrementar la probabilidad de que los portadores se recombinen antes de llegar a la región de carga espacial o a los contactos. Esto también reduce la eficiencia de la recolección de carga y por lo tanto la EQE en esa región del espectro.

La disipación de energía entre la interfaz de las capas y electrodos, también contribuye a la disminución de J_{sc} [39]. Además de las pérdidas eléctricas, la absorción parasita de las capas de transporte y electrodos contribuye a las pérdidas de energía del dispositivo, así también como la reflectancia [89][39]. En el Capítulo 5 mediante simulaciones estudiamos la distribución de las pérdidas ópticas de los dispositivos.

El software libre e-ARC permite el cálculo de la reflexión, transmisión y absorción de una estructura de película delgada multicapa [53], [90]-[92]; su funcionamiento se basa en el método de admitancia óptica (MAO) y el método de matriz de transferencia (TMM) [54], [55], [93] para simular la interacción de la luz en una estructura multicapa y calcular la fotocorriente total de los dispositivos desde el enfoque óptico, esto lo hace adecuado para celdas solares que involucran múltiples capas.

Una vez conocida la distribución de la luz, se puede calcular la eficiencia cuántica externa (EQE), asumiendo que se recogen todos los portadores fotogenerados (sin pérdidas eléctricas). La simulación de EQE requiere parámetros del material como: índice de refracción (n), coeficiente de extinción (k) y espesor de cada capa.

El software describe las pérdidas por absorción parasita y reflectancia en términos de densidad de corriente J_{sc} máxima [59] [89] que se calcula mediante la Ec. (2.16). La J_{sc} total que puede generar el dispositivo, es la diferencia entre el límite teórico ideal y las pérdidas ópticas (absorción parásita de cada capa y reflectancia), sin considerar la contribución de las pérdidas eléctricas.

$$J_{sc} = \frac{q\lambda}{hc} \int EQE(\lambda) AM1.5G(\lambda) d\lambda \quad \text{Ec. (2.16)}$$

EQE es el número de fotones absorbidos por la capa activa, q la carga elemental, λ la longitud de onda, c la velocidad de la luz, h la constante de Planck y AM1.5G el espectro solar que se muestra en la **Figura 2.4**. La banda prohibida de la capa activa determina la máxima fotocorriente posible que la celda solar puede entregar en el modo de cortocircuito.

2.5.2 Método de simulación eléctrica (SCAPS)

SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) es un software de simulación diseñado para analizar el comportamiento de celdas solares, especialmente en dispositivos de película delgada y estructuras multicapa. Permite modelar propiedades eléctricas y ópticas, como la generación, transporte y recombinación de portadores de carga. SCAPS calcula parámetros clave de rendimiento, como la corriente de cortocircuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión (PCE), además de considerar la función dieléctrica y absorción de los materiales para el análisis óptico, el software utiliza cuatro ecuaciones fundamentales [56][94] :

La **ecuación de Poisson** (Ec. 2.17), describe la relación entre el potencial eléctrico $\phi(x)$ en la celda solar y la distribución de portadores de carga como: electrones y huecos; también considera factores como la densidad de dopaje y las propiedades dieléctricas de los materiales. Esto facilita el análisis de cómo estos parámetros afectan la eficiencia de la celda.

1) Ecuación de Poisson:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (p(x) - n(x) + N_D - N_A + \rho_p - \rho_n) \quad \text{Ec. (2.17)}$$

La simulación toma en cuenta factores como: la geometría de la celda, la densidad de impurezas donantes superficiales N_D , la densidad de impurezas aceptoras superficiales N_A , la distribución de densidad de huecos ρ_p y la distribución de densidad de electrones ρ_n , en función de x , ϵ_0 representa la permitividad del vacío y ϵ_r la permitividad relativa

La **ecuación de continuidad** (Ec. 2.18), modela el flujo y conservación de los portadores de carga (electrones y huecos) dentro de una celda solar.

2) Ecuación de continuidad:

$$\frac{dJ_n}{dx} = G - R, \quad \frac{dJ_p}{dx} = G - R \quad \text{Ec. (2.18)}$$

Esta ecuación asegura el equilibrio de portadores y la generación de estos, debido a la absorción de fotones y su recombinación.

El modelo de continuidad del dispositivo establece que el cambio en la densidad de corriente del electrón (J_n) o del hueco (J_p), durante un tiempo específico en función de la posición, es igual al resultado de la tasa de generación (G) y la tasa de recombinación (R) del electrón/hueco, respectivamente.

La **ecuación de transporte de carga por difusión y deriva** (Ec. 2.19), modela el movimiento de los portadores debido al campo eléctrico (deriva) y a las diferencias de concentración (difusión), factores cruciales para el flujo de corriente en la celda.

3) Ecuación de transporte de carga:

$$J = J_n + J_p \quad \text{Ec. 2.19}$$

$$J_n = D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{d\phi}{dx} \quad , \quad J_p = D_p \frac{dp}{dx} + \mu_p p \frac{d\phi}{dx}$$

El modelo de transporte de carga de semiconductores describe la densidad total de corriente (J) debida a los electrones/huecos en términos de la densidad de corriente de difusión, donde D_n y D_p son el coeficiente de difusión de electrones y huecos, μ_n y μ_p son la movilidad de electrones y huecos, respectivamente.

La **ecuación de balance** (Ec. 2.20) garantiza que las condiciones de frontera, como la absorción de luz y las interfaces entre capas, se integren adecuadamente en el modelo, permitiendo una simulación completa del comportamiento eléctrico y óptico de la celda solar.

4) Ecuación del coeficiente de absorción:

$$\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{h\nu} \right) \sqrt{h\nu - E_g} \quad \text{Ec. 2.20}$$

Para el coeficiente de absorción óptica, SCAPS ofrece diferentes opciones para el cálculo del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$, donde $h\nu$ es la energía, E_g la banda prohibida y (A, B) son constantes.

SCAPS también permite el modelado de capas individuales dentro de una estructura fotovoltaica, asignando parámetros físicos y electrónicos a cada una, tales como la movilidad, dopaje, densidad de defectos, banda prohibida y afinidad electrónica. Esto posibilita la simulación de heteroestructuras complejas, como celdas de perovskita, CdTe, CIGS y dispositivos de silicio amorfo, lo que resulta fundamental para analizar el comportamiento de las interfaces y las variaciones de propiedades entre capas.

3 Metodología

En este capítulo se describen los procesos de fabricación de dos tipos de celdas solares analizadas en este trabajo. El primero corresponde a las celdas solares híbridas, compuestas por una combinación de PEDOT:PSS y silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), las cuales fueron fabricadas en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE), México. El segundo tipo corresponde a las celdas solares de perovskita (PSC) basadas en metilamonio yoduro de plomo (MAPbI₃), fabricadas en el Instituto de Física Química de la Universidad de Colonia, Alemania.

También se detallan las técnicas y métodos de caracterización utilizados para el análisis de los materiales y dispositivos fotovoltaicos en este estudio. Entre estas técnicas se incluyen la elipsometría espectroscópica para la determinación de propiedades ópticas, la microscopía de fuerza atómica (AFM) para el estudio de la morfología superficial y la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) para el análisis de la composición elemental en profundidad. Asimismo, se muestra el arreglo experimental de las mediciones eléctricas de corriente-voltaje (I-V) para evaluar la eficiencia y rendimiento de las celdas solares y las mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) para estudiar la respuesta espectral de los dispositivos. Por último, se describe la metodología de simulación utilizada para el análisis de los dispositivos fotovoltaicos, haciendo uso de dos herramientas computacionales clave: e-ARC y SCAPS.

3.1 Procesos de fabricación

3.1.1 Celdas solares a base de a-Si:H

En este trabajo se fabricaron y se estudiaron tres dispositivos basados en materiales orgánicos e inorgánicos (celdas solares híbridas) [95]. Las estructuras se fabricaron sobre sustratos de vidrio recubiertos con una película de ITO de 160 nm de espesor ($14\Omega / \text{sq}$) de Precision Glass and Optics Co. El electrodo ITO se definió utilizando un grabado con ácido clorhídrico y los sustratos se limpiaron con una solución de detergente, acetona y baños ultrasónicos de alcohol isopropílico (IPA). Las capas de silicio amorfo se depositaron mediante depósito químico de vapor asistida por plasma (PECVD); en este sistema de múltiples cámaras de MVSystem, cada capa dopada e intrínseca se depositó en una cámara exclusiva para evitar la contaminación cruzada. Las películas inorgánicas se depositaron a partir de fuentes de gas de silano SiH₄(10%)/H₂, metano CH₄, fosfina PH₃(1%)/H₂ y di borano B₂H₆(1%)/H₂ de MATHESON (Montgomeryville, Pensilvania, EE. UU.) con pureza de grado electrónico. Las estructuras fueron fabricadas con asistencia del Dr. Julio Carrillo en el INAOE.

Estructura de Referencia

La muestra de referencia (REF): ITO/tipo (p)/ (i) a-Si:H/(n) a-Si:H /Ag, que se presenta en la **Fig. 3.1a**), se fabricó de acuerdo con las siguientes etapas: La capa de tipo p (a-SiC:H:B) se depositó a partir de mezclas de SiH₄, CH₄ y B₂H₆ a flujos de 30 sccm, 7 sccm y 0.5 sccm respectivamente, una presión P = 0.69 Torr durante 100 segundos. Se depositó una capa delgada para formar una interfaz de gradiente de a-SiC:H (búfer) entre la tipo (p) y la capa activa (i). La capa activa se depositó desde la fuente SiH₄ con flujo de 30 sccm durante 3900 segundos para formar una película a-Si:H.

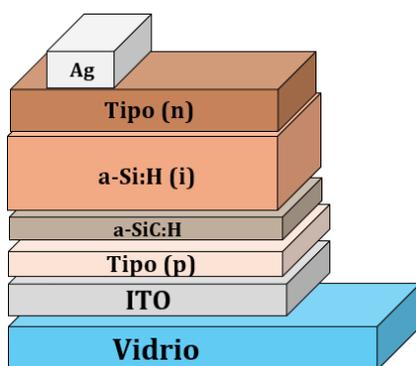


Figura 3.1 a) Configuración 1. Diagrama de la estructura de la celda solar inorgánica basada en película delgada de a-Si: H depositada a 3900s (Celda de Referencia).

Posteriormente se depositó una capa de a-Si:H de tipo (n) durante un tiempo de 230 segundos a partir de mezclas de SiH₄ y PH₃ a un flujo de 30 sccm y 0.3 sccm, respectivamente. Las capas intrínsecas y de tipo (n) se depositaron a una presión de P = 0.55 Torr. Durante todos los procesos de depósito, la temperatura se mantuvo constante a T_d = 160 °C y la potencia se fijó en 3W. El contacto Ag superior se depositó mediante pulverización catódica a través de una mascarilla metálica con un área de 0.15 cm².

Celda solar híbrida simple (SH) con interfaz frontal ITO/PEDOT:PSS

El dispositivo híbrido se fabricó manteniendo condiciones similares a las utilizadas en la muestra de referencia, sustituyendo la interfaz frontal por un material orgánico como se indica en la configuración mostrada en la **Fig. 3.1b**).

La estructura híbrida simple (SH) se fabricó mediante la sustitución de la capa tipo (p), obteniendo la nueva configuración: vidrio/ITO/PEDOT:PSS/buffer/(i) a-Si:H/(n) a-Si:H/Ag (**Fig. 3.1 b**). La capa PEDOT:PSS se preparó utilizando una solución de PH1000 (relación de peso 1:2.5) con componentes adquiridos de Ossila Ltd. El depósito de la capa PEDOT:PSS se realizó por spin coating y luego se realizó un tratamiento térmico

durante 5 min a 120 °C. Además, a la película PEDOT:PSS se le realizó un tratamiento por inmersión en IPA durante 40 min y se recoció durante otros 5 min a 120 °C.

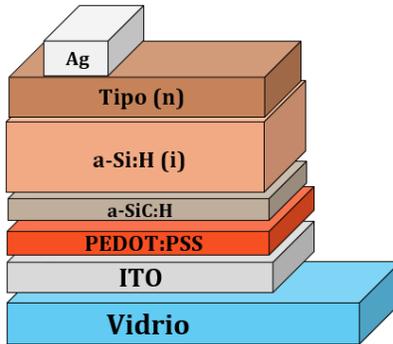


Figura 3.1 b) Configuración 2. Interfaz: PEDOT:PSS/Buffer/(i)a-Si:H ,

Celda solar doble híbrida (DH) con interfaz posterior PFN

La estructura doble híbrida (DH) se fabricó manteniendo la interfaz frontal de la estructura híbrida (SH), pero la interfaz posterior fue reemplazada por una interfaz híbrida con la siguiente configuración: (i) a-Si:H/PFN/Al (**Fig. 3.1 c**). La capa de PFN se depositó por centrifugado sobre la capa activa a 9000 rpm y se recoció a 120 °C durante 5 min. El contacto Al superior se depositó por evaporación utilizando una mascarilla metálica con un área de 0.15 cm².

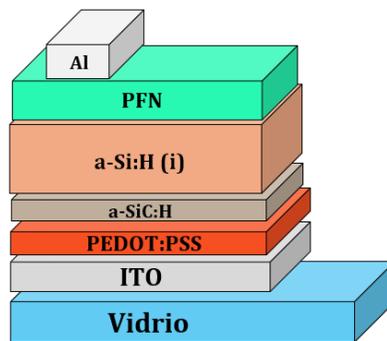


Figura 3.1 c). Configuración 3. Estructura híbrida doble (DH), interfaz posterior (i) a-Si:H/PFN/Al.

3.1.2 Celdas solares a base de MAPbI₃

En la **Figura 3.2** se muestra la estructura de la celda solar a base a perovskita que se estudió en este trabajo. La estructura base del dispositivo está formada por: vidrio /ITO/HTL /MAPbI₃/ETL/Ag, con PEDOT:PSS como capa (HTL) y PC₆₀BM/BCP como capa (ETL). El ITO se depositó sobre sustrato (d= 1mm, Thin film Devices Inc.), con una conductividad $\sim 18 \pm 2 \Omega \text{ sq}^{-1}$ y una área activa de 16 mm de diámetro. Después del

ITO se depositó la capa de PEDOT:PSS por spin-coating en condiciones ambientales a 2500 rpm durante 25s con una aceleración de 4000 rpm s⁻¹. El depósito de la capa activa se realizó por spin coating, la solución contenía PbI₂ (99.999%, Sigma-Aldrich) y dimethyl sulfoxide (DMSO; 97.7+%, Acros Organic) en una proporción molar 1:1:1.

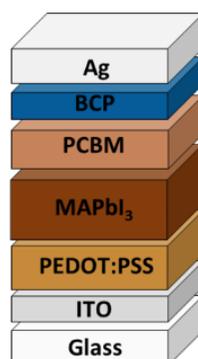


Figura 3.2 Celda solar de referencia a base de perovskita.

PCBM (> 99%, Nano-C) se depositó por spin-coating en solución a 15 mg mL⁻¹ en chlorobenzene (99.9%, Sigma-Aldrich) a 1000 rpm durante 30 s, después de añadió una capa de BCP que se depositó en la cámara de vaporación (CreaPhys) a una presión $\leq 5 \times 10^{-6}$ mbar. Los detalles de fabricación pueden encontrarse en la tesis de Ewertowski, Simon [96]. En **Tabla 3.1** se muestran los materiales y espesores utilizados en la fabricación de dispositivos a base de perovskita.

Tabla 3.1 Materiales y espesores utilizados en la fabricación de dispositivos a base de Perovskita.

<i>Material</i>	<i>ITO</i>	<i>PEDOT:PSS</i>	<i>Perovskita</i>	<i>PCBM</i>	<i>BCP</i>
<i>Compañía</i>	<i>Thin Film Devices Inc.</i>	Clevios PVP Al 4083		Ossila, Ltd.	
<i>Espesor (nm)</i>		~50	330	~30	~10

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Elipsometría espectroscópica (SE)

La elipsometría espectroscópica (SE) es una técnica de análisis óptico no invasiva que mide el cambio de polarización de la luz que incide sobre un material. Esta técnica se

utilizada frecuentemente para la obtención de grosores y constantes ópticas de películas delgadas y sustratos [77].

En la **Figura 3.3** se muestra un campo incidente (E) de polarización lineal y sus respectivas componentes E_{ip} y E_{is} , donde los subíndices s y p indican los planos paralelo y perpendicular respecto del plano de incidencia, donde oscila el vector del campo eléctrico. Después de incidir sobre la muestra, el haz reflejado tiene una polarización y fase diferente al haz incidente, debido al índice de refracción (n) y al coeficiente de extinción (k). Para describir el cambio de polarización de la luz tras reflejarse en la superficie del material se calcula el coeficiente de reflexión (ρ):

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

Esta ecuación asocia los cambios de polarización mediante los coeficientes de Fresnel r_p y r_s , o bien en términos de los ángulos (Ψ , Δ), donde Ψ es el arco tangente de la relación entre amplitudes de los campos eléctricos reflejados e incidentes y Δ es la diferencia de fase entre las componentes de la polarización reflejada [97]. El tamaño del spot del haz de luz utilizado en elipsometría espectroscópica suele ser de varios milímetros, lo que significa una baja resolución espacial de la medición.

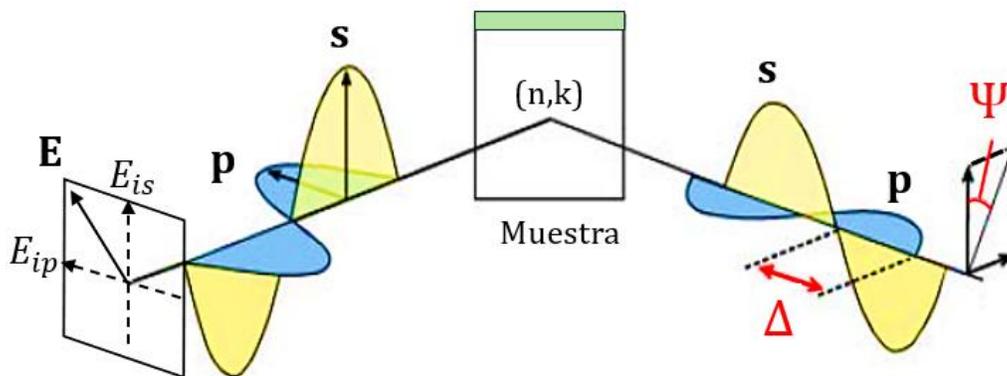


Figura 3.3 Principio óptico de medición de elipsometría. La medición es sin contacto y no destructiva. Tiene una amplia aplicación principalmente en el campo de la investigación científica (técnica ex situ). (Ψ y Δ) dependen de la polarización de la luz reflejada. Comparando la polarización de la luz incidente y reflejada, se deducen los parámetros ópticos de los materiales.

En este sistema de medición existen dificultades en la caracterización de películas delgadas con espesores <10 nm, debido a que no es posible hacer una diferencia entre la película y el sustrato. Esta dificultad también se observa en materiales con un coeficiente de absorción pequeño ($\alpha < 100 \text{ cm}^{-1}$), principalmente en la región ultravioleta. Otra limitación del sistema de medición se debe a la rugosidad de la

superficie de la película delgada, donde el valor de rugosidad debe ser limitado para evitar el esparcimiento.

La medición debe realizarse a incidencia oblicua, con variaciones del ángulo entre $\Delta = 45^\circ$ y $\Delta = 75^\circ$. Es importante que las mediciones se realicen en interfaces plano-paralelas, principalmente para medir la rugosidad superficial de las películas delgadas. Por la complejidad de las muestras multicapa, es necesario conocer de antemano la constantes ópticas de algunos de los materiales que forman el stack, para facilitar la aplicabilidad de funciones dieléctricas [2, 3]. Las mediciones de elipsometría se realizaron utilizando el elipsómetro J.A. Woollam M-2000XI. El principio de funcionamiento es el siguiente: a través de una fibra óptica, la luz blanca no polarizada de la lámpara de xenón se transmite a través de un polarizador divisor de haz birrefringente de MgF₂, después de interactuar con la muestra, la señal regresa y se analizan los cambios de polarización entre el haz de referencia y el haz polarizado [98]. Los datos se procesan utilizando el *software* WVASE de la compañía Woollam para la obtención de las constantes ópticas [99].

3.2.2 Mediciones de corriente voltaje (I-V)

Las mediciones de corriente voltaje son una técnica estándar para medir la densidad de corriente generada por unidad de área (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de potencia (PCE). La curva I-V presenta información de estas características asignadas a la eficiencia total del dispositivo como muestra la **Figura 3.4**.

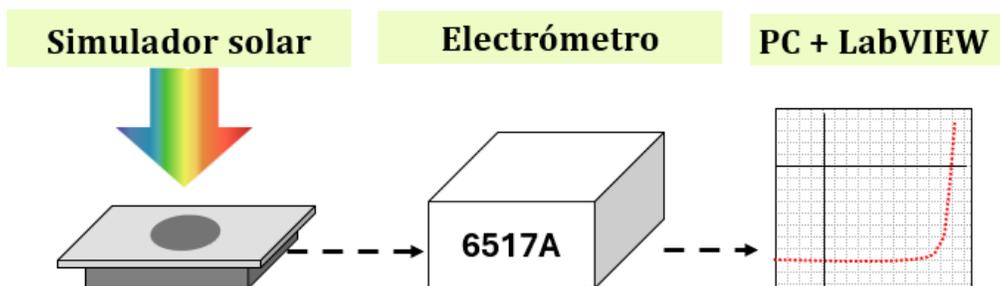


Figura 3.4 Configuración experimental para las características de medición de I(V) de dispositivos fotovoltaicos bajo iluminación AM1.5.

Las curvas de corriente-voltaje de las estructuras que se estudian en este trabajo se midieron en condiciones estándar bajo iluminación AM1.5 a 100 mW/cm^2 , utilizando el simulador solar "Oriel 2A" de "Newport Corp" y para tener una medición más precisa, se midieron las celdas solares colocando un fondo negro mate debajo de las muestras

para suprimir el ruido causado por las posibles reflexiones de los haces de luz incidentes [89]; también se utilizó una mascarilla oscura para definir el área del electrodo con mayor precisión.

Determinación del Factor de idealidad

Las mediciones de los parámetros de rendimiento a diferentes intensidades permiten caracterizar los procesos de recombinación. Las trampas de portadores son defectos o impurezas en el material semiconductor que pueden capturar electrones o huecos y juegan un papel crucial en los diferentes tipos de recombinación de portadores y son el principal mecanismo limitante del rendimiento en muchas celdas solares, afectando significativamente el rendimiento de los dispositivos. La comprensión de este fenómeno natural es crucial para diseñar estrategias que reduzcan estos efectos. Un indicador particularmente importante del efecto de las trampas en la recombinación es el llamado factor de idealidad (m) que proporciona información sobre el mecanismo de recombinación.

El método más común para determinar un factor de idealidad experimental es a través de mediciones en oscuridad, el cual consiste en utilizar la curva oscura de corriente/voltaje (I-V); una alternativa también para determinar el factor de idealidad es utilizar la intensidad de la luz y el voltaje V_{oc} en circuito abierto [100]. En circuito abierto, la cantidad total de portadores de carga (electrones y huecos), generados en un material semiconductor por unidad de tiempo (tasas integradas de generación) y recombinación, deben ser idénticas para garantizar que el flujo de corriente neto sea cero, siendo la tasa de generación proporcional a la intensidad de la luz ϕ y bajo iluminación, el factor de idealidad (m_{id}), se determina por la siguiente expresión:

$$m_{id} = \frac{q}{kt} \frac{dV_{oc}}{d \ln(\phi)} \quad \text{Ec. (3.2)}$$

En la práctica la interpretación de los valores de la pendiente (m_{id}) describen la influencia de las trampas en la recombinación. Los factores de idealidad de luz y oscuridad son similares y sustancialmente superiores a 1, lo que indica que los estados localizados en la banda prohibida interfacial participan en el proceso de recombinación.

Los procesos de recombinación de acuerdo a los posibles valores de (m) [101] :

- Cuando $m=1$, la recombinación predominantemente es bimolecular directa, esto significa que los portadores de carga (electrones y huecos) se recombinan directamente sin la intervención de defectos o trampas en el material.

- Si $m = 2$, implica que domina una recombinación Shockley-Read-Hall (SRH), lo que significa recombinación indirecta mediante la captura de portadores minoritarios.

Debido a la luz incidente sobre la capa activa de un dispositivo fotovoltaico se generan pares de electrones y huecos. Para que estos portadores contribuyan a la corriente eléctrica (y por lo tanto a la eficiencia de la celda solar), deben ser recolectados por los electrodos antes de que puedan recombinarse, es decir, antes de que un electrón vuelva a unirse con un hueco y se anule su contribución a la corriente.

El factor exponencial (Γ) es otro parámetro que puede proporcionar información sobre la eficiencia del barrido (o extracción), en este contexto la relación $J_{sc} \propto I^\Gamma$ proporciona información sobre la capacidad del dispositivo para recoger rápidamente los portadores de carga (electrones y huecos) generados por la luz antes de que puedan recombinarse [101][102].

En particular:

- Un valor de Γ cercano a 1 indica una eficiente extracción de portadores, sugiriendo que la recombinación es mínima y que los portadores generados por la luz son rápidamente recolectados por los electrodos.
- Valores de Γ menores a 1 indican una mayor influencia de la recombinación bimolecular, lo que significa que una fracción significativa de los portadores generados por la luz se recombina antes de ser recolectada, reduciendo así la eficiencia de la celda solar.

El factor Γ es el exponente de la ley de potencia I^Γ en el análisis de la dependencia de J_{sc} respecto de la intensidad de la luz en celdas solares.

3.2.3 Eficiencia cuántica externa (EQE)

En la **Figura 3.5** se muestra el arreglo experimental de la eficiencia cuántica externa que se utilizó en este trabajo. La configuración consiste en un monocromador Triax 320 de Horiba Job Yvon, Ltd, un amplificador lock-in SR520 de Stanford Instruments, un optical chopper C-995 de Terahertz Technologies Inc., un electrómetro 6517A de Keithley Instruments, Inc. ,una lámpara de Mercurio-xenón y un fotodiodo FDS1010 calibrado de Thorlabs en un rango de 350 a 1100 nm.

La fuente de luz se estabiliza a una potencia de 200 W y es modulada por el optical chopper; posteriormente la luz policromática ingresa al monocromador y se iluminan las muestras a una longitud de onda específica utilizando una mascarilla oscura para

enfocar el haz de luz solo en el área activa de los dispositivos fotovoltaicos; el tamaño y forma de las mascarillas que se utilizan dependen del área activa de la celda solar y bajo estas mismas condiciones también se utilizan para medir la señal del fotodiodo de referencia.

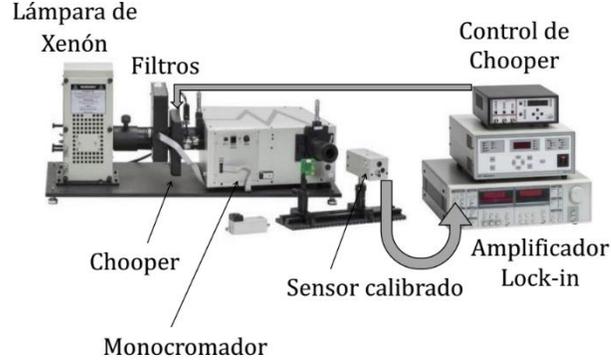


Figura 3.5 Arreglo experimental de eficiencia cuántica externa. Las mediciones con iluminación monocromática dan información sobre la dependencia espectral vs la generación de portadores de carga.

La señal periódica resultante es enviada al lock-in para filtrar el ruido del sistema y recuperar la corriente de los dispositivos fotovoltaicos ($I_{celda}(\lambda)$) y del sensor de referencia $I_{sensor}(\lambda)$.

Utilizando los valores de fotocorriente $I_{sensor}(\lambda)$ y los valores de calibración del sensor Thorlabs FDS1010 [103] se obtiene la respuesta espectral ($R_{celda}(\lambda)$) dada por la ecuación :

$$R_{celda}(\lambda) = \frac{I_{celda}(\lambda)}{I_{sensor}(\lambda)R_{RC}(\lambda)} \quad \text{Ec. (3.3)}$$

Donde $R_{RC}(\lambda)$ son los valores de calibración del sensor Thorlabs FDS1010. La relación entre EQE y la respuesta espectral de la celda ($R_{celda}(\lambda)$) está dada por:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} R_{celda}(\lambda) \equiv \frac{1\,239.841\,93\,[eV]}{\lambda[nm]} R_{celda}(\lambda) \quad \text{Ec. (3.4)}$$

A partir de esta última ecuación y de la irradiancia estándar (E_o) del espectro solar AM1.15 (**Figura 2.4**) se obtiene la densidad de corriente óptica dada por la ecuación :

$$J_{sc}(EQE) = \int R_{celda}(\lambda)E_o(\lambda) d\lambda \quad \text{Ec. (3.5)}$$

Idealmente la fotocorriente (óptica) $J_{sc}(EQE)$ que se obtiene por mediciones EQE debería corresponder a la J_{sc} que se obtiene por mediciones I-V, sin embargo existen

factores que limitan este resultado como la iluminación, la potencia o el área iluminada del fotodetector de referencia [89][103]. Para tener una mejor aproximación, en mediciones EQE se recomienda colocar un fondo negro mate [89].

Para comprender mejor el rendimiento de los dispositivos, se estudiaron las mediciones experimentales de EQE como referencia para la realización de simulaciones ópticas, mediante el método de admitancia óptica, utilizando el software e-ARC® [104] [90]. Las funciones dieléctricas para cada capa se utilizaron como parámetros de entrada en las simulaciones de las estructuras propuestas con el objetivo de cuantificar las pérdidas ópticas debidas a la reflexión y la absorción parásita. Durante los cálculos, los espesores estimados de los electrodos y la capa activa permanecieron fijos con un margen de error inferior al 10%.

3.2.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La técnica de microscopía de fuerza atómica consiste en el mapeo de la superficie de la muestra a través de las deflexiones del haz de luz debidas al movimiento de la punta afilada denominada cantilever, que actúa como sonda de medición, como se muestra en la **Figura 3.6**.

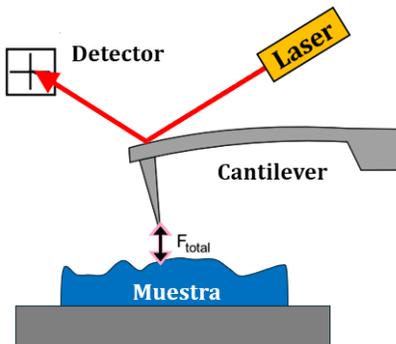


Figura 3.6 Principio de funcionamiento de AFM. La muestra es colocada sobre la plataforma que puede moverse sobre los 3 ejes de libertad (xyz) y el fotodiodo detecta la deflexión de haz. Esta técnica proporciona imágenes tridimensionales de la topografía de la superficie de las muestras con alta resolución espacial en tiempo real, de manera que se pueden conocer las propiedades físicas y morfológicas de los materiales.

Por lo general existen tres formas de medición en AFM [105]:

1. Modo sin contacto: donde la punta del AFM se mantiene a una distancia constante por encima de la muestra durante el escaneo. No hay contacto físico entre la punta y la muestra, y la fuerza de interacción se mide mediante la detección de cambios en la frecuencia de resonancia de la punta.
2. Modo semi-contacto: donde el cantilever vibra cerca de su frecuencia de resonancia y la interacción punta-muestra cambia la amplitud o frecuencia de la

vibración, lo que sirve como retroalimentación para mantener una distancia constante a la superficie de la muestra mientras se escanea. En este modo, las fuerzas de Van der Waals que se deben al campo generado en la punta del cantilever y la superficie de la muestra son mínimas. Comúnmente, este es el método de elección para muestras biológicas o de polímeros.

3. Modo contacto: la fuerza punta-muestra se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación basado en la compensación de los aumentos o disminuciones de la fuerza, lo que permite que el piezoeléctrico se acerque o aleje de la muestra. Tanto las variaciones del haz luminoso como los movimientos controlados del piezoeléctrico son convertidos por el ordenador en un mapa topográfico de la superficie.

3.2.5 Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) es una técnica que se utiliza para estudiar la composición química de superficies sólidas y películas delgadas. Funciona mediante el bombardeo de la superficie de una muestra con un haz de iones primarios altamente enfocados, lo que provoca la pulverización catódica de la superficie, expulsando átomos, moléculas e iones secundarios como se muestra en la **Figura 3.7**.

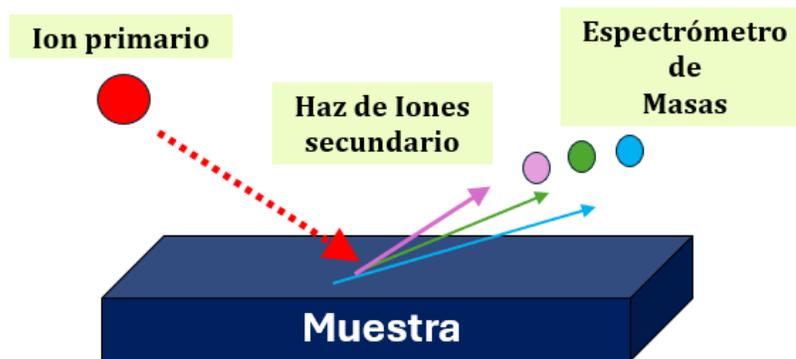


Figura 3.7 Principio del funcionamiento del método SIMS.

Los iones secundarios que son expulsados se recolectan y se analizan usando un espectrómetro de masas. Al medir la relación masa/carga de estos iones, se puede obtener información detallada sobre los elementos presentes en la superficie, así como su concentración y distribución. El análisis SIMS se utiliza principalmente en energía fotovoltaica para analizar perfiles dopantes, composición de compuestos y contaminación metálica [106][107].

Ventajas : La técnica es altamente sensible y permite obtener concentraciones cuantitativas cuando se compara con estándares, con buena resolución en profundidad.

Limitaciones : SIMS no tiene una resolución espacial significativa, lo que significa que no puede obtener información detallada sobre la ubicación precisa de los elementos en el plano de la superficie. La técnica es localmente destructiva, ya que la muestra es dañada o erosionada en el proceso de análisis.

En esta investigación las mediciones SIMS se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo TOF-SIMS-V de la empresa ION-TOF en el llamado modo de doble haz: se utilizó un haz de cesio / oxígeno de baja energía de 0,5 a 1 keV para el grabado de iones. El análisis se realizó mediante un haz pulsante de iones de bismuto con una energía de 30 keV. Como es habitual en el método SIMS, se analizaron iones secundarios positivos al emplear iones de oxígeno para la pulverización catódica, y iones secundarios negativos al utilizar iones de cesio en el mismo proceso. También se utilizó el modo de análisis CsM + para analizar la interfaz entre las capas orgánicas e inorgánicas y determinar la influencia de la composición de la muestra sobre la eficiencia de ionización y la cantidad de iones secundarios emitidos. Durante el análisis de SIMS, el área de grabado iónico fue de $300 \times 300 \mu\text{m}$ y el área de análisis fue de $100 \times 100 \mu\text{m}$. El valor absoluto de los átomos de Si se obtuvo asumiendo una densidad de átomos de $N_{\text{Si}} = 5 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$. Las concentraciones se estimaron utilizando su factor de sensibilidad (RSF), determinado a partir de estándares de silicio implantados. En el caso de las películas poliméricas, las concentraciones de los elementos principales se obtuvieron en modo CsM⁺ empleando factores de sensibilidad relativa, basados en la señal de Cs₂⁺ y calibrados con polímeros de composición conocida. El espesor de las películas se estimó midiendo la profundidad total de los cráteres generados mediante un perfilador de lápiz (Dektak XT) y su relación con el conocido espesor de la capa activa de silicio y las películas de contacto.

3.3 Metodología de obtención de constantes ópticas

La elipsometría es la técnica más común y utilizada para la caracterización de materiales [53], aunque también se puede utilizar la transmitancia para estudiar sus propiedades ópticas. En esta sección se describe la metodología que se implementó para la obtención de las propiedades ópticas de películas delgadas depositadas sobre vidrio. Finalmente se presenta el diagrama de flujo que describe el proceso del análisis óptico-eléctrico.

En este estudio se analizaron las propiedades ópticas de los materiales a través de los espectros de transmitancia de películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio. Las mediciones de transmitancia se realizaron utilizando el espectrómetro UV-Vis MProbe 20 de la compañía SemiconSoft Inc y los datos se procesaron utilizando el software (TFCompanion®). El índice de refracción complejo o la función dieléctrica

compleja se obtuvieron a partir de la aplicación de los modelos ópticos, a las mediciones experimentales de transmitancia.

El modelo óptico se establece en base a las propiedades intrínsecas de los materiales y para cubrir la mayor parte del rango espectral se puede utilizar la combinación de diferentes osciladores como Tauc Lorentz – Drude (TLD). En casos de materiales más complejos como las perovskitas, se suelen utilizar más de un oscilador para describir las transiciones ópticas de los materiales [26]–[28].

El grosor de la película que se utiliza como parámetro de entrada se establece de acuerdo con otros resultados de mediciones experimentales como: perfilometría o espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).

En caso de superficies rugosas, el análisis se complementa con mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM). Una forma alternativa para detectar la inhomogeneidad de las películas es comparar la reflectancia de la muestra con la reflectancia del sustrato[3,1].

En la **Figura 3.8** se muestra el diagrama de flujo para la obtención de las propiedades ópticas de los materiales. El proceso para la obtención de las constantes ópticas se realiza a partir de los resultados experimentales de las mediciones de: elipsometría, transmitancia o reflectancia a incidencia normal. Las películas delgadas se depositaron sobre sustratos de vidrio de 2 mm de espesor de Corning Glass, Inc, para su estudio. Se mide primero la intensidad del haz en espacio libre y después se coloca el sustrato/película hacia el detector [89].

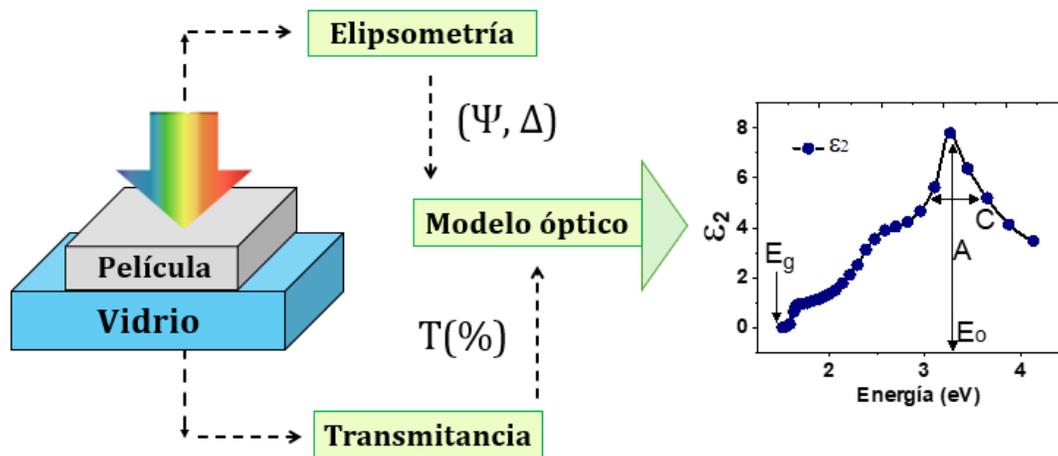


Figura 3.8 Procesos de caracterización óptica de películas delgadas. El índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) se obtienen como una dependencia de la longitud onda. Los parámetros de ajuste se obtienen ajustando simultáneamente los datos experimentales de la muestra a la transmitancia o reflectancia calculada. La caracterización de las películas delgadas por elipsometría sigue el mismo proceso.

El procesamiento de datos se realiza declarando al sistema formado por sustrato/película/ambiente, en el cual se ajusta el espesor de la película con referencia al valor experimental y los parámetros del modelo óptico de acuerdo con las referencias en literatura [27]. La interpretación física de los resultados va a depender de la correcta elección del modelo óptico utilizado.

Nuestro estudio considera películas delgadas de semiconductores orgánicos e inorgánicos de baja y fuerte absorción, en referencia a los modelos de dispersión óptica existentes, en la **Tabla 3.2** se describen los modelos ópticos utilizados en este trabajo.

Tabla 3.2 Modelos ópticos utilizados en la caracterización de materiales, utilizando mediciones de transmitancia o elipsometría.

Modelo óptico	Lorentz	Tauc-Lorentz (TL)	Tauc-Lorentz-Drude (TLD)
Material	dieléctricos (Vidrio, cuarzo)	a-Si:H PCBM BCP Perovskitas	ITO PEDOT:PSS

Para algunos materiales es suficiente un solo modelo óptico, en otros es necesario una combinación de ellos para cubrir un mayor rango espectral y obtener un mejor ajuste entre las curvas teóricas y experimentales [109]. Las características de ajustes dependen en gran medida de las regiones de absorción de los materiales [83]. Los modelos que se basan en la física de electrones libres (Drude) y de transición interbanda (Tauc-Lorentz), pueden ser aplicados a semiconductores orgánicos e inorgánicos. También existen formas analíticas (fórmulas) como B-spline que pueden ser utilizados en la extracción de las constantes ópticas.

El índice de refracción complejo o la función dieléctrica compleja se obtuvieron a partir de la aplicación de los modelos ópticos, a las mediciones experimentales de transmitancia. Los modelos ópticos y las relaciones matemáticas como B-Spline también son utilizados ampliamente en los resultados experimentales por elipsometría [108].

Independientemente de la elección del modelo para la obtención de las propiedades ópticas de los materiales, es recomendable utilizar otros resultados experimentales para reducir el número de parámetros del modelo óptico; en el caso de los TCO se puede utilizar la longitud de plasma experimental y para materiales intrínsecos como las perovskitas o el a-Si:H se puede implementar el valor de mínima absorción de las mediciones de EQE para aproximar el valor del gap óptico.

3.4 Metodología de simulaciones ópticas y eléctricas

El proceso de las simulaciones ópticas consiste en calcular el límite teórico para la densidad de corriente de cortocircuito sin pérdidas ópticas ($EQE = 1$). Posteriormente el software e-ARC calcula la absorción de cada capa en el sistema y la pérdida total de reflectancia de todas las interfaces de la estructura simulada.

Las pérdidas parásitas por absorción y reflectancia se representan en términos de densidad de corriente (J_{sc}). La diferencia entre el límite teórico para la densidad de corriente y la contribución de las pérdidas de cada conducto (absorción parásita de cada capa y reflectancia) da la densidad de corriente total, que el dispositivo puede producir considerando solo las pérdidas ópticas (sin pérdidas eléctricas).

En el diagrama de flujo la **Figura 3.9** se muestra que las simulaciones ópticas y eléctricas requieren los espesores de los materiales que forman la estructura de la celda solar. Para simulaciones ópticas se requiere (n,k) y para simulaciones eléctricas el coeficiente de absorción.

Las simulaciones eléctricas requieren conocer las propiedades eléctricas para modelar con precisión los parámetros de rendimiento de la celda solar. Las simulaciones en SCAPS se realizan en condiciones normales para una temperatura ambiente de 300 K y el espectro solar AM.1,5 (1000 W/m^2); también resuelve las ecuaciones básicas de semiconductores en una dimensión variando la temperatura o cambiando el espectro solar [34]. Los datos analizados para la simulación eléctrica en el software SCAPS-1D, incluyen la curva de la reflectancia total de la estructura que se obtiene por simulaciones ópticas de EQE.

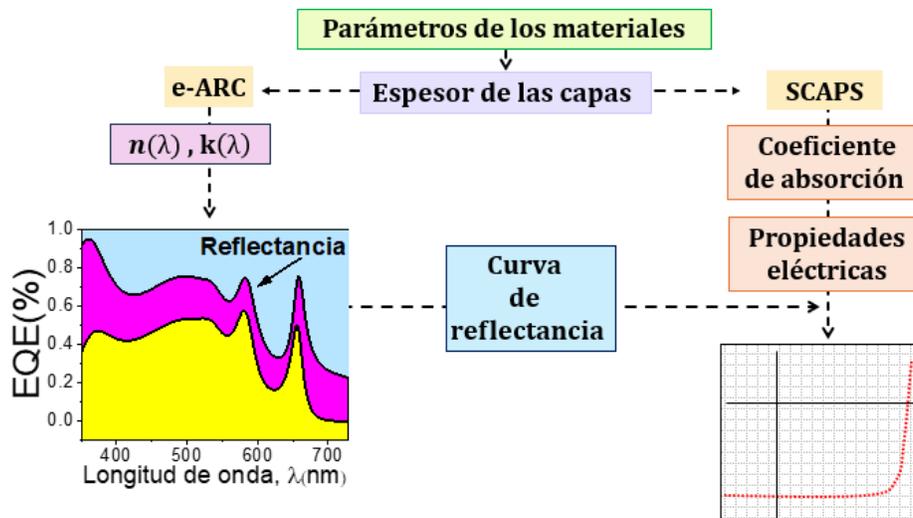


Figura 2.8 Diagrama de flujo. El proceso inicia con las propiedades ópticas de los materiales, los espesores. Posteriormente se modela la interacción de la luz dentro de la estructura y se obtiene la curva de reflectancia que se incluye en las simulaciones eléctricas.

4 Determinación de constantes ópticas de materiales

En este capítulo se describe el proceso de obtención de las constantes ópticas de los materiales que conforman las estructuras fotovoltaicas estudiadas en este trabajo. El índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) se determinaron a partir del ajuste parametrizado de los datos experimentales obtenidos mediante elipsometría y espectroscopía de transmitancia. Para cada material, se aplicó el modelo óptico más adecuado, detallando el significado físico de los parámetros utilizados en el ajuste. Al final del capítulo, se presentan los valores obtenidos de las constantes ópticas, acompañados de tablas con los parámetros resultantes.

4.1 Constantes ópticas de óxido de indio dopado con estaño (ITO)

Las capas transparentes de óxido de indio dopado con estaño (ITO) utilizadas en configuraciones de sustrato en celdas solares, se ubican generalmente en el lado frontal que constituyen los contactos transparentes. El ITO caracterizado en esta sección fue adquirido de la compañía: *Thin Film Devices Inc.* Las propiedades ópticas y eléctricas del material se estudiaron a partir de las curvas transmitancia y reflectancia como se muestra en el Sección 3.3. La medición experimental de la capa de TCO se muestra en la **Figura 4.1** (gráfica en círculo- negro) y se observa una alta transparencia promedio del 80-90% en la región espectral que comprende el rango entre los 350 y 900 nm.

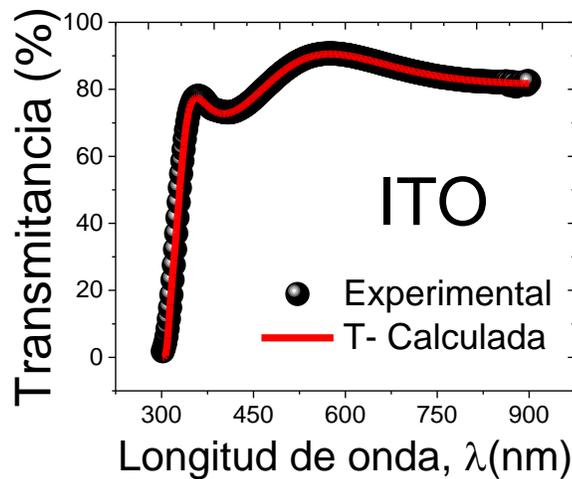


Figura. 4.1 Espectros de transmitancia experimentales (círculos) y calculada (línea). El ajuste se realizó utilizando el modelo óptico TLD (Tauc-Lorentz-Drude). En la región Vis-IR la reflectancia y absorción es mínima en comparación con la transmitancia, esto debido al ancho de banda $\geq 3.0\text{eV}$.

En la **Figura 4.1** la curva en línea continua (rojo) representa la transmitancia calculada utilizando el modelo de dispersión de Tauc-Lorentz-Drude (TLD). En la **Tabla 4.1** se muestran los parámetros ópticos obtenidos por el modelo del oscilador de TLD que describen la respuesta óptica del ITO desde el borde de absorción fundamental en el extremo del ultravioleta UV, hasta energías cercanas en el IR cercano. A partir de estos parámetros se obtienen las constantes ópticas que se muestran en la **Figura 4.2**.

Tabla 4.1 Parámetros de ajuste del oscilador Tauc Lorentz Drude.

ITO	ω_p (eV)	ω_τ (eV)	γ (s)	E_g (eV)
Literatura [110]-[112]	[0.36, 1.67]	[0.05, 0.26]	[0.11-0.82]	[3.5-4.38]
En este trabajo	0.74 ± 0.01	0.25 ± 0.07	0.28 ± 0.05	3.38 ± 0.01

Los parámetros óptimos de ajuste se determinaron para un espesor de $154 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$; el valor del gap óptico se encuentra dentro los valores reportados de literatura [85], [111], [113]. Las características del ITO dependen fuertemente de las condiciones de fabricación, sin embargo los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos reportados [27][84]. En la **Figura 4.2** se muestran las propiedades ópticas del ITO que describen la región de alta absorción y transmitancia. Los valores obtenidos de las constantes ópticas (n,k) en esta investigación concuerdan con los valores reportados en literatura [114][26].

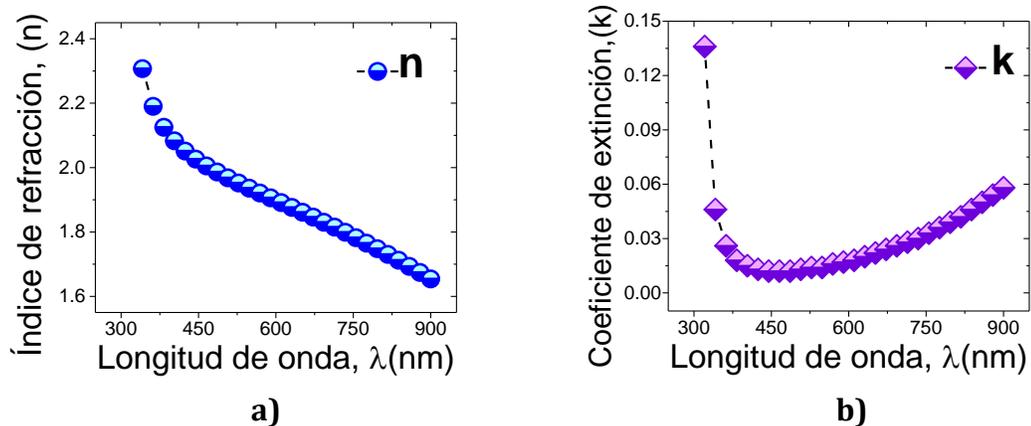


Figura 4.2 Propiedades ópticas del TCO (ITO). a) El índice de refracción disminuye para longitudes de onda larga. b) El coeficiente de extinción demuestra que el ITO es un material absorbente en longitudes de onda cortas y absorbe ligeramente en longitudes de onda más largas, con un dominio transparente en el rango [400 nm-900 nm].

Características de la estructura electrónica

Utilizando los resultados experimentales del coeficiente de extinción que se muestra en la **Figura 4.2 b)** y la relación de Tauc de la Ec. 2.1 se calculó el valor del Gap óptico para el ITO [115], obteniendo un valor de 3.5 eV, los resultado se muestran en la **Figura 4.3**.

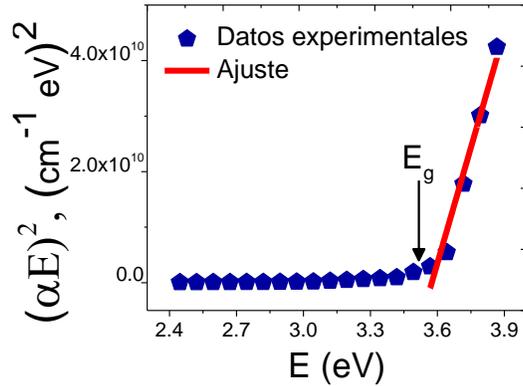


Figura 4.3 Gráfica de Tauc para la obtención del Gap óptico del ITO. El borde de absorción fundamental ese encuentra en el ultravioleta.

El cuadrado del coeficiente de absorción por la energía $(\alpha E)^2$, describe una región lineal entre 3.6 y 3.9 eV debida a la transición fundamental de la banda prohibida del ITO; la extrapolación de estos valores nos da información del gap óptico del material. Para valores de energía menores al gap (**Figura 4.3**) la absorción disminuye, resultados que están de acuerdo con las mediciones experimentales que se muestran en la **Figura 4.4**, donde se observa que el fenómeno de transmitancia predomina.

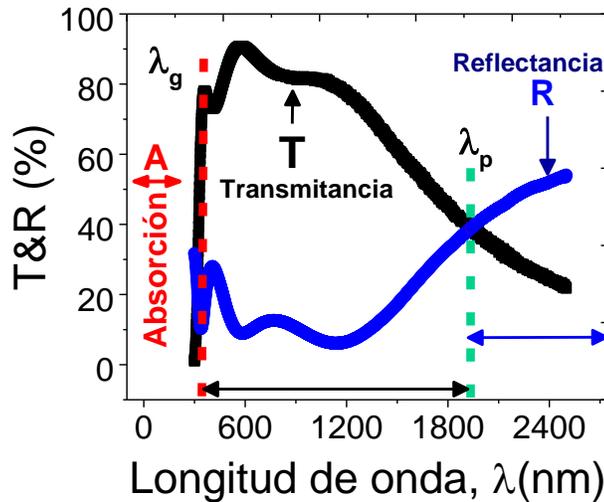


Figura 4.4 Mediciones experimentales de Reflectancia y Transmitancia del ITO en el rango extendido de 300 a 2500nm.

Las mediciones de transmitancia & reflectancia describen 3 regiones características del ITO (**Figura 2.12**). Para valores de $\lambda \leq \lambda_g$, el ITO tiene alta absorción (A). Cuando $\lambda \geq \lambda_g$, la transmitancia predomina en el material, con valores entre el 80 y 90 % en el rango que comprende de los 350 a 900nm; posteriormente la transmitancia comienza a decrecer y la reflectancia empieza a crecer gradualmente hasta el punto de interceptarse con la curva de transmitancia, en esta longitud de onda que se conoce como longitud de plasma (λ_p), la reflectancia y la transmitancia tienen el mismo valor. Para $\lambda \geq \lambda_p$ el porcentaje de reflectancia es mayor que la transmitancia y la absorbancia, este es un fenómeno común en el ITO que se observa para longitudes de onda superiores a $1 \mu m$ [116].

Para la mayoría de las aplicaciones, las películas de ITO deben ser lo más conductoras posibles, lo que requiere una alta densidad de portadores (N) y una alta movilidad del portador (μ). De los resultados experimentales que se muestran en la **Figura 4.4** sabemos que la longitud de plasma (λ_p) es igual a 1931nm y considerando que la masa efectiva m_e del ITO sea igual a $0.35m_0$ [83], donde m_0 es la masa en reposo del electrón, entonces de la Ec. (2.12) sabemos que la concentración de electrones en la película de ITO es $N = 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, comparable a los valores reportados en literatura [115].

De la Ec. (2.4) del capítulo 2 y de los parámetros de ajuste de la **Tabla 4.1** se obtiene una movilidad óptica que se aproxima a una movilidad eléctrica con un valor de $\mu = 15.68 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$. A partir de estos dos últimos resultados donde conocemos la concentración de portadores (N) y la movilidad óptica μ del material, se sigue de la Ec. (2.5) que la resistividad eléctrica del material es $\rho = 8.26 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$.

Tabla 4.2 Propiedades eléctricas del ITO

Material: ITO	Densidad de portadores $N(\text{cm}^{-3})$	Movilidad μ $(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	Resistividad ρ (Ωcm)
Literatura	$[10^{18}, 10^{21}]$	[7.6-49]	$[10^{-2}, 10^{-4}]$
En este trabajo	4.8×10^{20}	15.68	8.26×10^{-4}
Referencias	[110][112] [84] [70], [71], [117], [118]		

Los valores obtenidos por este desarrollo óptico son similares a los reportados en literatura [115][11] utilizando mediciones del efecto Hall; la resistividad depende de la movilidad y de la concentración de portadores. Para valores grandes de

concentración de portadores se tienen valores menores de resistencia y además el índice de refracción puede cambiar drásticamente. La principal diferencia con los valores reportados en literatura se deben a las condiciones de fabricación, películas más gruesas exhiben una mayor concentración de portadores (N) [119].

4.2 Determinación de constantes ópticas de Silicio Amorfo

Silicio amorfo hidrogenado intrínseco (i) a-Si:H

Regularmente para la caracterización de las propiedades ópticas de las películas absorbentes se utiliza el modelo del oscilador de Tauc Lorentz (TL) [23]. En la **Figura 4.5** se muestra la transmitancia experimental y calculada para la película delgada de a-Si:H depositada a 3900s por PECVD.

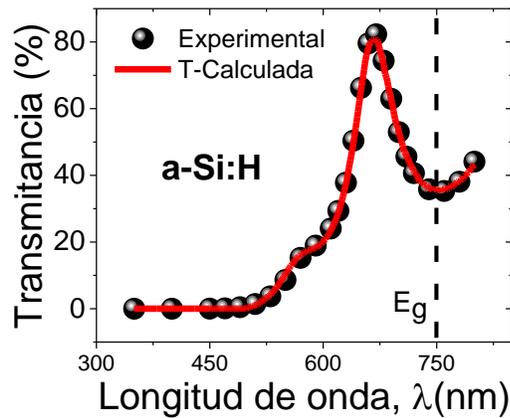


Figura 4.5 Transmitancia experimental y calculada utilizando el modelo óptico TL (Tauc-Lorentz). En la región UV -Vis se observa la que la absorbancia predomina en comparación con la transmitancia o reflectancia.

Mediante las mediciones espectrales de transmitancia de las películas que funcionan como capas activas en una estructura fotovoltaica es posible identificar las principales regiones que contribuyen a la generación de portadores. Para longitudes de onda $\lambda \leq 600\text{nm}$ la transmitancia es independiente del grosor y se obtiene una absorción de fotones que se aproxima al 100 %. Para longitudes de onda entre $600\text{ nm} \leq \lambda \leq \lambda_g$ la transmitancia es del 58 %. Para longitudes de onda mayores a λ_g los procesos ópticos que predominan son la reflectancia y la transmitancia.

Aplicando el modelo óptico de Tauc-Lorentz de la paquetería del software (TFCompanion®) a los resultados experimentales de transmitancia que se muestran en la **Figura 4.5**, se observa una alta correlación entre los valores reales de transmitancia y los calculados. Los valores calculados del grosor de la película delgada de silicio amorfo fueron de 345 nm, muy cercano al valor experimental ($\sim 350\text{nm}$) por

Alpha step. Los valores del gap óptico y otros parámetros de ajuste se muestran en la **Tabla 4.3**, donde se observa que existe correspondencia entre los parámetros calculados y los reportados en literatura [23], [53], [120]

Tabla 4.3 Parámetros de ajuste del oscilador Tauc Lorentz.

Material a-Si:H	A (eV)	C	E_0 (eV)	e_∞	E_g (eV)
Literatura	[116-179]	[1.48-2.15]	[3.45 -3.8]	[0.74 - 1.]	[1.6 - 1.8]
3900s ~345 nm	180.49	1.71	3.36	0.81	1.72
Referencias	[23], [53], [120]				

En los fenómenos ópticos el coeficiente de extinción (k) se relaciona con la absorción del material, para este caso observamos en la **Figura 4.6 b)** que el coeficiente de absorción de la película activa (a-Si:H) tiene alta absorción y decrece para longitudes de onda larga, lo cual describe el espectro de transmitancia de la **Figura 4.5**.

En las **Figuras 4.6 (a-b)** se observa que para longitudes de onda superiores a 600nm los valores (n,k) decrecen, sin embargo, en la **Figura 4.5** se observa que la transmitancia aumenta, esto significa que a partir de 600 nm hasta λ_g los fenómenos de absorción o reflectancia disminuyen.

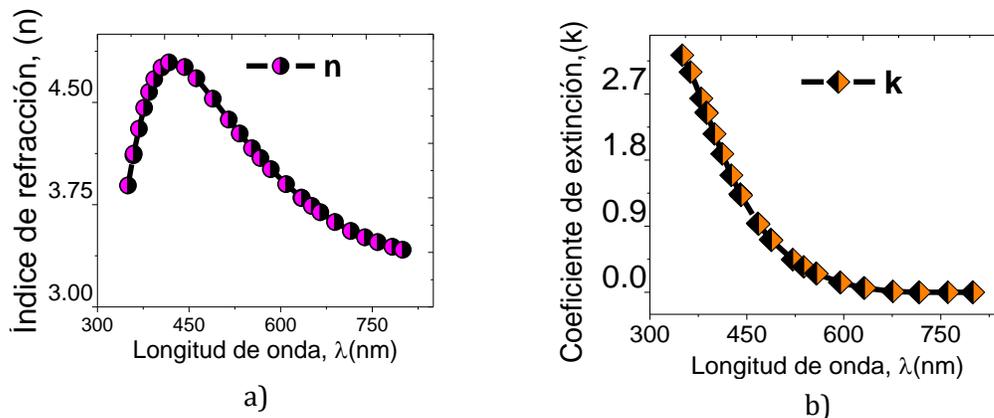


Figura 4.6 Propiedades ópticas del a-Si:H; a) índice de refracción de la película delgada depositada a 3900s ; b) coeficiente de extinción de 350 a 730 nm.

El modelo de Tauc Lorentz no describe los procesos de absorción por debajo del gap óptico ni tampoco la energía de Urbach. De los resultados de la **Figura 4.6 b)** y de la Ec.

(2.9) se calculó la longitud de absorción del a-Si:H. Los resultados en la **Figura 4.7** muestran la disminución de la intensidad como un factor $1/e$.

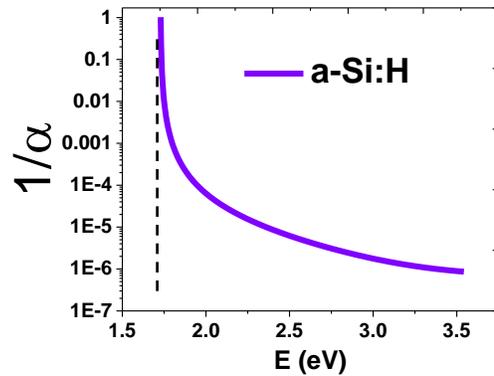


Figura 4.7 Profundidad de penetración de la luz (d_p).

Los resultados muestran que, para longitudes de onda cercanas entre los 300 y 380 nm, la longitud de profundidad de absorción (d_p) es aproximadamente del orden de 10 nm, esto significa que la luz se absorbe más rápidamente cerca de la interfaz frontal. Para longitudes de onda larga o energías bajas, se muestra que la luz incidente llega a la interfaz posterior pues se tienen longitudes de absorción cercanas a 1 cm, lo cual significa que la luz puede reflejarse varias veces en la interfaz posterior antes de ser absorbida completamente.

La optimización de la capa activa (intrínseca) basada en a-Si:H es muy importante, pues debe ser lo más delgada posible para minimizar la recombinación de los portadores y al mismo tiempo, ser lo suficientemente gruesa como para absorber toda la radiación electromagnética.

Silicio amorfo hidrogenado dopado (p) a-SiC:H

Las películas dopadas delgadas han sido altamente estudiadas para mejorar los dispositivos cristalinos [121][122] o amorfos [123] basados en silicio. En la **Figura 4.8** se observan los espectros de la transmitancia experimental $T(\lambda)$ y calculada de la película delgada de carburo de silicio (a-Si:H-C), la transmitancia del sustrato de vidrio donde se depositó la muestra y la transmitancia de la película dopada tipo (n).

Para longitudes de onda entre $300 \leq \lambda \leq 500$, la absorbancia de la capa tipo (p) es mayor que la del vidrio; para longitudes de onda entre $\lambda \geq 550$ la transmitancia de la película delgada es comparable con la transmitancia del sustrato.

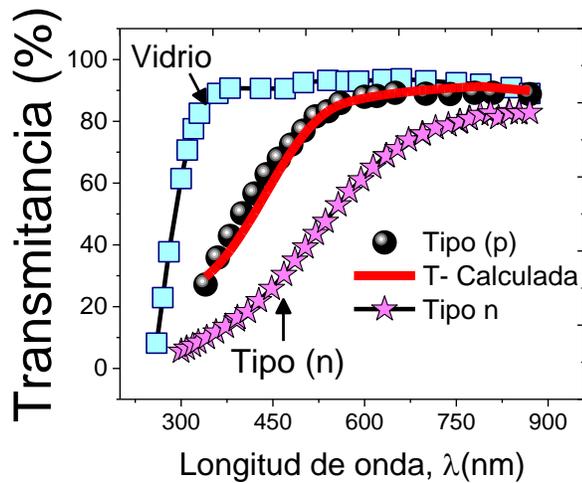


Figura 4.8 El ajuste entre la curva teórica y experimental se realizó en el rango espectral entre 350 y 800 nm utilizando el modelo óptico TL.

La transmitancia promedio de la capa tipo (p) es $T_{\text{promedio}} = 75\%$ y la transmitancia promedio de la capa tipo (n) es $T_{\text{promedio}} = 48,54\%$, los valores se promediaron en el rango espectral de 350 a 750 nm. Inicialmente los valores del espesor de la capa se ajustaron a los valores determinados por perfilometría; durante el proceso de ajuste se modificó el valor del espesor para reproducir la transmitancia experimental obteniendo un valor calculado de 10.9 nm.

La determinación de las constantes ópticas mediante elipsometría para espesores cercanos a 10 nm presenta dificultades, ya que no se puede diferenciar con claridad entre la película y el sustrato. En la **Figura 4.8** se observa la ventaja de las mediciones por espectroscopía de transmitancia sobre las realizadas por elipsometría.

En literatura reportan la aplicabilidad del modelo de Tauc-Lorentz para la obtención de los parámetros ópticos [21][77] que se muestran en la **Tabla 4.4**. Regularmente el parámetro de ajuste ϵ_{∞} es igual a 1, sin embargo, también puede ser mayor a la unidad como se muestra en literatura [77]. La diferencia entre los parámetros de ajuste de las películas de a-Si:H y carburo de silicio (a-SiC:H) se debe principalmente a la fuerte dependencia del carbono de las películas tipo (p). El valor del gap óptico de la película intrínseca es menor que la capa dopada; observaciones similares se han reportado en otros trabajos [21].

Comúnmente el ajuste de las constantes ópticas se realiza en el rango espectral para valores de $\lambda \geq 350$, esto debido a que el sustrato de vidrio absorbe fuertemente en el UV [124][125] como se observa en la **Figura 4.8**. En la **Tabla 4.4** se comparan los parámetros de ajuste para película tipo (p) y los reportados en literatura.

Tabla 4.4 Parámetros de ajuste del oscilador Tauc Lorentz [77].

Material: (p) a-SiC:H	A (eV)	C	E_0 (eV)	e_∞	E_g (eV)
Literatura [21]	[192-174]	[2.6 - 3.28]	[3.65-3.67]	[1.1-1.5]	[1.9-2.39]
En este trabajo	177.83	2.81	3.74	1.04	2.18

En las **Figuras 4.9 (a-b)** se muestran los cambios de las propiedades ópticas del carburo de silicio (p-a-SiC:H) y del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) respecto de la energía; estos resultados muestran la parte real de la función dieléctrica (ϵ_1) y la parte imaginaria (ϵ_2). Los valores de las constantes ópticas de la capa tipo (p) están representados por las curvas en color azul marino y se observa que estos valores son menores en comparación con la capa intrínseca; esta tendencia también se ha observado en otros trabajos reportados en literatura [117] [77]. En la **Figura 4.9 b)** se muestra la parte imaginaria de la función dieléctrica que está asociada a los procesos de absorción de los materiales: a-Si:H (gráfica lila) y el (p) a-SiC:H (gráfica azul marino), donde se observa una alta absorción en el UV, lo cual es consistente con las mediciones de transmitancia.

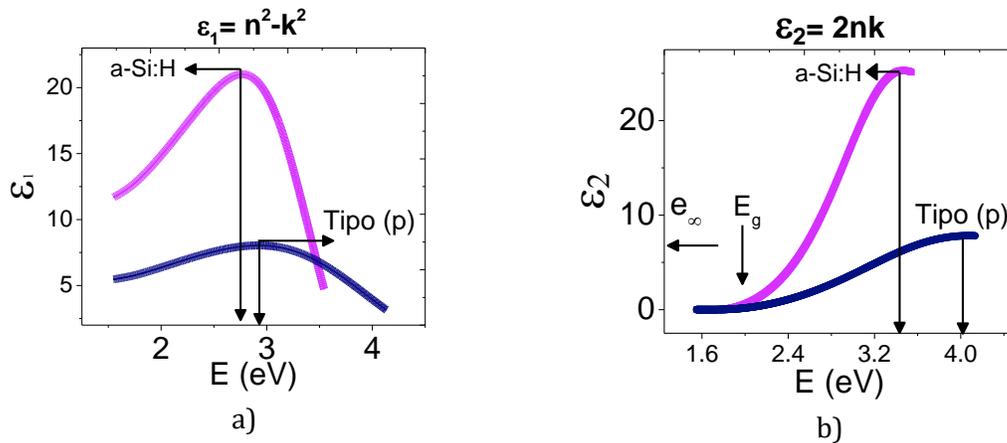


Figura 4.9 Función dieléctrica compleja vs la energía del fotón; a) la gráfica en color lila representa la función dieléctrica del silicio amorfo hidrogenado y la gráfica en color marino representa al material tipo (p); b) debido al dopaje de la película tipo (p), el pico de absorción es menor en comparación con la película intrínseca.

Las gráficas de las **Figuras 4.9 (a-b)** se obtuvieron a partir de las ecuaciones $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$. A través de estas relaciones observamos que ϵ_1 y ϵ_2 tiene una repuesta máxima en la energía E_0 según corresponda sus respectivos parámetros como se hace referencia mediante las flechas. En la **Figura 4.9 b)** se observa que debido al límite del

rango espectral de la medición, no se alcanzan a describir las propiedades ópticas del material para longitudes de ondas corta, pero se observa cualitativamente que después de la energía E_0 para la función ϵ_2 , los valores comenzaran a decrecer, formando la curva característica del oscilador de Tauc.

El modelo óptico de Tauc Lorentz (TL) o la combinación con el modelo de Drude de la paquetería de software TFCompanion®, son los mecanismos de caracterización óptica más simples, pues solo requieren de un solo oscilador; los resultados mostraron que el enfoque del modelo de TL [21][77] funciona muy bien para obtener el índice de refracción y el coeficiente de extinción de las películas a base de silicio amorfo y carburo de silicio.

4.3 Determinación de constantes ópticas MAPbI₃ (perovskita)

Inicialmente el modelo Tauc-Lorentz de Jellison y Modine [86] se implementó para modelar la función dieléctrica de muchos materiales amorfos, sin embargo con el desarrollo tecnológico se han fabricado materiales más complejos como las perovskitas que también pueden ser estudiadas sus propiedades ópticas mediante el modelo óptico de Tauc-Lorentz. A diferencia del silicio amorfo, el modelado de las perovskitas requiere de la aplicabilidad de más de un oscilador [27] [53]. En la **Figura 4.10** se muestra la transmitancia experimental y la calculada de la película delgada a base de perovskita.

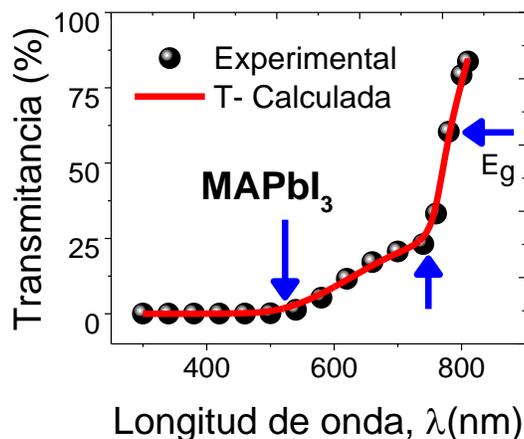


Figura 4.10 Espectros de transmitancia experimentales de la película delgada de MAPbI₃ (círculos negros) y calculada (línea roja). El ajuste teórico de los datos de transmitancia se realizó utilizando el modelo de Tauc-Lorentz (TL) en la región espectral desde 300 hasta 800 nm.

Una característica de las perovskitas es su amplio rango de absorción en el UV-Vis debida a transiciones electrónicas y la fuerte absorción del material [126]. En la **Figura**

4.10 se observa que el espectro de transmitancia tiene dos puntos de inflexión, delimitando tres regiones:

- De 300 nm a 550 nm se observa una fuerte absorción.
- Para longitudes de onda ≥ 550 nm a 750 nm se observa una región de absorción media, con una transmitancia promedio alrededor del 40 % .
- Para longitudes de onda ≥ 750 nm la transmitancia de la película aumenta gradualmente.

La determinación de las constantes ópticas de la perovskita basada en MAPbI_3 se realizó utilizando el modelo extendido de TL con múltiples osciladores. Algunos autores emplean entre 5 y 9 osciladores para describir con mayor precisión la compleja absorción y transmitancia del material [27] [26][53].

Para describir materiales absorbentes como las perovskitas, se pueden tomar diferentes criterios para modelar los resultados experimentales, en este trabajo primero se ajustaron los resultados experimentales en la región de alta absorción y posteriormente hacia longitudes de onda larga. Utilizando solo la transmitancia de la película y el modelo óptico TL con varios osciladores, se obtuvieron el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) que se muestran en la **Figura 4.11**, donde se observa buen acuerdo con literatura [27][26] [53] y en la **Tabla 4.5** se muestran los valores utilizados para obtener los datos experimentales de las constantes ópticas que describen la cantidad de energía que se absorbe, se transmite o se refleja.

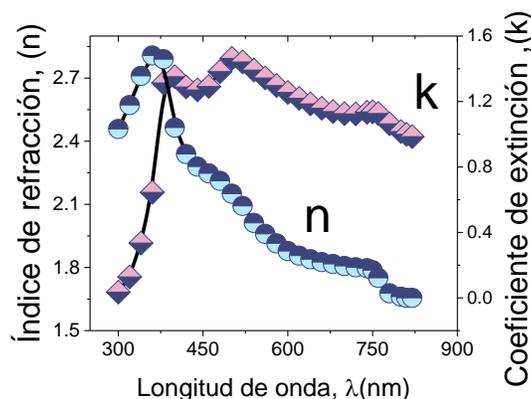


Figura 4.11 Constantes ópticas de MAPbI_3 : a) índice de refracción, b) coeficiente de extinción. Los valores corresponden a los reportados en literatura [27][26] [53]. La tendencia que se observa en la gráfica describe un alto coeficiente de absorción que va disminuyendo conforme se acerca a longitudes de onda larga, como se describe en la curva de transmitancia de la **Figura 4.10**.

El rango descrito de las constantes ópticas (n, k) que se obtuvieron en esta investigación por curvas experimentales de transmitancia corresponde entre los 300 y 800 nm. En literatura también reportan resultados similares utilizando mediciones espectrales de

transmitancia pero para longitudes de onda $\lambda \geq 400$ nm [126]. Otro autores que utilizan el mismo enfoque de los modelos ópticos aplicados a mediciones por elipsometría reportan un rango espectral más amplio por encima de λ_{gap} [27][26] [53].

En **Tabla 4.5** se muestran los diferentes parámetros utilizados para describir los resultados experimentales del espectro de transmitancia de la **Figura 4.10**, que son necesarios para cubrir todo el rango espectral, ya que cada oscilador no es independiente del siguiente y en conjunto (la suma de todos) forma la función dieléctrica que se muestra en la **Figura 4.12**.

Tabla 4.5 Parámetros de ajuste de varios osciladores Tauc Lorentz [53]. Los parámetros A_i , E_{gi} , E_{oi} , y C_i tienen unidades en eV ; e_∞ es adimensional.

perovskita (350nm)	A (eV)	C (eV)	E_0 (eV)	e_∞	E_g (eV)
TL_1	1.62	0.03	1.59	1.56	0
TL_2	47.68	0.14	1.60	1.59	1.49
TL_3	2.90	0.35	2.55	1.68	0
TL_4	39.20	2.39	3.04	1.56	0
TL_5	4.95	0.33	3.27	1.76	0
TL_6	1.37	0.35	3.58	2.24	0
TL_7	1.62	0.74	4.72	2.82	0
TL_8	4.14	0.66	5.64	3.83	0
TL_9	11.26	2.05	7.40	2.27	0

En el Capítulo 2 se mencionó que la parte imaginaria de la función dieléctrica se relaciona con el índice de refracción y el coeficiente de extinción mediante la sig. expresión : $\varepsilon_2 = 2nk$. En la **Figura 4.12** se muestra la gráfica de ε_2 vs E.

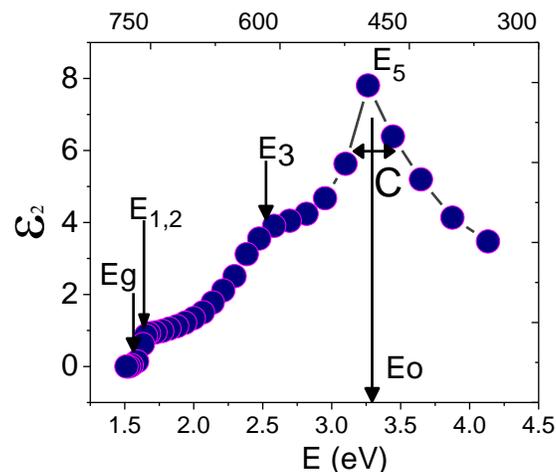


Figura 4.12 Función dieléctrica compleja $\varepsilon_2 = 2nk$.

La base teórica (Física) de los modelos ópticos recae en la descripción de los procesos de absorción de los materiales como un sistema en el que el electrón comienza a oscilar debido a la radiación electromagnética, si la frecuencia de la luz coincide con la frecuencia natural de oscilación del sistema (E_0), el espectro de absorción tendrá un máximo que se encontrará entre un rango de energía descrito por el término de C , como se observa en la **Figura 4.12**.

En la **Tabla 4.5** identificamos tres valores de energía E_0 (4.72, 5.64 y 7.40 eV) que están fuera del rango de mediciones experimentales, pero que otros autores confirman la existencia de estos picos en un rango más amplio en el UV [127]. Entre 3 y 3.6 eV se observan tres valores más de centros de energía E_0 (3.04, 3.27, 3.58 eV) o máximo pico de absorción, en principio este valor solo indica la energía o la longitud de onda a la cual se podría tener la máxima absorción en un intervalo de energía para cada oscilador.

Por otra parte, estos centros de energía difieren principalmente en el parámetro de amplitud (A) que describe la probabilidad de transición entre estados de energía (transiciones entre bandas); en el UV el oscilador TL_4 con $E_0 = 3.04$ tiene el valor del parámetro amplitud (A) más alto con 39.20 eV, esto sugiere que esta transición contribuye de manera significativa a la absorción de la luz por el material, con alta probabilidad de ocurrir respecto de todas las longitudes de onda.

La función dieléctrica ϵ_2 es directamente proporcional al índice de refracción (n) y al coeficiente de extinción (k), por lo que observamos en la **Figura 4.12** que para la longitudes de onda $\lambda \sim 380$ nm ($E_0 \sim$ de 3.27 eV), se tiene la máxima absorción del material y para este oscilador TL_5 se tiene un valor de coeficiente de ampliación $C = 0.33$ eV que corresponde al intervalo en el que se sugiere se tiene la coherencia de la transición electrónica y duración temporal, es decir que tanto se extiende la oscilación en ese rango de frecuencia.

El oscilador TL_3 tiene un pico de absorción en $E_0 = 2.55$ eV y en la **Figura 4.10** (curva de transmitancia) se observa que aproximadamente a esa longitud de onda $\lambda \sim 486$ nm, predomina aún la absorción y posteriormente disminuye lentamente y comienza a aumentar la transmitancia. En la **Figura 4.12** también se observa un pico de absorción cerca del gap, aproximadamente entre 1.6 1.7 eV, por lo que identificamos por lo menos tres centros de energía de los cuales dos (E_3 y E_2) se observan experimentalmente en la curva de transmitancia de la **Figura 4.12**.

Estos resultados concuerdan con los valores reportados en literatura donde se identifican estos centros de energía [128] ubicados en picos de absorción experimentales para disminuir el número de parámetros y lograr mejor ajuste [26] e interpretación física de los resultados obtenidos.

De los resultados presentados en la **Tabla 4.5** se observa que los valores E_3 y E_2 están muy cerca del valor del Gap óptico; esta brecha de energía se calculó a partir de los valores del coeficiente de extinción de la **Figura 4.11** y utilizando el modelo de transición directa propuesto por Tauc, donde la transición entre la banda de conducción y la banda de valencia es directa. En la **Figura 4.13** se muestra la determinación del gap óptico, utilizando ecuación la parte lineal de la función $(\alpha h\nu)^2$ respecto de la energía $(h\nu)$ [28][129].

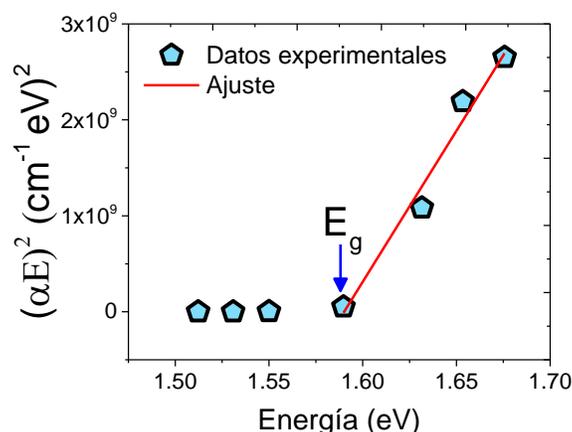


Figura 4.13 Dependencia $(\alpha h\nu)^2$ de la energía del fotón de MAPbI₃. El gap óptico se obtiene por la extrapolación lineal de la región lineal.

La región lineal respecto de la energía que se observa en la **Figura 4.13** corresponde a las transiciones entre densidades de estado; la extrapolación de esta región hasta la intercepción con el eje de energía en $\alpha = 0$, determina el gap óptico que corresponde a un valor de 1.58 eV, similar a los reportados en literatura que se obtienen por elipsometría [27] [26][129].

En la **Tabla 4.6** mostramos los porcentajes en el cambio de transmitancia entre las longitudes de onda de 750 a 810 nm, y observamos que de 750 a 780 nm la transmitancia aumenta rápidamente en comparación con longitudes de onda que van de 780 a 810 nm, donde los valores absolutos de transmitancia siguen creciendo sustancialmente, pero el cambio es más lento.

De la extrapolación lineal de la **Figura 4.13** se calculó un valor del gap óptico $E_g = 1.58$ eV ~ 784 nm y de los valores de **Tabla 4.6** se observa que alrededor de esta longitud de onda existe un cambio significativo en el aumento de la transmitancia, antes y después del Gap óptico. Para longitudes de onda en el UV predomina la absorción y posteriormente va comenzando a aumentar la transmitancia y reflectancia. Por conservación de la energía, esto implica una disminución de la absorción conforme nos

acercamos a λ_{gap} , después de esta longitud de onda la absorción es cero y predomina la transmitancia en un 90 % y 10 % la reflectancia.

Tabla 4.6 Análisis del incremento de transmitancia en la región cerca del gap óptico.

Longitud de onda (λ , nm)	Transmitancia (%)	$\Delta T = T_r - T_i$ (%)	
750	25.14	$T_{760} - T_{750} = 8.16$	De 750 a 780
760	33.3	$T_{760} - T_{780} = 27.66$	T aumento 35.85%
780	60.99	$T_{780} - T_{800} = 16.4$	De 780 a 810
800	77.39	$T_{800} - T_{810} = 7.26$	T aumento 23.66%
810	84.65	$35.85 \% < T_{\text{gap}} < 23.66\%$	

Los diferentes osciladores TL_i describen de manera excluyente los procesos de absorción en picos de absorción específicos (E_o) asociados con transiciones entre bandas. La respuesta final de la interacción de la luz con la materia es la suma de cada uno de los osciladores [26], y cada uno de ellos es necesario para describir la complejidad de los procesos de absorción de MAPbI_3 . El origen de todas las transiciones ópticas en la región visible y ultravioleta se explica sobre la base de una estructura cristalina pseudo cúbica simple [128] [130].

4.4 Películas orgánicas (PCBM, BCP, PFN, PEDOT:PSS)

La caracterización de las propiedades ópticas de los polímeros mediante elipsometría es comúnmente reportada en la literatura. Sin embargo, en esta sección demostramos que las mediciones espectrales de transmitancia, combinadas con los modelos ópticos del software TFCompanion®, también constituyen una herramienta eficaz para modelar y caracterizar películas orgánicas depositadas sobre vidrio, como BCP, PC_{60}BM , PFN y PEDOT:PSS.

4.4.1 Determinación de constantes ópticas de PCBM

Los materiales PC_{60}BM o PC_{70}BM son ampliamente utilizados en PSC p - i - n como ETL ya que las características eléctricas del material tiene un papel decisivo en los parámetros de salida de las celdas solares [37]. En esta tesis solo presentamos los resultados para PC_{60}BM . Los espectros de absorbancia de PC_{60}BM o PC_{70}BM son diferentes [40] y por lo tanto las propiedades ópticas del material cambian [131] pero siguiendo los criterios de la metodología desarrollada es posible llevar este análisis a otros materiales orgánicos como se muestra a continuación.

En la **Figura 4.14** se muestra la transmitancia de PC₆₀BM depositado por spin coating sobre sustrato de vidrio y en la **Tabla 4.7** mostramos la transmitancia promedio; en el ultravioleta se observa que absorbe el material, lo cual representa una característica intrínseca del polímero [132].

Tabla 4.7 Transparencia de la película delgada PC₆₀BM

Grosor real	Transmitancia promedio (%)	
	UV (300-400nm)	Vis (400nm-780nm)
~40 nm	44.68	74.82

Las propiedades ópticas de las películas poliméricas pueden ser bastante complejas y se obtienen utilizando mediciones de elipsometría [53][133][134], nosotros por el contrario utilizamos mediciones de transmitancia y el modelo de Tauc Lorentz (TL) [53] [135].

En la **Figura 4.14** se observa el ajuste y los datos experimentales en el rango espectral de 300 a 850 nm. La absorción del material va disminuyendo para longitudes de onda larga y además en la misma gráfica se observa lo que conocemos como un pico de absorción en aproximadamente 340 nm, el cual es más evidente observarlo en los espectros de absorción tal como lo reportan en literatura [132][136]. El espesor de las simulaciones (~35 nm) se comparó con las mediciones de experimentales del perfilómetro (~40 nm).

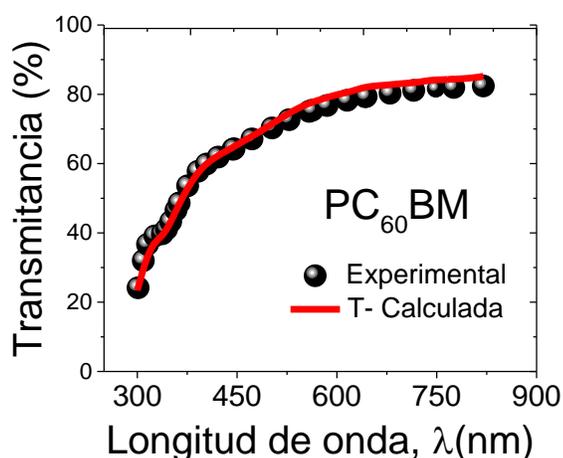


Figura 4.14 Espectros de transmitancia: experimental de la película delgada PC₆₀BM (círculos negros) y calculada (línea roja). El ajuste teórico de los datos de transmitancia se realizó utilizando el modelo de Tauc-Lorentz (TL) en la región espectral desde 300 hasta 850 nm.

En la **Figura 4.14** se observa que aproximadamente después de los 700 nm, la transmitancia se mantiene relativamente constante, con valores superiores al 80%. Esto concuerda con los espectros de absorción, donde no se han observados cambios significativos para longitudes de onda largas [40] y para longitudes de onda corta se observa un valle en 340nm (pico de absorción).

Regularmente se utilizan las mediciones de elipsometría para obtención de las constantes ópticas $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$ de PCBM, en este trabajo como primera aproximación en la **Figura 4.14** mostramos que existe un buen ajuste entre la transmitancia experimental y la calculada mediante los modelos ópticos.

Para corroborar nuestros resultados en la **Figura 4.15** mostramos las constantes ópticas que se extrajeron de la curva de transmitancia utilizando los parámetros de la **Tabla 4.8**, en el que se utilizaron 6 osciladores [53] para poder describir todo el rango espectral de 300 a 850 nm, un menor número de osciladores solo describiría un rango de valores menor. La suma de todos los osciladores aproxima la curva teórica a la experimental.

Tabla 4.8 Parámetros de ajuste: 6 osciladores Tauc Lorentz para PC₆₀BM. Los parámetros A_i , E_{g_i} , E_{o_i} , y C_i tienen unidades en eV ; e_∞ es adimensional.

de osciladores	A (eV)	C	E_0 (eV)	E_g (eV)	e_∞
TL_1	3.81	0.74	1.85	1.49	1.47
TL_2	25.40	3.62	3.55	1.77	0
TL_3	4.99	0.56	0.36	1.69	0
TL_4	2.05	0.44	3.68	1.30	0
TL_5	67.50	4.16	3.19	3.55	0
TL_6	86.03	0.28	4.07	3.58	0

Los valores de las constantes ópticas corresponden a los reportados en literatura [133][134]. El rango espectral de nuestras mediciones solo describen el coeficiente de extinción (k) y el índice de refracción (n) hasta 850 nm pero para longitudes de onda larga se ha observado que los valores de (n,k) se mantienen relativamente constantes sin cambios significativos [114][133]. Algunos otros autores, solo reportan datos a partir de 350 nm, esto debido al uso de vidrio como sustrato donde la absorción es importante en esta región [124]. La mayoría de las películas orgánicas se depositan en solución porque esta alternativa ofrece muchas ventajas, incluido el bajo costo y la alta flexibilidad. Para $\lambda = 550$ nm el índice de refracción (n) tiene un valor de 2.1, semejante a los valores reportados en literatura por elipsometría y de igual forma la tendencia que siguen las constantes ópticas reportadas en esta tesis corresponden a los valores en otras referencias [137][126] [114].

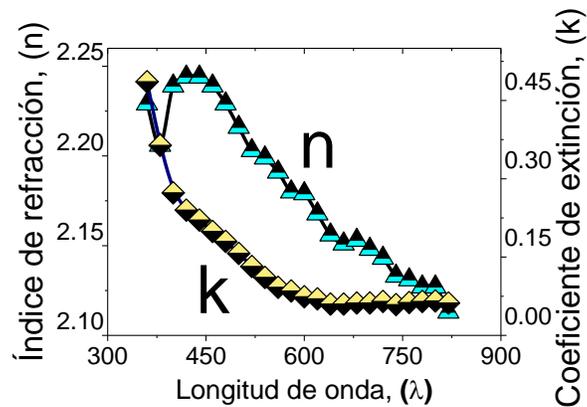


Figura 4.15 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de PC₆₀BM. La absorción en el UV es una característica de los orgánicos.

El valor del Gap óptico obtenido es de 2,4 eV y se calculó a partir de los valores del coeficiente de extinción que están representados en la **Figura 4.15** (Gráfica -cuadro) y utilizando la Ec. (2.1) con $j=2$ [132]. Hasta donde tenemos conocimiento son pocos los estudios de la obtención de las propiedades ópticas de PC₆₀BM por curvas de transmitancias, donde además se utiliza un modelo diferente al presentado en esta tesis [114], de igual forma la aplicabilidad del modelo de Tauc Lorentz en la obtención de (n,k) mediante mediciones por elipsometría no es el único que se ha reportado [133][134][131], sin embargo, la forma de las curvas y los valores coincide con lo reportado.

4.4.2 BCP

Comúnmente Bathocuproine (BCP) (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) se utiliza como capa tipo buffer con espesores $< 10\text{nm}$ en estructuras fotovoltaicas y se coloca entre la capa transportadora de electrones (PCBM) y el contacto metálico, para mejorar el rendimiento de las celdas solares de perovskita [33]. Para tener un análisis más profundo, se obtuvieron las propiedades ópticas de BCP a partir de las mediciones de transmitancia como se muestra en la **Figura 4.16**, donde se observa una absorción cerca del 10 % en el rango visible, en comparación con el sustrato.

Comúnmente el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) se obtienen por mediciones de elipsometría y los modelos utilizados son: el oscilador de Lorentz o Tauc Lorentz [138][139]. En esta tesis aplicamos el modelo del oscilador de Tauc-Lorentz a la curva de transmitancia que se muestran en la **Figura 4.16**. Los valores se ajustaron a partir de los 300 nm que es la longitud de onda en la que se observa que la transmitancia de BCP se separa de la curva de transmitancia del sustrato y comienza a observarse la diferencia entre la transmitancia del vidrio y la película.

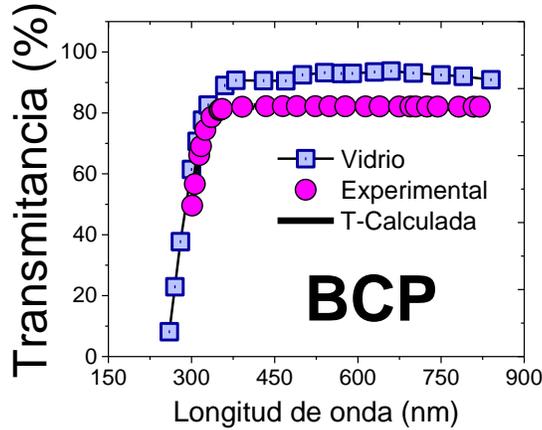


Figura 4.16 Espectros de transmitancia del: vidrio (cuadros), experimental (línea) y calculada (círculo).

La selección del modelo Tauc-Lorentz se basa en su capacidad para describir las regiones absorbentes, por lo que permite modelar la transmitancia de la película delgada en el rango de 300 nm a 350 nm. En este intervalo, se observa que la absorción disminuye gradualmente, y después de los 350 nm se estabiliza, manteniéndose en valores entre el 81 % y el 82 %. El grosor calculado de la película delgada de la capa BCP fue de 6 nm bastante cerca del valor real que es de 10 nm. Los parámetros de ajuste se presentan en la **Tabla 4.9**. El índice de refracción y el coeficiente de extinción que se muestra en la **Figura 4.17** son similares a los valores reportados en literatura que se obtienen por elipsometría [139][43].

Tabla 4.9 Parámetros de ajuste para BCP aplicando el oscilador Tauc Lorentz.

Material:	A (eV)	C	E_0 (eV)	E_g (eV)	e_∞
BCP					
TL_1	0.16	0.19	3.63	1.91	2.87
TL_2	79.98	3.93	2.52	3.27	0

Diffícilmente reportan los parámetros de estudios de los modelos ópticos para la obtención del índice de refracción de BCP, en la **Tabla 4.9** mostramos los valores utilizados para su reproducibilidad de las constantes ópticas que se muestran en la **Figura 4.17**. Para $\lambda=550$ nm el índice de refracción tiene un valor de 1.39, semejante a los valores reportados en literatura por elipsometría ($n = 1.7$) [137].

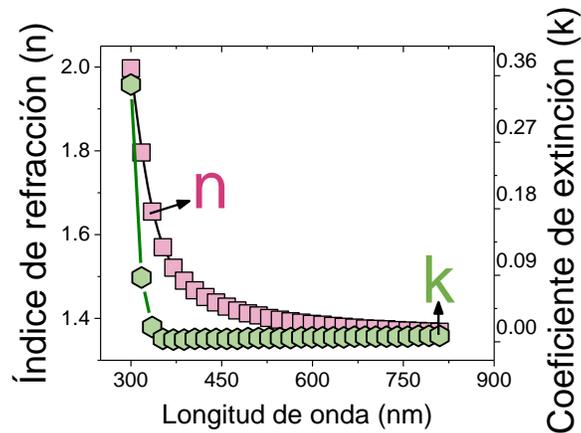


Figura 4.17 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de BCP. En la región ultravioleta (UV) y visible (Vis) los valores del coeficiente de extinción describen la baja absorción del material entre 400 y 800 nm aproximadamente.

4.4.3 PFN

Los materiales de la capa de transporte de electrones (ETL) como el polielectrolito conjugado [(9,9-bis(3'-(N, N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN) se han utilizado como un material eficaz de extracción y recolección de carga debido a la interacción dipolar que puede disminuir la barrera energética para los electrones en el sistema [64]–[66]. En la **Figura 4.18** se muestra el espectro de transmitancia óptica $T(\lambda)$ de la capa de polímero orgánico (película PFN) depositado sobre sustrato de vidrio y el ajuste teórico a la curva experimental.

En literatura se ha observado a través de mediciones de transmitancia que para distintos grosores de PFN depositado sobre vidrio/ITO en la longitud de onda $\lambda = 400$ nm se tiene la absorción característica de este polímero [140]. En la **Figura 4.18** se muestra un valle en la curva de transmitancia o lo que también corresponde a un pico de absorción. Desde la parte eléctrica existen investigaciones reportadas en literatura donde se asumen que para muestras menores a 5 nm, el transporte del portador es similar al de la capa activa debido al pequeño espesor de PFN [141].

Mediante simulaciones numéricas de las curvas (I-V) en diferentes espesores de capa de PFN, se ha reportado que el cambio en la función de trabajo medido con espectroscopía foto electrónica ultravioleta (UPS) es consistente con los grandes cambios observados en el voltaje de circuito abierto V_{oc} [140].

El espesor real de la película PFN es corroborado por mediciones SIMS, siendo este menor a 10 nm, en este caso las mediciones de transmitancia son la mejor opción para obtener las propiedades ópticas del material, ya que el espesor podría ser una limitante

en las mediciones por elipsometría debido a que el grosor sugerido para su estudio deber ser <15 nm.

En contraste con los otros materiales descritos en esta sección de semiconductores orgánicos, PFN y PEDOT:PSS tienen una alta transmitancia en el visible y una región de absorción característica, debido a esto se utilizó el oscilador de Tauc-Lorentz-Drude (TL-D) para obtener las constantes ópticas del material.

Este oscilador acopla las dos regiones que se muestran en la **Figura 4.18**, en la región UV (Tauc Lorentz) y en región Vis-NIR (Drude). Entre 400 y 800 nm tiene una transmitancia promedio superior al 90 %. Al igual que otros materiales descritos en esta sección, analizamos las regiones de alta absorción o transmitancia y delimitamos intervalos de longitud de onda para realizar los ajustes correspondientes y así obtener las constantes ópticas. En literatura se ha reportado el aumento de la absorción respecto del grosor en la región de UV [140].

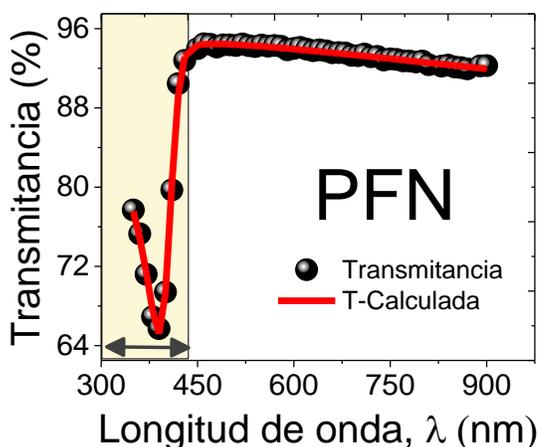


Figura 4.18 Medición experimental de la transmitancia de la película PFN depositada sobre sustrato Corning 7059 (Gráfica círculo negro). Los ajustes ópticos para el modelado óptico de los espectros se realizaron utilizando el software TFC Companion® en el rango de (300-800 nm).

Para el ajuste de este material al igual que los otros materiales presentados en esta tesis, se comenzó ajustando el espesor experimental de la película (mediciones por perfilómetro). Posteriormente se ajustaron los parámetros en la región UV para reproducir la transmitancia calculada, esto significa ajustar los 4 parámetros principalmente del oscilador de Tauc Lorentz, primero variando los valores de las tres primeras columnas y manteniendo un valor inicial del valor de Gap óptico extraído de los datos reportados de literatura. Después de tener una aproximación de la curva, se extendió el rango de 450 nm hasta 900 nm ajustando los valores de las 3 últimas columnas de la **Tabla 10**.

Tabla 4.10 Parámetros de ajuste del oscilador Tauc Lorentz.

Material:	A (eV)	C	E_0 (eV)	e_∞	E_g (eV)	E_p (eV)
PFN	56	0.32	3.09	1.89	2.81	1.37

Las constantes ópticas que se presentan en la **Figura 4.19** se obtuvieron en el rango espectral de los 300 a 900 nm. El índice de refracción para PFN aumenta inicialmente de $n \sim 1.6$ a 1.9 en el rango de longitud de onda de 300 a 360 nm, pero más allá de 360 nm disminuye de $n \sim 1.9$ a 1.3, este último rango de valores está de acuerdo con los valores reportados en literatura [142]. El coeficiente de extinción k de PFN disminuye aproximadamente de 0.7 a 0.02 en el rango de longitudes de onda de 300 a 900 nm. En este análisis, demostramos que es posible ajustar los datos experimentales de la transmitancia a un modelo óptico para obtener las constantes ópticas del material, incluso cuando las películas tienen un espesor muy pequeño.

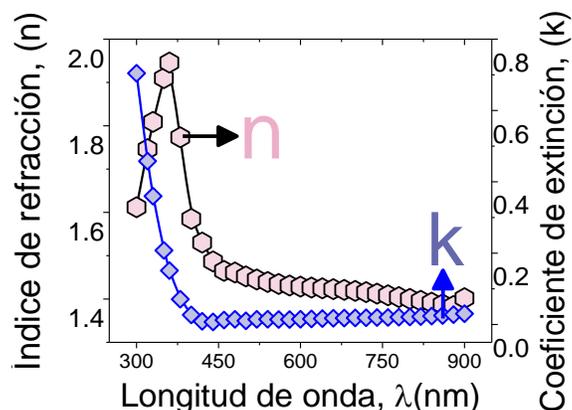


Figura 4.19 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de PFN. En el UV y Vis los valores del coeficiente de extinción (cuadro azul) describen la baja absorción del material entre 400 y 800 nm aproximadamente.

Los valores absolutos reportados en literatura del coeficiente de extinción en el UV son muy amplios [143] [144], pero aproximadamente a partir de 450 nm los valores del coeficientes de extinción tienden a cero, como se ha observado en los espectros de absorción reportados en literatura [145]. Los resultados en esta tesis muestran esta similitud con los valores reportados en literatura donde se observa baja absorción en el Vis-NIR. Por otra parte los valores del índice de refracción que se obtuvieron en esta investigación varían entre 2 y 1.5 y están en congruencia con trabajos reportados previamente [144]. Utilizando el modelo de dispersión del oscilador de Tauc Lorentz Drude se obtuvieron las características ópticas de PFN como una dependencia en función de la longitud de onda.

El modelo de Drude ayuda a cubrir una región más amplia del espectro y el modelo óptico de Tauc-Lorentz describe la relación entre la absorción óptica y la energía del fotón incidente, sin especificar la naturaleza de las transiciones electrónicas. Esta relación se deriva de consideraciones teóricas sobre la densidad de estados electrónicos y la estructura de bandas del material, pero no distingue entre transiciones directas e indirectas. El método más comúnmente utilizado para estimar la banda prohibida se basa en la medición de los espectros de absorción mediante espectroscopía UV-Vis. Si las películas son homogéneas, se pueden aplicar los gráficos de Tauc, según la Ec. (2.1) , a las curvas de absorción óptica para determinar la banda prohibida óptica del material.

La forma funcional del gráfico Tauc depende de la naturaleza directa o indirecta de la banda prohibida. Al igual que comentan otros autores en literatura, se desconoce el carácter de la banda prohibida para PFN [146]. Debido a la controversia sobre el tipo de transición del material, en esta investigación se realizaron los cálculos correspondientes para ambos casos (directa o indirecta) y los resultados de mejor ajuste se utilizaron en simulaciones ópticas de EQE.

4.4.4 PEDOT:PSS

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales orgánicos que se utilizan como capas transportadoras de huecos (HTL) son clave para comprender los procesos de transporte en las estructuras fotovoltaicas. El polímero PEDOT:PSS ha sido de gran interés debido a sus excelentes propiedades como barrera de bloqueo de electrones, transparencia en película delgada y alta conductividad [3]–[5], [47], [147].

En esta sección se comparan los métodos de obtención del índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) y analizamos las propiedades eléctricas y ópticas del polímero PEDOT:PSS para comprender los efectos de la película delgada que modifican la función dieléctrica. En el Capítulo 6 se mostrarán las implicaciones sobre la variación de las propiedades ópticas del material en el rendimiento de los dispositivos a través de la fabricación y simulación de las estructuras fotovoltaicas.

4.4.4.1 PEDOT: PSS (PH 1000 /Ossila Ltd)

En esta sección se muestran los cambios de las curvas de transmitancia de PEDOT:PPS, antes y después del tratamiento o aditivos. En la **Figura 4.20** se muestran las mediciones experimentales de la transmitancia óptica de tres muestras de PEDOT:PSS utilizando el sistema de medición de película delgada Semiconsoft MProbe. La gráfica en línea-cuadro representa el PEDOT:PSS comercial sin tratamientos o aditivos; la gráfica en círculo rojo representa el PEDOT:PSS después de realizarle un tratamiento

(IPA) y la siguiente gráfica representa la curva de transmitancia del mismo polímero más los aditivos (DMSO y XG). Para longitudes de onda larga se observa un cambio menor al 5 % en la transmitancia. La respuesta espectral de las películas que se muestran en la **Figura 4.20**, corresponden a diferentes muestras que se les aplico un aditivo o se les realizo un tratamiento, pero la tasa de depósito es la misma, ópticamente es complicado concluir un resultado más profundo, pero en el Capítulo 5 mostramos el efecto en el rendimiento eléctrico de los dispositivos.

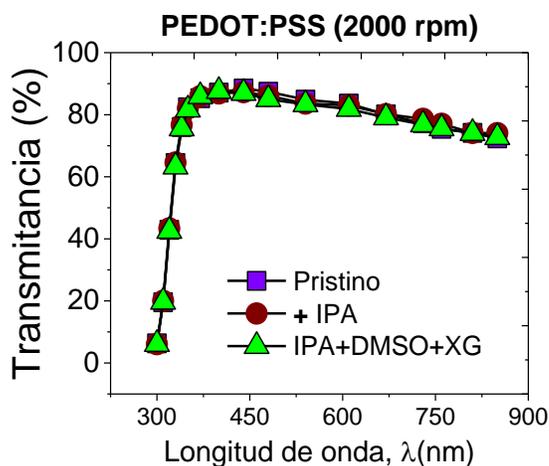


Figura 4.20 Espectros de transmitancia de las películas de PEDOT:PSS de 300 a 850 nm. No existen cambios significativos en la transmitancia del material al añadir los aditivos o realizar el tratamiento

En función del tratamiento IPA o los aditivos, no se observó un cambio significativo en las curvas de transmitancia, en base a esta observación se prosiguió a caracterizar el espesor de PEDOT:PSS (tratamiento + aditivos) y en el siguiente Capítulo mostramos la optimización de las celdas solares híbridas a través de efectos de la capa HTL (PEDOT:PSS/PH 1000). Los detalles experimentales del depósito de las películas con diferentes aditivos de muestran en la **Tabla 4.11**. La primer fila representa las características de la película PEDOT :PSS (comercial) que se utilizó como referencia. La segunda fila muestras los aditivos que se le añadieron. Para ambas muestras se les realizo un tratamiento con un mismo grosor.

Tabla 4.11 Detalles experimentales de PEDOT:PSS con tratamiento IPA con/sin aditivo, depositado a 2000 rpm.

Muestra	Tratamiento	Nombre del aditivo	Temperatura (°C)
A	IPA / 20 minutos	Sin aditivo	5min/120°
B	IPA / 20 minutos	DMSO+XG	----

Variación de la tasa de depósito

Para tener una buena estimación del espesor de las películas poliméricas PEDOT:PSS de las estructuras que se presentan en el capítulo 5, se utilizó la relación matemática $h = k\omega^\alpha$ [148] para ajustar los datos experimentales que se muestran en la **Fig. 4.21**, utilizando un valor α cercano a -0,5. Las películas se depositaron sobre ITO con diferentes velocidades de centrifugado por spin coating para realizar la caracterización del espesor.

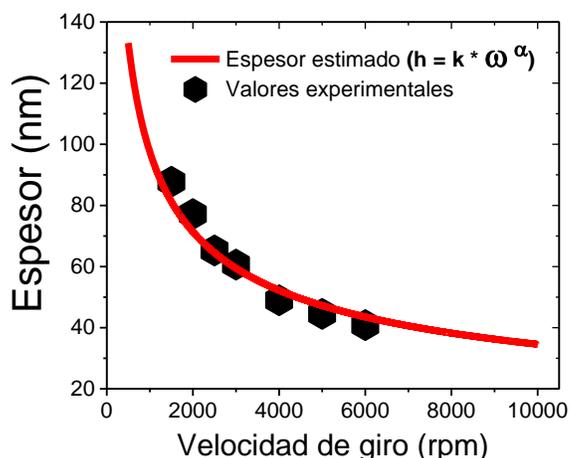


Figura 4.21 Dependencia del espesor en función de la velocidad de giro, para capas de PEDOT:PSS depositadas sobre sustratos de ITO: (Línea) espesor estimado y (círculo) espesor medido.

Los resultados muestran que se obtuvo un depósito experimental máximo de 6000 rpm y del ajuste se estimó que para una velocidad de giro de 10000 rpm el grosor de la película es semejante a 34 nm; este grosor fue el que se utilizó para el estudio en SIMS de la estructura híbrida. En la **Tabla 4.12** se muestran los detalles de depósito y la transmitancia promedio donde se muestra que entre 3000 y 10000 rpm el cambio de la transmitancia promedio del material es de apenas del 3 %.

Tabla 4.12 Espesor y transmitancia promedio de las películas.

Muestra	Tasa de Depósito (rpm)	Espesor (nm)	Transmitancia AVT (%)
A	2000	77	81.83
B	3000	59	92.28
C	10000	34	95.27

Las curvas de transmitancia que se muestran en la **Figura 4.22** corresponden a las muestras de PEDOT:PSS depositadas a 2000 rpm, 3000 rpm y 10000 rpm; a todas las muestras se les realizó un tratamiento IPA y se les añadió los aditivos.

Para la obtención de las constantes ópticas de *PEDOT:PSS (PH 1000 /Ossila Ltd)* se eligió la muestra depositada a 2000 rpm $\sim 77\text{nm}$, el grosor en las simulaciones se ajustó tentativamente al valor real y se utilizó el modelo de Drude principalmente para cubrir la región transparente. Posteriormente se extendió el rango espectral mediante el modelo de Tauc, los parámetros de ajuste se muestran en la **Tabla 4.13**.

En literatura, la obtención de las constantes ópticas de PEDOT:PSS se realiza mediante la combinación de osciladores que describen la región UV-Vis (oscilador de Lorentz o Tauc-lorentz) y Vis-NIR (Drude) para bajas frecuencias, el acoplamiento de ambos da como resultado la caracterización del espectro completo de estudio [131][149] [150], otros autores utilizan el oscilador de Tauc Lorentz-Drude pero como una combinación de más de 4 osciladores [53]. En este trabajo se utiliza un oscilador formado por (Tauc-Lorentz-Drude).

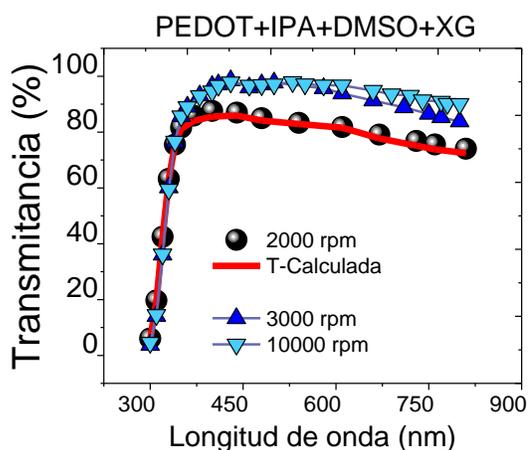


Figura 4.22 Espectros de transmitancia óptica $T(\lambda)$ de la capa orgánica PEDOT:PSS depositada a diferentes grosores sobre sustrato de vidrio; los valores de transmitancia promedio se calcularon en el intervalo de 350 a 800 nm.

Disminuyendo la tasa de depósito se observó que la principal diferencia en las muestras es la disminución de la transmitancia para longitudes de onda larga como se muestra en la **Figura 4.22**, esto se debe principalmente a la absorción del PEDOT:PSS en el infrarrojo [59][151]. Los resultados de la caracterización óptica de este material se utilizaron en las simulaciones ópticas de EQE que se describen en el Capítulo 5. El índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) de las capas poliméricas que se muestran en la **Figura 4.23**, se obtuvieron ajustando los parámetros que se muestran en la **Tabla 4.13**.

Tabla 4.13 Parámetros de ajuste del oscilador Tauc Lorentz -Drude utilizados para una película delgada de PEDOT:PSS depositada a 2000 rpm.

Material:	A (eV)	C (eV)	E_0 (eV)	e_∞	E_g (eV)	E_p (eV)
PEDOT:PSS (PH 1000) +IPA	36.84	2.08	16.75	0.01	2.51	1.34

En la **Figura 4.23** se observa que el índice de refracción para PEDOT:PSS disminuye de $n \sim 1.8$ a 1.6 en la longitud de onda de 300 a 900 nm mostrando un comportamiento de dispersión normal [59] [60][152] y el coeficiente de extinción aumenta de $k \sim 4 \times 10^{-2}$ a 2.9×10^{-1} en el mismo rango de longitud de onda de acuerdo con los datos reportados [152] [151]. La película PEDOT:PSS +IPA a 2000 rpm tiene un índice de refracción $n=1.57$ para $\lambda = 632$ nm.

El coeficiente de extinción calculado para longitudes de onda cercanas a los 350nm es pequeño y comienza a incrementar hacia el infrarrojo, descripción que corresponde con los espectros de transmitancia que se muestran en la **Figura 4.22**.

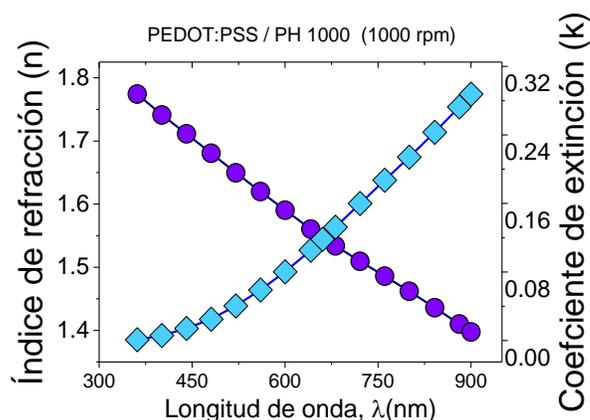


Figura 4.23 Contantes ópticas de PEDOT:PSS / PH 1000; los valores del índice de refracción a) y el coeficiente de extinción b) corresponden a los reportados en literatura [59]. El aumento del coeficiente de extinción (k) para longitudes de onda larga, se debe a la descripción de la absorción en el infrarrojo del material.

4.4.4.2 PEDOT:PSS (Clevios PVP Al 4083)

Gran parte de los resultados mostrados en este capítulo se sustenta en los datos publicados en literatura y es posible que exista una pequeña diferencia en los valores absolutos reportados, esto debido a que las características ópticas de las películas semiconductoras dependen de diferentes parámetros, tales como las condiciones de preparación o de depósito.

Por otro lado, no se espera que una muestra analizada mediante diversas técnicas de medición o modelos ópticos, presente resultados significativamente distintos, esta es la premisa de la cual parte el estudio sobre la aplicabilidad de las técnicas de caracterización para la obtención de las constantes ópticas.

Elipsometría espectroscópica (SE) es la técnica por excelencia para caracterizar películas delgadas y al igual que las mediciones de transmitancia o reflectancia, las mediciones de elipsometría se deben ajustar a un modelo para obtener las constantes ópticas. Los modelos ópticos y las relaciones matemáticas como B-Spline también son utilizados ampliamente en los resultados experimentales por elipsometría [108].

En este trabajo se aplicaron las relaciones de dispersión (modelos ópticos) a las mediciones de elipsometría y transmitancia espectroscópica para demostrar que la elección entre un modelo y otro lleva a resultados diferentes en materiales de baja absorción como el PEDOT:PSS.

Mediciones por Elipsometría

Como parte del análisis de las películas de PEDOT:PSS (*Clevios PVP Al 4083*) se depositó una muestra sobre sustrato por spin coating con un espesor de 50 nm y se estudió por dos técnicas experimentales diferentes. Para las mediciones de transmitancia del PEDOT:PSS (*Clevios PVP Al 4083*) aplicamos el modelo de Tauc-Lorentz -Drude y para las mediciones de elipsometría utilizamos la relación empírica B-Spline [26]. El objetivo es mostrar la complejidad, precisión y confiabilidad sobre la aplicabilidad de los modelos ópticos en las técnicas de caracterización de las propiedades ópticas del material.

En la **Figura 4.24** se muestran las mediciones de reflectancia en diferentes ángulos del haz incidente utilizando el elipsómetro J.A. Woollam M-2000XI. El rango de medición comprende de los 300 a 900 nm, la mínima reflectancia se observa para el ángulo a 45° y posteriormente comienza a incrementarse la reflectancia con el aumento del ángulo variable hasta los 70°.

El haz incidente tiene una polarización de referencia y al reflejarse de la muestra, las componentes tangencial y perpendicular del campo electromagnético cambian debido al ángulo de incidencia, por lo tanto, se observa que el valor absoluto de la reflectancia depende gradualmente de la variación del ángulo incidente. Los datos se procesaron utilizando el *software WVASE* de la compañía Woollam para la obtención de las constantes ópticas utilizando el modelo empírico B-Spline que se basa en el ajuste de una serie de polinomios de n-ésimo grado, los resultados de las constantes ópticas que se obtuvieron por este método y se presentan en la **Figuras 4.26 (a-b)**.

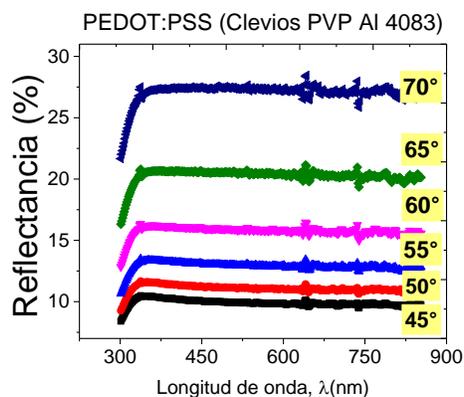


Figura 4.24 Mediciones de reflectancia de ángulo variable utilizando el elipsómetro J.A. Woollam M-2000XI.

Mediciones por Transmitancia

Siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 3, se ajustaron los datos experimentales de la transmitancia utilizando el modelo de Tauc-Lorentz -Drude para extraer las constantes ópticas del PEDOT:PSS (*Clevios PVP Al 4083*). Las mediciones de transmitancia que se muestran en la **Fig. 4.25** corresponde a la misma muestra que se utilizó para realizar las mediciones por elipsometría.

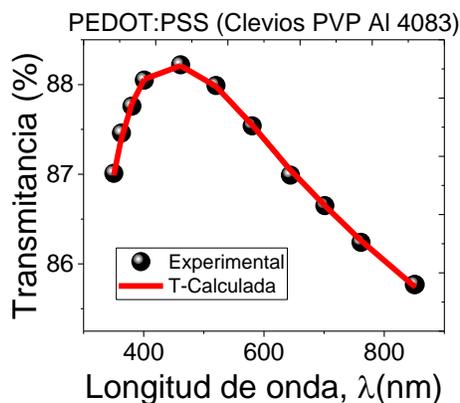


Figura 4.25 Transmitancia experimental y calculada del PEDOT:PSS (*Clevios PVP Al 4083*). Una ventaja de las mediciones de transmitancia sobre las de elipsometría es que esta técnica no es sensible a la rugosidad de las superficies ni al grosor de las películas.

La transmitancia del polímero PEDOT:PSS (*Clevios Al 4083*) es diferente de PEDOT:PSS (PH1000) (**Figura 4.22**), lo cual coincide con otras mediciones espectrales reportadas [45], donde se ha observado que PEDOT:PSS (*Clevios Al 4083*) es más absorbente. En la **Tabla 2.5** mostramos las diferencias de estos materiales, por lo cual se espera que los parámetros de ajuste (**Tabla 4.14**) de PEDOT:PSS (*Clevios Al 4083*) sean diferentes de los parámetros de ajuste del PEDOT:PSS (PH1000).

Tabla 4.14 Parámetros de ajuste del oscilador Tauc Lorentz – Drude para la obtención de las constantes ópticas del PEDOT:PSS (*Clevios PVP Al 4083*).

Material:	A (eV)	C (eV)	E_0 (eV)	e_∞	E_g (eV)	E_p (eV)
PEDOT:PSS <i>(Clevios PVP Al 4083)</i>	25.28	3.61	10.92	0.69	2.32	1.98

En las **Figuras 4.26 (a-b)** mostramos las propiedades ópticas de una misma muestra de PEDOT:PSS (*Clevios Al 4083*), pero que se obtuvieron por diferentes técnicas y utilizando diferentes modelos; esto plantea la cuestión sobre la aplicabilidad de los distintos modelos en las técnicas de caracterización para determinar las propiedades ópticas.

Las gráficas en círculo amarillo que se muestran en las **Figuras 4.26** representan las constantes ópticas del PEDOT:PSS (*Clevios Al 4083*) que se obtuvieron a partir de las mediciones de elipsometría y las curvas se ajustaron mediante la función de polinomios B-spline(Bspl). Las gráficas (estrella-verde) representan el índice de refracción y el coeficiente de extinción de la misma muestra, pero que se obtuvieron a partir de las mediciones de transmitancia a incidencia normal y se utilizó el modelo óptico Tauc-Lorentz-Drude (TLD) para el ajuste de la curva experimental.

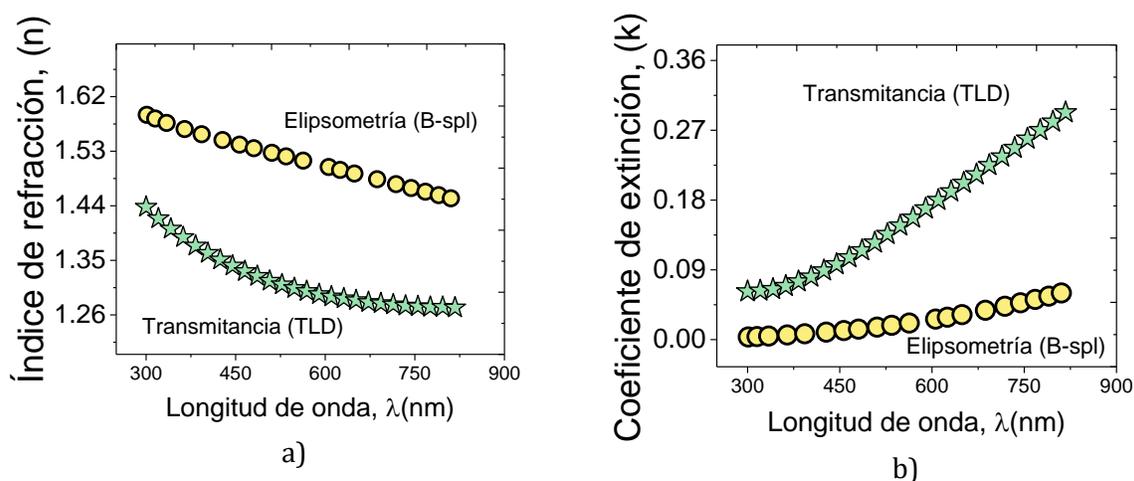


Figura 4.26 Constantes ópticas de PEDOT:PSS (*Clevios Al 4083*).

El rango de las constantes ópticas de los orgánicos es muy amplio, en particular el índice de refracción (n) del PEDOT:PSS puede oscilar entre 1.42 y 1.8, de manera que los resultados presentados en la **Figura 4.26** deja mucho a la interpretación; de manera similar los valores del coeficiente de extinción (k) reportados en literatura se encuentran entre 0.05 y 0.2 [26] [126] [60] [39], [153]–[156].

Debido al amplio rango de valores de constantes ópticas para PEDOT:PSS, los valores (n,k) que se extrajeron a partir de las curvas de transmitancia utilizando los modelos del oscilador de Tauc-Lorentz-Drude también están dentro de los valores reportados en literatura [149][157] y de igual forma los valores de las constantes ópticas que se extrajeron utilizando la serie de polinomios B-spline a mediciones de elipsometría [26].

Los resultados revelan que las constantes ópticas de PEDOT:PSS son diferentes y esto debido a la forma de extraer los valores de las constantes ópticas. Se puede observar que el índice de refracción calculado por B-spline oscila entre 1.59 y 1.43, mientras que el índice de refracción calculado por el modelo TLD tiene valores de 1.44 a 1.28 para longitudes de onda λ , en el rango espectral de 300 a 900 nm [59]–[62], [158].

Los resultados muestran que utilizando el modelo B-Spline (BSPL) y el modelo óptico Tauc-Lorentz-Drude (TLD), se obtienen índices de refracción que siguen una tendencia al disminuir para longitudes de onda larga. Para una longitud de onda de 420 nm, el índice de refracción es $n(\text{TLD}) = 1.35$ y $n(\text{BSPL}) = 1.55$. Los valores están dentro del rango reportado en la literatura de 1.3 a 1.8 [59]–[62]. Existen diferentes argumentos y resultados sobre la utilización de la extrapolación del diagrama de Tauc, algunos autores utilizan la relación $(\alpha E)^{1/2}$ [60] [157] y otros la relación $(\alpha E)^2$ [159], ambos resultados se probaron en las simulaciones eléctricas y el valor de mejor ajuste en la reproducción de las curvas (I-V) se muestra en el Capítulo 6.

Existen valores reportados de literatura que utilizan también mediciones espectrales de transmitancia o reflectancia, utilizando un modelo óptico diferente [114] al presentado en esta tesis, sin embargo nuestros resultados son similares. Se puede observar en las gráficas de las **Figuras 4.26** que tanto los índices de refracción como los coeficientes de extinción presentan la misma tendencia que los valores reportados de literatura. La elección de un resultado u otro puede llevar a la sobre estimación de las características ópticas e incluso de las propiedades eléctricas de los dispositivos. Con los resultados que se presentan en las **Figuras 4.26** no es posible establecer cual es modelo que más se acerca los valores reales de las propiedades ópticas del material. En los capítulos siguientes se muestra un análisis más profundo sobre las consecuencias de aplicar un modelo u otro en el análisis de estructuras fotovoltaica.

A lo largo de este capítulo, el análisis se centró en la determinación del índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) mediante la respuesta óptica de la transmitancia de las películas. La naturaleza intrínseca del material fue clave para determinar si era altamente absorbente y adecuado como capa activa, o si presentaba otras características que lo hacían idóneo para ser utilizado como capa ETL/HTL.

También se verificó el espesor obtenido en la simulación con el valor real obtenido mediante técnicas experimentales, la coherencia de los valores obtenidos con los reportados en la literatura. Estos datos se utilizaron en las simulaciones de EQE y las simulaciones de las curvas (I-V), los resultados se presentan en los Capítulos 5 y 6.

4.5 Resumen de resultados y discusiones

En el Capítulo estudiamos la respuesta espectral de los diferentes materiales que conforman las estructuras fotovoltaicas, tanto de materiales orgánicos como inorgánicos. La aplicabilidad de los modelos ópticos depende en gran medida de la respuesta macroscópica de la interacción de la luz con el material, donde observamos que la transmitancia o absorbancia queda descrita por las propiedades optoelectrónicas de cada material. Para películas altamente absorbentes como el a-Si:H o la perovskita, el modelo óptico de Tauc Lorentz es el más adecuado para obtener las constantes ópticas de estos materiales que se utilizan como capas activas. Por otra parte, materiales como ITO que en la región UV muestran absorbancia y para longitudes de onda larga alta transmitancia, la combinación de dos modelos ópticos es una excelente opción para cubrir todo el rango experimental, ya que de esta forma se ajustan los datos teóricos a la región absorbente y de alta transparencia; otro material que tiene esta característica es PEDOT:PSS, de manera que también se utilizó la combinación del modelo de Tauc Lorentz en conjunto con el modelo de electrones libres de Drude. La técnica estándar por excelencia es la utilización de mediciones por elipsometría para obtener las propiedades ópticas de cualquier material. En este proyecto de investigación mostramos que, a través de las mediciones de transmitancia, también es posible obtener el índice de refracción y el coeficiente de extinción de las películas delgadas orgánicas: PC₆₀BM, BCP, PEDOT:PSS o PFN. **Se obtuvieron excelentes resultados en la aplicación de modelos ópticos a materiales semiconductores orgánicos e inorgánicos para aplicaciones en el desarrollo tecnológico de energías fotovoltaicas.**

La obtención de las constantes ópticas de PEDOT:PSS fue un caso particular de interés, pues existe un amplio rango de valores reportados en literatura, así también como la aplicabilidad de dos modelos comúnmente utilizados para extraer las constantes ópticas. En este trabajo se utilizaron dos modelos de referencia para conocer las diferencias y posibles errores que conlleva la elección e interpretación de resultados. Se aplicó el modelo del oscilador de Tauc Lorentz Drude (TLD) y B-spline a una sola muestra de PEDOT:PSS y los dos conjuntos de constantes ópticas se verificaron utilizando técnicas de caracterización distintas como mediciones experimentales de EQE y I-V. Las propiedades ópticas son de gran interés ya que se pueden optimizar los dispositivos y conocer algunas propiedades intrínsecas del material como el band gap.

5 Estudio analítico de celdas solares híbridas a base de a-Si:H

En este capítulo se presenta el estudio de estructuras híbridas de película delgada silicio-polímero basadas en interfaces de heterounión PEDOT/Si/PFN. Para ello, se fabricaron tres tipos de celdas solares:

- Una estructura de referencia completamente inorgánica basada en a-Si
- Estructura híbrida simple (ITO/PEDOT:PSS/Si-C(buffer)/(i) a-Si/(n) a-Si/Ag)
- Estructura híbrida doble (ITO/PEDOT:PSS/Si-C(buffer)/(i) a-Si/PFN/Al).

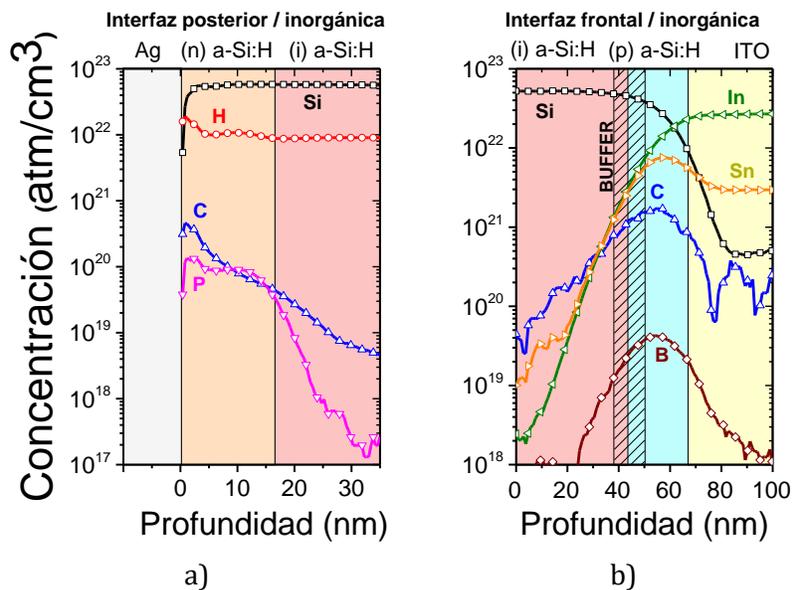
Las propiedades composicionales e interfaciales se investigaron mediante espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Para evaluar las propiedades ópticas y eléctricas de estas estructuras, se llevaron a cabo mediciones de corriente-voltaje (I-V) y de eficiencia cuántica externa (EQE). Los resultados experimentales obtenidos se compararon con simulaciones ópticas, utilizando las constantes ópticas descritas en el capítulo anterior.

5.1 Estructura inorgánica de referencia de silicio amorfo

A pesar de las considerables mejoras en la eficiencia de las estructuras basadas en otras tecnologías, las celdas solares a base de silicio pueden ofrecer varias ventajas, como son una mayor movilidad del portador de carga, un alto coeficiente de absorción óptica [3], mejores propiedades de transporte [4] y estabilidad bajo irradiación solar prolongada [5]. Para el estudio de celdas solares a base de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), se analizó una estructura de referencia p-i-n fabricada usando solo capas inorgánicas utilizando el proceso de depósito de vapor químico asistido por plasma (PECVD), los detalles de esta estructura: ITO/Tipo (p)/ (i)a-Si:H/(n) a-Si:H/Ag se describen en el **Capítulo 3**.

5.1.1 Análisis de resultados SIMS: Interfaces inorgánicas

En esta sección se presentan los resultados de los perfiles SIMS para la caracterización de la composición y las interfaces de la estructura inorgánica. El perfil SIMS a través de la estructura de referencia se muestra en las **Figuras 5.1 (a-b)**. La distribución de composición química de la región de la interfaz posterior (n) a-Si:H / (i) a-Si:H, se muestra en la **Figura 5.1 a)**. Para este estudio el perfil se definió cuando el máximo de la señal P (fósforo) cae hasta un 50 %, por lo que se estimó un espesor de ~15 nm para la capa tipo (n).



Figuras 5.1 a-b. Formación de interfaces: **a)** interfaz posterior : (n) a-Si:H / (i) a-Si:H, e **b)** interfaz frontal: (i) a-Si:H/ Tipo (p).

En la **Fig. 5.1 b)** se muestra la interfaz frontal formada por la región interfacial (i) a-Si:H/buffer Si-C/ (p) a-SiC:H:B. En este caso la película delgada tipo buffer no se puede definir entre las capas de: (i)a-Si:H, Si-C:H (buffer) y tipo p (a-SiC:H:B), debido a que la capa buffer de Si-C cambia su composición de manera degradada de silicio a carbono. Para la definición de interfaces de la capa tipo (p), se considera el máximo de la concentración de B (Boro) y la caída de su señal en un 50 % hacia cada uno de los lados, definiendo en esos puntos las dos interfaces de dicha capa.

En las celdas solares inorgánicas, la interfaz frontal actúa como una ventana óptica en la estructura, pues se requiere que los fotones crucen a través de la capa tipo (p), al mismo tiempo la capa tipo (p) debe tener suficiente conductividad para evitar una alta resistencia en serie y conducir a los portadores libres más fácilmente a los contactos metálicos.

Estos requisitos hacen que la optimización de la interfaz frontal inorgánica sea una tarea tecnológicamente desafiante que involucra ingeniería de superficies con diferentes enfoques en materiales [160] y diseños [161], por esta razón, recientemente se han propuesto materiales orgánicos en heterouniones híbridas (n/i) ó (i/p) como soluciones para simplificar la fabricación de la interfaz frontal en celdas solares, mediante la reducción de las etapas de alta temperatura y vacío de los procesos de depósito [147][162].

5.1.2 Resultado de caracterización de rendimiento de la estructura inorgánica de referencia.

Como se describió en el Capítulo 3, las mediciones I-V (corriente-voltaje) en celdas solares son una técnica comúnmente utilizada para caracterizar el rendimiento eléctrico de los dispositivos fotovoltaicos. En la **Figura 5.2** se muestra la medición de la curva I-V del dispositivo de referencia bajo iluminación del espectro solar AM1.5. Las características del rendimiento eléctrico del dispositivo se muestran en la **Tabla 5.1** y se observa que los valores de la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), voltaje (V_{oc}) y el FF están dentro del rango reportado en literatura [6][163].

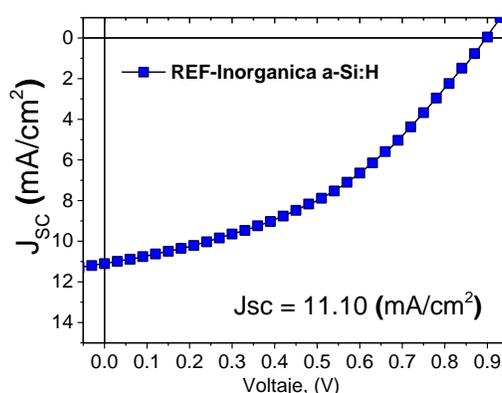


Figura 5.2 Características I-V de la celda solar de referencia con capa activa a-Si:H.

En la **Tabla 5.1** se comparan los resultados del rendimiento del dispositivo de referencia con los reportados en literatura, donde se muestra que el $V_{oc} = 900$ mV, $J_{sc} = 11.1$ mA/cm², FF = 40.68 % y PCE = 4.06 % están dentro del rango reportado, al igual que el valor obtenido de la transmitancia promedio de la estructura de referencia de a-Si:H que es semejante al 20 % de visibilidad; la transmitancia experimental que refiere este valor se midió sobre todas las capas que forman la estructura.

Tabla 5.1 Rendimiento eléctrico y óptico de la celda solar de referencia a base de a-Si:H fabricada a 3900s. (AVT: transmitancia promedio).

Material a-Si:H	d (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	AVT (%)
Referencia (en esta Tesis)	350	0.9	11,1	40,68	4,06	20
Literatura [6][163]	115-350	0.8-0.92	9.8- 14.1	68-69	5.2-7.6	17-24

Aunque una medición I-V da información sobre el valor absoluto de la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) que se produce en una celda solar, no proporciona información sobre el origen de los mecanismos de pérdida que son responsables de la absorción parcial de los fotones del espectro solar que contribuyen a la J_{sc} , por esta razón, se llevaron a cabo mediciones experimentales de la eficiencia cuántica externa (EQE) para evaluar la cantidad de fotones absorbidos por la capa activa. En la **Figura 5.3** se observa que en la región UV son pocos los fotones absorbidos y para longitudes de onda entre los 500 y 600 nm se alcanzan los máximos valores de EQE.

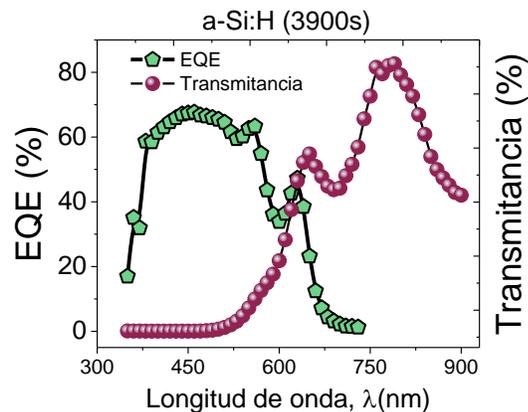


Figura 5.3 Mediciones experimentales de la transmitancia y de la eficiencia cuántica externa (EQE) de la celda solar de referencia. El primer valle que se observa en la transmitancia de la celda se aproxima al valor mínimo del EQE que se encuentra aproximadamente en $\lambda_g \sim 725$ nm.

En la **Figura 5.3** también se muestra la transmitancia experimental de la celda de referencia, que se midió en el rango espectral que comprende de los 350 nm hasta $\lambda_g \sim 725$ nm, donde se observa que los valores de transmitancia promedio en el UV se aproximan a cero. En la misma figura se observa que los valores de EQE indican que no todos los fotones están contribuyendo a la J_{sc} (EQE), esto significa que parte de la luz que llega en la interfaz frontal se está perdiendo en forma de reflectancia o absorción parasita dentro o fuera de la estructura. En el rango Vis (visible) la absorción de fotones se mantiene relativamente constante y para longitudes de onda cercanas al gap óptico de la película activa, la absorción comienza a disminuir y con ello se observa el aumento de la transmitancia.

5.1.3 Análisis de pérdidas ópticas

Para comprender mejor el rendimiento de los dispositivos se realizaron simulaciones ópticas utilizando el software e-ARC® que se basa en el método de admitancia óptica y matriz de transferencia [104][90]; en la **Figura 5.4** se describen las pérdidas ópticas que limitan el rendimiento de la celda solar de referencia. Como parámetros de entrada

se utilizaron los grosores y las constantes ópticas de las películas que se describen en el Capítulo 4 para ajustar la curva calculada de EQE a los resultados experimentales de la eficiencia cuántica externa (EQE) que se mostraron en la **Figura 3**. Las simulaciones ópticas que se muestran en la **Figura 5.4** describen las pérdidas por absorción parasita de cada uno de los materiales que conforman la estructura. Para realizar las simulaciones se sugiere que las constantes ópticas de la capa tipo (n) sea igual a la capa tipo (i) [164].

En términos generales en la **Figura 5.4** se observa que la curva de EQE tiene picos y valles, esto se debe principalmente a efectos de interferencia entre las múltiples reflexiones de las capas de la estructura. Aproximadamente en 550 nm se encuentra el punto de máxima absorción de la capa activa de (i) a-Si:H, posteriormente para longitudes de onda superiores a 600 nm, la absorción de fotones que contribuyen a la J_{sc} comienza a decrecer y se observa que la región en color azul marino (reflectancia) representa la mayor cantidad de energía que se está perdiendo, con un porcentaje del 40 % de la J_{sc} ideal del dispositivo; la absorción de capas como el TCO (ITO) o la capa tipo (p) generan pérdidas del 6.9 % de la J_{sc} total.

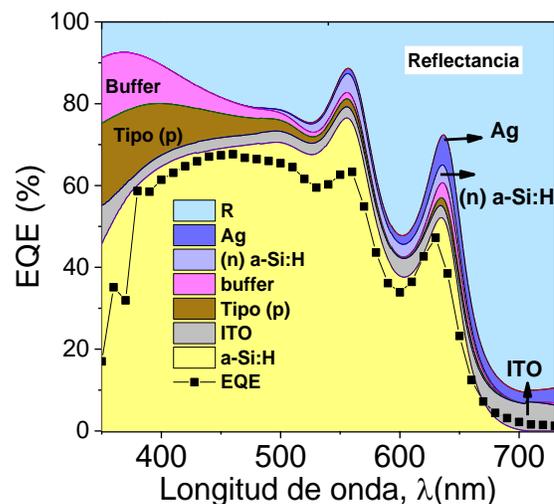


Figura 5.4 Diagrama de pérdidas ópticas. La curva en línea-cuadro negro representa los valores experimentales de EQE y el borde de la región amarilla los valores teóricos. Cada color en el diagrama representa las pérdidas ópticas de los materiales.

La región en color amarillo representa la contribución de fotones que se absorben en la capa activa, la región en color azul, la cantidad de energía que se pierde en forma de reflectancia y las demás regiones representan los fotones que se absorben en las demás capas que forman la estructura. Utilizando estos resultados y a partir de la Ec. (2.16) se cuantifica en términos de la fotocorriente las pérdidas de la $J_{sc}(EQE)$ total del dispositivo.

En la **Tabla 5.2** se muestran los grosores utilizados en las simulaciones y los valores de J_{sc} debidos a la absorción parasita del TCO, la capa dopada tipo (p) de a-SiC:H, la capa activa de a-Si:H (i) y la capa dopada de a-Si:H (n).

Tabla 5.2 Análisis de las pérdidas ópticas. Las capas dopadas (n) y (p) se utilizaron como capas de transporte de portadores; la capa (i) de a-Si: H como capa activa.

Material	ITO	Tipo (p)	(i) a-Si:H	(n) a-Si:H	Ag	Reflectancia
d(nm)	135	10	343	19	10	
J_{sc} (mA/cm²)	0.85	0.641	10.25	0.37	0.460	8.91

La J_{sc} (experimental) por mediciones I-V corresponde a un valor de 11.1 mA/cm² y en las simulaciones se obtiene un valor de 10.25 mA/cm². Idealmente si no existieran pérdidas por reflectancia o absorción parasita, la J_{sc} del dispositivo sería aproximadamente de 21.73 mA/cm².

5.2 Estudio de interfaz frontal PEDOT:PSS/a-Si:H en estructura simple híbrida

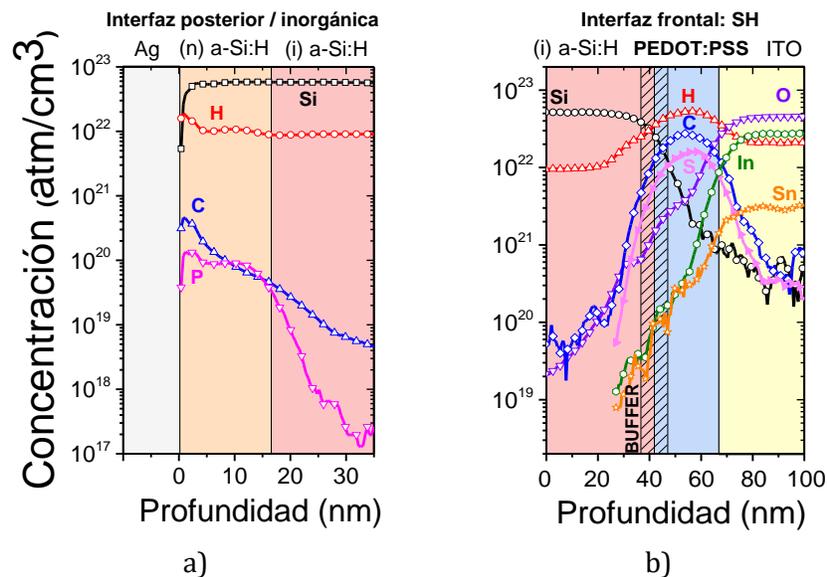
El proceso de fabricación de películas tipo (p y n) utilizadas en las celdas solares a base silicio requiere del uso de gases tóxicos para su síntesis. La complejidad y costos de los procesos de fabricación, así también como el impacto negativo en el medio ambiente y la salud / seguridad del personal [64][165], han sido motivos para el desarrollo de tecnologías que sustituyan estas capas por materiales orgánicos [166][167].

Los esfuerzos previos en el uso de materiales alternativos libres de dopaje como sustitución de las capas inorgánicas de a-Si dopadas de tipo (p) y (n) se han introducido y estudiado en estructuras de silicio; estos incluyen el uso de materiales como vanadium pentoxide (V₂O₅), molybdenum oxide (MoO₃), lithium fluoride (LiF) [168][169], entre otros, también se encuentra el polímero PEDOT:PSS que se ha implementado como un material alternativo de la capa transportadora de huecos (HTL), en lugar de la capa inorgánica de a-Si dopada de tipo (p) [166][167]. En este trabajo investigamos los efectos ópticos y eléctricos de la capa transportadora de huecos (HTL) en la interfaz PEDOT:PSS/a-Si:H de las celdas solares híbridas de heterounión simple.

La estructura de la celda solar híbrida simple (SH) de interés en esta investigación consiste en la configuración de interfaz: PEDOT:PSS/Buffer/(i) a-Si:H; para su fabricación se depositó un ánodo de ITO conductor sobre el sustrato de vidrio y luego se depositaron las 4 capas sobre este vidrio revestido de ITO: una película de PEDOT:PSS, una capa activa (a-Si:H), una capa tipo (n) y un cátodo de 100 nm Ag como se describe en el Capítulo 3.

5.2.1 SIMS frontal (demostración de interfaces físicas)

En las **Figuras 5.5 (a-b)** se muestran los perfiles SIMS de la estructura híbrida (SH); en esta estructura la interfaz posterior se fabrica en las mismas condiciones que la muestra de referencia y en la interfaz frontal la capa de silicio tipo (p) se sustituye por la capa orgánica PEDOT:PSS. La **Figura 5.5 a)** representa el perfil SIMS de la interfaz posterior en la estructura híbrida (SH) y se observa que la interfaz se forma en condiciones similares como en la muestra inorgánica de referencia (REF), por lo que la distribución de composición de elementos demuestra que la integridad de las capas de tipo (n) y silicio intrínseco permanecen a pesar de la sustitución de un material inorgánico por uno orgánico (PEDOT:PSS).



Figuras 5.5 a-b. Formación de interfaces. a) interfaz posterior : (n) a-Si:H / (i) a-Si:H, b) interfaz frontal: (i) a-Si:H/ PEDOT:PSS.

Por otro parte, la **Figura 5.5 b)** presenta los resultados de la medición SIMS de la interfaz frontal de la muestra híbrida (SH) en la región interfacial: (i) a-Si:H /buffer/PEDOT:PSS/ITO. La definición de la interfaz a-Si:H/buffer es difícil de definir debido a la naturaleza degradada del buffer (silicio - carbono). Además, la interfaz buffer / PEDOT:PSS también es difícil de percibir debido a que el buffer y la capa

PEDOT:PSS comparten carbono como componente principal, sin embargo la región que corresponde a PEDOT:PSS /ITO está bien identificada por tres compuestos principales: H, C y S que forman el polímero comercial estándar (PEDOT:PSS) [170], mostrando una clara diferencia en comparación con la estructura de referencia inorgánica (**Figura 5.1 b**). Cualitativamente las interfaces (Silicio/PEDOT:PSS) y (PEDOT:PSS/ITO) se definen cuando la señal del silicio cae un 50 % en la región PEDOT:PSS y la señal de C cae un 50 % en la región del ITO, respectivamente.

La capa PEDOT:PSS en la estructura híbrida (SH) estudiada por SIMS se depositó a una velocidad de giro de 10000 rpm, lo cual implica un espesor alrededor de los 34 nm. Sin embargo, la región interfacial buffer/PEDOT:PSS definida en los perfiles SIMS muestra una capa de polímero alrededor de 24 nm, lo que significa sobreestimar alrededor del 30 % el valor del espesor en comparación con el observado en ITO solamente. En la **Figura 4.21** se muestra la dependencia del espesor en función de la velocidad de giro, para capas de PEDOT:PSS depositadas sobre sustratos de ITO. La subestimación del grosor de las capas puede ser causada por la dificultad de definir las interfaces entre el ITO/polímero/buffer o los instrumentos que afectan el perfil de profundidad. En las mediciones por SIMS el perfil de profundidad de las estructuras poliméricas no es una tarea trivial ya que depende de varios factores que aún están bajo investigación [166][106][107].

La irradiación iónica de polímeros conduce a la grafitización de la superficie irradiada y a la emisión adicional (además de la pulverización catódica balística) de algunos componentes poliméricos en forma de moléculas como: H₂, N₂, CO₂, O₂ [171][172]. En el caso de capas poliméricas ultrafinas, cuando su espesor es comparable al espesor del efecto de interfaz de transición de la pulverización catódica de iones, la concentración de los elementos (C, H, O, N, S ...) en las interfaces se puede determinar con un error.

5.2.2 Efectos de los aditivos en PEDOT:PSS

El polímero PEDOT:PSS se ha implementado como un material alternativo de HTL en lugar de la capa inorgánica de a-Si dopada de tipo (p) [12] [13] [147]; para mostrar los efectos de los aditivos en las características eléctricas de las celdas solares, se fabricaron 2 dispositivos híbridos (SH) con capa activa a-Si:H y capa HTL (PEDOT:PSS) depositada a 2000 rpm (~70nm). La caracterización óptica-eléctrica del primer dispositivo (PEDOT:PSS sin aditivos) está representado por las curvas en color negro. En la **Figura 5.6 a**) se muestran los efectos de los aditivos en las curvas de corriente voltaje. La gráfica en color negro representa la medición I-V de la celda solar híbrida con PEDOT + IPA y la curva en color rojo representa las mediciones I-V de la celda solar híbrida que se fabricó utilizando un PEDOT:PSS con tratamiento IPA + aditivos (DMSO+XG).

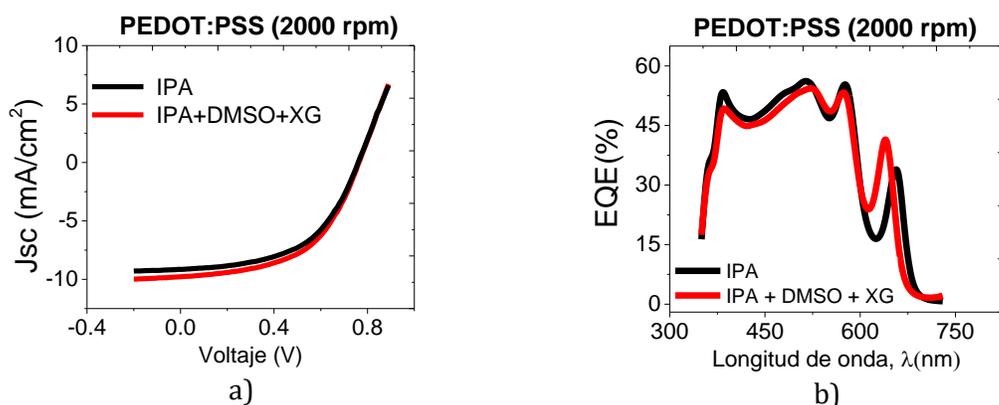


Figura 5.6 Características I-V y Mediciones EQE. Dispositivos híbridos fabricados con diferentes aditivos de la capa HTL (PEDOT:PSS) a 2000rpm.

En la **Figura 4.20** del Capítulo 4 se mostraron las mediciones experimentales de la transmitancia de PEDOT:PSS a 2000 rpm con diferentes aditivos, donde no se observaron cambios significativos en lo que respecta a la transparencia promedio de las películas. En la **Figura 5.6 b)** se observa de las mediciones experimentales de EQE que el pico que se encuentra en $\lambda = 640$ nm se desplaza lateralmente hacia la derecha.

También sabemos que los efectos de interferencia que se observan en los espectros de EQE dependen en gran medida del grosor de los materiales, de las múltiples reflexiones y de la morfología entre las interfaces, al ser dos dispositivos con idénticas características de depósito y solo cambian en el hecho de que la capa HTL tiene aditivo IPA o IPA + (DMSO+XG), es claro que los aditivos intervienen tanto en los efectos ópticos como en los eléctricos, es por ello que la **Tabla 5.3** presentamos los valores cuantitativos de las mediciones de las curvas de corriente voltaje que se mostraron en la **Figura 5.6**.

Tabla 5.3 Rendimiento eléctrico y óptico de las celdas solares híbridas de a-Si:H/ PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	J_{sc}	η (%)
+IPA	0.76	9.15	52.89	7.49	3.67
IPA+DMSO+XG	0.77	9.78	52.65	7.63	3.96

En estructura se observa que el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos híbridos se modifica respecto del aditivo como se observa en la curvas I-V y de EQE de las **Figuras 5.6 (a-b)**. Los valores absolutos del rendimiento de los dispositivos híbridos muestran que las celdas solares con PEDOT:PSS+IPA+DMSO+XG presenta mejores características eléctricas.

En las curvas I-V y EQE se observan los efectos que predice la literatura, en principio el tratamiento IPA mejora las características eléctricas de los dispositivos y los aditivos favorecen la absorción de fotones cerca del gap óptico; cualitativamente el desplazamiento de las curvas de EQE que se observa en la **Figura 5.6 b)** se puede deber al acoplamiento entre materiales inorgánico/orgánico que favorecen los procesos de recombinación en la interfaz frontal.

5.2.3 Corriente de cortocircuito en función del espesor de la capa HTL

En esta sección se muestran los resultados experimentales de la caracterización óptica y eléctrica de la estructura híbrida fabricada a diferentes grosores de PEDOT:PSS que fueron depositados de 2000 a 10000 rpm, los detalles de la tasa de depósito se pueden ver el Capítulo 4. Las características eléctricas de las celdas solares híbridas con interfaz frontal (i) a-Si:H/ PEDOT:PSS se observan en la **Figura 5.7**.

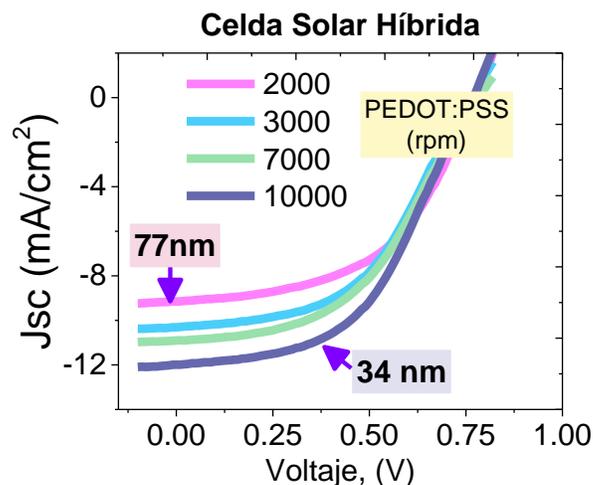


Figura 5.7 Características I-V bajo iluminación del espectro solar AM1.5 de los dispositivos híbridos simples, con capa HTL (PEDOT:PSS) depositada a diferentes velocidades de centrifugado de: 2000 rpm (77 nm) a 10000 rpm (34 nm).

Las características de las curvas I-V bajo iluminación cambian considerablemente al variar el grosor de la capa HTL; los valores de rendimiento eléctrico de los dispositivos fotovoltaicos muestran que la estructura híbrida con la capa PEDOT:PSS ~ 34 nm presenta mejores características de rendimiento con $J_{sc} = 11.99 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{oc} = 760 \text{ mV}$, $FF = 50.38 \%$ y $PCE = 4.59 \%$. La estructura híbrida con capa más gruesa de PEDOT:PSS ~ 77 nm tiene parámetros de rendimiento más bajos en comparación con las otras estructuras como se muestra en **Tabla 5.4**. Los resultados del rendimiento eléctrico de las estructuras con diferentes grosores muestran que se obtuvo una eficiencia (PCE) relativamente alta de 6.9% cuando se usaron capas delgadas de PEDOT:PSS semejantes a 30 nm y capas intrínsecas delgadas de a-Si:H (330 nm de espesor), por lo tanto, la

celda fabricada con grosores delgados de PEDOT:PSS tiene mejores características en contraste con las demás muestras.

Además, en la **Tabla 5.4** también se muestran los valores de densidad de fotocorriente J_{sc} (EQE) que se obtiene de la curva EQE y se comparan con los valores de la densidad de corriente J_{sc} (I-V) extraídos las celdas solares híbridas bajo iluminación AM1.5. Observamos una diferencia constante alrededor del $\sim 20\%$ entre J_{sc} (EQE) y los valores de J_{sc} (I-V). Esta varianza puede explicarse, entre otras cosas, debido a las diferencias en las condiciones de potencia y calibración del sistema entre las fuentes de luz AM1.5 y la fuente monocromática [173].

Tabla 5.4 Parámetros de eficiencia de las estructuras híbridas simple.

PEDOT:PSS d(nm)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	J_{sc} (EQE) (mA/cm ²)
77	0.76	52.89	3.67	9.15	7.63
59	0.75	50.75	3.92	10.31	8.24
39	0.77	48.18	4.05	10.9	9.08
34	0.76	50.38	4.59	11.99	9.54

En relación con el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la sustitución directa de la capa inorgánica tipo (p) por el material PEDOT:PSS (~ 77 nm) en la estructura híbrida (SH), conduce a una ligera disminución de ≈ 140 mV en comparación con la estructura de referencia (REF). Esta reducción es atribuible a la alineación del diagrama energético de la interfaz PEDOT:PSS/a-Si:H que da como resultado un V_{oc} más bajo ~ 600 mV [13]; para incrementar esta deficiencia se agregó una capa tipo buffer basada en carbono entre el a-Si:H y PEDOT:PSS para mejorar el V_{oc} . [47][174], los resultados se muestran en la **Tabla 5.4** y además también se observa que todas las estructuras tienen en común un voltaje entre 0.75 y 0.76. El aumento de V_{oc} utilizando una capa buffer basada en carbono puede explicarse como consecuencia de la creación de una barrera potencial de la banda de conducción en la interfaz PEDOT:PSS/a-SiC:H/a-Si:H y de esta manera mejorar el potencial incorporado y reducir la difusión de electrones en la capa PEDOT:PSS. A pesar de que el V_{oc} se mejora mediante la adición de capa buffer en las estructuras híbridas (SH), este valor sigue siendo más bajo que la estructura inorgánica [47][174].

La densidad de corriente del dispositivo de referencia (REF) es de 11.1 mA/cm² y la transmitancia promedio de la película delgada tipo (p ~ 10 nm) es de 75% ; al sustituir la capa inorgánica por PEDOT:PSS con un grosor semejante a 36 nm de espesor en la interfaz frontal se tiene una transmitancia promedio alrededor del 95% y una J_{sc} de

11.99 mA/cm². En la **Tabla 5.5** se comparan los valores de transmitancia promedio de las películas delgadas HTL y la J_{sc} de los dispositivos híbridos y de referencia, donde se observa que existe una buena concordancia entre el aumento de la J_{sc} y la transparencia de la capa orgánica PEDOT:PSS, la cual es mayor que la transmitancia de la película tipo (p), lo que representa potencialmente un aumento del 20% de la cantidad de luz que llega a la capa activa.

Tabla 5.5 Comparación de la Transmitancia óptica $T(\lambda)$ promedio de las capas inorgánicas dopadas (carburo de silicio dopado con boro) y las capas de polímeros orgánicos (películas PEDOT:PSS) depositadas sobre sustrato de vidrio

Interfaz Frontal	
Tipo (p)	PEDOT:PSS (PH1000)
$T_{promedio} = 75 \%$	$T_{avg, 36nm} = 95.27 \%$
$J_{sc} = 11.1 \text{ mA/cm}^2$	$J_{sc} = 11.99 \text{ mA/cm}^2$

Las capas PEDOT:PSS presentan una transmitancia media superior a la observada en las capas inorgánicas dopadas de tipo (p) en el intervalo de 350 a 750 nm. Esta característica es una ventaja importante de las películas orgánicas estudiadas para la sustitución de las capas inorgánicas dopadas en celdas solares de silicio [47]. Los resultados que se presentan en la **Tabla 5.5** muestran que la sustitución de la capa tipo (p) por PEDOT:PSS (PH1000) implica una ganancia términos de la J_{sc} y además se observó que la transmitancia de la película inorgánica es menor que la transmitancia de la película delgada PEDOT:PSS (PH1000), por lo tanto la contribución de la corriente se debe principalmente a la transparencia de la película orgánica.

La **Figura 5.8** muestra las curvas experimentales de eficiencia cuántica externa (EQE) de estos dispositivos híbridos individuales. El valor experimental de J_{sc} (EQE) aumenta de 7.63 a 9.54 mA/cm² con la reducción del espesor PEDOT:PSS de ~ 77 a 34 nm, este comportamiento concuerda con lo observado en la caracterización I-V. Las curvas de EQE revelan que la J_{sc} (EQE) de la estructura híbrida (SH) con una capa más gruesa de PEDOT:PSS implica una reducción en la generación y recolección de carga en la región espectral de ~380 a 520 nm. En configuraciones típicas de estructura inorgánica a base de a-Si:H, esta región está asociada con la absorción de la interfaz frontal [175]. Esto muestra que la estructura SH con la capa PEDOT:PSS más delgada tiene J_{sc} (EQE) más alta que la de la estructura con la capa PEDOT:PSS más gruesa, mientras que V_{oc} permanece sin cambios significativos.

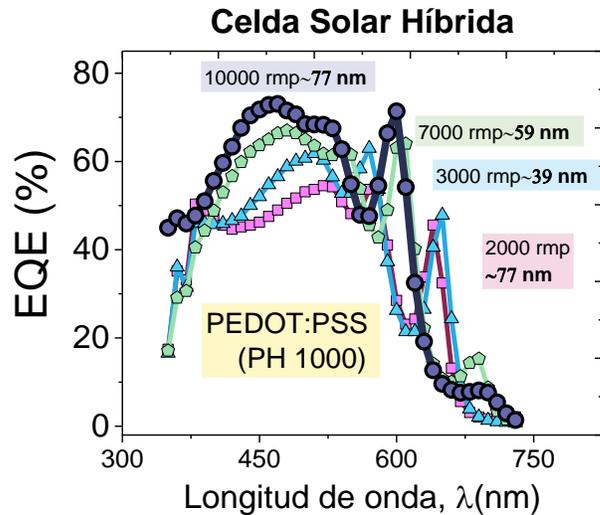


Figura 5.8 EQE experimental de dispositivos híbridos simples con capa PEDOT:PSS. La absorción de la película activa depende del espesor de PEDOT:PSS. Debido a la interferencia de la estructura multicapa se observan dos picos principales en 550 y 650 nm que se desplazan debido al grosor del PEDOT:PSS

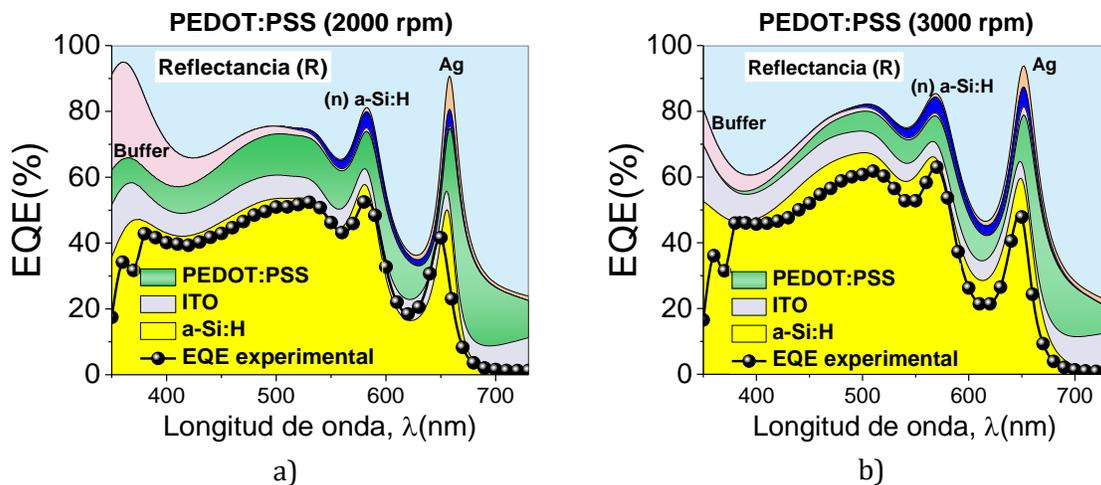
El valor de EQE a 420 nm disminuyó del 63 % al 39 % con el aumento del espesor PEDOT: PSS de 34 nm a 77 nm respectivamente, mostrando un máximo de $J_{sc}(EQE) = 9.54 \text{ mA/cm}^2$ para la estructura SH con capa PEDOT:PSS más delgada. Las curvas de EQE que se muestran en la **Figura 5.8** presentan valores más altos que la estructura inorgánica de referencia (**Figura 5.3**). El aumento de EQE es prominente en toda la región visible, lo cual indica que las capas de la celda híbrida en las interfaces n/i influyeron para mejorar la colección de portadores, como lo manifiesta el aumento de la intensidad del campo interno. Además, también se observa que, para longitudes de onda cercanas al infrarrojo, la interacción de la luz con la estructura multicapa está influenciada por efectos de interferencia, de tal forma que los picos se corren a longitudes de onda larga, lo cual se debe principalmente a la influencia del grosor de la capa HTL en la distribución del campo electromagnético.

5.2.4 Análisis de Pérdidas ópticas.

Por lo regular se recurre a la fabricación de dispositivos en lugar de hacerlo por simulación numérica que es un método mucho más rápido para estudiar el diseño de las celdas solares. En esta sección además de la absorción de fotones debido a la capa activa, estudiamos otros fenómenos ópticos como la reflectancia y la absorbancia que también se producen en la celda solar. En la **Figura 5.8** las mediciones experimentales de EQE dan información sobre la absorbancia de la capa activa, pero no proporciona información sobre los factores de desempeño óptico que afectan el rendimiento de las celdas solares.

Para las simulaciones de las curvas de eficiencia cuántica de las diferentes estructuras híbridas con espesores de capa PEDOT:PSS de 77, 59, 39 y 34 nm se utilizaron las constantes ópticas de los materiales que se describieron en el Capítulo 4. Los resultados que se muestran en las **Figura 5.9 (a-d)** nos permiten comprender con mayor precisión la influencia de las pérdidas ópticas de la fotocorriente de los dispositivos debidas a la absorción intrínseca de los materiales y los procesos de interferencia; las simulaciones ópticas y los resultados experimentales de EQE dependen en gran medida de las constantes ópticas.

Las regiones que delimitan cada color desde la **Figura 5.9 a)** hasta la **Figura 5.9 d)** van cambiando de acuerdo con el grosor del PEDOT:PSS; se muestran los cambios de absorción o reflectancia total de la estructura debidos al grosor de PEDOT:PSS; la región en color amarillo representa el número de fotones absorbidos, la región en azul representa las pérdidas por reflectancia y los demás colores hacen referencia a la absorción parásita de las demás capas que forman la estructura. En la **Tabla 5.6** se presentan los resultados de las pérdidas de $J_{sc}(EQE)$ de cada material.



En las **Figuras 5.9 (a-d)** el EQE experimental está representado por línea-punto en color negro. Para las simulaciones primero se ajustaron los espesores lo más cercano a los valores reales de las películas, posteriormente solo se fue variando el grosor de la capa PEDOT:PSS como se realizó experimentalmente, donde el grosor de las demás capas se mantuvo constante y solo cambio la tasa de depósito de la capa HTL.

Visualmente en las simulaciones ópticas se observa cómo la región amarilla que representa la cantidad de energía que contribuye a la fotocorriente va aumentando con la disminución del grosor de la capa PEDOT:PSS. De los resultados de las simulaciones ópticas que se muestran en la tercera columna de la **Tabla 5.6**, se observa que la absorción parásita del PEDOT:PSS disminuye con el grosor de la película y por lo tanto la $J_{sc}(EQE)$ incrementa.

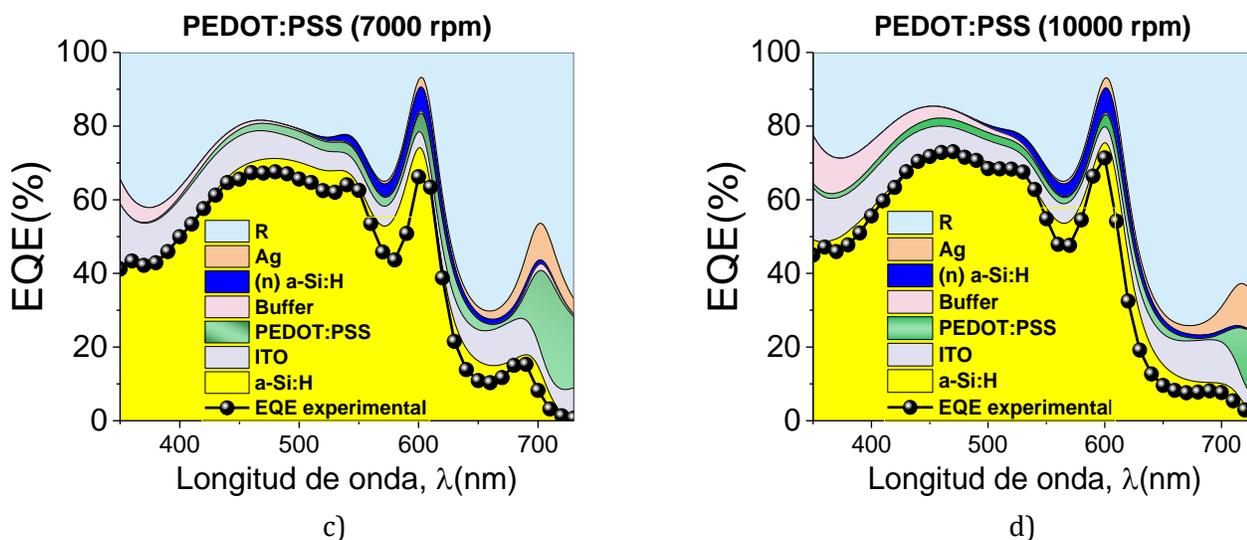


Figura 5.9 Absorbancia vs la longitud de onda para todas las capas de la estructura híbrida. La absorbancia en la capa (i) a-Si:H de la estructura de referencia está representada por la región en color amarillo. Los picos y valles que se observan en las Figuras se van desplazando por efectos de interferencia.

La mayor cantidad de energía que se pierde se debe principalmente a la reflectancia total de la estructura, lo cual representa cerca del 40 %, este resultado es análogo al que se obtiene de las simulaciones ópticas para la estructura de referencia, esto significa que el intercambio de una interfaz inorgánica/inorgánica por una interfaz inorgánico/orgánico no mejora las pérdidas por reflectancia pero la reducción del grosor de la capa orgánica PEDOT:PSS mejora la fotocorriente del dispositivo, esto debido a que se reducen las pérdidas por absorción parásita de la interfaz frontal.

Tabla 5.6 Pérdidas ópticas de las estructuras híbridas con diferentes grosores de la capa HTL (PEDOT:PSS) y contribución de la corriente total generada en el dispositivo.

PEDOT:PSS d(nm)	ITO	PEDOT:PSS	Buffer	a-Si-H (i)	a-Si:H (n)	Ag	Reflectancia
77	1.52	2.94	0.59	7.63	0.29	0.29	8.78
59	1.51	1.99	0.29	9.59	0.43	0.29	7.95
46	1.6	1.19	0.50	9.88	0.44	0.31	8.12
39	1.58	1.11	0.17	10.23	0.37	0.44	8.15
34	1.62	0.64	0.32	10.33	0.40	0.44	8.30

En la **Figura 5.10** se muestra la J_{sc} de las mediciones I-V en función del espesor de la capa activa (cuadro negro) y se comparan con los valores experimentales de la fotocorriente $J_{sc}(EQE)$ que se obtiene por mediciones experimentales de EQE (semi círculos rojos); la curva en color azul representa el valor de $J_{sc}(EQE)$ calculado mediante simulaciones ópticas de EQE y finalmente la curva en triángulo rosa representa $J_{sc}(EQE)$ que se pierde debido a la absorción parásita del PEDOT:PSS respecto del grosor. Se observa una tendencia entre los valores experimentales y calculados donde el factor común (grosor de la capa HTL) influye y describe la mejora o pérdida de energía debido al grosor de la película.

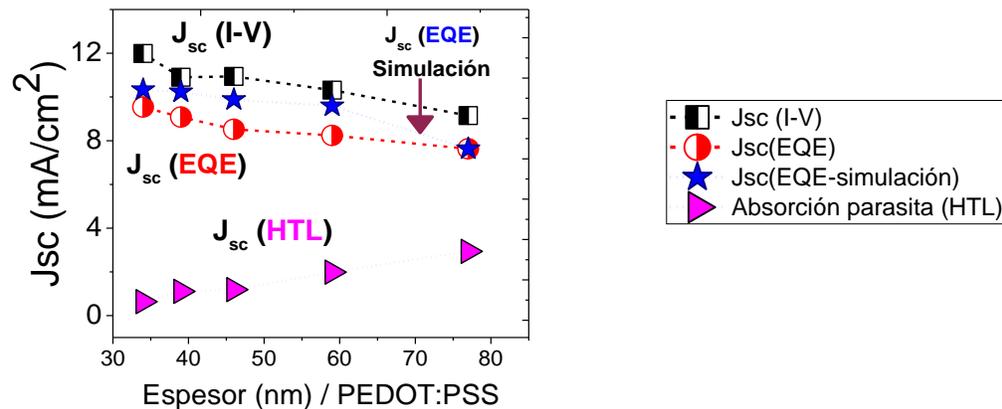


Figura 5.10 Densidad de corriente de corto circuito J_{sc} y fotocorriente $J_{sc}(EQE)$ en función del espesor de PEDOT:PSS. Los valores calculados y experimentales muestran la misma tendencia.

La densidad de corriente de cortocircuito experimental (J_{sc}) alcanza su valor máximo de 11.99 mA/cm² para un espesor de PEDOT:PSS de 34 nm y luego disminuye a 9.15 mA/cm² para espesores de PEDOT:PSS más grandes. La estructura con capa más delgada de PEDOT:PSS, logró de manera más efectiva una alta corriente y al mismo tiempo redujo las pérdidas por absorción óptica en la interfaz frontal.

En la **Figura 5.10** se observa que la $J_{sc}(EQE)$ calculada a partir de las simulaciones ópticas se aproxima a los valores experimentales de la fotocorriente obtenidos mediante mediciones de EQE. Esta diferencia puede deberse a pérdidas eléctricas no consideradas en el modelo óptico o a la falta de precisión en las constantes ópticas.

Las mediciones por SIMS demuestran la formación de la interfaz posterior; sin embargo, en la interfaz frontal existe una región donde las interfaces no están claramente definidas, lo cual se observó entre los materiales a-Si:H/buffer/PEDOT:PSS. La caracterización óptica de los materiales se realizó suponiendo el sistema físico sustrato-película, donde no se considera la región interfacial que describen las mediciones por SIMS; para obtener una mejor descripción del sistema óptico, sería

conveniente realizar la caracterización de las películas delgadas aplicando la teoría del medio efectivo y los modelos ópticos a un sistema compuesto por: sustrato + película delgada + una capa interfacial, esta última capa estaría compuesta por dos materiales y bajo estas consideraciones, las simulaciones ópticas podrían aproximarse aún más a los resultados experimentales de EQE.

A pesar de ello, los resultados que presentamos de las simulaciones ópticas son una buena aproximación de los valores reales, con una diferencia menor al 2% respecto a lo experimental. Otro aspecto interesante en las celdas solares es la reflectancia total de las estructuras que se obtuvo a partir de las simulaciones ópticas de EQE y se presenta en la **Figura 5.11**, donde se observa que para las estructuras Híbridas (SH) cambia debido al espesor de la capa PEDOT:PSS.

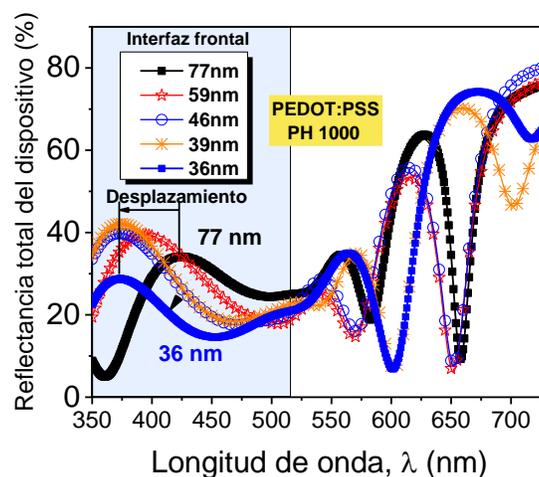


Figura 5.11. Reflectancia simulada total para estructuras híbridas simples usando PEDOT:PSS espesor de capa esperado de 77 a 36 nm.

La reflectancia total muestra un pico entre la región de longitud de onda de ~ 350 a 450 nm, esto se observó en las simulaciones de todos los dispositivos; este efecto es causado por interferencias ópticas debido a la interfaz frontal plana de las estructuras y la diferencia entre los índices de refracción de PEDOT:PSS y el silicio amorfo. La comparación entre el EQE experimental y los datos de reflectancia total simulada de las estructuras SH muestra que esta interferencia óptica causa pérdidas de EQE en la interfaz frontal. La capa PEDOT:PSS de 77 nm genera un pico de reflectancia en la longitud de onda alrededor de ~ 425 nm y cambia a ~ 375 nm con la disminución del espesor PEDOT:PSS a 36 nm mejorando el EQE. Es importante tener en cuenta que para aplicaciones fotovoltaicas, las estructuras estudiadas deben tener superficies texturizadas y enfoques antirreflejantes que reduzcan las interferencias observadas, sin embargo, se ha visto que la cobertura de PEDOT:PSS en superficies texturizadas no es una tarea trivial [176][177]. Se deben realizar más estudios para desarrollar

estrategias que mejoren la optimización óptica y reduzcan la reflexión en las interfaces híbridas planas PEDOT:PSS/a-Si:H.

5.3 Estudio de interfaz posterior PFN/a-Si:H en estructura doble híbrida

Las celdas solares híbridas compuestas de heterouniones orgánicas / inorgánicas han sido estudiadas en los últimos años por el potencial de unir las ventajas de las tecnologías de los semiconductores orgánicos e inorgánicos [147][178]; en esta sección estudiamos la integración del polímero PFN como capa ETL, para sustituir la capa dopada de a-Si:H tipo (n) [64][66]. La aplicación exitosa de estas películas poliméricas en la tecnología del silicio requiere de un diseño racional de las heterouniones híbridas y su optimización tecnológica basada en el conocimiento del material y las interfaces, lo que implica el uso de las técnicas avanzadas de caracterización óptica y química/estructural entre las heterouniones.

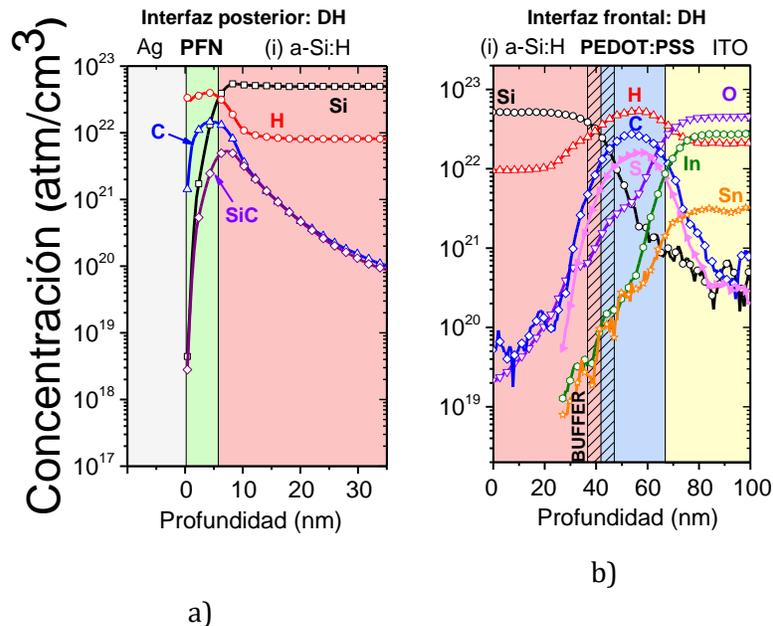
La estructura doble híbrida (DH) se fabricó manteniendo la interfaz frontal de la estructura híbrida (SH) y la interfaz posterior se reemplazó por (i) a-Si:H/PFN/Al. Los detalles de fabricación se muestran en el Capítulo 3.

5.3.1 SIMS y Mediciones AFM

En esta sección se presentan los perfiles de profundidad SIMS medidos para la estructura doble híbrida (DH): Vidrio/ITO/PEDOT:PSS/buffer/(i) a-Si:H/PFN/Al, en la que se propone una interfaz posterior orgánica/inorgánica, utilizando una capa de polímero PFN, mientras que la interfaz frontal se fabrica como en la estructura híbrida simple (SH): PEDOT:PSS/buffer/(i) a-Si:H. En ambas estructuras híbridas (DH y SH) se observó la reproducción de distribuciones de concentración similares como se observa en las **Figuras 5.12 (a-b)**.

La **Figura 5.12 a)** muestra la distribución de los elementos de ITO en la interfaz frontal, donde se observa que el estaño (Sn) de ITO cae abruptamente en la región buffer/PEDOT:PSS, esto puede ser causado por la interfaz inorgánica/orgánica que actúa como una barrera de bloqueo para la difusión de átomos de Sn en la capa intrínseca de silicio amorfo. Por el contrario, la interfaz PEDOT:PSS/ITO no es abrupta como esperábamos y muestra una importante difusión de elementos In y Sn en la capa PEDOT:PSS. La difusión de In y Sn puede ser causada por el proceso de degradación de ITO relacionado con la acidez de la capa PEDOT:PSS.

De Jong et al. [179] explican que las capas PEDOT:PSS absorben agua en el aire debido a la naturaleza hidrofóbica del PSS, generando un ambiente ácido y promoviendo la difusión de elementos de ITO en la capa polimérica. La cantidad de elementos ITO en la capa PEDOT:PSS y su degradación dependerá de las condiciones ambientales y esto aumenta a 3 órdenes de magnitud en las condiciones atmosféricas para dispositivos orgánicos.



Figuras 5.12 a-b. Formación de interfaces. a) interfaz posterior : PFN /(i)a-Si:H. b) interfaz frontal: (i)a-Si:H/ PEDOT:PSS.

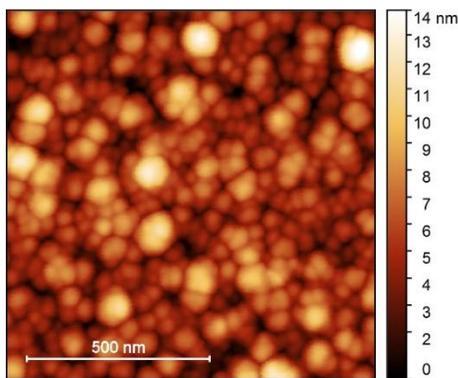
Este proceso ha sido bien identificado en dispositivos orgánicos que utilizan interfaces PEDOT:PSS/ITO y es un factor principal de degradación de los parámetros de rendimiento de los dispositivos de tipo orgánico [107][180][181].

El Buffer y las capas posteriores de a-Si:H se depositan encima de la capa del polímero PEDOT: PSS mediante un proceso de temperatura de 160°C (temperatura de sustrato o temperatura se calienta debido a plasma). En la literatura se ha discutido que la capa PEDOT:PSS puede dañarse por la exposición al plasma durante el crecimiento de capas de silicio utilizando PECVD o métodos de plasma [174], sin embargo, la optimización de las capas PEDOT:PSS en configuraciones de p-i-n da como resultado parámetros de rendimiento similares a los observados en configuraciones tipo n-i-p, donde las capas de PEDOT:PSS se depositan en la película delgada de silicio y no se expone al plasma [47]. Se necesitan más estudios para comprender el proceso de degradación de la interfaz PEDOT:PSS/ITO y es importante proponer estrategias para evitarlo, por ejemplo, la utilización de capas de barrera o soluciones de PEDOT:PSS de pH neutro [181].

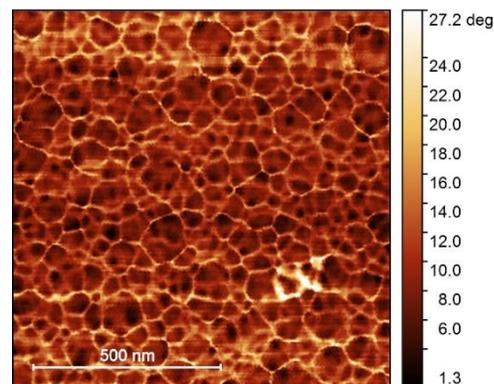
La **Figura 5.12 b)** representa la interfaz posterior de la estructura doble híbrida (DH) basada en: Al/PFN/ (i) a-Si:H. En esta interfaz el aluminio se utiliza como material de electrodo metálico, que ha demostrado ser beneficioso para la estructura híbrida [64]. La capa de PFN en el perfil SIMS de la **Figura 5.12 b)** se puede identificar debido a que predominan los elementos de C y H, esto demuestra que la capa de PFN tiene un espesor de < 10 nm considerando una caída del 50% en la concentración de C hacia la capa de silicio. Como se mencionó anteriormente, el perfil de profundidad SIMS de películas poliméricas muy delgadas puede verse afectado cuando el espesor de la capa analizada es comparable al espesor de la región de transición durante la pulverización catódica de iones. Además, el perfil de las películas ultrafinas se verá afectado por varios factores, como los contaminantes en interfaces profundas/superficiales [107], las condiciones instrumentales [182] o la topografía rugosa [106]; en este sentido se realizó un estudio adicional de la interfaz PFN/a-Si:H, para analizar la morfología la capa de PFN en silicio amorfo se realizaron mediciones de AFM y contraste de fase de AFM.

Las **Figuras 5.13 (a y c)** muestran las imágenes morfológicas de AFM de la película delgada de a-Si:H sobre sustrato de vidrio y en las **Figuras 5.13 (b y d)** las rugosidad de PFN depositada sobre la película a-Si:H.

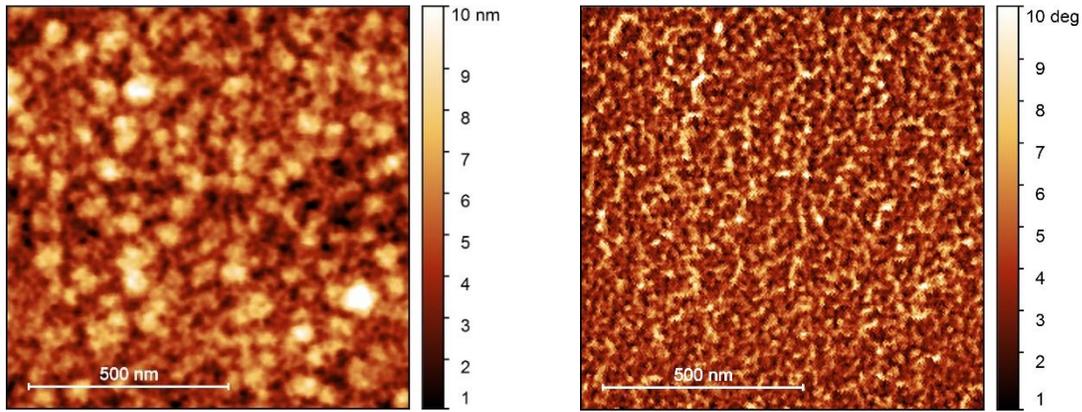
La capa de a-Si:H simple, sin algún otro material adicional, muestra un valor de rugosidad de 2.09 nm y la de PFN sobre a-Si:H muestra una superficie más lisa con una disminución en el valor de rugosidad a 1.52 nm. Es importante señalar que la rugosidad de la capa de a-Si:H es aproximadamente el 30% del espesor de la capa de PFN, entonces se espera que la capa de PFN siga en algún grado la morfología de la capa de silicio. La kurtosis evalúa la "agudeza" o "planitud" de la distribución de alturas en la superficie, indicando si la morfología presenta más picos concentrados y extremos ($Ku > 3$) o una distribución más homogénea y sin grandes variaciones ($Ku < 3$).



a) **Morfología a-Si:H**



b) a-Si:H contraste **de fase**



c) **Morfología** de PFN en la parte superior de a-Si:H

d) **PFN contraste de fase** en la parte superior de a-Si:H

Figura 5.13. Imágenes de morfología y contraste de fase de a-Si:H y PFN depositado sobre a-Si:H.

La skewness mide la asimetría de la distribución de alturas, señalando si la superficie está dominada por protuberancias ($Sk > 0$), lo que sugiere más elevaciones, o por depresiones o valles ($Sk < 0$), indicando una mayor presencia de porosidad [183]. Los valores de Skewness y kurtosis de ambas muestras indican que la capa de a-Si:H y la capa de PFN sobre a-Si:H tienen características similares dominadas por picos irregulares, los resultados de los parámetros estadísticos se muestran en la **Tabla 5.7**.

Tabla 5.7 Parámetros estadísticos de los datos morfológicos de a-Si:H y PFN sobre a-Si:H.

Muestra	Rugosidad (nm)	Skewness (Sk)	Kurtosis (Ku)
a-Si:H	2.09	0.75	1.004
PFN sobre a-Si:H	1.52	0.61	1.03

Las características de la rugosidad en la capa a-Si:H se reducen ligeramente con el depósito de la capa PFN, esto demuestra que la morfología del a-Si:H se conserva en la parte superior de la capa de PFN, cambiando la rugosidad de la superficie en sólo $\approx 0,5$ nm, por lo que esto mantiene la característica de poros.

En las **Figuras 5.13 (b y d)** se muestran las imágenes de contraste de fase por AFM de las capas de a-Si:H y PFN respectivamente, en comparación con sus imágenes de altura. La imagen de fase AFM es sensible a las fuerzas adhesivas, repulsivas y puede proporcionar información adicional para el análisis [184]. El vínculo entre las imágenes de fase y las características de composición se puede utilizar para adquirir información valiosa asociada a la naturaleza de la superficie [185].

En la **Fig. 5.13 d)** se presenta la imagen de fase de la capa PFN sobre a-Si:H mostrando una superficie homogénea, mientras que la distribución de contraste observada en la

superficie de la capa simple de a-Si:H ya no es visible (**Fig. 5.13 b**). Esto demuestra que la capa PFN hace un recubrimiento a nano escala sobre la superficie de la capa de a-Si:H con una cubierta uniforme que podría beneficiar la cobertura de agujeros pequeños o evitar la difusión de metal en la capa activa, lo que también puede mejorar las resistencias paralelas en las estructuras de los dispositivos fotovoltaicos [64]. Por otro lado, se ha observado que la capa de PFN es transparente al transporte de carga con espesores < 10 nm [140].

5.3.2 Resultados experimentales de mediciones I-V / EQE

Los resultados del estudio de la interfaz frontal muestran que la celda solar híbrida con espesor ~36nm tiene mejores características eléctricas que la celda de referencia, sin embargo, el V_{oc} sigue siendo más bajo en comparación con la estructura inorgánica. Para el diseño de la estructura doble híbrida (DH), se utilizaron como referencias los parámetros de fabricación utilizados de la estructura híbrida (SH) con una capa HTL de PEDOT:PSS de 36 nm (SH_1000 rpm). En la **Figura 5.14** se muestran los resultados de la sustitución de la interfaz posterior inorgánica (n) a-Si:H/Ag, por una interfaz orgánica (Al/PFN/a-Si:H), donde se observa que las características eléctrica del dispositivo mejoran considerablemente.

Para observar los resultados del desarrollo tecnológico de las estructuras híbridas y doble híbridas, en la **Figura 5.14** también se muestran las curvas I-V de la celda de referencia representadas por la gráfica en color negro, la gráfica en color azul representa la características eléctricas de la celda híbrida con interfaz frontal ITO/PEDOT:PSS y la gráfica en color rojo la celda doble híbrida con interfaz posterior PFN/Al.

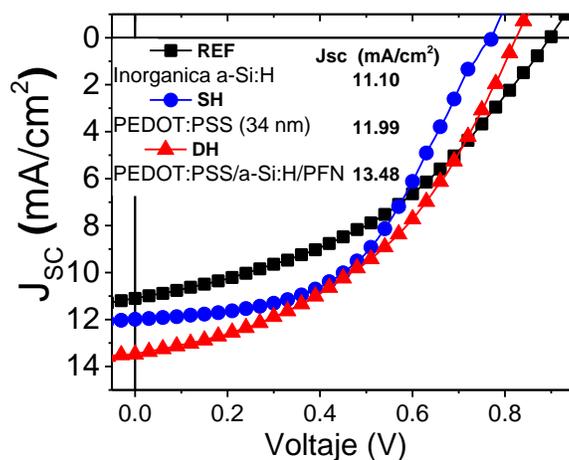


Figura 5.14 Características I-V bajo la iluminación de la estructura inorgánica de referencia (cuadrado), híbrida simple (círculo) con PEDOT:PSS a 1000 rpm (34 nm) y estructura doble híbrida (triángulo).

En la **Figura 5.14** se observa que la sustitución de la interfaz posterior inorgánica: (n) a-Si:H/Ag) por la interfaz (PFN/Al) da como resultado un aumento en el V_{oc} de ≈ 760 mV a ≈ 830 mV de la estructura doble híbrida (DH). En literatura se ha reportado que la capa orgánica de PFN actúa como una capa de bloqueo de huecos y mejora la recombinación del portador, la extracción de electrones y el momento dipolar en la interfaz posterior [64]. Además, la interfaz Al/PFN beneficia el potencial incorporado y la generación de un dipolo interfacial [64]. Estos dipolos reducen la función de trabajo relativa del Al, disminuyendo la barrera de energía para los electrones [175][186][187][188].

La construcción de interfaces orgánico/inorgánico muestra un incremento sustancial de las características eléctricas de las celdas solares híbridas y doble híbridas en comparación con la celda inorgánica de referencia. Los valores de los parámetros de rendimiento de las celdas solares descritas en este capítulo se muestran en la **Tabla 5.8** donde se observa que existe un impacto significativo en el aumento de la fotocorriente en las estructuras híbridas de interfaces (ITO/PEDOT:PSS) y además en la celda doble híbrida se tiene el valor de J_{sc} más alto de las tres estructuras. En la **Tabla 5.8** también se comparan los valores de la fotocorriente obtenida por las mediciones experimentales de EQE para las estructuras inorgánicas, híbridas simples y doble híbridas que se presentan en la **Figura 5.15**.

Tabla 5.8 Parámetros de eficiencia de la estructura de Referencia (REF), de las estructuras Híbridas (2000 y 1000 rpm) y de la estructura doble Híbrida.

Celda Solar	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)	J_{sc} (I-V) (mA/cm²)	J_{sc}(EQE) (mA/cm²)	J_{sc} Simulaciones
Inorgánica	9.0	40.68	4.06	11.1	-	-
Híbrida (2000 rpm)	7.6	52.89	3.67	9.15	7.63	7.63
Híbrida (10000 rpm)	7.6	50.38	4.59	11.99	9.5	10.3
Doble Híbrida	8.3	43.02	4.81	13.48	9.65	10.41

Entre los factores involucrados que dieron la mejora de $J_{sc} \sim 0.89$ mA/cm² de la celda híbrida simple (SH) respecto de la estructura de referencia (REF), se encuentra la transmitancia óptica de la capa PEDOT:PSS que es relativamente alta y la mejora de la colección de portadores de carga en la interfaz frontal PEDOT:PSS/a-Si:H [47][189]. En

la **Tabla 5.8** también mostramos otras características eléctricas de las estructuras que se estudiaron en esta investigación; la primer fila representa los parámetros de rendimiento de la celda de referencia, en la segunda fila los de la celda híbrida con interfaz frontal ITO/PEDOT:PSS (~77nm), en la tercer fila se muestran los resultados de la celda híbrida con interfaz ITO/PEDOT:PSS (~36nm)/Buffer y en la última fila se muestran las características eléctricas de las estructura doble híbrida (DH), donde se muestra un rendimiento eléctrico de $J_{sc} = 13,48 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 830 \text{ mV}$, $FF = 43,02 \%$ y $PCE = 4,81 \%$.

En la **Figura 5.15** se muestran las mediciones experimentales de EQE de los diferentes dispositivos fotovoltaicos analizados en este capítulo y la irradiancia estándar del espectro solar AM1.5. La irradiancia espectral informa sobre la cantidad de energía de luz solar por longitud de onda y en literatura sugieren que la curva de eficiencia de las celdas siga el perfil AM1.5. En la **Figura 5.15** se observa que las gráficas de las eficiencias cuánticas externas de los dispositivos: inorgánico, híbridos y doble híbrida, siguen el perfil de la irradiación solar excepto para longitudes de onda cerca del gap óptico.

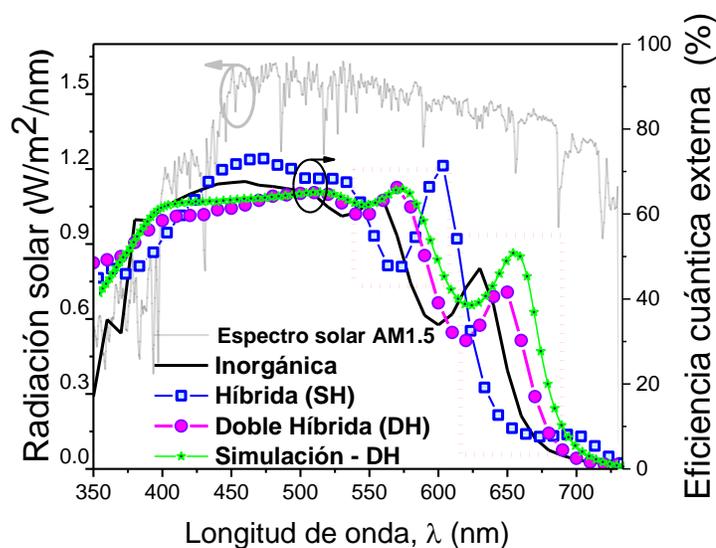


Figura 5.15 Eficiencia cuántica externa a) Curvas EQE (línea) representan la estructura inorgánica de referencia, b) estructura híbrida simple (cuadrado abierto) con PEDOT:PSS como HTL a 1000 rpm (34 nm) y c) estructura híbrida doble (círculo) representa la estructura híbrida doble junto con el EQE simulado (cruz) y el espectro AM1.5G.

La curva EQE de la estructura inorgánica muestra un EQE de ~18 % a 350 nm, mientras que para las estructuras híbridas simples y dobles híbridas el valor de la señal EQE aumenta a ~ 45 % en la misma longitud de onda. El aumento de la señal EQE a 350 nm se debe a la mejora de la interfaz frontal utilizando las capas interfaciales PEDOT:PSS/buffer/a-Si:H en estructuras híbridas simples y dobles. Por otro lado,

utilizando la interfaz PFN/Al en la estructura doble híbrida, la curva EQE puede aparentar tener un rango espectral más amplio en comparación con las estructuras inorgánicas e híbridas simples, sin embargo esto se debe al desplazamiento de los picos ubicados en 570 y 645 nm.

Desde el enfoque eléctrico la mejora de J_{sc} en la estructura doble híbrida se puede atribuir a la supresión en la recombinación de portadores por el bloqueo de huecos de la capa PFN en la interfaz posterior, además la capa de PFN suprime la acumulación de cargas espaciales netas en la estructura, lo cual proporciona un campo eléctrico alto entre las interfaces [64]. Ópticamente la sustitución de la capa inorgánica tipo (n) por una capa de PFN de 10 nm de espesor en la interfaz posterior, representa potencialmente una mejora de $\sim 40\%$ de transmitancia, que podría beneficiar la reflexión de la luz desde el contacto posterior a la capa activa; la comparación de la transmitancias de las películas tipo (n) y PFN se muestran en la **Tabla 5.9**.

La capa PFN presentan una transmitancia media superior a la observada en las capas inorgánicas dopadas de tipo (p) y tipo (n) en el intervalo de 350 a 750 nm. Esta característica es una ventaja importante de las películas orgánicas estudiadas para la sustitución de las capas inorgánicas dopadas en celdas solares de silicio como se muestra en literatura [64] [66]. Debido a la mayor transmitancia de la capa PFN en comparación con la capa (n) a-Si:H, se incrementa la reflexión de la luz desde la interfaz posterior. La luz incidente con longitudes de onda superiores a 500 nm puede llegar al contacto posterior, reflejarse hacia la capa activa y, de este modo, aumentar la J_{sc} .

Tabla 5.9 Espectros de transmitancia óptica $T(\lambda)$ de la capas: inorgánica dopada (película de silicio dopado con fósforo) y de polímero orgánico (PFN) depositadas sobre sustrato de vidrio.

Interfaz Posterior	
Tipo (n)	PFN
$T_{\text{promedio}} = 48.54 \%$	$T_{\text{promedio}_{36\text{nm}}} = 88.27 \%$
$J_{sc} = 11.1 \text{ mA/cm}^2$	$J_{sc} = 13.48 \text{ mA/cm}^2$

Los valles y picos que se observan en las curvas de EQE de la **Figura 5.15** se deben principalmente a las múltiples reflexiones del haz incidente a lo largo de su paso por las diferentes capas que constituyen las celdas solares; si el haz incidente y reflejado interfieren constructivamente, entonces surgen picos de absorbancia; por otro lado, si estos haces u ondas electromagnéticas interfieren destructivamente, aparecen caídas en los espectros de absorbancia como se muestra en la **Figura 5.15**. Un análisis más exhaustivo sobre el impacto óptico de estas interfaces se muestra mediante simulaciones ópticas.

5.3.3 Análisis de pérdidas ópticas

En general la luz que se absorbe en todas las capas de las celdas solares depende del coeficiente de absorción y del grosor de los materiales. Toda la absorción diferente a la capa activa son pérdidas que se conocen como absorción parásita; con el fin de estudiar estos mecanismos de pérdidas de los dispositivos fotovoltaicos, utilizamos simulaciones ópticas para reproducir los resultados experimentales de EQE y de esta forma también :

- Validar la aplicabilidad de los modelos ópticos como una técnica de apoyo en la descripción y optimización de dispositivos fotovoltaicos.
- Demostrar la fiabilidad del proceso de deposición de las capas orgánicas de las estructuras fabricadas a altas temperaturas y bajo vacío.
- Unificar de forma cualitativa las características ópticas y eléctricas de las estructuras híbridas y cuantitativamente conectar con los resultados estructurales de los dispositivos con las pérdidas ópticas debidas a la reflexión y la absorción parásita mediante los resultados experimentales de EQE.

Utilizando como parámetros de entrada el índice de refracción complejo y los grosores de los materiales, se realizaron las simulaciones ópticas de EQE de la estructura doble híbrida, utilizando el software e-ARC que se basa en el formalismo de matriz de transferencia unidimensional y admitancia óptica y de esta forma se modela la distribución de las pérdidas ópticas de la estructura multicapa; en este proceso se construye la curva de EQE utilizando las constantes ópticas de los materiales caracterizados y se ajusta a los datos experimentales de EQE; los espesores estimados de los electrodos y la capa activa permanecieron fijos con un margen de error inferior al 10%. En la **Figura 5.16** se muestran los resultados del ajuste de la curva calculada de EQE y la experimental.

La baja absorción de fotones que se observa para longitudes de onda ≤ 450 nm se debe principalmente a la absorción parásita del ITO y la capa tipo Buffer; la región en amarillo representa la absorción de la capa activa que contribuye a foto-generación de portadores; para longitudes de onda ≥ 550 se observa la absorción del electrodo de Al. En la **Tabla 5.10** se comparan las pérdidas ópticas de la estructura doble híbrida con la estructura inorgánica. La **Tabla 5.10** muestra la comparación de dos parámetros importantes de la caracterización eléctrica de las celdas solares y se compara con la transmitancia promedio de la estructura inorgánica y doble híbrida. Se observa que la celda con capas orgánicas tipo (p y n) además de tener mejores parámetros de rendimiento también es aproximadamente 5.5 % más transparente que la celda inorgánica, lo cual implica un excelente desarrollo tecnológico ya que se han podido reducir las pérdidas ópticas en las estructuras y mejorar los parámetros de salida de los

dispositivos, ya que comúnmente el aumento de transparencia de las celdas solares implica la disminución del factor de llenado como lo reportan algunos autores en literatura [6][190].

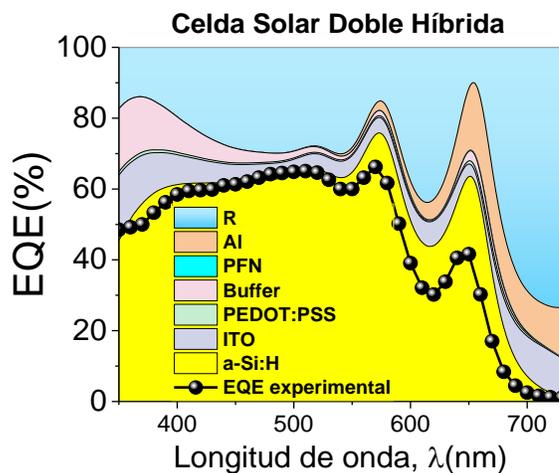


Figura 5.16 Eficiencia cuántica externa (EQE). a) gráfica en línea – punto representa los datos experimentales de EQE; b) la región en azul representa las pérdidas por reflectancia; c) los diferentes colores representan la región de absorción de los materiales respecto de la longitud de onda.

La curva simulada de EQE muestra una buena concordancia con la curva experimental en casi todos los espectros con un valor simulado $J_{sc}(\text{calc})$ de 10.41 mA/cm^2 y un valor experimental de 9.65 mA/cm^2 . Las pequeñas diferencias entre las curvas experimentales y simuladas pueden atribuirse a las limitaciones del método de simulación, que solo proporciona información de la respuesta óptica ideal, y no se consideran los mecanismos de transporte de carga o recolección. Finalmente es importante tener en cuenta que la estructura DH tiene las mejores características de rendimiento con un $\text{PCE} = 4.83 \%$, y se ha fabricado reduciendo las etapas de fabricación de alto vacío y temperatura en un proceso sin dopaje.

Los valores de transmitancia promedio (AVT) que se presentan en la **Tabla 5.9** muestran que la celda solar doble híbrida está 5% por debajo de la transmitancia promedio de la celda solar de referencia (Inorgánica), de igual manera los valores de $J_{sc}(\text{I-V})$ se observa que la celda solar que tiene menor transmitancia promedio es la que posee mejores características eléctricas como se mostró en los resultados de la **Tabla 5.5**. La transmitancia total de la celda doble híbrida se muestra en la **Figura 5.17**.

Las estructuras híbridas fabricadas en este trabajo presentan una interfaz bien definida en el perfilado SIMS, con una excelente correspondencia con el espesor esperado de las capas inorgánicas y orgánicas, lo que demuestra la compatibilidad de los procesos de deposición orgánico-inorgánico. Estos resultados resaltan el potencial de la capa

orgánica como un sustituto viable de las capas inorgánicas dopadas en tecnologías de silicio, como las películas delgadas a-Si:H o las celdas solares cristalinas [191].

Tabla 5.10 Rendimiento eléctrico y óptico de celdas solares: Doble Híbrida e Inorgánica.

Dispositivos Fotovoltaicos		Inorgánica	Doble Híbrida
		$J_{sc}(I-V) = 11.2 \text{ mA/cm}^2$	$J_{sc}(I-V) = 13.48 \text{ mA/cm}^2$
		FF= 40.68 %	FF=43.02%
AVT(%) (350 ~700nm)		17.79	16.82
J_{sc} (Calculada)	Reflectancia	8.917	7.44
	Interfaz frontal	2.033	1.97
	Capa activa	10.25	11.25
	Interfaz posterior	0.837	1.254
J_{sc} (Total)		22.04	22.04

La última fila de la **Tabla 5.10** muestra el valor ideal de J_{sc} que podrían tener los dispositivos si no existieran pérdidas por reflectancia o por absorción parasita; en ambas estructuras, la J_{sc} máxima que podría producir el dispositivo es 22.04 mA/cm², este resultado se debe a que la capa activa (a-Si:H) de la celda solar doble híbrida se fabricó bajo las mismas condiciones que la celda solar inorgánica y por lo tanto las características ópticas son las mismas. Las columnas dos y tres de la **Tabla 5.10** representan los resultados de las celdas solares inorgánica y doble híbrida respectivamente, donde los diferentes colores hacen referencia a las características de las interfaces frontal y posterior. El orden de las filas representa las pérdidas ópticas por interfaces de acuerdo con los dispositivos de estudio.

En la interfaz frontal de la celda inorgánica (**Figura 5.1b**), se mostró que es complicado definir la región interfacial (i) a-Si:H /buffer Si-C (degradado)/ (p) a- SiC:H:B; esto debido a que la capa buffer de Si-C se degrada de silicio a carbono, por lo cual no se pudieron definir las interfaces entre las capas (i)a-Si:H, Si-C:H (buffer) y tipo p (a-SiC:H:B), pero si se observan las interfaces ITO/tipo (p). En el caso de las interfaces frontal de la celda doble híbrida está bien definida la interfaz PEDOT:PSS / ITO (**Figura 5.12 a**), sin embargo, debido a la capa tipo buffer no es posible observar la interfaz a-Si:H/Buffer.

El grosor de la capa tipo (p) que constituye uno de los elementos de la interfaz frontal es semejante a 10nm y la de PEDOT:PSS <10nm; en cuanto a los índices de refracción para $\lambda(600\text{nm})$, el índice de refracción de la capa tipo (p) es 2.4 y n (PEDOT:PSS)= 2.1; los resultados de las simulaciones ópticas muestran un cambio abrupto de reflectancia calculada de estructura inorgánica a la híbrida.

En la **Figura 5.17** se muestra la transmitancia experimental total de la estructura donde podría interpretarse que casi el 100 % de la energía incidente está contribuyendo a la $J_{sc}(EQE)$, sin embargo por las simulaciones ópticas sabemos que del 100 % de la energía incidente, para la estructura doble híbrida, el 36 % se pierde en forma de reflectancia, cerca del 13 % de la radiación electromagnética es absorbida y el resto contribuye a la generación que foto portadores que es alrededor del 51% de la radiación total.

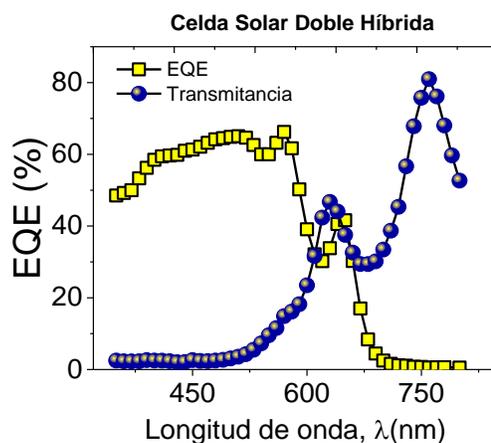


Figura 5.17 Transmitancia total de la celda solar doble híbrida (DH) y medición experimental de EQE.

5.4 Resumen

En el **Capítulo 5** investigamos sistemáticamente las interfaces híbridas de heterounión para el desarrollo de una nueva estructura libre de dopados PEDOT: PSS / a-Si: H / PFN utilizando SIMS y simulación óptica para aplicaciones fotovoltaicas. Los perfiles de profundidad SIMS demuestran la integridad y la buena definición de las capas de polímero PFN y PEDOT:PSS a través de la estructura híbrida. Se ha demostrado que la capa PEDOT:PSS genera degradación del ITO con la difusión de Sn e In en la capa polimérica. Además, PFN demuestra integridad y definición de profundidad en las mediciones SIMS y una excelente nano cobertura de la superficie a-Si: H que actúa como una buena capa de bloqueo de agujeros. La sustitución de la capa (p) a-Si:H por PEDOT:PSS en la estructura híbrida fabricada da como resultado un J_{sc} más alto y un V_{oc} más bajo que la estructura de referencia inorgánica. La capa PEDOT:PSS aumenta la transmitancia de la interfaz frontal, pero genera interferencias ópticas que aumentan las pérdidas J_{sc} debido a la reflectancia. Estas pérdidas pueden reducirse mediante el ajuste del espesor de la película de polímero en configuraciones planas.

Las mejores características de rendimiento ($J_{sc}= 13.48 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} =830 \text{ mV}$, $FF = 43.02 \%$ y $PCE = 4.81 \%$) se obtuvieron para la nueva estructura basada en la

interfaz de heterounión híbrida doble. La estructura híbrida doble da como resultado el mayor J_{sc} y PCE obtenido en comparación con el de las muestras de referencia simples e inorgánicas. La interfaz híbrida posterior mejora el V_{oc} de ≈ 760 mV a ≈ 830 compensando la pérdida de V_{oc} debido a la interfaz frontal PEDOT:PSS/Si:H. La buena concordancia entre EQE simulada y experimental utilizando el espesor esperado de las capas demostró la fiabilidad del proceso de depósito de las capas orgánicas para la fabricación de estructuras híbridas. El uso de las heterouniones híbridas propuestas tiene el potencial de simplificar el proceso de fabricación de celdas solares de silicio al reducir las etapas de vacío y alta temperatura y eliminar el uso de gases dopantes tóxicos sin reducir las características de rendimiento.

6 Estudio optoelectrónico de celdas solares a base de perovskita

Las constantes ópticas y las propiedades electrónicas de PEDOT:PSS reportadas en la literatura varían ampliamente [53]–[56], esto puede complicar la selección de los parámetro de entrada y la interpretación de los resultados simulados, particularmente cuando se incluye este material en la interfaz frontal en celdas solares, [46] [48] [49]. En este Capítulo estudiamos el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos a través de las pérdidas ópticas en los dispositivos debido a la capa HTL y conectamos estos resultados en las simulaciones eléctricas.

6.1 Avances en la investigación de celdas solares de perovskita: Simulaciones y Diseño de materiales.

En literatura comúnmente se reporta el control de los procesos de depósito de las celdas solares, así también como las técnicas de procesamiento de soluciones [20] que se utilizan para el depósito de semiconductores orgánicos como PFN, PC₆₀M, BCP o PEDOT:PSS, pero no es tan común que reporten los parámetros que describen las propiedades ópticas de los materiales. Por otra parte, los procesos físicos subyacentes en la estructura fotovoltaica son altamente complejos y requieren modelos matemáticos y simulación numérica para el diseño, análisis y optimización del rendimiento de los dispositivos.

En el Capítulo 4 se presentaron los resultados de la caracterización óptica de PEDOT:PSS (*Clevios Al 4083*) y se observaron variaciones de las constantes ópticas que cuestionan la elección del modelo para la extracción de (n y k). En este Capítulo se presentan los resultados del estudio comparativo sobre las constantes ópticas de PEDOT:PSS. El estudio se realizó a través de simulaciones ópticas / eléctricas y se ajustaron a las curvas experimentales de EQE e I-V de una celda solar a base de perovskita que se fabricó en el instituto de físico química en Alemania. La interfaz posterior está formada por una combinación de éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PC₆₀BM) y 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (BCP) que actúa como ETL y la interfaz frontal de la estructura está formada por el polímero conductor poli (3,4-etilendioxitiofeno): poli (4-estireno sulfonato) (PEDOT: PSS) como HTL.

Los objetivos abordados en este capítulo son: a) investigar la integración de simulaciones ópticas y eléctricas de una estructura PSC que comprende una capa activa MAPbI₃ con PEDOT:PSS en la interfaz frontal, b) estudiar el efecto de la selección del

modelo óptico, basado en los datos experimentales de las capas, aplicado en las simulaciones eléctricas y ópticas, y c) proporcionar información sobre el impacto de la omisión de las pérdidas ópticas en las simulaciones eléctricas y como esto afecta los parámetros de rendimiento.

6.1.1 Estudio del efecto de la selección del modelo óptico

Modelo óptico y simulación.

En esta sección realizamos las simulaciones ópticas utilizando el método de admitancia óptica y el método de matriz de transferencia (TMM) con el software e-ARC [91], [92], [192], este método es adaptable y ampliamente utilizado para analizar el impacto de la luz solar incidente en celdas solares complejas [93][54][55], esto lo hace ideal para modelar la celda solar a base de perovskita y estudiar en particular los cambios significativos en la interfaz frontal de la estructura: ITO/PEDOT:PSS / MAPbI₃/ PC₆₀BM / BCP/Ag.

En este capítulo se muestra el impacto de la elección de modelos ópticos, como Tauc-Lorentz-Drude o B-spline, en la caracterización de materiales, con especial atención en el PEDOT:PSS. Los datos obtenidos del análisis óptico se conectan con el rendimiento eléctrico mediante simulaciones en SCAPS-1D, lo que permite reproducir las curvas experimentales de corriente-voltaje. Este enfoque se presenta como un método flexible para optimizar teóricamente el rendimiento de los dispositivos.

Los valores del índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) calculados de las capas ITO, PCBM, BCP y MAPbI₃ se describen en el Capítulo 4. Los valores del índice de refracción obtenidos a una longitud de onda de 560 nm para las películas mencionadas fueron 1.96, 2.19, 1.39 y 2.72, respectivamente; estos valores son consistentes con los reportados en la literatura [53] [26], [28], [114], [139].

En la **Tabla 6.1** se muestran las constantes ópticas de la película PEDOT:PSS que se calcularon utilizando los modelos TDL y B-spline ajustados a las mediciones por transmitancia y elipsometría respectivamente.

De los valores de las constantes ópticas de PEDOT:PSS (AL 4083) que se mostraron en la **Figura 4.26** del Capítulo 4, se observó que índice de refracción calculado por el modelo B-spline oscila entre 1.59 y 1.43, mientras que el modelo TDL tiene valores que oscilan entre 1.44 y 1.28 para longitudes de onda en el rango de 300 a 900 nm [26] [59]–[61], [156]. Los índices de refracción para los modelos TLD y BSPL en la longitud de onda fija de 420 nm fueron 1.35 y 1.55, respectivamente, de acuerdo con los datos informados [59]–[61], [156].

Tabla 6.1. Constantes ópticas de PEDOT :PSS (Clevios PVP Al 4083) en $\lambda = 500$ nm.

Constantes ópticas	n	k
B-spline	1.52	0.02
Tauc-Lorentz -Drude (TDL)	1.31	0.12

Las simulaciones de EQE se realizaron utilizando el software e-ARC; los parámetros de entrada fueron los espesores de capa que se obtuvieron del ajuste realizado al espectro de transmitancia experimental de los diferentes materiales y que se corroboraron mediante mediciones de perfilometría, es importante señalar que los valores estimados de espesor de las capas tuvieron una estrecha correlación entre lo teórico y experimental. Los espesores utilizados para las simulaciones fueron 53 nm para PEDOT:PSS, 330 nm para MAPbI₃, 21 nm para PC₆₀BM y 9 nm para la capa BCP. Los espesores del ITO y del contacto posterior se fijaron en 143 nm y 100 nm, respectivamente.

También se utilizaron como parámetros de entrada las propiedades ópticas (n, k) de cada material respectivamente que se describieron en el Capítulo 4; los resultados obtenidos muestran que se logró un ajuste teórico cercano a la transmitancia experimental de cada película, utilizando diferentes modelos ópticos de acuerdo con las características intrínsecas del material.

Los modelos ópticos utilizados para las películas delgadas de PC₆₀BM , BCP y MAPbI₃ fue Tauc-Lorentz (TL) y para las capas de ITO y PEDOT:PSS (AL 4083) fueron una combinación de los modelos: Tauc Lorentz Drude (TLD) en mediciones espectrales de transmitancia y B-spline sobre la misma muestra de PEDOT:PSS que se usa comúnmente con mediciones de elipsometría [26].

El índice de refracción complejo es la parte crucial de los procesos de simulaciones ópticas (EQE) ya que describe los procesos de reflexión, transmisión y absorción de la estructura multicapa: ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PC₆₀BM/BCP/Ag. Una vez conocida la distribución de la luz, se puede calcular la eficiencia cuántica externa (EQE) asumiendo que se recogen todos los portadores fotogenerados (sin pérdidas eléctricas) como se muestra en las **Figura 6.1** y **Figura 6.2**.

Debido a que uno de los objetivos es mostrar las diferencias de las constantes ópticas que se extrajeron de una misma película de PEDOT:PSS (AL 4083), en la **Figura 6.1** se muestra la absorción de fotones por capa y también la absorción de fotones que contribuyen a la fotocorriente (región amarilla).

Para la simulación de esta estructura se utilizó como capa transportadora de huecos (HTL) PEDOT:PSS (AL 4083) caracterizado por mediciones espectrales de transmitancia y el modelo de Tauc Lorentz Drude (TLD). En la misma la **Figura 6.1** se observa que cada región representa la cantidad de fotones que se pierden en forma de absorción parasita.

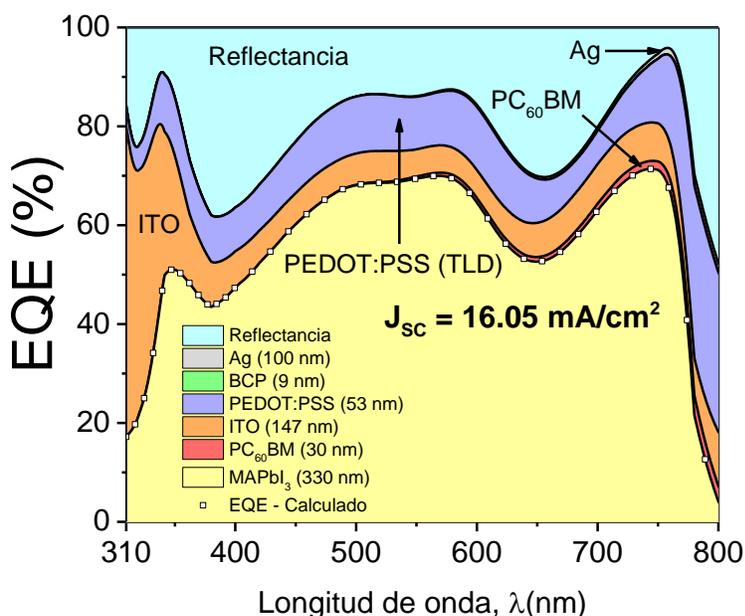


Figura 6.1. Simulaciones ópticas de EQE, pérdidas por absorción parasita, reflectancia total del dispositivo y fotocorriente generada/extraída para: a) dispositivo PSC que usa PEDOT:PSS (AL 4083). Parámetros extraídos de constantes ópticas TLD ($n = 1.35$ a 420 nm)

Para ilustrar las diferencias de los índices de refracción de PEDOT:PSS (AL 4083) debido a la elección del modelo, en la **Figura 6.2** se muestran las simulaciones de la misma estructura: ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PC₆₀BM/BCP/Ag, pero ahora utilizando los resultados de la extracción de las constantes a partir la medición con ángulo variable (elipsometría) utilizando el modelo B-spline, que se usa comúnmente [26].

Las **Figuras 6.1 y 6.2** muestran las simulaciones ópticas del EQE del PSC, que ilustran las pérdidas por absorción parasita, la reflectancia total del dispositivo y la fotocorriente generada/extraída usando: a) las constantes ópticas de PEDOT:PSS que se obtuvieron mediante el modelo TLD ($n = 1.35$ a 420 nm) y b) las características PEDOT:PSS obtenidas del modelo BSPL ($n = 1.55$ a 420 nm). En ambos casos, el EQE simulado muestra un aumento en la absorción de fotones en la región visible con cuatro picos prominentes ubicados aproximadamente a 350, 480, 580 y 760 nm, seguido de una disminución en la región del infrarrojo cercano del espectro a 826 nm.

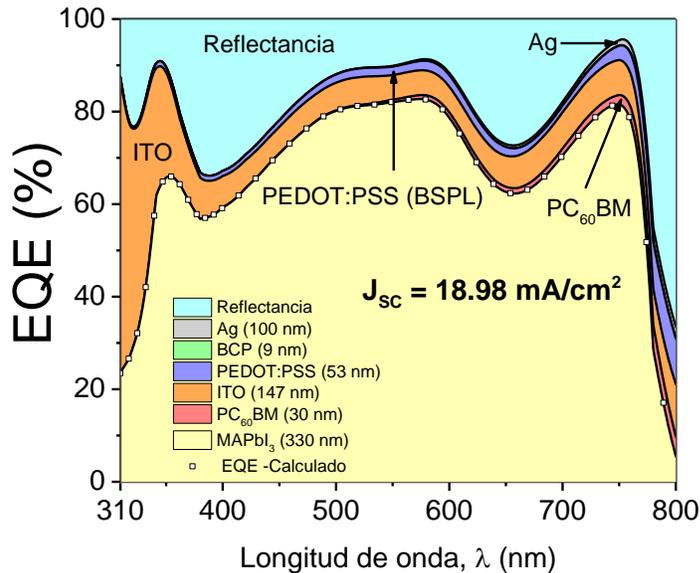


Figura 6.2 Simulaciones ópticas de EQE, pérdidas por absorción parásita, reflectancia total del dispositivo y fotocorriente generada/extraída para: b) dispositivo PSC que usa parámetros de PEDOT: PSS extraídos de las constantes ópticas BSPL ($n = 1.55$ a 420 nm).

Es importante señalar que el coeficiente de extinción de la capa MAPbI₃ exhibe absorción de fotones a partir de la región ultravioleta (**Figura 4.10**); sin embargo, la absorción ultravioleta de la estructura del PSC está limitada debido a la absorción parásita por parte del electrodo frontal de ITO. Se ha observado que el TCO puede reducir la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) en aproximadamente 3 mA/cm^2 [53]. Por lo tanto, para lograr mayores eficiencias en los dispositivos PSC, es crucial minimizar la absorción parásita de la capa de ITO.

Las **Figuras 6.1 y 6.2** comparan el EQE óptico simulado del PSC utilizando una capa PEDOT:PSS de 50 nm de espesor con constantes ópticas obtenidas mediante: a) modelos TLD y b) BSPL. Los valores calculados para la absorción parásita y la reflectancia total del PSC simulado se muestran en la **Tabla 6.2**. Idealmente, la capa activa de MAPbI₃ puede generar un J_{sc} total de $\approx 27.94 \text{ mA/cm}^2$ en el PSC sin considerar las pérdidas por absorción parásita y la reflectancia total del dispositivo. Sin embargo, en la Simulación A (**Figura 6.1**), cuando se emplean las constantes ópticas TLD para la capa PEDOT:PSS, hay una pérdida total aproximada de J_{sc} de 6.09 mA/cm^2 (21.80%) atribuida a la absorción parásita.

Estas pérdidas se distribuyen de la siguiente manera: capas ITO (7.48%), PEDOT:PSS (TLD) (12.72%), PC₆₀BM (1.04%), BCP (0.01%) y Ag (0.55%). Además, se pierden 5.81 mA/cm^2 (20.78%) debido a la reflectancia total del dispositivo, dejando solo 16.05

mA/cm^2 (57.42%) de los portadores fotogenerados recogidos en la capa activa. Por otro lado, en la simulación B (**Figura 6.2**), utilizando las constantes ópticas BSPL para la capa PEDOT:PSS, se tiene una pérdida total de 3.34 mA/cm^2 (11.95%) que se debe a la absorción parásita.

Las pérdidas se distribuyen de la siguiente manera: capas ITO (7.27%), PEDOT:PSS (BSPL) (2.72%), PC_{60}BM (1.27%), BCP (0.01%) y Ag (0.67%). Además se pierden 5.62 mA/cm^2 (20.13%) debido a la reflectancia total del dispositivo, dejando 18.98 mA/cm^2 (67.93%) de los portadores fotogenerados recogidos en la capa activa. Un aspecto crucial que ilustran estos resultados es el impacto del uso de constantes ópticas de PEDOT:PSS, obtenidas de dos modelos diferentes: B-spline y TLD.

Tabla 6.2. Absorción parásita de cada capa y las pérdidas totales por reflectancia del dispositivo PSC utilizando las constantes ópticas TLD y BSPL para la capa PEDOT:PSS.

Capa	Espesor (nm)	Pérdidas ópticas de J_{sc} (mA/cm^2)	
		Simulación A con PEDOT:PSS (TLD)	Simulación B con PEDOT:PSS (BSPL)
ITO	147	2.09 (7.48 %)	2.03 (7.27 %)
PEDOT:PSS	53	3.55 (12.72%)	0.76 (2.72 %)
PC_{60}BM	30	0.29 (1.04 %)	0.36 (1.27 %)
BCP	9	0.002 (0.01 %)	0.003 (0.01 %)
Ag	100	0.15 (0.55 %)	0.19 (0.67 %)
Reflectancia	-	5.81 (20.78 %)	5.62 (20.13 %)

La principal diferencia observada radica en la diferencia del índice de refracción y coeficiente de extinción obtenidos para la capa PEDOT:PSS por los dos modelos diferentes. Esto da como resultado un menor coeficiente de absorción del polímero conductor para el modelo BSPL, lo que se refleja en menores pérdidas por absorción parásita, mostrando valores de J_{sc} más altos para el PSC usando la simulación BSPL. La simulación A (**Figura 6.1**) de EQE (TLD) muestra un valor de absorción parásita mayor de 3.55 mA/cm^2 en la capa PEDOT:PSS en comparación con la simulación B usando las constantes ópticas del modelo BSPL con un valor de 0.76 mA/cm^2 .

La **Figura 6.3** muestra el J_{sc} total simulado de PSC en función de los espesores de capa de PEDOT:PSS (10 a 65 nm) y MAPbI_3 (250 a 400 nm) para los casos **A** y **B**. En ambos casos la J_{sc} total aumenta con la disminución del espesor de PEDOT:PSS. En el caso **A**, el valor máximo de J_{sc} total es de (19.96 mA/cm^2) y se observa con un espesor PEDOT:PSS < 13 nm que se encuentra limitado por el espesor de MAPbI_3 entre 305 y 370 nm. En el caso **B**, el máximo valor de J_{sc} (20.43 mA/cm^2) también se obtiene con la capa más delgada de PEDOT:PSS y un espesor de MAPbI_3 entre 305 y 370 nm.

Las simulaciones ópticas de EQE muestran que para obtener valores de $J_{sc} \approx 20 \text{ mA/cm}^2$ en la estructura PSC usando PEDOT:PSS en la interfaz frontal, el espesor de la capa debe optimizarse cuidadosamente. Estos resultados son consistentes con los hallazgos experimentales en la literatura, donde se ha investigado la optimización del espesor de PEDOT:PSS [193]. Sin embargo, **es importante tener en cuenta que la obtención de un espesor mínimo de PEDOT:PSS puede verse limitada mediante técnicas de depósito experimentales.**

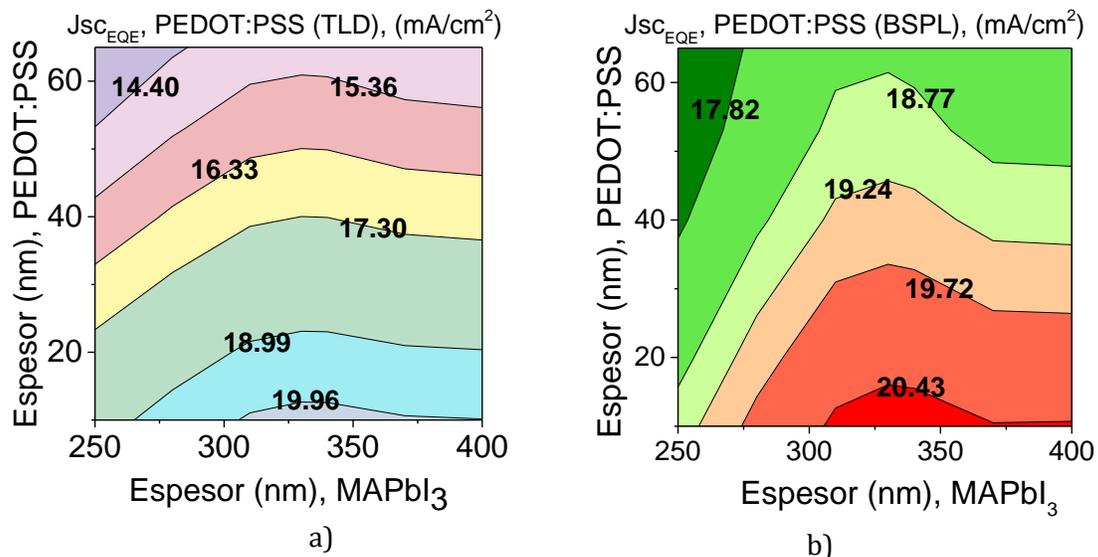


Figura 6.3 Simulación de corriente total de cortocircuito (J_{sc}) del dispositivo PSC en función de las variaciones de espesor de las capas PEDOT:PSS (10 a 65 nm) y MAPbI₃ (250 a 400 nm). Se utilizaron las propiedades ópticas del PEDOT:PSS, que se obtuvieron a partir del modelo TLD (simulación A) y del modelo BSPL (simulación B).

En esta sección se presentaron las fuentes de pérdidas ópticas que limitan la eficiencia de las estructuras fotovoltaicas. Además, se determinó el espesor óptimo de la capa de transporte de huecos (HTL) PEDOT:PSS y la capa activa MAPbI₃.

6.1.2 Integración de simulaciones ópticas y eléctricas de una estructura PSC

Para investigar la influencia de las propiedades ópticas y eléctricas de las capas en las características de rendimiento de los PSC, los resultados de la simulación óptica se integraron con simulaciones eléctricas utilizando el software SCAPS. Las simulaciones ópticas se realizaron incorporando cálculos de reflexión total de e-ARC (simulación A) y utilizando constantes ópticas derivadas del modelo TLD para la capa PEDOT:PSS. Los parámetros calculados, incluido el coeficiente de absorción, la banda prohibida y el espesor de las capas restantes (MAPbI₃, PC₆₀BM y BCP), junto con la reflectancia total del dispositivo obtenida de las simulaciones EQE, se utilizaron como datos de entrada

en SCAPS para realizar las simulaciones de las curvas (I-V) y garantizar la confiabilidad de los resultados.

Simulaciones eléctricas del PSC SCAPS-1D

Las simulaciones eléctricas se realizaron utilizando el software: Solar Cell Capacitance Simulator One Dimension (SCAPS-1D) [56]. Para comprender la relación entre la respuesta óptica y eléctrica de los dispositivos fotovoltaicos se simuló la curva de corriente voltaje (I-V) a partir de las propiedades ópticas obtenidas y el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ de los materiales. Adicionalmente, integramos la reflectancia total simulada del dispositivo (obtenida de las simulaciones ópticas EQE) para considerar los efectos de interferencia óptica. Las propiedades optoelectrónicas de las películas PEDOT:PSS, PC₆₀BM, BCP y MAPbI₃ se utilizaron como parámetros de entrada en las simulaciones eléctricas. Todos los parámetros físicos y eléctricos que requiere SCAPS 1D para cada capa de material que se implementaron en este trabajo se encuentran en la **Tabla 6.3**, el espesor, la banda prohibida y el coeficiente de absorción son valores experimentales.

Tabla 6.3. Parámetro de entrada inicial de los materiales utilizados en la simulación SCAPS-1D.

parámetros	PEDOT:PSS	MAPbI₃	PC₆₀BM	BCP
Espesor (nm)	53	330	30	9
E_g (eV)	2.31	1.58	2.4	3.43
χ (eV)	3	3.87	3.8	4.2
ϵ_r	3	6.6	3.9	4
μ_e (cm²/vs)	9×10^{-2}	2.7	9×10^{-3}	9×10^{-3}
μ_h (cm²/vs)	5×10^{-4}	2.7	5×10^{-3}	5×10^{-3}
N_A (cm⁻³)	1×10^{19}	1×10^{16}	0	0
N_D (cm⁻³)	0	1×10^{16}	1×10^{18}	1×10^{21}
N_C (cm⁻³)	1.0×10^{21}	1.9×10^{19}	2.2×10^{19}	2.2×10^{15}
N_V (cm⁻³)	1.0×10^{21}	1.2×10^{18}	2.2×10^{19}	1.8×10^{17}
N_t (cm⁻³)	1×10^{14}	1×10^{13}	1×10^{14}	1×10^{14}

Otros parámetros del material, como la afinidad electrónica (χ), la permitividad dieléctrica (ϵ_r), la movilidad del portador (μ), la velocidad térmica del portador ($V_{e,h}$), la densidad de banda efectiva de estados ($V_{C,B}$), el dopaje. ($N_{D,A}$), y los defectos totales de la capa (N_t), se obtuvieron de la literatura [33], [35], [36], [42], [194], [195].

Se consideraron las funciones de trabajo para los contactos delantero (ITO) y posterior (Ag), con valores de 4.06 y 4.2 eV, respectivamente. Se asumió una velocidad de recombinación superficial de huecos de 1.0×10^7 cm/s para los contactos frontal y posterior [45][196].

Los diagramas de bandas de energía que se observan comúnmente en la literatura se basan en la regla de afinidad electrónica y se utilizan para explicar el comportamiento electrónico de sistemas ideales. Sin embargo, en determinadas situaciones los niveles de defectos electrónicos dominan las propiedades eléctricas de los semiconductores de película delgada, para casos de sistemas no ideales, el uso del nivel de Fermi (E_F) como nivel de referencia para interpretar los diagramas de bandas de energía, podría proporcionar información relevante para identificar posibles mejoras, con el fin de optimizar el rendimiento y la estabilidad de PSC [197][198]. Las **Figuras 6.4 (a-b)** muestran la estructura del PSC y el diagrama de banda de energía en equilibrio que se obtuvo a partir de simulaciones eléctricas.

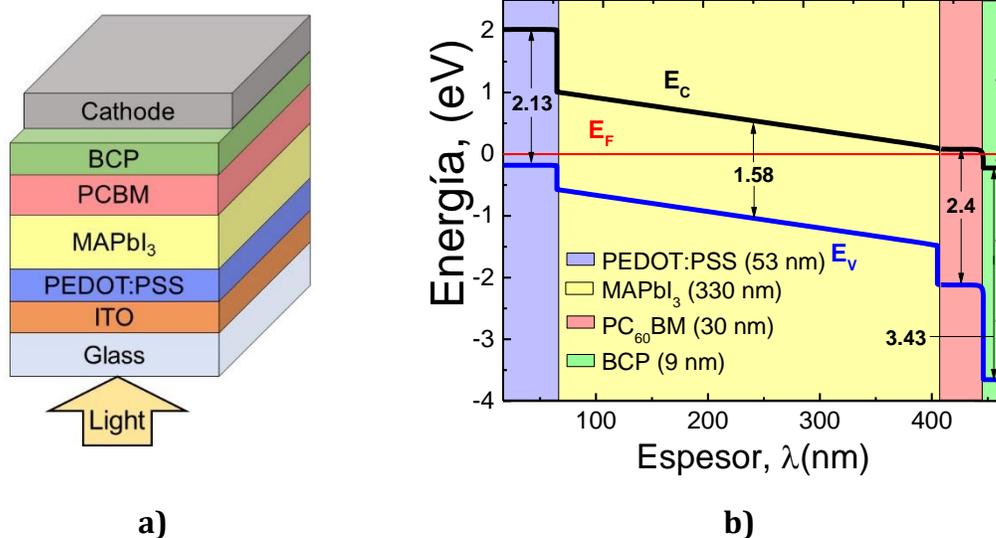


Figura 6.4 a) Estructura de la celda solar y b) Diagrama de bandas de energía de la celda solar simulada: ITO / PEDOT:PSS / MAPbI₃ / PC₆₀BM / BCP / Ag, usando el nivel de Fermi como referencia.

La amplia banda prohibida de la capa PEDOT:PSS proporciona una barrera de potencial para los electrones en la interfaz frontal, mientras que la interfaz PC₆₀BM/BCP ayuda a prevenir difusión de los portadores hacia la interfaz posterior de la estructura. Se pueden producir valores altos de voltaje de circuito abierto (V_{oc}) en estructuras optimizadas debido a la barrera de potencial creada en el sistema, la cual ayuda a reducir la recombinación de portadores. Al mejorar las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales, se puede implementar el uso de barreras que eviten pérdidas por difusión de electrones y huecos, mejorando la eficiencia y la estabilidad, así como la vida útil de las PSC [197].

La **Figura 6.5** y la **Tabla 6.4** muestran las características de rendimiento simuladas del PSC. A modo de comparación, las simulaciones eléctricas se realizaron bajo dos condiciones: 1) sin considerar la reflectancia óptica total simulada (I-V)-R y 2)

considerando la reflectancia óptica total simulada (I-V)+R que se obtuvo del software e-ARC. Las curvas I-V simuladas muestran una diferencia notable cuando se considera la reflectancia total del dispositivo en las simulaciones eléctricas, observando principalmente una diferencia significativa en el valor de la corriente de cortocircuito (J_{sc}).

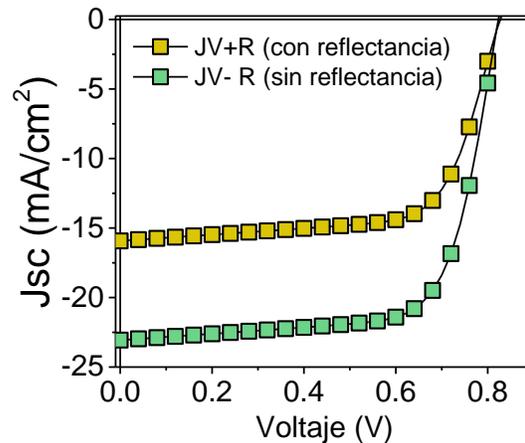


Figura 6.5 Características (I-V) simuladas de las estructuras PSC: 1) sin considerar la reflectancia óptica total simulada (I-V)-R y 2) considerando la reflectancia óptica total simulada (I-V)+R.

La simulación (I-V)-R (sin reflectancia) muestra valores de J_{sc} más altos (23.06 mA/cm²) en comparación con la simulación (I-V)+R (15.92 mA/cm²), donde se consideró la reflectancia total del dispositivo, con una diferencia de casi el 30% (7.14 mA/cm²). Es importante señalar que la J_{sc} que se obtiene mediante la simulación eléctrica (I-V)+R coincide estrechamente con la J_{sc} de EQE de la simulación óptica, con una diferencia de sólo 0.13 mA/cm². La simulación (I-V)+R muestra valores de factor de llenado (FF) de 68.11 % y una eficiencia de conversión de energía (PCE) de 8.97 %, mientras que la simulación (I-V)-R muestra valores de 70.44 y 13.38 % para FF y PCE respectivamente. Estas diferencias de los valores que se obtuvieron de las simulaciones de los dispositivos PSC muestran el impacto optoelectrónico que implica la inclusión de la parte óptica en la eléctrica y por lo tanto en el análisis, interpretación y confiabilidad en los parámetros de salida como la J_{sc} , el FF o PCE.

Tabla 6.4. Parámetros de rendimiento de las simulaciones (I-V) con variación de las constantes ópticas utilizadas para la capa PEDOT:PSS.

Dispositivo	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
(I-V)+R (con reflectancia)	0.82	15.92	68.11	8.97
(I-V)-R (sin reflectancia)	0.82	23.06	70.44	13.38

Finalmente se observa que la inclusión de la reflectancia total en la simulación no afecta el valor de V_{oc} . La simulación eléctrica de PSC ha sido ampliamente estudiada, sin

embargo el uso de datos experimentales ópticos para las capas (coeficiente de absorción) y la estructura (reflectancia total del dispositivo), junto con estas simulaciones no es una práctica común [33], [35], [36], [42], [194], [195]. En este contexto, nuestros resultados demuestran que la omisión de la reflectancia total en la simulación eléctrica puede conducir a una sobreestimación de la J_{sc} y el PCE de los dispositivos simulados.

Entendiendo que la reflectancia total del dispositivo tiene un impacto significativo en las características de rendimiento de los PSC, se ha investigado la influencia del espesor de PEDOT:PSS en esta característica. La **Figura 6.6** muestra la comparación de las características de rendimiento entre las simulaciones con reflectancia (I-V)+R y sin reflectancia (I-V)-R del PSC, con variaciones en el espesor de las capas PEDOT:PSS y MAPbI₃ que van de 10 a 80 nm y de 250 a 400 nm, respectivamente.

En el caso de la simulación con reflectancia (I-V)+R, el valor mínimo de V_{oc} (0.82 V) se observó con un espesor PEDOT:PSS superior a 55 nm y un espesor MAPbI₃ superior a 360 nm, mientras que el valor máximo (0.85 V) se observó para un espesor de PEDOT:PSS por debajo de 20 nm y para MAPbI₃ entre 250 y 300 nm (**Figura. 6.6b**).

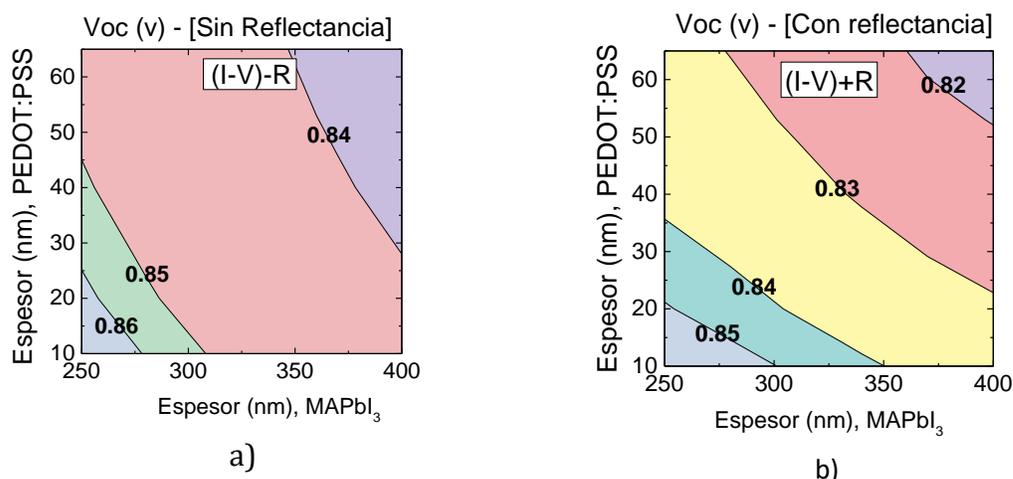


Figura 6.6 (a-b). Simulación del voltaje de circuito abierto (V_{oc}) del PSC, con diferentes espesores de la capa activa y la capa HTL.

Para la simulación sin reflectancia (I-V)-R, el valor mínimo de V_{oc} (0.84 V) se ha observado para un espesor de PEDOT:PSS superior a 30 nm y un espesor MAPbI₃ superior a 350 nm, mientras que el valor máximo de V_{oc} (0.86 V) se ha obtenido para un espesor de PEDOT:PSS por debajo de 25 nm y espesor de MAPbI₃ por debajo de 275 nm (**Figura 6 a**). Se observó una diferencia de menos de 0.03 V entre los valores mínimo y máximo de V_{oc} en las simulaciones (I-V)+R y (I-V)-R, lo que indica que V_{oc} se

ve mínimamente afectado por las variaciones de espesor de las capas PEDOT:PSS y MAPbI₃ [199] dentro del rango de 10 - 65 nm y 250 - 400 nm, respectivamente.

Las **Figuras 6.6 (c y d)** muestran las simulaciones de los valores de J_{sc} con y sin reflectancia respectivamente. Para la simulación (I-V)+R, el valor de J_{sc} aumenta de 14.91 a 18.40 mA/cm² cuando el espesor de PEDOT:PSS disminuye por debajo de 65 nm y el espesor de MAPbI₃ aumenta por encima de 250 nm. El valor máximo de J_{sc} se obtiene con un valor de espesor de PEDOT:PSS inferior a 18 nm y MAPbI₃ con un espesor superior a 325 nm.

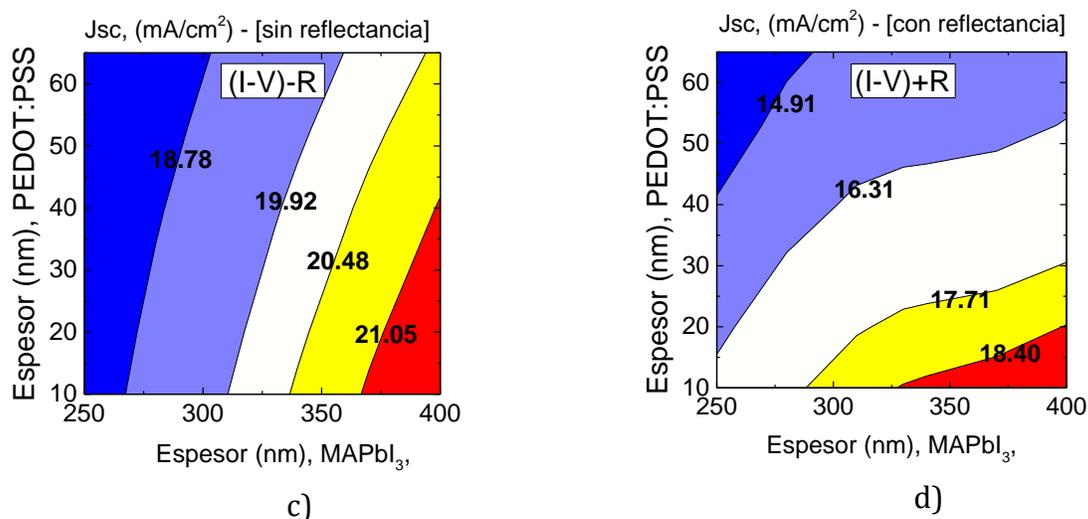


Figura 6.6 (c-d). Simulación del corriente de corto circuito (J_{sc}) del PSC, con diferentes espesores de la capa activa y la capa HTL.

La J_{sc} en la simulación (I-V)-R muestra un aumento en el valor de 18.78 a 21.05 mA/cm² cuando el espesor de PEDOT:PSS se reduce por debajo de 65 nm y el espesor de la capa MAPbI₃ aumenta por encima de 250 nm. El valor máximo de J_{sc} se logró con un espesor de PEDOT:PSS de 40 nm y un espesor de MAPbI₃ de 340 nm. Estos resultados resaltan la diferencia significativa entre considerar o no la reflectancia total en la simulación eléctrica.

También se observó que la J_{sc} está limitada por fenómenos ópticos resultantes de la interferencia entre las capas de la estructura, particularmente en la interfaz frontal. Cuando no se considera la reflectancia total, el resultado es la sobreestimación de J_{sc} aproximadamente de 3 mA/cm² en los valores de espesor optimizados del PSC. Por otro lado, en la simulación (I-V)+R, un espesor PEDOT:PSS de 53 nm y un espesor MAPbI₃ de 330 nm producen un valor de J_{sc} de 15.92 mA/cm², que se correlaciona estrechamente con las simulaciones ópticas EQE, difiriendo solo en 0.13 mA/cm².

La incorporación de datos ópticos (reflectancia total del dispositivo) en las simulaciones eléctricas de las características de I-V da como resultado una mejor

correlación entre las simulaciones ópticas (EQE) y eléctricas (I-V), proporcionando información correcta y valiosa para optimizar los espesores de las capas.

En las **Figuras 6.6 (e y f)** se muestra el factor de llenado (FF) calculado, utilizando las simulaciones (I-V)+R y (I-V)-R. Tanto las simulaciones (I-V)+R como (I-V)-R revelan un valor mínimo de FF <67.79% para un espesor de película PEDOT:PSS <35 nm y un espesor MAPbI₃> 350 nm. En la simulación (I-V)-R, el FF aumenta de 67.62 a 68.4% cuando el espesor de la capa MAPbI₃ se reduce a menos de 400 nm y el espesor de PEDOT:PSS es superior a 25 nm.

En la simulación (I-V)+R, el valor de FF aumenta de 67.79 a 68.20% cuando la capa MAPbI₃ se reduce por debajo de 400 nm y PEDOT:PSS aumenta por encima de 12 nm. Los valores de la simulación (I-V)+R también indican que el valor máximo de FF de 68.20% se concentra en un rango de espesor entre 12 y 53 nm de la capa PEDOT:PSS y para los espesores inferiores a 320 nm de la capa MAPbI₃.

El valor de FF muestra una pequeña diferencia de <0.78% entre los valores máximo y mínimo en las simulaciones (I-V)+R y (I-V)-R, lo que indica cambios mínimos en FF debido a variaciones en el espesor de las capas PEDOT:PSS y MAPbI₃ en el rango que oscila entre 10 a 65 y 250 a 400 nm, respectivamente. Estos resultados pueden explicar los hallazgos experimentales en algunos trabajos donde se observan que experimentalmente datos similares [199][200].

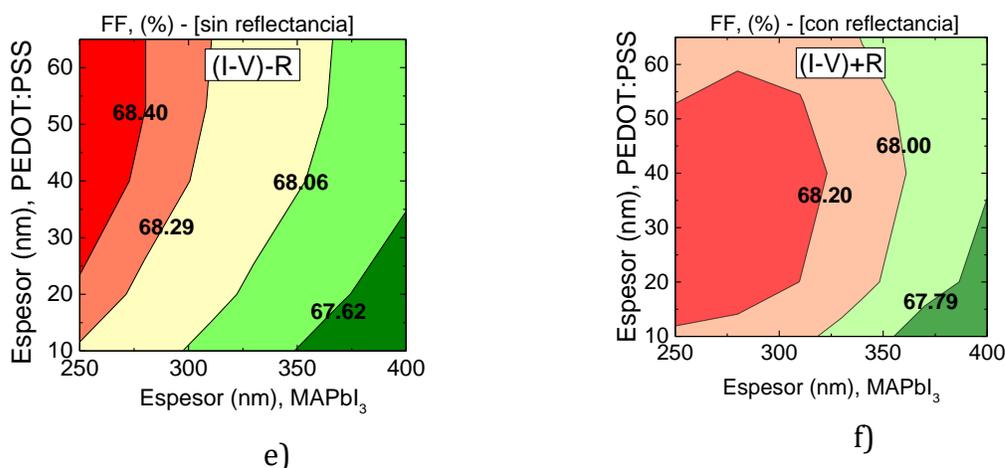


Figura 6.6 (e-f). Simulación del corriente del factor de llenado (FF) del PSC, con diferentes espesores de la capa activa y la capa HTL.

Las **Figuras 6.6 (g y h)** muestran el PCE simulado de los PSC con variaciones en el espesor de las capas PEDOT:PSS y MAPbI₃ de 10 a 65 nm y 250 a 400 nm, respectivamente.

El valor de PCE en las simulaciones (I-V)+R aumenta de 8.84 a 10.42% con un espesor de PEDOT:PSS < 65 nm y MAPbI₃ > 250 nm, alcanzando el valor máximo con PEDOT:PSS < 15 nm y MAPbI₃ > 305 nm

Por otro lado, las simulaciones (I-V)-R muestran un aumento en el valor de PCE de 10.59 a 12.10% al disminuir el espesor de PEDOT:PSS < 65 nm y al aumentar el grosor de MAPbI₃ > 250 nm, teniendo el valor máximo al usar PEDOT:PSS < 35 nm y MAPbI₃ > 360 nm. Estos resultados muestran una sobreestimación del PCE en la simulación (I-V)-R debido al aumento en el J_{sc} como resultado de no considerar la reflectancia total simulada ópticamente.

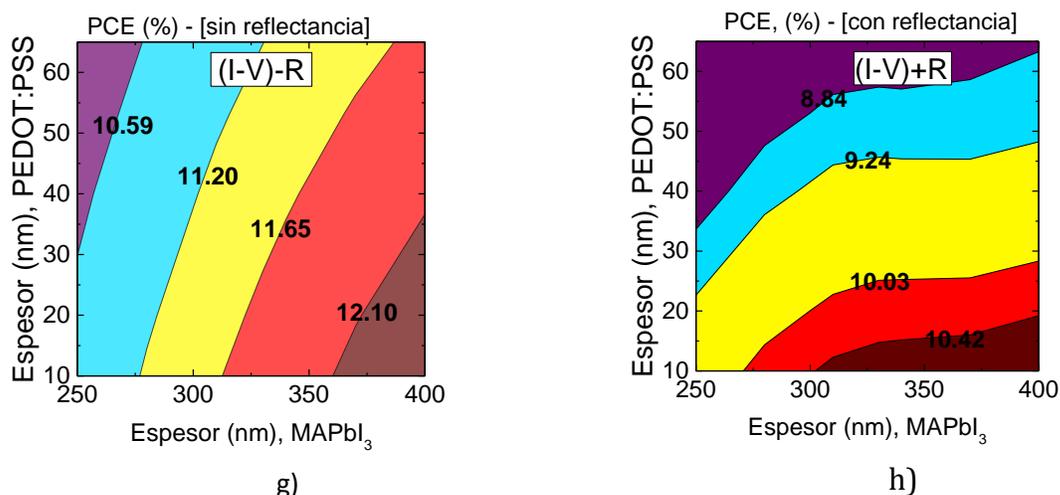


Figura 6.6 (g-h). Simulación de parámetros de rendimiento de PSC con y sin reflectancia. Los resultados de las simulaciones ópticas mostraron que cada variación en el sistema modifica la reflectancia total de la estructura, es este caso se integró cada curva de reflectancia total en función del espesor de PEDOT: PSS (10 - 65 nm) y MAPbI₃ (250 - 400 nm) a las simulaciones eléctricas.

Estos resultados de simulaciones numéricas son útiles para que los investigadores optimicen y realicen un análisis integral de las PSC, incorporando parámetros ópticos y eléctricos y haciendo referencia a datos experimentales para cada capa. Descuidar los parámetros ópticos en las simulaciones eléctricas puede llevar a una sobreestimación de los parámetros de rendimiento del PSC o a una optimización inexacta del espesor de la capa en los dispositivos experimentales.

En la **Tabla 6.5** se comparan los resultados de la caracterización de J_{sc} por mediciones I-V y EQE y además se comparan con los resultados de las simulaciones presentadas en este capítulo. Los resultados muestran claramente que omitir la parte óptica en el análisis eléctrico puede llevar a la sobreestimación de los parámetros de rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos.

Tabla 6.5. Valores reales y teóricos de las simulaciones ópticas y eléctricas de la corriente de corto circuito de la celda solar a base de MAPbI₃ con PEDOT:PSS como capa HTL.

Dispositivo : ITO/PEDOT:PSS/ MAPbI₃/PCBM/BCP/Ag					
J_{sc} (mA/cm²)	I-V		EQE		
	Simulaciones		Experimental	Simulaciones	Experimental
	con reflectancia	sin reflectancia	15.87	16.05	12.8
	15.92	23.06			

Es importante señalar que las simulaciones numéricas complementan los métodos experimentales en términos de optimizar el rendimiento del dispositivo y mejorar la estabilidad. Los materiales de perovskita son complejos y requieren estudios tanto teóricos como experimentales para superar las limitaciones de la tecnología. Por ejemplo, recientemente se han utilizado técnicas de aprendizaje automático para investigar exhaustivamente las estructuras de 1050 dispositivos para optimizar los métodos de fabricación, la eficiencia y la estabilidad a largo plazo [88]. Por otro lado, el trabajo experimental ha revelado que las características estructurales, de composición y ópticas de las películas delgadas de perovskita dependen del parámetro del proceso de depósito [201].

6.2 Electro-Óptica de la interfaz frontal de celdas solares de perovskita.

Para profundizar en el efecto de la interfaz frontal PEDOT:PSS/MAPbI₃ y los mecanismos de recombinación de las celdas solares híbridas de perovskita, estudiamos el factor de idealidad (m) a partir de la dependencia del voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y con la variación de la corriente J_{sc} respecto de la intensidad de la luz se estudió el factor Γ . Las mediciones se realizaron utilizando el equipo de caracterización eléctrica para OLED y celdas solares (PAOIS) de la compañía FLUXim. Los dispositivos se iluminaron con distintas intensidades de luz de 50 a 100 mW cm⁻², las mediciones se realizaron en el departamento de fisicoquímica de la Universidad de Colonia, en Alemania, donde también se fabricó una celda con interfaz frontal PTTA-PFN, que se sustituyó en la celda solar híbrida de referencia que se estudió en la sección anterior: ITO/PEDOT:PSS/ MAPbI_{3a}/PC₆₀BM/BCP/Ag. En la **Figura 6.7** se muestran las dos estructuras de estudio, en donde se intercambié el PEDOT:PSS por PTAA-PFN con un espesor semejante a 12 nm.

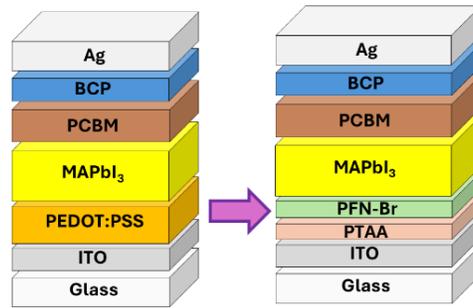


Figura 6.7 De la estructura de referencia se sustituyó la película delgada PEDOT:PSS por una capa delgada de PTAA-PFN.

En la **Figura 6.8** se muestran las simulaciones de las pérdidas ópticas de la estructura: ITO/PTAA-PFN/MAPbI₃/PC₆₀BM/BCP/Ag, donde se observan diferentes regiones y cada área representa la absorción parasita de cada capa, así también como la pérdida de energía debido a las múltiples interfaces entre las capa, teniendo un pérdida del 20% de energía en forma de reflectancia total del dispositivo (área azul). La área que delimita la capa de TCO se observa que después de la reflectancia es la que genera la mayor pérdida de energía principalmente en la región UV.

Se utilizaron las propiedades ópticas de los materiales de estructura de referencia de la sección anterior y se sustituyó la interfaz PEDOT:PSS por PTAA-PFN/MAPbI₃. Los valores de los espesores de las capas se ajustaron para aproximar la curva teórica a la curva experimental de eficiencia cuántica externa (EQE), en un rango no mayor del 5 % de los valores reales del grosor de las películas.

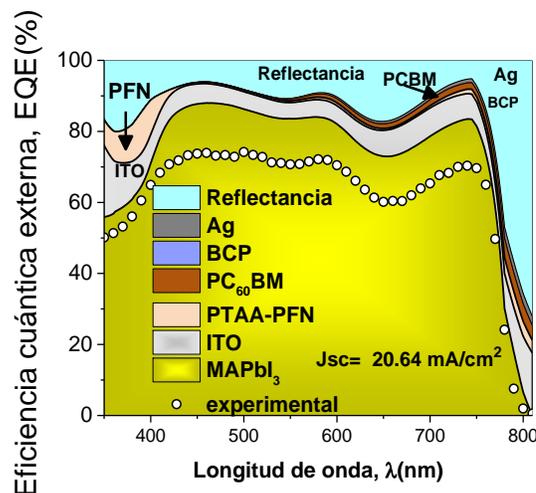


Figura 6.8 Simulaciones ópticas de EQE, pérdidas por absorción parasita, reflectancia total del dispositivo y fotocorriente generada/extraída. Área en color amarillo representa los fotones absorbidos del dispositivo PSC. La gráfica en círculos abiertos representa los datos experimentales de la medición de EQE, que se encuentran por debajo del valor teórico de las simulaciones (área en color amarillo).

Cada una de las regiones que se observan en la **Figura 6.8** son una aproximación de los efectos ópticos que se tienen dentro de la estructura y en la **Figura 6.9** se compara la reflectancia que se obtuvo de las simulaciones ópticas y con la reflectancia real de la estructura.

La reflectancia total de la estructura se muestra en la **Figura 6.9**, se observa que entre los 350 y 400 nm aproximadamente existe una diferencia entre la reflectancia teórica y experimental menor al 10 % que va disminuyendo para longitudes de onda en el visible y se vuelven a separar los datos teóricos de los experimentales, después de pasar la longitud de onda que corresponde al band gap, lo cual está de acuerdo con la descripción de nuestras propiedades ópticas, debido a los límites de los modelos que solo describen la respuesta óptica de los materiales hasta la brecha de banda.

En este estudio comparativo también explicamos mediante simulaciones ópticas que el intercambio de la capa HTL (PEDOT:PSS) por PTAA-PFN mejora la fotocorriente de la estructura, debido principalmente a la reducción de absorción parasita en la interfaz frontal, los resultados se muestran en la **Tabla 6.6**.

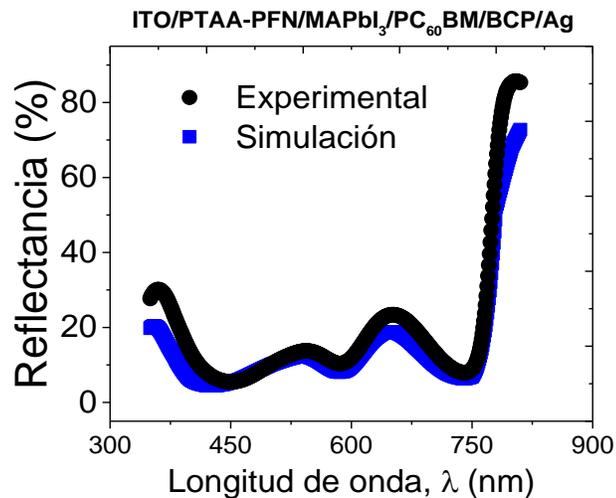


Figura 6.9 Reflectancia experimental y teórica en el rango de 350 a 850 nm.

En la sección anterior mostramos que las propiedades ópticas del PEDOT:PSS que se obtienen mediante el modelo óptico de Tauc-Lorentz-Drude tienen un papel crucial en las simulaciones ópticas y eléctricas, y además se observó que los valores del índice de refracción (n) y del coeficiente de extinción (k) en estructura, aproximan más el valor teórico de la J_{sc} al valor real, por lo cual en la **Tabla 6.6** se comparan los valores de las pérdidas ópticas de la estructura de referencia (simulación A) y las pérdidas ópticas de la estructura con interfaz PTAA-PFN (simulación C).

Tabla 6.6. Absorción parásita de cada capa y las pérdidas totales por reflectancia de los dispositivos con capa activa Perovskita.

Capa	Espesor (nm)	Pérdidas ópticas de J_{sc} (mA/cm ²)	
		Simulación A con PEDOT:PSS	Simulación C con PTAA-PFN
ITO	147	2.09 (7.48 %)	2.07 (10 %)
PEDOT:PSS	53	3.55 (12.72%)	-----
PTTA -PFN	12	-----	0.44 (2.13 %)
PC₆₀BM	30	0.29 (1.04 %)	0.36 (1.74 %)
BCP	9	0.002 (0.01 %)	0.003 (0.01 %)
Ag	100	0.15 (0.55 %)	0.19 (0.92 %)
Reflectancia	-	5.81 (20.78 %)	4.22 (20.44 %)

En la **Tabla 6.7** se muestra la comparación de la J_{sc} experimental /teórica de la estructura de referencia con interfaz frontal PEDOT:PSS/ MAPbI₃ y PFN-PTAA/ MAPbI₃, donde se observa que la J_{sc} experimental de ambas estructuras están por debajo de los valores teóricos.

Del análisis de la estructura de referencia : ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃ /PC₆₀BM/BCP/Ag, se observó una excelente correlación entre los valores teóricos y experimentales de las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) y las curvas corriente-voltaje (I-V). Esta correlación muestra la confiabilidad de las propiedades ópticas de los materiales y además estos resultados ópticos también se integraron en las simulaciones eléctricas. Estos mismos valores se utilizaron para las simulaciones de la estructura: ITO/PTAA-PFN/MAPbI₃/PC₆₀BM/BCP/Ag, donde solo se intercambiaron los valores (n,k) de PEDOT:PSS por los valores (n, k) de PFN.

Los resultados de la **Figura 6.9** muestran que la reflectancia total de la estructura: ITO/PTAA-PFN/MAPbI₃/PC₆₀BM/BCP/Ag, que se obtiene a partir de las simulaciones ópticas, es bastante similar a la respuesta macroscópica experimental de la estructura. La reflectancia total de la estructura proporciona información sobre un primer filtro del número de fotones máximos que podrán llegar a la capa activa sin considerar los procesos de absorción parásita. En el caso ideal en el que solo se tuvieran pérdidas por reflectancia se tendría una $J_{sc} = 23.7$ mA/cm².

Las simulaciones ópticas de EQE con interfaz frontal PFN-PTAA/MAPbI₃ que se muestran en la **Figura 6.8** se observa que entre 450 a 750 nm existe una diferencia entre los valores teóricos y experimentales de EQE , esta diferencia suponemos que podría estar relacionada principalmente a efectos eléctricos o algunos otros efectos morfológicos dentro de la estructura.

Tabla 6.7 Comparación de resultados experimentales y teóricos de las simulaciones ópticas de la fotocorriente J_{sc} de dos estructuras a base de MAPbI_3 , pero con interfaz frontal diferente.

Capa transportadora de huecos (HTL)				
J_{sc} (mA/cm^2)	PEDOT:PSS		PTAA-PFN	
	Simulaciones	Experimental	Simulaciones	Experimental
	16.05	12.8	20.64	17.82

6.2.1 Análisis comparativo de los parámetros críticos en celdas solares

Generalmente las propiedades electrónicas de las perovskita permiten una alta recolección de fotocorriente y bajas pérdidas por recombinación no radiativa. Sin embargo, a pesar del continuo desarrollo tecnológico de estos dispositivos, todavía están limitados por el voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Para aprovechar al máximo el potencial termodinámico de este material, es necesario lograr una comprensión más profunda de estos procesos de recombinación. Algunos estudios han considerado que la superficie de la perovskita y los límites de los granos son los principales centros de recombinación de la capa absorbente de perovskita [202], además también existen otras investigaciones que han centrado su atención en las uniones perovskita/capa de transporte (TL), identificando como la principal fuente de pérdidas de energía libre en varios dispositivos eficientes debido a una importante recombinación no radiativa que tiene lugar a través de estas interfaces internas [203]; otras más han estudiado las uniones HTL/perovskita para obtener una comprensión integral de los procesos que determinan el factor de idealidad en las celdas solares de perovskita, a través de experimentos y simulaciones numérica se ha encontrado que el factor de idealidad $m \approx 1.3$ en celdas de perovskita ($\approx 20\%$ PCE) es una consecuencia directa de la recombinación interfacial en la interfaz C_{60} y no es el resultado de la interacción entre Shockley–Read–Hall (SRH) y la recombinación biomolecular en la capa absorbente [204].

En celdas solares, el exponente Γ de la relación $J_{sc} \propto I^\Gamma$ ayuda a entender la eficiencia de recolección de carga y los mecanismos de recombinación. El valor de Γ es un parámetro crítico para evaluar la eficiencia de recolección de carga y las pérdidas por recombinación en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. Un valor de Γ cercano a 1 indica alta eficiencia y baja recombinación, mientras que valores menores indican pérdidas significativas por recombinación y posibles problemas en la calidad del material o el diseño del dispositivo.

En esta sección estudiamos la variación de J_{sc} en función de la intensidad de luz incidente (I) para obtener una visión más profunda de los procesos de recombinación de los portadores de carga. La dependencia de J_{sc} vs (I) la intensidad de la luz se muestra en la **Figura 6.10**, en la que los valores experimentales (símbolos) se trazan en una escala logarítmica y se ajustan mediante la ecuación de la ley de potencia: $J_{sc} \propto I^\Gamma$ (líneas continuas), donde la pendiente (Γ) indica el grado de recombinación bimolecular [101], para las celdas solares con interfaz frontal PEDOT:PSS/ MAPbI₃ y PTAA-PFN/ MAPbI₃ se obtuvieron valores de $\Gamma_1 = 0.912$ y $\Gamma_2 = 0.918$ respectivamente; ambos valores están muy cercanos a la unidad lo que implica un barrido efectivo en el dispositivo, en otras palabras ambas estructuras tienen la misma capacidad para recoger rápidamente los portadores de carga (electrones y huecos) generados por la luz antes de que puedan recombinarse, lo cual podría explicar el aumento respalda en cierto grado nuestra explicación del aumento de la J_{sc} de la estructura con interfaz PTAA-PFN/ MAPbI₃, de la cual se realizaron simulaciones ópticas.

Los resultados en la **Tabla 6.8** muestran que la sustitución de la capa PEDOT:PSS por PTAA-PFN reduce significativamente las pérdidas por absorción parasita lo en la interfaz frontal y por lo tanto el aumento de portadores en la capa activa. La diferencia entre Γ_1 y Γ_2 es menor del 1%. Entre más cerca este los valores de Γ a la unidad significa que se extraen más portadores de carga antes de recombinarse con cargas opuestas [205].

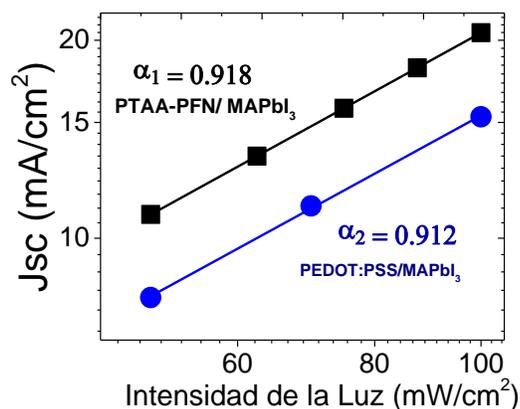


Figura 6.10 J_{sc} en función de la intensidad de la luz en escala logarítmica. Los resultados de J_{sc} variando la intensidad mostraron una dependencia proporcional a I^Γ , donde I y Γ son la intensidad de la luz y el factor exponencial, respectivamente.

En la **Figura 6.11** se muestra el V_{oc} para las celdas con capa activa MAPbI₃ en función de la intensidad de la luz en una escala semilogarítmica, donde se observa una relación lineal con una pendiente $m_1 = 1.72 T k_B/q$ y $m_2 = 2.56 T k_B/q$ donde k_B , T y q son la constante de Boltzmann, temperatura (en °K), y carga elemental, respectivamente.

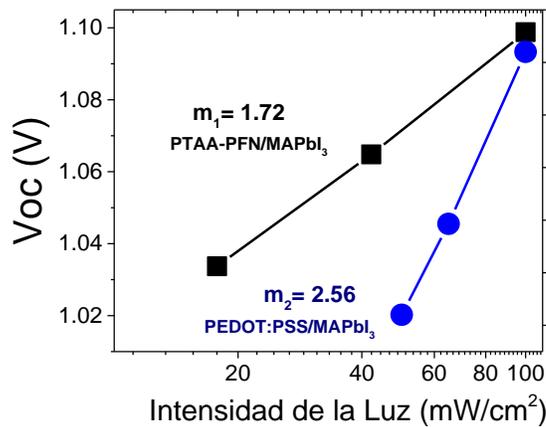


Figura 6.11 Se muestran los resultados de las mediciones del voltaje de circuito. La tendencia concuerda bien con la evolución de los V_{oc} para diferentes intensidades de iluminación.

El valor de la pendiente $m_1=1.72$ para la estructura de interfaz PTAA-PFN/MAPbI₃, esto indica la presencia de recombinación asistida por trampas dentro del material de perovskita [206], lo cual podría explicar en la **Figura 6.8** la diferencia entre los valores teóricos y experimentales de EQE en la región que comprende entre los 450 a 750 nm, pues en las simulaciones ópticas no se consideran los procesos de recombinación dentro de la capa activa.

El caso ideal en el que solo se considera la parte óptica, se obtiene de las simulaciones de EQE una $J_{sc} = 20.64 \text{ mA/cm}^2$, lo que corresponde a la máxima corriente que puede generar el dispositivo para una celda solar a base de perovskita con interfaz frontal PTAA-PFN. En la **Figura 6.8** la gráfica en círculo-abierto representa los valores experimentales de EQE y corresponde a una $J_{sc} = 17.82 \text{ mA/cm}^2$. Esta diferencia entre los valores teóricos y experimentales corresponde al 8 % de energía que se pierde debido a los procesos de recombinación, pues se observó en la **Figura 6.8** que el EQE(experimental) es menor que el EQE(teórico).

Por otra parte, el valor de la pendiente de las mediciones de intensidad (I) vs V_{oc} del dispositivo de referencia con PEDOT:PSS como HTL, tiene un valor de $m_2=2.72$, el cual es más grande en comparación con la pendiente n_1 del dispositivo con PTAA-PFN como HTL, esto significa que hay una mayor tasa de recombinación de carga asistida por trampas en el dispositivo PSC [205]. En la **Tabla 6.7** se compararon los resultados teóricos y experimentales de EQE, donde se observó que para la estructura con interfaz PEDOT:PSS/MAPbI₃ la diferencia entre la J_{sc} experimental y teórica era mayor que el de la celda solar con interfaz PTAA-PFN/ MAPbI₃, lo cual parece ser un resultado lógico ya que el factor de idealidad $m_2=2.72$ es más grande y esto implica una mayor posibilidad de recombinación de portadores de carga en la interfaz frontal, lo que sugiere un aumento en las trampas que actúan como centros de recombinación en las películas delgadas de perovskita y por lo tanto una reducción de portadores de carga

que no llegarían a los electrodos, siguiendo estos resultados comparativos en la **Tabla 6.8** mostramos los parámetros de rendimiento de las dos estructuras de estudio.

Tabla 6.8. Parámetros de rendimiento de las simulaciones I-V con variación de la capa HTL. Los valores del factor de idealidad y Γ se obtuvieron del análisis de las curvas I-V a diferentes intensidades de iluminación en escala logarítmica.

HTL	Gama Γ	Factor de idealidad (m)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PEDOT:PSS	0.912	2.72	0.82	15.92	68.11	8.97
PTTA -PFN	0.918	1.72	1.01	19.51	72.0	14.15

Los factores de idealidad que se obtienen del análisis de V_{oc} vs Intensidad para las estructuras a base de perovskita con interfaz frontal PEDOT:PSS y PTAA-PFN son sustancialmente superiores a 1, lo que indica que los estados localizados en la banda prohibida interfacial participan en el proceso de recombinación [100]. Los procesos de recombinación de portadores de carga influyen significativamente en el aumento del V_{oc} y otras características de las celdas solares, esto es consistente con otros informes en la literatura que presentan hallazgos similares para celdas solares de perovskita [205][206][207].

6.3 Resumen

En este capítulo mostramos el estudio que se realizó de simulaciones ópticas y eléctricas en celdas solares a base de perovskita. Las constantes ópticas como el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k), se extrajeron de las mediciones de transmitancia de las capas fabricadas y se emplearon como datos de entrada en las simulaciones. Las constantes ópticas extraídas demostraron una estrecha correlación con los datos medidos, modelados teóricamente y de la literatura.

Se aplicó el modelo óptico TLD a los valores experimentales de transmitancia para la obtención de las constantes ópticas de PEDOT:PSS y el modelo B-spline a las mediciones de elipsometría PSS, lo que dio como resultado dos conjuntos distintos de constantes ópticas. El impacto de estas diferencias en la determinación de las constantes ópticas para la capa PEDOT:PSS se evaluó mediante simulaciones EQE de la celda solar de perovskita (PSC). Las simulaciones EQE revelaron una diferencia sustancial en J_{sc} (corriente de cortocircuito) de aproximadamente 3 mA/cm² entre simulaciones utilizando las constantes ópticas de PEDOT:PSS obtenidas mediante el ajuste del modelo TLD y el ajuste del modelo BSPL. Esta discrepancia se atribuyó al coeficiente de extinción relativamente alto de PEDOT:PSS (TLD), lo que lleva a una mayor absorción de parasita en el dispositivo PSC en comparación con PEDOT:PSS (BSPL).

Los análisis de las simulaciones eléctricas de dispositivos PSC muestran el impacto significativo de considerar o descuidar las pérdidas ópticas debidas a la reflexión total en las interfaces. Se observaron valores óptimos para la mayor eficiencia de conversión de potencia (PCE) para espesores de capa de PEDOT:PSS por debajo de 15 nm y espesores de capa de MAPbI₃ por encima de 305 nm. El hallazgo principal mostró una sobreestimación del valor de la corriente de cortocircuito y del PCE cuando no se considera la reflectancia total simulada. Por el contrario, cuando los parámetros ópticos se combinaron con la simulación eléctrica, las características de rendimiento en la simulación eléctrica demostraron una estrecha correlación con la simulación óptica EQE. Estos resultados demuestran que ignorar las pérdidas ópticas en simulaciones eléctricas puede llevar a estimaciones de rendimiento engañosas, particularmente en Jsc y PCE. Nuestros resultados subrayan la importancia de considerar aspectos ópticos y eléctricos en el análisis de simulación de PSC para facilitar una optimización precisa.

El estudio sobre los efectos ópticos y eléctricos de la interfaz frontal de celdas solares de perovskita ha demostrado la importancia de la elección de materiales en la eficiencia y desempeño de estos dispositivos. Al comparar las estructuras con diferentes interfaces PEDOT:PSS/perovskita y PTAA-PFN/perovskita, se encontró que los valores del factor de idealidad (m) que se obtuvieron a partir del análisis de V_{oc} a diferentes intensidades de iluminación indicaron la presencia de recombinación asistida por trampas, siendo más pronunciada en la estructura con PEDOT:PSS. **La estructura con PTAA-PFN presentó un factor de idealidad más cercano a la unidad, lo que implica una mayor eficiencia en la recolección de carga y menores pérdidas por recombinación.** Estos resultados destacan la relevancia de una adecuada ingeniería de materiales para optimizar el rendimiento de las celdas solares de perovskita.

7 Conclusiones

1. Optimización de Propiedades Optoelectrónicas:

El estudio demuestra que la combinación de diferentes modelos ópticos, como Tauc-Lorentz y Drude, permite una descripción precisa de las propiedades ópticas de materiales complejos como PEDOT:PSS y la aplicabilidad de varios osciladores como es el caso de MAPbI₃. Estas propiedades son cruciales para optimizar la eficiencia de conversión de energía en celdas solares.

2. Impacto de las Interfaces Híbridas:

La investigación sobre las interfaces híbridas de heterounión, como PEDOT:PSS/Si/PFN, muestra que la integridad y definición de las capas poliméricas es esencial para el rendimiento del dispositivo. Las técnicas de caracterización como SIMS y AFM confirman la estabilidad y eficacia de estas interfaces en la recolección de cargas y la reducción de recombinación.

3. Beneficios de Estructuras Doping-Free:

El análisis de esta tesis permitió desarrollar una estructura híbrida de silicio y polímeros sin dopaje. Las celdas solares basadas en PEDOT:PSS y PFN simplifican la fabricación al eliminar gases tóxicos y reducir etapas de vacío y alta temperatura, mejorando J_{sc} y PCE.

4. Simulaciones Ópticas y Eléctricas Integradas:

La integración de simulaciones ópticas y eléctricas ha permitido una correlación precisa entre los datos experimentales y teóricos. Este enfoque integral es esencial para identificar y mitigar las pérdidas ópticas, mejorando así la precisión en la predicción del rendimiento de las celdas solares estudiadas.

5. Importancia de la Ingeniería de Materiales:

Los resultados destacan la importancia de una adecuada selección de modelado y optimización de materiales para mejorar el rendimiento de las celdas solares. La ingeniería de interfaces basadas en un estudio analítico es una estrategia efectiva para maximizar la eficiencia de conversión de energía y la estabilidad del dispositivo.

Estas conclusiones subrayan la importancia de un enfoque integral que combine caracterización experimental y simulaciones para desarrollar celdas solares más eficientes y sostenibles.

8 Referencias

- [1] D. H. Shin and S.-H. Choi, "Recent Studies of Semitransparent Solar Cells," *Coatings*, vol. 8, no. 10, p. 329, Sep. 2018, doi: 10.3390/coatings8100329.
- [2] D. Ma and Y. Chen, *Organic Semiconductor Heterojunctions and Its Application in Organic Light-Emitting Diodes*, vol. 250. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. doi: 10.1007/978-3-662-53695-7.
- [3] H. Hwan Jung, D. Ho Kim, C. Su Kim, T.-S. Bae, K. Bum Chung, and S. Yoon Ryu, "Organic-inorganic hybrid thin film solar cells using conducting polymer and gold nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 18, p. 183902, May 2013, doi: 10.1063/1.4804377.
- [4] I. Cosme, A. Kosarev, S. Mansurova, A. J. Olivares, H. E. Martinez, and A. Itzmoyotl, "Hybrid photovoltaic structures based on amorphous silicon and P3HT:PCBM/PEDOT:PSS polymer semiconductors," *Org. Electron.*, vol. 38, pp. 271–277, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.08.015.
- [5] Y. Peng *et al.*, "Manipulating hybrid structures of polymer/ a -Si for thin film solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 10, p. 103903, Mar. 2014, doi: 10.1063/1.4867474.
- [6] J. Wook Lim, M. Shin, D. J. Lee, S. Hyun Lee, and S. Jin Yun, "Highly transparent amorphous silicon solar cells fabricated using thin absorber and high-bandgap-energy n/i-interface layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 301–306, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.05.041.
- [7] X. Zhang *et al.*, "Improved PEDOT:PSS/c-Si hybrid solar cell using inverted structure and effective passivation," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 35091, Oct. 2016, doi: 10.1038/srep35091.
- [8] J. Ramanujam and A. Verma, "Photovoltaic properties of a-Si:H films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition: A review," *Mater. Express*, vol. 2, no. 3, pp. 177–196, Sep. 2012, doi: 10.1166/mex.2012.1073.
- [9] M. A. Green *et al.*, "Solar cell efficiency tables (Version 60)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 30, no. 7, pp. 687–701, Jul. 2022, doi: 10.1002/pip.3595.
- [10] K. Yoshikawa *et al.*, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%," *Nat. Energy*, vol. 2, no. 5, p. 17032, Mar. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.32.
- [11] M. A. Green *et al.*, "Solar cell efficiency tables (version 62)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 31, no. 7, pp. 651–663, Jul. 2023, doi: 10.1002/pip.3726.
- [12] A. K. Al-Mousoi *et al.*, "Simulation and analysis of lead-free perovskite solar cells incorporating cerium oxide as electron transporting layer," *RSC Adv.*, vol. 12, no. 50, pp. 32365–32373, 2022, doi: 10.1039/d2ra05957f.
- [13] M. K. Hossain *et al.*, "Design and Simulation of Cs₂BiAgI₆ Double Perovskite Solar Cells with Different Electron Transport Layers for Efficiency Enhancement," *Energy and Fuels*, vol. 37, no. 5, pp. 3957–3979, 2023, doi: 10.1021/acs.energyfuels.3c00181.
- [14] M. K. Hossain *et al.*, "A comprehensive study of the optimization and comparison of cesium halide perovskite solar cells using ZnO and Cu₂FeSnS₄ as charge transport

- layers," *New J. Chem.*, vol. 47, no. 18, pp. 8602–8624, 2023, doi: 10.1039/d3nj00320e.
- [15] Z. Qiu *et al.*, "Monolithic perovskite/Si tandem solar cells exceeding 22% efficiency via optimizing top cell absorber," *Nano Energy*, vol. 53, pp. 798–807, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.09.052.
- [16] M. Z. Arno Smets, Klaus Jäger, Olindo Isabella, René van Swaaij, *Solar Energy: The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion, Technologies and Systems*. USA, 2016.
- [17] W. Tress, *Organic Solar Cells*, vol. 208. Cham: Springer International Publishing, 2014. doi: 10.1007/978-3-319-10097-5.
- [18] J. Singh, Ed., *Optical Properties of Materials and Their Applications*. Wiley, 2019. doi: 10.1002/9781119506003.
- [19] J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1971.
- [20] C. J. Brabec, "Organic photovoltaics: technology and market," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2–3, pp. 273–292, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.030.
- [21] P. Sánchez *et al.*, "Characterization of doped amorphous silicon thin films through the investigation of dopant elements by glow discharge spectrometry. A correlation of conductivity and bandgap energy measurements," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 2200–2215, Mar. 2011, doi: 10.3390/ijms12042200.
- [22] T. M. Mok and S. K. O'Leary, "The dependence of the Tauc and Cody optical gaps associated with hydrogenated amorphous silicon on the film thickness: al Experimental limitations and the impact of curvature in the Tauc and Cody plots," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 11, Dec. 2007, doi: 10.1063/1.2817822.
- [23] A. S. Ferlauto *et al.*, "Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 5, pp. 2424–2436, Sep. 2002, doi: 10.1063/1.1497462.
- [24] X. Wang *et al.*, "Low-Temperature Aging Provides 22% Efficient Bromine-Free and Passivation Layer-Free Planar Perovskite Solar Cells," *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 84, Dec. 2020, doi: 10.1007/s40820-020-00418-0.
- [25] C.-H. Chiang and C.-G. Wu, "A Method for the Preparation of Highly Oriented MAPbI₃ Crystallites for High-Efficiency Perovskite Solar Cells to Achieve an 86% Fill Factor," *ACS Nano*, vol. 12, no. 10, pp. 10355–10364, Oct. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b05731.
- [26] M. Hasan, K. Lyon, L. Trombley, C. Smith, and A. Zakhidov, "Thickness measurement of multilayer film stack in perovskite solar cell using spectroscopic ellipsometry," *AIP Adv.*, vol. 9, no. 12, Dec. 2019, doi: 10.1063/1.5125686.
- [27] E. Raoult *et al.*, "Iterative method for optical modelling of perovskite-based tandem solar cells," *Opt. Express*, vol. 30, no. 6, p. 9604, Mar. 2022, doi: 10.1364/OE.444698.
- [28] M. S. Alias *et al.*, "Optical constants of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite thin films measured by spectroscopic ellipsometry," *Opt. Express*, vol. 24, no. 15, p. 16586, Jul. 2016, doi: 10.1364/OE.24.016586.
- [29] H. Fujiwara, Ed., *Hybrid Perovskite Solar Cells*. Wiley, 2021. doi: 10.1002/9783527825851.

- [30] D.-X. Yuan *et al.*, “A solution-processed bathocuproine cathode interfacial layer for high-performance bromine–iodine perovskite solar cells,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 40, pp. 26653–26658, 2015, doi: 10.1039/C5CP03995A.
- [31] K. Bhavsar and P. B. Lapsiwala, “Numerical simulation of perovskite solar cell with different material as electron transport layer using SCAPS-1D Software,” *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 24, no. 3, pp. 341–347, Aug. 2021, doi: 10.15407/spqeo24.03.341.
- [32] M. Jamil *et al.*, “Numerical simulation of perovskite/Cu₂Zn(Sn_{1-x}Gex)₄S₄ interface to enhance the efficiency by valence band offset engineering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 821, p. 153221, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153221.
- [33] N. Touafek, C. Dridi, and R. Mahamdi, “Bathocuproine Buffer Layer Effect on the Performance of Inverted Perovskite Solar Cells,” *J. Technol. Innov. Renew. Energy*, vol. 9, pp. 1–6, Dec. 2020, doi: 10.6000/1929-6002.2020.09.01.
- [34] U. Mandadapu, S. V. Vedanayakam, and K. Thyagarajan, “Simulation and Analysis of Lead based Perovskite Solar Cell using SCAPS-1D,” *Indian J. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 11, pp. 1–8, Mar. 2017, doi: 10.17485/ijst/2017/v10i11/110721.
- [35] S. Karthick, S. Velumani, and J. Bouclé, “Experimental and SCAPS simulated formamidinium perovskite solar cells: A comparison of device performance,” *Sol. Energy*, vol. 205, pp. 349–357, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.041.
- [36] T. Bendib, H. Bencherif, M. A. Abdi, F. Meddour, L. Dehimi, and M. Chahdi, “Combined optical-electrical modeling of perovskite solar cell with an optimized design,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 109, p. 110259, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110259.
- [37] A. A. Said, J. Xie, and Q. Zhang, “Recent Progress in Organic Electron Transport Materials in Inverted Perovskite Solar Cells,” *Small*, vol. 15, no. 27, Jul. 2019, doi: 10.1002/smll.201900854.
- [38] C.-H. Chiang and C.-G. Wu, “Bulk heterojunction perovskite–PCBM solar cells with high fill factor,” *Nat. Photonics*, vol. 10, no. 3, pp. 196–200, Mar. 2016, doi: 10.1038/nphoton.2016.3.
- [39] R. Xia, H. Gu, S. Liu, K. Zhang, H. Yip, and Y. Cao, “Optical Analysis for Semitransparent Organic Solar Cells,” *Sol. RRL*, vol. 3, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.1002/solr.201800270.
- [40] C.-C. Chen, L. Dou, J. Gao, W.-H. Chang, G. Li, and Y. Yang, “High-performance semi-transparent polymer solar cells possessing tandem structures,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 9, p. 2714, 2013, doi: 10.1039/c3ee40860d.
- [41] F. Azri, A. Meftah, N. Sengouga, and A. Meftah, “Electron and hole transport layers optimization by numerical simulation of a perovskite solar cell,” *Sol. Energy*, vol. 181, pp. 372–378, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.02.017.
- [42] S. A. Moiz and A. N. M. Alahmadi, “Design of Dopant and Lead-Free Novel Perovskite Solar Cell for 16.85% Efficiency,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 13, p. 2110, Jun. 2021, doi: 10.3390/polym13132110.
- [43] D. Datta, S. Sundar Kumar Iyer, and S. Kumar, “Role of exciton blocking layers as optical spacer in CuPc/C60 based organic solar cells,” in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Jun. 2010, pp. 000508–000512. doi: 10.1109/PVSC.2010.5616793.

- [44] S. Asgary, H. M. Moghaddam, A. Bahari, and R. Mohammadpour, "Role of BCP layer on nonlinear properties of perovskite solar cell," *Sol. Energy*, vol. 213, pp. 383–391, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2020.11.040.
- [45] H. M. Alishah, F. P. G. Choi, and S. Gunes, "Investigation of various commercial PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)polystyrene sulfonate) as a hole transport layer in lead iodide-based inverted planar perovskite solar cells," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 16, pp. 21450–21461, Aug. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06653-4.
- [46] S. Shi *et al.*, "Simple Solvent Treatment Enabled Improved PEDOT:PSS Performance toward Highly Efficient Binary Organic Solar Cells," *ACS Omega*, vol. 7, no. 45, pp. 41789–41795, Nov. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c06181.
- [47] A. J. Olivares *et al.*, "Nanostructural Modification of PEDOT:PSS for High Charge Carrier Collection in Hybrid Frontal Interface of Solar Cells," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 6, p. 1034, Jun. 2019, doi: 10.3390/polym11061034.
- [48] Y. Xia and S. Dai, "Review on applications of PEDOTs and PEDOT:PSS in perovskite solar cells," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 10, pp. 12746–12757, May 2021, doi: 10.1007/s10854-020-03473-w.
- [49] A. J. Olivares *et al.*, "Nanostructural Modification of PEDOT:PSS for High Charge Carrier Collection in Hybrid Frontal Interface of Solar Cells," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 6, p. 1034, Jun. 2019, doi: 10.3390/polym11061034.
- [50] T.-R. Chou, S.-H. Chen, Y.-T. Chiang, Y.-T. Lin, and C.-Y. Chao, "Highly conductive PEDOT:PSS films by post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free liquid crystal display," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 15, pp. 3760–3766, 2015, doi: 10.1039/C5TC00276A.
- [51] O. A. Guselnikova *et al.*, "Tuning of PEDOT:PSS Properties Through Covalent Surface Modification," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 378–387, Feb. 2017, doi: 10.1002/polb.24282.
- [52] Y. Xia and J. Ouyang, "PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 13, p. 4927, 2011, doi: 10.1039/c0jm04177g.
- [53] H. Fujiwara and R. W. Collins, *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics*, vol. 2. 2018.
- [54] Sachchidanand, A. Kumar, and P. Sharma, "Transfer matrix method-based efficiency enhancement of lead-free Cs3Sb2Br9 perovskite solar cell," *Sol. Energy*, vol. 259, pp. 63–71, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.solener.2023.05.014.
- [55] N. M. Ali, T. A. Ali, and N. H. Rafat, "Two-Dimensional Model for Perovskite Nanorod Solar Cells: A Dark Case Study," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 9, no. 6, pp. 1668–1677, Nov. 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2019.2940852.
- [56] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, and A. Abass, "Advanced electrical simulation of thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 296–301, May 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2012.10.032.
- [57] Y. KIM, A. BALLANTYNE, J. NELSON, and D. BRADLEY, "Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells," *Org.*

Electron., vol. 10, no. 1, pp. 205–209, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.orgel.2008.10.003.

- [58] B. Friedel *et al.*, “Effects of Layer Thickness and Annealing of PEDOT:PSS Layers in Organic Photodetectors,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 17, pp. 6741–6747, Sep. 2009, doi: 10.1021/ma901182u.
- [59] J. Gasiorowski, R. Menon, K. Hingerl, M. Dachev, and N. S. Sariciftci, “Surface morphology, optical properties and conductivity changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) by using additives,” *Thin Solid Films*, vol. 536, pp. 211–215, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.03.124.
- [60] V. Singh and T. Kumar, “Study of modified PEDOT:PSS for tuning the optical properties of its conductive thin films,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 4, no. 4, pp. 538–543, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jsamd.2019.08.009.
- [61] J. H. Han, D.-H. Kim, and K. C. Choi, “Microcavity effect using nanoparticles to enhance the efficiency of organic light-emitting diodes,” *Opt. Express*, vol. 23, no. 15, p. 19863, Jul. 2015, doi: 10.1364/OE.23.019863.
- [62] C. T. Howells *et al.*, “Enhanced organic solar cells efficiency through electronic and electro-optic effects resulting from charge transfers in polymer hole transport blends,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 11, pp. 4252–4263, 2016, doi: 10.1039/C6TA00677A.
- [63] S. A. Moiz, A. N. M. Alahmadi, and A. J. Aljohani, “Design of a Novel Lead-Free Perovskite Solar Cell for 17.83% Efficiency,” *IEEE Access*, vol. 9, pp. 54254–54263, 2021, doi: 10.1109/ACCESS.2021.3070112.
- [64] S. Y. Ryu *et al.*, “Improved hydrogenated amorphous silicon thin-film solar cells realized by replacing n-type Si layer with PFN interfacial layer,” *Synth. Met.*, vol. 228, pp. 91–98, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.synthmet.2017.04.014.
- [65] Q. Sun *et al.*, “A two-step strategy to clarify the roles of a solution processed PFN interfacial layer in highly efficient polymer solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 36, pp. 18432–18441, 2015, doi: 10.1039/C5TA05117G.
- [66] J. Sheng *et al.*, “Ideal rear contact formed via employing a conjugated polymer for Si/PEDOT:PSS hybrid solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 19, pp. 16010–16017, 2016, doi: 10.1039/C5RA26152J.
- [67] Q. Hu *et al.*, “Efficient and low-temperature processed perovskite solar cells based on a cross-linkable hybrid interlayer,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 36, pp. 18483–18491, 2015, doi: 10.1039/C5TA04695E.
- [68] V. Senthilkumar, P. Vickraman, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja, “Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different compositions prepared by electron beam evaporation,” *Vacuum*, vol. 84, no. 6, pp. 864–869, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.vacuum.2009.11.017.
- [69] L. Xu, S. Guo, V. Ralchenko, G. Gao, S. Zhang, and J. Zhu, “Progress in infrared transparencies under opto electro thermo and mechanical environments,” *Surf. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, p. 2, Sep. 2023, doi: 10.1007/s44251-023-00002-9.
- [70] R. J. Mendelsberg, G. Garcia, and D. J. Milliron, “Extracting reliable electronic properties from transmission spectra of indium tin oxide thin films and nanocrystal films by careful application of the Drude theory,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 6, Mar. 2012, doi:

10.1063/1.3695996.

- [71] Z. Chen *et al.*, “High mobility indium tin oxide thin film and its application at infrared wavelengths: model and experiment,” *Opt. Express*, vol. 26, no. 17, p. 22123, Aug. 2018, doi: 10.1364/OE.26.022123.
- [72] L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime, “Comparison of different dispersion models for single layer optical thin film index determination,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 1, pp. 501–509, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.07.028.
- [73] M. D. Benoy, E. M. Mohammed, M. Suresh Babu, P. J. Binu, and B. Pradeep, “Thickness dependence of the properties of indium tin oxide (ITO) FILMS prepared by activated reactive evaporation,” *Brazilian J. Phys.*, vol. 39, no. 4, pp. 629–632, 2009, doi: 10.1590/S0103-97332009000600003.
- [74] H. Kim *et al.*, “Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 10, pp. 6021–6025, Nov. 2000, doi: 10.1063/1.1318368.
- [75] J. Cui *et al.*, “Indium Tin Oxide Alternatives-High Work Function Transparent Conducting Oxides as Anodes for Organic Light-Emitting Diodes,” *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 19, pp. 1476–1480, Sep. 2001, doi: 10.1002/1521-4095(200110)13:19<1476::AID-ADMA1476>3.0.CO;2-Y.
- [76] J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, “X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8, pp. 3524–3531, Aug. 1977, doi: 10.1063/1.324149.
- [77] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry*. Wiley, 2007. doi: 10.1002/9780470060193.
- [78] H. G. Tompkins and E. A. Irene, Eds., *Handbook of Ellipsometry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. doi: 10.1007/3-540-27488-X.
- [79] *Handbook of Optical Constants of Solids*. Elsevier, 1985. doi: 10.1016/C2009-0-20920-2.
- [80] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle,” *Ann. Phys.*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, 1900, doi: 10.1002/andp.19003060312.
- [81] S. Szabó, “Factoring Elementary p-Groups for $p \leq 7$,” *Open J. Discret. Math.*, vol. 01, no. 01, pp. 1–5, 2011, doi: 10.4236/ojdm.2011.11001.
- [82] I. Hamberg and C. G. Granqvist, “Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows,” *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 11, pp. R123–R160, Dec. 1986, doi: 10.1063/1.337534.
- [83] Z. Ma, Z. Li, K. Liu, C. Ye, and V. J. Sorger, “Indium-Tin-Oxide for High-performance Electro-optic Modulation,” *Nanophotonics*, vol. 4, no. 1, pp. 198–213, Jun. 2015, doi: 10.1515/nanoph-2015-0006.
- [84] H. Fujiwara and M. Kondo, “Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 7, p. 075109, Feb. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.075109.
- [85] G. Kafaie Shirmanesh, R. Sokhoyan, R. A. Pala, and H. A. Atwater, “Dual-Gated Active Metasurface at 1550 nm with Wide ($>300^\circ$) Phase Tunability,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 5, pp. 2957–2963, May 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00351.

- [86] G. E. Jellison and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 3, pp. 371–373, Jul. 1996, doi: 10.1063/1.118064.
- [87] G. E. Jellison *et al.*, "Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 377–378, pp. 68–73, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(00)01384-5.
- [88] M. Mammeri, L. Dehimi, H. Bencherif, and F. Pezzimenti, "Paths towards high perovskite solar cells stability using machine learning techniques," *Sol. Energy*, vol. 249, pp. 651–660, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.solener.2022.12.002.
- [89] C. Yang, D. Liu, M. Bates, M. C. Barr, and R. R. Lunt, "How to Accurately Report Transparent Solar Cells," *Joule*, vol. 3, no. 8, pp. 1803–1809, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.06.005.
- [90] A. Nakane *et al.*, "Quantitative determination of optical and recombination losses in thin-film photovoltaic devices based on external quantum efficiency analysis," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 6, p. 064505, Aug. 2016, doi: 10.1063/1.4960698.
- [91] A. Nakane, S. Fujimoto, and H. Fujiwara, "Fast determination of the current loss mechanisms in textured crystalline Si-based solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 20, Nov. 2017, doi: 10.1063/1.4997063.
- [92] T. Hara, T. Maekawa, S. Minoura, Y. Sago, S. Niki, and H. Fujiwara, "Quantitative Assessment of Optical Gain and Loss in Submicron-Textured," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 2, no. 3, p. 034012, Sep. 2014, doi: 10.1103/PhysRevApplied.2.034012.
- [93] H. Bencherif and M. Khalid Hossain, "Design and numerical investigation of efficient (FAPbI₃)_{1-x}(CsSnI₃)_x perovskite solar cell with optimized performances," *Sol. Energy*, vol. 248, pp. 137–148, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.solener.2022.11.012.
- [94] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 527–532, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00825-1.
- [95] J. C. Carrillo-Sendejas *et al.*, "Analytical study of hybrid PEDOT:PSS/Si/PFN heterojunction interfaces for doping-free applications," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 155, p. 107240, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.mssp.2022.107240.
- [96] S. Ewertowski, "Optimization of Perovskite Film Formation and Charge Extraction by Interfacial Modification in p-i-n-Structured Lead-Based Perovskite Solar Cells," University of Cologne, 2021.
- [97] James N. H. Harland G. Tompkins, *Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization*. New York, NY: Momentum Press, 2016.
- [98] A. Woollam Co., "M-2000® Spectroscopic Ellipsometer Hardware Manual In situ," 2010.
- [99] J.A. Woollam Co., "CompleteEASE™ Data Analysis Manual," 2009.
- [100] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant, and J. Nelson, "On the Differences between Dark and Light Ideality Factor in Polymer:Fullerene Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 14, pp. 2371–2376, Jul. 2013, doi: 10.1021/jz4012146.
- [101] X. Lai *et al.*, "High-performance quasi-2D perovskite solar cells with power conversion

- efficiency over 20% fabricated in humidity-controlled ambient air," *Chem. Eng. J.*, vol. 427, p. 130949, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.130949.
- [102] H. Lai *et al.*, "Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite with Nanorod-like Morphology for Solar Cells with Efficiency Exceeding 15%," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 37, pp. 11639–11646, Sep. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b04604.
- [103] W. Ananda, "External quantum efficiency measurement of solar cell," in *2017 15th International Conference on Quality in Research (QIR): International Symposium on Electrical and Computer Engineering*, Jul. 2017, pp. 450–456. doi: 10.1109/QIR.2017.8168528.
- [104] H. Fujiwara and R. W. Collins, *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics*, Vol. 214. Springer International Publishing, 2018.
- [105] H.-J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, "Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 59, no. 1–6, pp. 1–152, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003.
- [106] T. Mouhib *et al.*, "Molecular depth profiling of organic photovoltaic heterojunction layers by ToF-SIMS: comparative evaluation of three sputtering beams," *Analyst*, vol. 138, no. 22, p. 6801, 2013, doi: 10.1039/c3an01035j.
- [107] C. W. T. Bulle-Lieuwma, W. J. H. van Gennip, J. K. J. van Duren, P. Jonkheijm, R. A. J. Janssen, and J. W. Niemantsverdriet, "Characterization of polymer solar cells by TOF-SIMS depth profiling," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 203–204, pp. 547–550, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00756-0.
- [108] W. A. M. H.G. Tompkins, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [109] H. Fujiwara and R. W. Collins, Eds., *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics*, vol. 212. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-75377-5.
- [110] N. M. Khusayfan and M. M. El-Nahass, "Study of Structure and Electro-Optical Characteristics of Indium Tin Oxide Thin Films," *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2013, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1155/2013/408182.
- [111] M. Losurdo *et al.*, "Parametrization of optical properties of indium–tin–oxide thin films by spectroscopic ellipsometry: Substrate interfacial reactivity," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 1, pp. 37–42, Jan. 2002, doi: 10.1116/1.1421596.
- [112] C.-W. Chen, Y.-C. Lin, C.-H. Chang, P. Yu, J.-M. Shieh, and C.-L. Pan, "Frequency-Dependent Complex Conductivities and Dielectric Responses of Indium Tin Oxide Thin Films From the Visible to the Far-Infrared," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 46, no. 12, pp. 1746–1754, Dec. 2010, doi: 10.1109/JQE.2010.2063696.
- [113] S. D'Elia, N. Scaramuzza, F. Ciuchi, C. Versace, G. Strangi, and R. Bartolino, "Ellipsometry investigation of the effects of annealing temperature on the optical properties of indium tin oxide thin films studied by Drude–Lorentz model," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 16, pp. 7203–7211, May 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.03.064.
- [114] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, and D. Meissner, "Optical constants of conjugated polymer/fullerene based bulk-heterojunction organic solar cells," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 385, no. 1, pp. 113–119, Jan. 2002, doi: 10.1080/713738799.

- [115] D. K. Kaushik, K. U. Kumar, and A. Subrahmanyam, "Metal-insulator transition in tin doped indium oxide (ITO) thin films: Quantum correction to the electrical conductivity," *AIP Adv.*, vol. 7, no. 1, p. 015109, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4974157.
- [116] M. Mizuhashi, "Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 70, no. 1, pp. 91–100, Jul. 1980, doi: 10.1016/0040-6090(80)90415-0.
- [117] Z. C. Holman *et al.*, "Current Losses at the Front of Silicon Heterojunction Solar Cells," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 2, no. 1, pp. 7–15, Jan. 2012, doi: 10.1109/JPHOTOV.2011.2174967.
- [118] M. D. Benoy, E. M. Mohammed, M. Suresh Babu, P. . Binu, and B. Pradeep, "Thickness dependence of the properties of indium tin oxide (ITO) FILMS prepared by activated reactive evaporation," *Brazilian J. Phys.*, vol. 39, no. 4, Dec. 2009, doi: 10.1590/S0103-97332009000600003.
- [119] Z. M. Jarzebski, "Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films," *Phys. status solidi*, vol. 71, no. 1, pp. 13–41, May 1982, doi: 10.1002/pssa.2210710102.
- [120] G. E. Jellison and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 3, pp. 371–373, Jul. 1996, doi: 10.1063/1.118064.
- [121] W. L. Rahal, D. Rached, F. Mahi, and F. Azzemou, "Simulation and Optimization of Back Surface Field for Efficient HIT Solar Cells," *Silicon*, vol. 14, no. 6, pp. 2999–3003, Apr. 2022, doi: 10.1007/s12633-021-01083-7.
- [122] V. Kanneboina, "The simulated performance of c-Si/a-Si:H heterojunction solar cells with nc-Si:H, μ c-Si:H, a-SiC:H, and a-SiGe:H emitter layers," *J. Comput. Electron.*, vol. 20, no. 1, pp. 344–352, Feb. 2021, doi: 10.1007/s10825-020-01626-y.
- [123] T. Matsui, H. Sai, A. Bidiville, H.-J. Hsu, and K. Matsubara, "Progress and limitations of thin-film silicon solar cells," *Sol. Energy*, vol. 170, no. March, pp. 486–498, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.05.077.
- [124] D. W. Sievers, V. Shrotriya, and Y. Yang, "Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, Dec. 2006, doi: 10.1063/1.2388854.
- [125] M. Basta, M. Dusza, M. Palewicz, U. Nawrot, and F. Granek, "Method to analyze the ability of bulk heterojunctions of organic and hybrid solar cells to dissociate photogenerated excitons and collect free carriers," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, May 2014, doi: 10.1063/1.4875376.
- [126] Q. Lin, A. Armin, R. C. R. Nagiri, P. L. Burn, and P. Meredith, "Electro-optics of perovskite solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 9, no. 2, pp. 106–112, Feb. 2015, doi: 10.1038/nphoton.2014.284.
- [127] M. Shirayama *et al.*, "Degradation mechanism of CH₃NH₃PbI₃ perovskite materials upon exposure to humid air," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 11, Mar. 2016, doi: 10.1063/1.4943638.
- [128] M. Shirayama *et al.*, "Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry,

- Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for CH₃NH₃PbI₃,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 5, no. 1, p. 014012, Jan. 2016, doi: 10.1103/PhysRevApplied.5.014012.
- [129] P. Fan *et al.*, “High-performance perovskite CH₃NH₃PbI₃ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 29910, Jul. 2016, doi: 10.1038/srep29910.
- [130] H. Fujiwara, M. Kato, M. Tamakoshi, T. Miyadera, and M. Chikamatsu, “Optical Characteristics and Operational Principles of Hybrid Perovskite Solar Cells,” *Phys. status solidi*, vol. 215, no. 12, Jun. 2018, doi: 10.1002/pssa.201700730.
- [131] A. Guerrero *et al.*, “Interplay between Fullerene Surface Coverage and Contact Selectivity of Cathode Interfaces in Organic Solar Cells,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4637–4646, May 2013, doi: 10.1021/nn4014593.
- [132] I. Anefnaf, N. Benhaddou, S. Aazou, M. Abd-Lefdil, and Z. Sekkat, “Optical, structural and Photoconductivity properties of organic photovoltaic thin films based on polymer/fullerene,” in *2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, Nov. 2016, pp. 801–804. doi: 10.1109/IRSEC.2016.7983996.
- [133] C.-W. Chen, S.-Y. Hsiao, C.-Y. Chen, H.-W. Kang, Z.-Y. Huang, and H.-W. Lin, “Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9152–9159, 2015, doi: 10.1039/C4TA05237D.
- [134] M. Campoy-Quiles, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and P. G. Etchegoin, “Dimensionality of electronic excitations in organic semiconductors: A dielectric function approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 23, p. 235206, Dec. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.235206.
- [135] L. H. Slooff, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, D. J. D. Moet, J. Sweelssen, and M. M. Koetse, “Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 14, Apr. 2007, doi: 10.1063/1.2718488.
- [136] H. Hoppe, N. Arnold, N. S. Sariciftci, and D. Meissner, “Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 80, no. 1, pp. 105–113, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0927-0248(03)00137-5.
- [137] G. M. Kim and T. Tatsuma, “Semi-transparent Perovskite Solar Cells Developed by Considering Human Luminosity Function,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 10699, Sep. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11193-1.
- [138] Z. T. Liu, C. Y. Kwong, C. H. Cheung, A. B. Djurišić, Y. Chan, and P. C. Chui, “The characterization of the optical functions of BCP and CBP thin films by spectroscopic ellipsometry,” *Synth. Met.*, vol. 150, no. 2, pp. 159–163, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.synthmet.2005.02.001.
- [139] D. Datta, S. Sundar Kumar Iyer, and S. Kumar, “Role of exciton blocking layers as optical spacer in CuPc/C60 based organic solar cells,” in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Jun. 2010, pp. 000508–000512. doi: 10.1109/PVSC.2010.5616793.
- [140] R. Xia *et al.*, “Investigation of a Conjugated Polyelectrolyte Interlayer for Inverted Polymer:Fullerene Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 718–723, Jun. 2013,

doi: 10.1002/aenm.201200967.

- [141] O. Amargós-Reyes *et al.*, "Organic photovoltaic cell analysis through quantum efficiency and scanning tunneling microscopy of the donor/blend as an active film," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 2427–2445, Feb. 2019, doi: 10.1007/s10853-018-2956-2.
- [142] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 9, pp. 591–595, Sep. 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.190.
- [143] A. Martínez-Otero, Q. Liu, P. Mantilla-Perez, M. M. Bajo, and J. Martorell, "An extremely thin and robust interconnecting layer providing 76% fill factor in a tandem polymer solar cell architecture," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 20, pp. 10681–10686, 2015, doi: 10.1039/C5TA02205C.
- [144] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 9, pp. 591–595, Sep. 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.190.
- [145] R. Xia *et al.*, "Investigation of a Conjugated Polyelectrolyte Interlayer for Inverted Polymer:Fullerene Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 718–723, Jun. 2013, doi: 10.1002/aenm.201200967.
- [146] N. Bartek *et al.*, "Band Gap of Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 22, p. 6841, Nov. 2021, doi: 10.3390/ma14226841.
- [147] M. H. Yun, J. H. Jang, K. M. Kim, H. Song, J. C. Lee, and J. Y. Kim, "A hybrid solar cell fabricated using amorphous silicon and a fullerene derivative," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 45, p. 19913, 2013, doi: 10.1039/c3cp53493f.
- [148] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen, "6 Studies of spin-coated polymer films," *Annu. Reports Sect. "C" (Physical Chem.)*, vol. 101, p. 174, 2005, doi: 10.1039/b408857n.
- [149] T. Syrový *et al.*, "Optical, electrical and morphological study of PEDOT: PSS single layers spiral-bar coated with various secondary doping solvents," *Synth. Met.*, vol. 227, pp. 139–147, May 2017, doi: 10.1016/j.synthmet.2017.04.006.
- [150] J. Hwang, D. B. Tanner, I. Schwendeman, and J. R. Reynolds, "Optical properties of nondegenerate ground-state polymers: Three dioxothiophene-based conjugated polymers," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 11, p. 115205, Mar. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.115205.
- [151] W. Wang *et al.*, "High-efficiency, broad-band and wide-angle optical absorption in ultra-thin organic photovoltaic devices," *Opt. Express*, vol. 22, no. S2, p. A376, Mar. 2014, doi: 10.1364/OE.22.00A376.
- [152] Z. Yang *et al.*, "Optoelectronic Evaluation and Loss Analysis of PEDOT:PSS/Si Hybrid Heterojunction Solar Cells," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 26, Dec. 2017, doi: 10.1186/s11671-016-1790-1.
- [153] Y. Park, L. Müller-Meskamp, K. Vandewal, and K. Leo, "PEDOT:PSS with embedded TiO₂ nanoparticles as light trapping electrode for organic photovoltaics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 25, Jun. 2016, doi: 10.1063/1.4954902.

- [154] Q. Li, W. J. Yoon, and H. Ju, "Optimization of an organic photovoltaic device via modulation of thickness of photoactive and optical spacer layers," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 460, Dec. 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-460.
- [155] M. S. Islam, "Analytical modeling of organic solar cells including monomolecular recombination and carrier generation calculated by optical transfer matrix method," *Org. Electron.*, vol. 41, pp. 143–156, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.orgel.2016.10.040.
- [156] C. T. Howells *et al.*, "Enhanced organic solar cells efficiency through electronic and electro-optic effects resulting from charge transfers in polymer hole transport blends," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 11, pp. 4252–4263, 2016, doi: 10.1039/C6TA00677A.
- [157] F. Wang, Z. Tan, and Y. Li, "Solution-processable metal oxides/chelates as electrode buffer layers for efficient and stable polymer solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1059–1091, 2015, doi: 10.1039/C4EE03802A.
- [158] M. Hasan, K. Lyon, L. Trombley, C. Smith, and A. Zakhidov, "Thickness measurement of multilayer film stack in perovskite solar cell using spectroscopic ellipsometry," *AIP Adv.*, vol. 9, no. 12, p. 125107, Dec. 2019, doi: 10.1063/1.5125686.
- [159] K. Eom, U. Kwon, S. S. Kalanur, H. J. Park, and H. Seo, "Depth-resolved band alignments of perovskite solar cells with significant interfacial effects," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 6, pp. 2563–2571, 2017, doi: 10.1039/C6TA09493G.
- [160] F. T. Si, O. Isabella, and M. Zeman, "Thin-film amorphous silicon germanium solar cells with p- and n-type hydrogenated silicon oxide layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 163, pp. 9–14, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.01.001.
- [161] S. Y. Myong, S. S. Kim, and K. S. Lim, "Improvement of pin -type amorphous silicon solar cell performance by employing double silicon-carbide p -layer structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 3, pp. 1525–1530, Feb. 2004, doi: 10.1063/1.1639140.
- [162] X. Jiang *et al.*, "High Performance of PEDOT:PSS/n-Si Solar Cells Based on Textured Surface with AgNWs Electrodes," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 1, p. 53, Dec. 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2462-0.
- [163] J.-S. Cho *et al.*, "Energy harvesting performance of bifacial and semitransparent amorphous silicon thin-film solar cells with front and rear transparent conducting oxide contacts," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 202, p. 110078, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110078.
- [164] W. Qarony *et al.*, "Efficient amorphous silicon solar cells: characterization, optimization, and optical loss analysis," *Results Phys.*, vol. 7, pp. 4287–4293, 2017, doi: 10.1016/j.rinp.2017.09.030.
- [165] T. Busani, R. A. B. Devine, X. Yu, and H.-W. Seo, "Electrical and physical properties of room temperature deposited, mixed TiO₂/SiO₂ oxides," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 24, no. 2, pp. 369–374, Mar. 2006, doi: 10.1116/1.2172951.
- [166] J. P. Thomas, L. Zhao, M. Abd-Ellah, N. F. Heinig, and K. T. Leung, "Interfacial Micropore Defect Formation in PEDOT:PSS-Si Hybrid Solar Cells Probed by TOF-SIMS 3D Chemical Imaging," *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 14, pp. 6840–6845, Jul. 2013, doi: 10.1021/ac401084x.
- [167] J. P. Thomas and K. T. Leung, "Defect-Minimized PEDOT:PSS/Planar-Si Solar Cell with Very High Efficiency," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 31, pp. 4978–4985, Aug. 2014, doi:

10.1002/adfm.201400380.

- [168] H. H. Jung *et al.*, "Doping-free silicon thin film solar cells using a vanadium pentoxide window layer and a LiF/Al back electrode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 7, p. 073903, Aug. 2013, doi: 10.1063/1.4818714.
- [169] J.-H. Yang *et al.*, "Dopant-Free Hydrogenated Amorphous Silicon Thin-Film Solar Cells Using Molybdenum Oxide and Lithium Fluoride," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 45, pp. 23459–23468, Nov. 2013, doi: 10.1021/jp4031656.
- [170] S. Mahato, "Composition analysis of two different PEDOT:PSS commercial products used as an interface layer in Au/n-Si Schottky diode," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 74, pp. 47125–47131, 2017, doi: 10.1039/C7RA10018C.
- [171] V. N. Popok, "Ion implantation of polymers: Formation of nanoparticulate materials," *Rev. Adv. Mater. Sc.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–26, 2012.
- [172] Y. Kudriavtsev, A. G. Hernández, R. Asomoza, and V. M. Korol, "Time-of-flight mass spectrometry depth profiling of sodium-implanted polyethylene terephthalate," *Surf. Interface Anal.*, vol. 49, no. 10, pp. 1049–1052, Oct. 2017, doi: 10.1002/sia.6264.
- [173] Z. Li *et al.*, "Nanostructured back reflectors produced using polystyrene assisted lithography for enhanced light trapping in silicon thin film solar cells," *Sol. Energy*, vol. 167, pp. 108–115, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.03.079.
- [174] Y. J. Lee, C. Yeon, J. W. Lim, and S. J. Yun, "Flexible p-type PEDOT:PSS/a-Si:H hybrid thin film solar cells with boron-doped interlayer," *Sol. Energy*, vol. 163, pp. 398–404, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.02.026.
- [175] K. Lee, H.-J. Kim, and J. Kim, "Design Principle of Conjugated Polyelectrolytes to Make Them Water-Soluble and Highly Emissive," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 1076–1086, Mar. 2012, doi: 10.1002/adfm.201102027.
- [176] S. A. Moiz, A. N. M. Alahmadi, and A. J. Aljohani, "Design of Silicon Nanowire Array for PEDOT:PSS-Silicon Nanowire-Based Hybrid Solar Cell," *Energies*, vol. 13, no. 15, p. 3797, Jul. 2020, doi: 10.3390/en13153797.
- [177] K. Sato, Y. Sugano, N. Fukata, and K. Hirakuri, "Configuration Effect of Antireflection Layer on Photovoltaic Performance of Silicon/PEDOT:PSS Hybrid Solar Cells," *J. Nanotechnol. Mater. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–8, Apr. 2017, doi: 10.15436/2377-1372.17.1365.
- [178] J. Bouclé, P. Ravirajan, and J. Nelson, "Hybrid polymer–metal oxide thin films for photovoltaic applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, p. 3141, 2007, doi: 10.1039/b706547g.
- [179] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, and M. J. A. de Voigt, "Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 14, pp. 2255–2257, Oct. 2000, doi: 10.1063/1.1315344.
- [180] R. Banerjee, S. Ray, N. Basu, A. K. Batabyal, and A. K. Barua, "Degradation of tin-doped indium-oxide film in hydrogen and argon plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 3, pp. 912–916, Aug. 1987, doi: 10.1063/1.339699.

- [181] J. Cameron and P. J. Skabara, "The damaging effects of the acidity in PEDOT:PSS on semiconductor device performance and solutions based on non-acidic alternatives," *Mater. Horizons*, vol. 7, no. 7, pp. 1759–1772, 2020, doi: 10.1039/C9MH01978B.
- [182] F. A. Stevie, *Secondary Ion Mass Spectrometry: Applications for Depth Profiling and Surface Characterization*. New York, 2015.
- [183] S. Mansurova, I. Cosme, A. Kosarev, A. J. Olivares, C. Ospina, and H. E. Martinez, "AZO/PEDOT:PSS Polymer Frontal Interface Deposited on Flexible Substrates for a-Si:H Photovoltaic Applications," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 10, p. 1068, Sep. 2018, doi: 10.3390/polym10101068.
- [184] I. E. Grachova, A. I. Maksimov, and V. A. Moshnikov, "Analysis of structural features of tin dioxide-based fractal nanocomposites by atomic-force microscopy and x-ray diffraction," *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.*, vol. 3, no. 5, pp. 761–768, Oct. 2009, doi: 10.1134/S1027451009050176.
- [185] M. Jung and J.-W. Choi, "Distinction of heterogeneity on Au nanostructured surface based on phase contrast imaging of atomic force microscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 110, no. 6, pp. 670–675, May 2010, doi: 10.1016/j.ultramic.2010.02.030.
- [186] A. Duarte, K.-Y. Pu, B. Liu, and G. C. Bazan, "Recent Advances in Conjugated Polyelectrolytes for Emerging Optoelectronic Applications," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 501–515, Feb. 2011, doi: 10.1021/cm102196t.
- [187] K. Lee *et al.*, "Conjugated Polyelectrolyte-Antibody Hybrid Materials for Highly Fluorescent Live Cell-Imaging," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 18, pp. 2479–2484, May 2012, doi: 10.1002/adma.201103895.
- [188] X. Feng *et al.*, "Conjugated Polymer Nanoparticles for Drug Delivery and Imaging," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 8, pp. 2429–2435, Aug. 2010, doi: 10.1021/am100435k.
- [189] R. Yang, C.-H. Lee, B. Cui, and A. Sazonov, "Flexible semi-transparent a-Si:H pin solar cells for functional energy-harvesting applications," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 229, pp. 1–5, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.005.
- [190] Y. Gao *et al.*, "Performance Optimization of Semi-Transparent Thin-Film Amorphous Silicon Solar Cells," in *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Jun. 2017, pp. 2605–2609. doi: 10.1109/PVSC.2017.8366241.
- [191] S. Jäckle *et al.*, "Potential of PEDOT:PSS as a hole selective front contact for silicon heterojunction solar cells," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 2170, May 2017, doi: 10.1038/s41598-017-01946-3.
- [192] A. Nakane *et al.*, "Quantitative determination of optical and recombination losses in thin-film photovoltaic devices based on external quantum efficiency analysis," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 6, Aug. 2016, doi: 10.1063/1.4960698.
- [193] Y.-C. Chin, M. Daboczi, C. Henderson, J. Luke, and J.-S. Kim, "Suppressing PEDOT:PSS Doping-Induced Interfacial Recombination Loss in Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 560–568, Feb. 2022, doi: 10.1021/acsenergylett.1c02577.
- [194] S. HOSSEİNİ, N. DELİBAŞ, M. BAHRAMGOUR, A. TABATABAEİ MASHAYEKH, and A. NİAİE, "Performance Comparison of Different Hole Transport Layer Configurations in a Perovskite-based Solar Cell using SCAPS-1D Simulation," *Eur. J. Sci. Technol.*, Dec. 2021,

doi: 10.31590/ejosat.951602.

- [195] A. Singla *et al.*, "Numerical Simulation of CeO x ETL based Perovskite Solar Cell:- An Optimization Study for High Efficiency and Stability," in *2018 IEEE Electron Devices Kolkata Conference (EDKCON)*, Nov. 2018, pp. 278–282. doi: 10.1109/EDKCON.2018.8770401.
- [196] P. Tiwari *et al.*, "Design and Simulation of Efficient SnS-Based Solar Cell Using Spiro-OMeTAD as Hole Transport Layer," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 14, p. 2506, Jul. 2022, doi: 10.3390/nano12142506.
- [197] I. M. Dharmadasa, Y. Rahaq, and A. E. Alam, "Perovskite solar cells: short lifetime and hysteresis behaviour of current–voltage characteristics," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 14, pp. 12851–12859, Jul. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01759-2.
- [198] I. M. Dharmadasa, Y. Rahaq, A. A. Ojo, and T. I. Alanazi, "Perovskite solar cells: a deep analysis using current–voltage and capacitance–voltage techniques," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 2, pp. 1227–1235, Jan. 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0390-5.
- [199] B. Xia *et al.*, "Formation of ultrasmooth perovskite films toward highly efficient inverted planar heterojunction solar cells by micro-flowing anti-solvent deposition in air," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 17, pp. 6295–6303, 2016, doi: 10.1039/C6TA00253F.
- [200] B. Liu *et al.*, "Optical Properties and Modeling of 2D Perovskite Solar Cells," *Sol. RRL*, vol. 1, no. 8, p. 1700062, Aug. 2017, doi: 10.1002/solr.201700062.
- [201] B. Montaño, J. J. Diaz, I. Koudriavtsev, I. Cosme, N. Korneev, and S. Mansurova, "In-depth study of the effect of annealing temperature on the structural, chemical, and optical properties of MAPI thin films prepared by a one-step deposition method," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 34, no. 12, p. 1016, Apr. 2023, doi: 10.1007/s10854-023-10437-3.
- [202] T. S. Sherkar *et al.*, "Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 1214–1222, May 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00236.
- [203] K. Tvingstedt *et al.*, "Removing Leakage and Surface Recombination in Planar Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 424–430, Feb. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00719.
- [204] P. Caprioglio *et al.*, "On the Origin of the Ideality Factor in Perovskite Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 27, Jul. 2020, doi: 10.1002/aenm.202000502.
- [205] S. Zhou *et al.*, "A zwitterionic polymer as an interfacial layer for efficient and stable perovskite solar cells," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 52, pp. 30317–30324, 2019, doi: 10.1039/C9RA04907J.
- [206] A. Mahapatra *et al.*, "Changes in the Electrical Characteristics of Perovskite Solar Cells with Aging Time," *Molecules*, vol. 25, no. 10, p. 2299, May 2020, doi: 10.3390/molecules25102299.
- [207] L. Zhou *et al.*, "Enhanced planar perovskite solar cell efficiency and stability using a perovskite/PCBM heterojunction formed in one step," *Nanoscale*, vol. 10, no. 6, pp. 3053–3059, 2018, doi: 10.1039/C7NR07753J.