



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



CENTRO DE INVESTIACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S.C.
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

**“Modulación de las propiedades optoelectrónicas del NiO mediante la
variación de condiciones oxidativas en la síntesis por ALD”**

PRESENTA:

MARIO ALBERTO HIDROGO RICO

ASESOR:

DR. EDUARDO MARTÍNEZ GUERRA

AGOSTO DE 2024

Resumen

Las capas transportadora de carga (CTL) son una parte indispensable en la configuración tradicional e invertida de celdas solares de perovskita (PSC), la capa transportadora de huecos (HTL) juega un rol importante en el desempeño de las PSC, debido a que esta debe incrementar la colección de portadores de carga (huecos), bloquear los electrones y proteger a la perovskita de factores externos, tales como, humedad, calor y oxígeno. Un material inorgánico que cumple con estas características es el óxido de níquel (Ni_{1-x}O), el cual ha demostrado ser un candidato potencial para incrementar el desempeño y la durabilidad de las PSC, ya que este cuenta con una alta estabilidad química, excelente movilidad de huecos puede aislar a la perovskita del exterior y tiene una fácil procesabilidad. Sin embargo, este material es fácilmente afectado por el método y las condiciones de síntesis. Es por esto, que, en este trabajo de tesis doctoral, se presenta un amplio estudio de la síntesis del Ni_{1-x}O mediante “*atomic layer deposition (ALD)*” y análisis de las diferentes propiedades como capa HTL. En donde, en una primer etapa, se empleó la síntesis de ALD térmico (TALD) y ALD con plasma directo (PDALD), utilizando níquel (II) acetilacetonato ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) como precursor organometálico, en esta metodología se emplearon diferentes agentes oxidantes, tales como, agua H_2O , ozono O_3 y oxígeno molecular O_2 . Las películas fueron depositadas a temperaturas de 300°C (TALD) y 220°C (PDALD) sobre sustratos de vidrio y silicio, dependiendo del análisis a estudiar. Las propiedades físicas y químicas fueron fuertemente influenciadas por la elección del agente oxidante. En particular, la síntesis con H_2O tiene tasas de crecimiento (GPC) más bajas y una alta concentración de defectos. Por otro lado, la síntesis DPALD con O_2 ($\text{P} - \text{O}_2$) presenta altas tasas de crecimiento (0.08 nm/ciclo), alta transmitancia óptica en la región visible, baja resistividad eléctrica ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}$), alta concentración de portadores (10^{18} cm^{-3}) y movilidad ($7.79 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$). Las películas de Ni_{1-x}O son policristalinas, homogéneas en espesor y composición. En una segunda etapa, se elaboró un estudio de las características electrónicas de las películas de Ni_{1-x}O . En esta etapa, se enfocó en la identificación del efecto del agente oxidante en la estructura de bandas electrónica de las diferentes películas, esto con el propósito de identificar el mejor óxido que pueda servir como una HTL eficiente. Para esto, la síntesis fue elaborada sobre sustratos de FTO, en donde, por medio de XPS se confirma la naturaleza no estequiométrica de las

películas de Ni_{1-x}O sintetizadas por TALD y PDALD. La síntesis $\text{P} - \text{O}_2$ exhiben una alta densidad de Ni^{3+} (13 % at.) en la superficie, lo cual está directamente relacionado con las vacancias de níquel (V_{Ni}), confirmando la conductividad tipo p. El espectro REELS mostró que el agente oxidante no afecta significativamente en el band gap (E_g) de las películas, presentando diferencias de 0.2 eV. El estudio UPS, indica que la función de trabajo (ϕ) y el máximo de banda de valencia (VBM) pueden ser modulados dependiendo del agente oxidante empleado, permitiendo hacer variaciones de ~ 1 eV entre las síntesis TALD y PALD. Los resultados sugieren que las bandas de energía de los Ni_{1-x}O y la perovskita híbrida CsFAMAPbIBr presentan un mejor alineamiento cuando se emplea la metodología PDALD. En la tercer y última etapa, se presenta una breve discusión sobre la elaboración de PSC empleando el óxido con mejores características químicas y físicas como capa transportadora de huecos y evaluación de ésta.

Índice de figuras

Figura 1: Estructura de una PSC a) n-i-p donde la ETL es la capa ventana, mientras que en la estructura b) p-i-n la HTL es utilizado como capa ventana.....	2
Figura 2: Diagrama esquemático de la generación del excitón y su transporte evitando la recombinación de portadores en el material absorbedor.	3
Figura 3: Diagrama de niveles de energía para materiales utilizados en celdas solares [10].	4
Figura 4: Progreso en eficiencias de celdas solares basadas en silicio y perovskitas. Datos obtenidos de la referencia [3].	5
Figura 5: Celda unitaria de la perovskita ABX_3	6
Figura 6: Limite de Shockley-Queisser, donde se presenta la relación entre la eficiencia y el E_g [19].	8
Figura 7: Dependencia del flujo luminoso con respecto al espesor de los materiales que constituyen a una PSC.	10
Figura 8: Representación esquemática de los diferentes tipos de recombinación.....	11
Figura 9: Diagrama esquemático de una unión tipo n-p. Donde, se marcan las regiones de inversión de carga, y mostrando el origen de las coordenadas en la unión de los materiales.	12
Figura 10: Diagrama de a) potencial y b) campo eléctrico debido a la difusión de cargas al hacer una unión n-p.	14
Figura 11: Representación esquemática de un ciclo ALD.	17
Figura 12: Representación gráfica de la “temperatura de ventana ALD”.	20
Figura 13: Representación esquemática de un ciclo ALD/PEALD [27].	21
Figura 14: Configuraciones de PEALD: a) REALD, b) DPALD, c) RPALD, y d) RPALD [27]	23
Figura 15: Estructura NaCl del NiO. Donde, las esferas rojas representan átomos de níquel y las azules al oxígeno.	24
Figura 16: (a) Optimización de características eléctricas, (b) alineamiento de bandas $Ni_{1-x}O$ y (c) eficiencias obtenidas para PSC con $Ni_{1-x}O$ como HTL sintetizado por RF magnetron sputtering [54].	28

Figura 17: (a) curvas J-V de PSC empleando diferentes HTL, (b) parámetros obtenidos en PSC con Ni_{1-x}O sintetizado por sol-gel y combustión, (c) mejor curva J-V de PSC con Ni_{1-x}O obtenido por el método de combustión y (d) espectro de eficiencia de conversión del fotón incidente (IPCE) para la PSC con Ni_{1-x}O obtenido por el proceso de combustión [48].	29
Figura 18: Representación esquemática de la síntesis de películas de Ni_{1-x}O sobre FTO [68].	31
Figura 19: Representación esquemática del proceso de baño químico [52].	32
Figura 20: (a) Gráficas de función de trabajo y concentración de huecos vs. El espesor de las películas de Ni_{1-x}O , (b) imagen esquemática del espesor relativo a la L_D vs. Perfiles de carga espaciales (c) Resultados de PSC con Ni_{1-x}O de diferentes espesores como HTL [53].	33
Figura 21: Estructura química general de un $M\beta$ -dicetonato.	35
Figura 22: Estructura química del $\text{Ni}(\text{acac})_2$	36
Figura 23: (a) Tazas de crecimiento en función de la temperatura de deposición para pulsos de 8 s ($\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{TMEDA})$) y 2 s (O_3); (b) imagen SEM de sección transversal para la película depositada a 250°C y 150 ciclos ALD (c) patrón XRD y (d) Espectro XPS de la película sintetizada a 250°C [73].	38
Figura 24: (a) Representación esquemática de un ciclo PDALD y (b) tasas de crecimiento en función de la temperatura del sustrato [99].	40
Figura 25: Esquema de experimentos ALD para la síntesis de Ni_{1-x}O	47
Figura 26: Esquema de secuencia para la introducción de precursores en la cámara de reacción donde a) muestra la introducción del precursor de Ni a la cámara en el primer medio ciclo y b) muestra la introducción de vapor de agua en la cámara en modo ALD térmico.	48
Figura 27: (a)-(b) Cámara de guantes donde se preparan las disoluciones para la síntesis de perovskita, INMA-Universidad de Zaragoza.	49
Figura 28: (a) Cámara climática, (b) equipos para la deposición del material absorbedor/ETL y (c) sustratos posterior a síntesis de perovskita.	50
Figura 29: Proceso de spin-coating para la síntesis de perovskita.	50
Figura 30: Método de spin-coating para la síntesis del PCBM (ETL).	51
Figura 31: (a) Arquitectura de las PSC con Ni_{1-x}O como HTL y (b) celdas solares elaboradas.	51

Figura 32: Espectro simulado y experimental para la determinación de espesor por reflectancia especular de una muestra P – O ₂ con 500 ciclos ALD.	52
Figura 33: Representación esquemática de la ley de Bragg.	53
Figura 34: Interacción de la muestra con el haz de electrones generado por SEM y TEM. .	55
Figura 35: Diagrama esquemático de la caracterización AFM.	56
Figura 36: Diagrama esquemático de la metodología efecto Hall [101].	57
Figura 37: Relación entre áreas de los picos XPS [102].	59
Figura 38: Espectro típico UPS de un metal y un semiconductor [103].	60
Figura 39: Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis TALD y PDALD.	63
Figura 40: (a) GPC de las síntesis TALD y PDALD, (b) región de saturación para el Ni(acac) ₂ , (c) tasas de crecimiento en función de la temperatura y (d) espesor en función del número de ciclos para la síntesis PDALD, empleando O ₂ como agente oxidante.	66
Figura 41: Patrones de difracción correspondientes a las películas de óxido de níquel sintetizadas por PALD y PDALD.	68
Figura 42: (a), (b), (d), (e) imagen de sección transversal e (c) (f) imagen de difracción de electrones por TEM.	69
Figura 43: (a)-(e) Micrografías SEM, (f) rugosidad de la superficie de películas delgas de óxido de níquel obtenidas por TALD y PDALD.	71
Figura 44: Topografía de superficie en películas delgas de óxido de níquel obtenidas por TALD y PDALD.	72
Figura 45: Espectros de C 1s de películas de óxido de níquel por ALD.	74
Figura 46: Espectros HR-XPS (a) Ni 2p y (b) O 1s de películas de Ni _{1-x} O sintetizadas por ALD.	77
Figura 47: (a) Espectro de transmitancia óptica y (b) cálculo de band gap óptico de películas delgadas de Ni _{1-x} O.	78
Figura 48: (a) Parámetros Psi (Ψ) y Delta (Δ) bajo diferentes ángulos de luz incidente y (b) constantes n y k de películas de Ni _{1-x} O	79
Figura 49: Propiedades eléctricas (ρ , μ y nh) de las películas de Ni _{1-x} O.	81
Figura 50: Espectros (a) Ni 2p y (b) O 1s de películas delgadas de óxido de níquel, depositadas sobre sustratos de FTO.	85

Figura 51: Espectro C 1s de películas delgadas de óxido de níquel depositadas sobre sustratos de FTO.....	87
Figura 52: Espectros REELS de las películas de óxido de níquel sobre sustratos de FTO para la determinación del E_{gREELS} e identificación de un hombro asociado a hidrogeno en 1.8 eV.	89
Figura 53: Diagrama de bandas para la heterounión $Ni_{1-x}O$ /perovskita acorde a la regla de Anderson: (a) la función de trabajo del $Ni_{1-x}O$ es más grande que el de la perovskita, formando una condición favorable y (b) la función de trabajo de la perovskita es más grande que la del $Ni_{1-x}O$ generando una condición desfavorable, ya que favorece a la recombinación de portadores en el absorbedor.	90
Figura 54: Espectros UPS de películas de óxido de níquel sobre sustratos de FTO en donde, (a) presenta la energía de corte (E_{cutoff}) y (b) es la determinación del VBM.....	92
Figura 55: Dependencia del VBM y la función de trabajo con respecto al Ni^{3+}	93
Figura 56: Estructura de bandas electrónica de la heterounión $Ni_{1-x}O$ /CsFAMAPbIBr usando el nivel de fermi como referencia.	94
Figura 57: Curvas J-V para (a) celda N-I-P de referencia previo a degradación de perovskita (B1) y (b) posterior a la degradación de perovskita, en donde, se genera un corto circuito en la referencia N-I-P (B2) y la configuración P-I-N con el $Ni_{1-x}O$ como HTL.....	97
Figura 58: (a)-(b) Películas delgadas de perovskita previo a degradación y (c) posterior a degradación.....	98

Índice de tablas

Tabla 1: Métodos de síntesis para el óxido de níquel en PSC [12].	26
Tabla 2: Precursores empleados en la síntesis ALD del Ni_{1-x}O	34
Tabla 3: Resultados obtenidos por Utriainen et. al. Para la síntesis de óxido de níquel por ALD [79].	37
Tabla 4: Diseño de experimentos para la síntesis de Ni_{1-x}O por ALD.	48
Tabla 5: Composición atómica de las películas de Ni_{1-x}O	76
Tabla 6: Constantes ópticas definidas por los datos elipsométricos.	80
Tabla 7: Principales propiedades eléctricas de las películas de Ni_{1-x}O , comparado con los datos de la literatura.	81
Tabla 8: Composición química (% at.) en la superficie de las películas de Ni_{1-x}O obtenida por XPS.	86
Tabla 9: Características químicas y valores electrónicos para la construcción del diagrama de bandas de la heterounión $\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{CsFAMAPbIBr}$	94
Tabla 10: Características eléctricas de dispositivos N-I-P y P-I-N.	97

Abreviaciones

acac. *acetilacetionato*
ALD. *Atomic layer deposition*
ALE. *Atomic layer epitaxy*
CBD. *Chemical bath depostion*
CBM. *Conduction band minimum*
CCP. *Capacitive-coupled plasma*
CTL. *Charge transport layer*
CVD. *Chemical vapor deposition*
DMF. *Dimetilformamida*
DMSO. *dimetil sulfóxido*
DPALD. *Direct plasma ALD*
DSSC. *Dye-Sensitized Solar Cell*
Ec. *Energy conduction*
ECD. *Elechtrochemical deposition*
Eg. *Energy gap*
ETL. *Electron transport layer*
Ev. *Energy valence*
FA. *Formamidinio*
FF. *Fill factor*
FTO. *Fluorine-doped tin oxide*
FWHM. *Full width at half maximum*
GIXRD. *Grazin incidence x-ray diffraction*
HRTEM. *High-resolution transmission electron microscopy*
HTL. *Hole transport layer*
ICP. *Inductive coupled plasma*
IPCE. *Incident photon conversion efficiency*
ITO. *Indium tin oxide*
MA. *Metilamonio*
MSE. *mean square error*
NBE. *Near-band edge*
NiO. *Óxido de níquel*
OIHP. *Organic-inorganic halide perovskite.*
PCE. *Power conversion efficiency*
PEALD. *Plasma-Enhanced ALD*
PLD. *Pulsed laser deposition, Pulsed laser deposition*
PSC. *Perovskite solar cell*
REALD. *Radical-enhances ALD*
RF. *Radio frecuencia*
RPALD. *Remote plasma ALD*
SAED. *Selected area electron diffraction*
SEM. *Scanning electron microscopy*
TCO. *Transparen conducting oxide*
TF. *Tolerance factor*

TMA. *Trimetilaluminio*
UV. *Ultravioleta*
VASE. variable-angle spectroscopic ellipsometry
VBM. *Valence band maximum*

Contenido

I. Introducción.....	1
Capítulo 1	5
1. Problemática y antecedentes.....	5
1.1 Materiales empleados en PSC	6
1.1.1 Material absorbedor en PSC	6
1.1.2 Capas transportadoras de cargas.....	8
1.1.3 Transporte y recombinación de portadores de carga.....	10
1.1.4 Alineamiento de bandas energéticas.....	11
1.1.5 Tipos de capas transportadora de carga en PSC	14
1.1.5.1 ETL.....	15
1.1.5.2 HTL	15
1.2 Atomic layer deposition (ALD).....	17
1.1.1 Mecanismo de crecimiento en el ALD	17
1.1.2 Temperatura de ventana ALD	19
1.1.3 Beneficios y limitaciones.....	22
1.2 Oxido de níquel (NiO) y oxido de níquel no estequiométrico (Ni _{1-x} O)	23
1.2.1 Propiedades optoelectrónicas del Ni _{1-x} O	24
1.2.1.1 Síntesis del Ni _{1-x} O y su aplicación en PSC	25
1.2.2 Métodos de síntesis del Ni _{1-x} O	26
1.2.2.1 Métodos físicos de síntesis	27
1.2.2.2 Método de Sol-gel	27
1.2.2.3 Método de combustión	29
1.2.2.4 Síntesis química de nanopartículas de Ni _{1-x} O.....	30
1.2.2.5 Técnicas de depósito químico.....	31

1.2.3	Ni _{1-x} O por ALD	33
1.2.3.1	Ni(acac) ₂ y su aplicación en el ALD para la obtención de Ni _{1-x} O.....	35
Capítulo 2	42
2.	Justificación, hipótesis y objetivos	42
2.1	Justificación	42
2.2	Hipótesis	43
2.2	Objetivo general	43
2.3	Objetivos particulares	43
Capítulo 3	45
3.	Metodología experimental.....	45
3.1	Etapla 1: Síntesis de Ni _{1-x} O por ALD.....	46
3.1.2	Preparación de sustratos	46
3.1.3	Configuración del ALD para el método de síntesis (TALD o PALD).....	46
3.2	Etapla 2: Síntesis de perovskita	49
3.2.1	Preparación de disoluciones y método de spin-coating.....	49
3.3	Etapla 3: Fabricación de PSC	50
3.3.1	Síntesis de ETL y evaporación de contactos de Au.....	50
3.4	Técnicas de caracterización	52
3.4.1	Reflectancia especular	52
3.4.2	Difracción de rayos X.....	53
3.4.3	Microscopias SEM - TEM.....	54
3.4.4	AFM	55
3.4.5	UV-Visible	56
3.4.6	Efecto Hall.....	56
3.4.7	XPS.....	58

3.4.8 UPS.....	60
3.4.9 REELS	61
Capítulo 4	62
4. Etapa 1: Resultados y discusión	62
4.1 Crecimiento de Ni_{1-x}O por ALD.....	62
4.2 Análisis estructural	67
4.3 Topografía y morfología de superficie	69
4.4 Química de superficie.....	72
4.5 Propiedades ópticas	77
4.6 Propiedades eléctricas.....	80
4.7 Conclusiones parciales	81
Capítulo 5	83
5. Etapa 2: Estudio de la estructura electrónica del sistema Vidrio/FTO/ Ni_{1-x}O /CsFAMAPbIBr	83
5.1 Química de superficie por XPS (Ni_{1-x}O sobre FTO).....	83
5.2 Estructura electrónica cercana al E_g por REELS (Ni_{1-x}O sobre FTO).....	87
5.3 Estructura electrónica del Ni_{1-x}O sobre FTO por UPS	89
5.4 Diagrama de bandas electrónica de la unión Ni_{1-x}O /CsFAMAPbIBr	92
5.5 Conclusiones parciales	95
Capítulo 6	96
6. Etapa 3: Fabricación de PSC empleando Ni_{1-x}O como HTL.....	96
6.1 Caracterización eléctrica de dispositivos P-I-N.....	96
6.2 Conclusiones parciales	98
Capítulo 7	99
7. Conclusiones generales y perspectiva	99

Referencias	101
-------------------	-----

I. Introducción

Con el incremento en el consumo de energía y contaminación ambiental, la humanidad busca fuentes de energía que no solo sean ambientalmente sostenibles, sino que también sean comercialmente viables. Al mismo tiempo, la utilización de fuentes de energía limpias y renovables se ha convertido en un requisito previo para el desarrollo de la sociedad humana y es por lo que existen fuentes de energía renovables, como las hidrotermales, geotérmicas, eólicas, solares, etc. Las cuales, actúan como fuentes limpias y renovables. Entre la variedad de nuevas tecnologías energéticas, la energía solar es sin duda, una de las tecnologías más prometedoras y pretende sustituir el uso de fuentes de energía fósil, ya que en unos años el uso de estas no podrá cumplir con el desarrollo sostenible de la humanidad [1,2].

Durante la última década, el surgimiento de celdas solares de perovskita (PSC) híbridas orgánicas-inorgánicas ha atraído gran atención debido a sus altas eficiencias de conversión de energía (PCE). Debido a que el uso de materiales tipo perovskita como material permite un desarrollo escalable en celdas solares, ya que los procesos de absorción de luz y el transporte de carga están desacoplados, siendo distinto a las celdas a base de silicio, donde, estos dos fenómenos ocurren en el mismo material. Además, las perovskitas de haluro orgánico-inorgánico (OIHP) incluyen propiedades ópticas interesantes, incluyendo un banda gap (E_g) directo de 1.2 a 2.3 eV y procesabilidad de soluciones a baja temperatura [3–5]. En general, las perovskitas cuentan con una fórmula química del tipo ABX_3 , donde, A representa un catión orgánico, B un metal iónico divalente y X un ion híbrido haluro, dando una estructura de capas octaédrica. Estas características, hacen a las perovskitas un material atractivo para su aplicación en conversión de energía solar [6].

Las PSC han surgido históricamente como una evolución natural de la tecnología DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cell*) y recientemente se han desarrollado celdas solares, fotodetectores y diodos a base de estas tecnologías y mostrado alta eficiencia, bajo costo de producción, y se espera que tengan una gran influencia en la tecnología fotovoltaica de la próxima generación. Además, los registros de PCE han alcanzado el 26.1% [3,7].

La estructura de una celda solar de perovskita está constituida por un sustrato transparente que generalmente es vidrio, un electrodo transparente, dos capas transportadora de carga

(CTL), separadas por un material absorbedor (perovskita) y finalmente, un contraelectrodo. Es importante resaltar, que existen dos configuraciones típicas que puede presentar una PSC, tal como se muestra en la Figura 1.

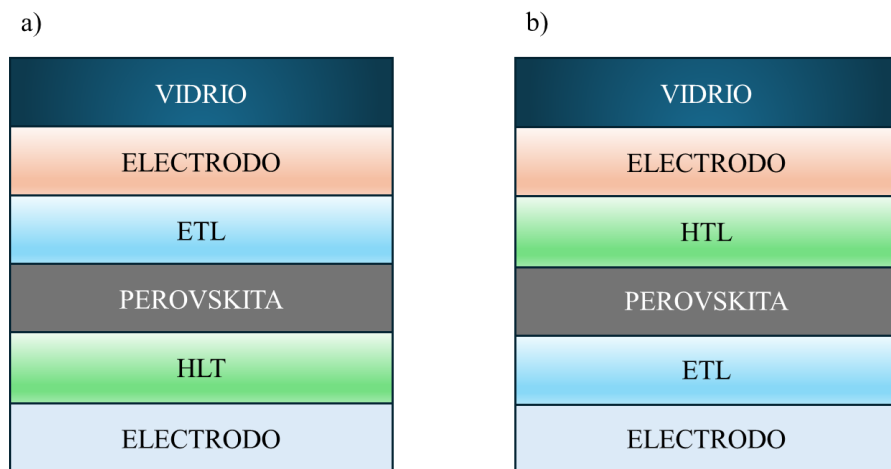


Figura 1: Estructura de una PSC a) n-i-p donde la ETL es la capa ventana, mientras que en la estructura b) p-i-n la HTL es utilizado como capa ventana.

El principio fundamental de las PSC consiste en que la perovskita al tener un E_g relativamente bajo (~ 1.6 eV), puede foto-emitir electrones que presentan una transición de la banda de valencia (E_v) a la banda de conducción (E_c) debido a los fotones que inciden en el material, de este modo se genera un excitón que es el electrón ligado al hueco por atracción Coulombica [8]. Desde este enfoque, se requiere de una energía adicional para romper el enlace entre el electrón y el hueco de tal modo que se desliguen estos portadores de carga para evitar la recombinación de portadores de carga y puedan ser transportados hacia los electrodos correspondientes. La energía potencial con la que cuenta el excitón es de < 30 meV para la perovskita tipo MAPbI_3 . Así mismo, a temperatura ambiente la energía es de $kT \sim 30$ meV donde, k es la constante de Boltzmann y T , es la temperatura absoluta [9]. Desde este enfoque, se requiere que exista una energía potencial para que las cargas puedan ser llevadas a los electrodos, respectivamente. Es por esta razón que se utilizan las CTL, ya que al alinear las bandas de energía con las del material absorbedor, es posible generar un diferencial de potencial que permitirá el transporte de carga del absorbedor a los electrodos. Aquí, la ETL debe acoplar su E_c de tal manera que este por debajo del E_c del absorbedor, mientras que la

HTL debe acoplar su Ev de tal manera que se encuentra por encima del Ev el absorbedor (Figura 2) [10].

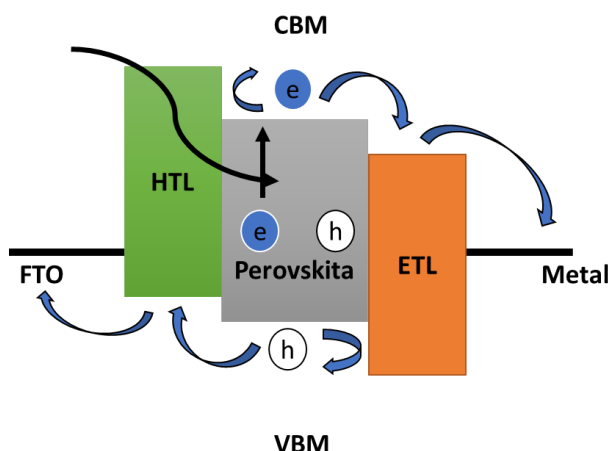


Figura 2: Diagrama esquemático de la generación del excitón y su transporte evitando la recombinación de portadores en el material absorbedor.

Por lo mencionado anteriormente, óxidos inorgánicos como el óxido de níquel (NiO) son candidatos potenciales para ser aplicado en PSC, ya que, cuenta con un adecuado alineamiento de niveles de energía respecto a la perovskita, donde, su CBM se encuentra tal como se muestra en la Figura 3. Además, su resistencia química a la mayoría de los solventes empleados para la síntesis de perovskita lo convierten en una mejor opción para ser usado en arquitecturas p-i-n, ya que favorece a la no degradación de la perovskita. Por otro lado, las HTL comúnmente usadas como el poli(3,4-dioxietilenotiofeno)-pol(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) suelen llevar a tiempos de vida cortos de los dispositivos (~ 1000 hr) y causando problemas con el desempeño del dispositivo debido a la degradación de los componentes orgánicos en los dispositivos [11,12].

El presente trabajo de tesis doctoral presenta un amplio estudio de la síntesis y caracterización de las películas delgadas del NiO no estequiométrico (Ni_{1-x}O) en forma de películas delgadas. Además, de realizar la evaluación y análisis de las distintas propiedades como HTL, finalizando con la construcción de celdas solares de perovskita, empleando Ni_{1-x}O como capa HTL. La síntesis del óxido de níquel, es simple, sin la necesidad de realizar tratamientos al sustrato previo a la síntesis y/o tratamientos post-síntesis, con esta metodología se alcanzan altas tasas de crecimiento de ~ 0.07 nm/ciclo, en tiempos cortos por ciclo (12 seg/ciclo). La

caracterización de las películas muestra que las películas tienen un crecimiento uniforme, suave, de baja rugosidad y con semi-cristalinidad, lo cual cubre los requisitos de morfología y estructura de una HTL. La química de superficie confirma la naturaleza no estequiométrica de los óxidos de níquel con una alta incorporación de defectos en la superficie (Ni^{3+} , >8%at.), lo cual es beneficio para su alineamiento de bandas con una perovskita híbrida de tipo FAMACsPbIBr.

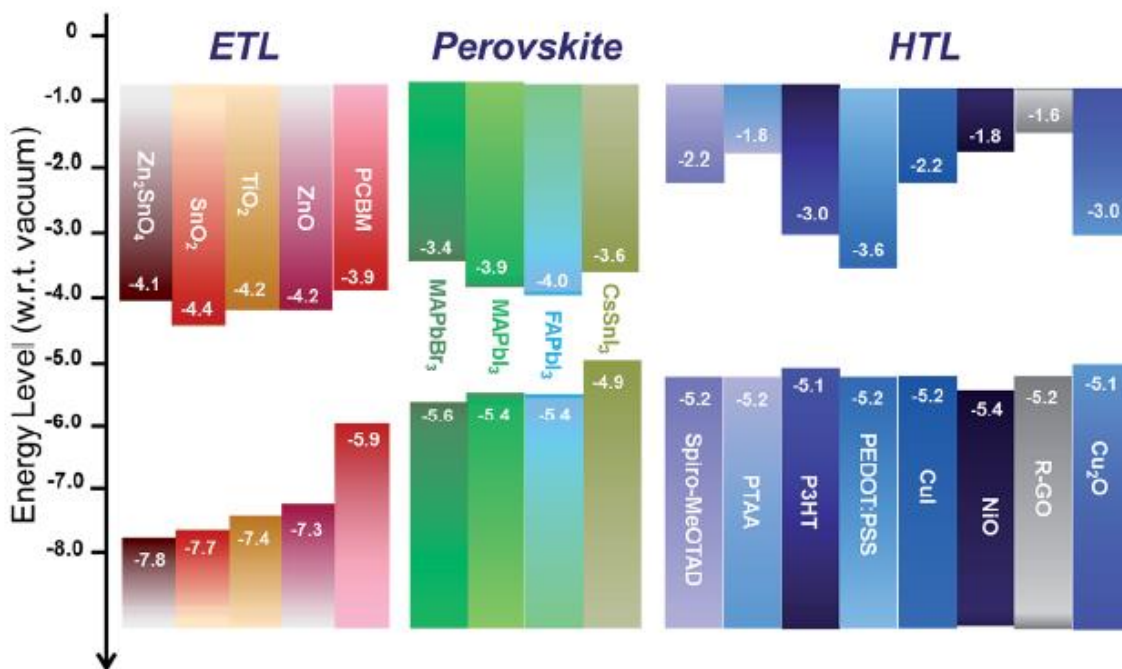


Figura 3: Diagrama de niveles de energía para materiales utilizados en celdas solares [10].

Capítulo 1

1. Problemática y antecedentes

A pesar del progreso sobresaliente logrado en los últimos años en dispositivos fotovoltaicos de capas ultradelgadas, particularmente en celdas solares de perovskita, se deben abordar distintos desafíos para crear una tecnología lista para su comercialización. Ya que, a pesar de que estos dispositivos presentan PCE similares a las tecnologías basadas en silicio (Figura 4), su tiempo de vida es relativamente bajo (~ 1000 h), esto asociado principalmente a la degradación de la perovskita. Siendo aquí el principal reto, encontrar materiales que funcionen como CTLs que cuenten con la capacidad de encapsular a la perovskita para evitar la degradación de esta y poder incrementar los tiempos de vida de los dispositivos, para lograr una posible comercialización. Ya que, al lograr incrementar el tiempo de vida de la perovskita será posible tener una tecnología de alta eficiencia y con un potencial para reducir los costos de producción en comparación con las tecnologías fotovoltaicas convencionales.

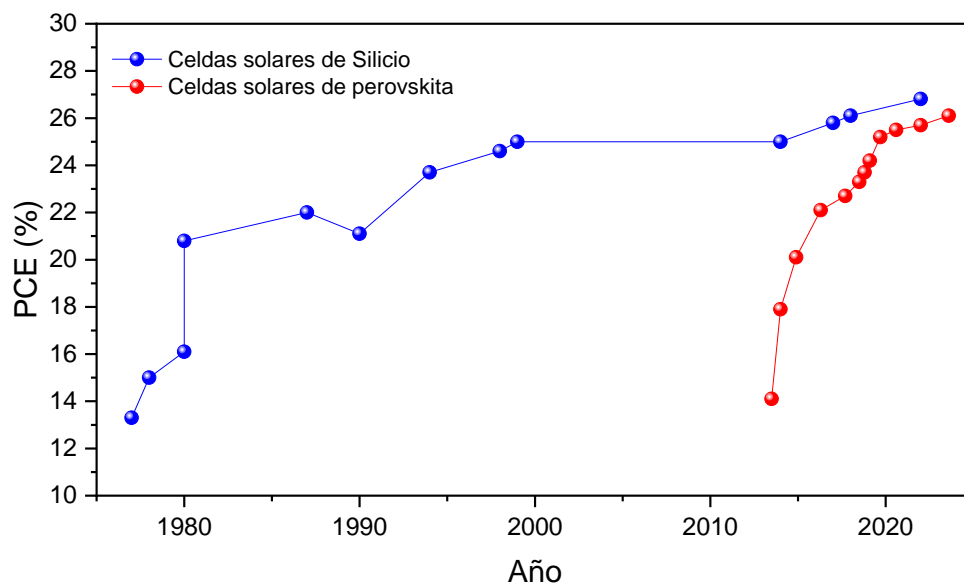


Figura 4: Progreso en eficiencias de celdas solares basadas en silicio y perovskitas. Datos obtenidos de la referencia [3].

1.1 Materiales empleados en PSC

La estabilidad de las PSC es un factor importante, ya que a pesar de presentar PCE similares a las que se utilizan comercialmente, el tema de la estabilidad es una problemática que se sigue abordando, ya que es un tema que aún no se ha resuelto, siendo esto lo que impide la comercialización de esta tecnología [13].

1.1.1 Material absorbedor en PSC

Las perovskitas son materiales semiconductores que tienen una fórmula química de tipo ABX_3 , donde, A y B son cationes y X es un anión. Aquí, los cationes A residen en las ocho esquinas de la celda y B se ubica en el centro del cuerpo, rodeado por seis aniones X localizados en el centro de las caras formando un octaedro BX_6 , tal como se muestra en la Figura 5.

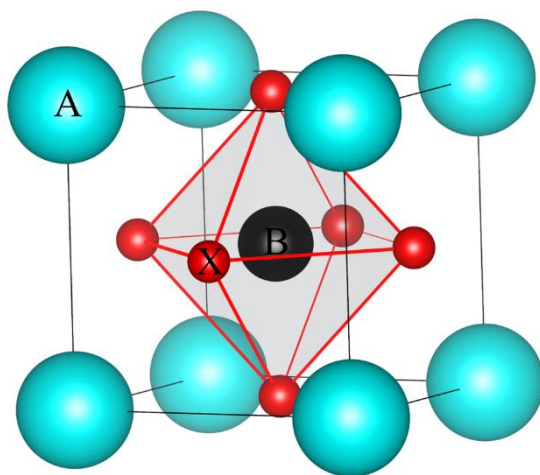


Figura 5: Celda unitaria de la perovskita ABX_3 .

En PSC, las perovskitas que se utilizan como material absorbedor se les suele llamar “híbridas”, debido a que están compuestas de componentes inorgánicos y orgánicos. Aquí, el sitio A, está ocupado por un catión orgánico monovalente de tipo metilamonio ($CH_3NH_3^+$) o formamidinio ($(NH_2)_2CH^+$), B es ocupado por un catión divalente del grupo IVa (Pb^{2+} , Sn^{2+}), y X es un haluro, típicamente de Cl^- , Br^- o I^- .

Estas perovskitas híbridas tienden a absorber una gran parte del espectro visible de luz, dado que su absorción comienza en ~ 800 nm, su longitud de difusión está en el rango de 100 nm hasta 1 μm , en dependencia de la composición del material. Además, cuentan con un

coeficiente de absorción hasta 10 veces mayor que el de los pigmentos organometálicos empleados en celdas solares [14].

A pesar de sus atractivas características ópticas, se debe de considerar la estabilidad de la perovskita híbrida, y esta se ha estudiado a través del factor de tolerancia (TF) mediante:

$$TF = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2} (r_B + r_x)} \quad (1.13)$$

Donde, r_A , r_B y r_x son los radios iónicos efectivos de los iones A, B y X, respectivamente. El TF , es utilizado para predecir posibles perovskitas y algunos resultados han mostrado que, las estructuras 3D de perovskitas se crean cuando el TF está en el rango de 0.76 a 1.13 [14].

Otro factor que considerar es el factor octahedral (μ), ya que este, es el que define la estabilidad de la estructura de la perovskita al determinar la capacidad de coordinar el catión metálico, por ejemplo, para considerarse una estructura de perovskita como estable, se debe encontrar en un rango de 0.44 a 0.90, acorde a la ecuación (1.14) [15].

$$\mu = \frac{r_B}{r_x} \quad (1.14)$$

En conjunto, el TF y μ , sugieren que la estructura cristalina es flexible a cambios en su composición, lo que hace posible el tener un amplio rango de cationes y aniones alternativos. Teóricamente, se ha demostrado que el valor de radio atómico para el sitio A se encuentra cercano a 2 Å, siendo cercano al del metilamonio (MA), formamidinio (FA) y cesio, los cuales a bajas temperaturas forman una estructura distorsionada, pero a temperatura ambiente se reordenan a una estructura cubica [16].

Teniendo en cuenta estos factores, en 2009 se fabricaron las primeras PSC empleando cationes de MA como material absorbedor en conjunto con electrodos líquidos, sin embargo, estos dispositivos mostraron una baja estabilidad química. Por lo que en 2012 se utilizaron estos materiales en celdas solares de estado sólido. En este punto, el MAPbI₃ fue utilizado como material absorbedor estándar, teniendo fase tetragonal a temperatura ambiente. Con esto, en sus inicios, dicha perovskita mostraba eficiencias de 10%. Sin embargo, el emplear técnicas de evaporación térmica, deposito secuencial y el método químico “*anti-solvent*”, lograron incrementar las eficiencias hasta un 17%. Particularmente, la estabilidad química y la eficiencia de las PSC, se ha ido incrementando con la sustitución de los aniones I⁻ por Br⁻

y/o Cl^- . Siendo el Cl^- un anión que favorece a la cristalización de la perovskita y a incrementar la longitud de difusión.

Las perovskitas híbridas presentan una variación en su E_g de 1.5 a 2.3 eV en dependencia del halógeno que se emplee [17]. Ya que, se ha demostrado que emplear FA en las perovskitas híbridas basadas en I^- , se puede tener un E_g de hasta 1.48 eV, siendo menor en comparación con las perovskitas basadas en MA y I^- (~1.55 eV). Así que, si se considera el límite Shockley-Queisser, estos E_g , son cercanos a los óptimos que se necesitan para un material absorbedor (1.1 a 1.4 eV).

Si se considera el límite de Shockley-Queisser y que las perovskitas tienen un FT cercano a 1 cuando se emplean cationes de MA [18]. Se ha determinado que una mezcla de cationes Cs, FA y MA, así como los aniones I^- y Br^- en conjunto, pueden mejorar la estabilidad térmica, siendo menos sensibles a las condiciones de fabricación en comparación con aquellas que solo cuentan con un catión. Además, se ha demostrado que la eficiencia se ha estabilizado con valores ~26.3% [3].

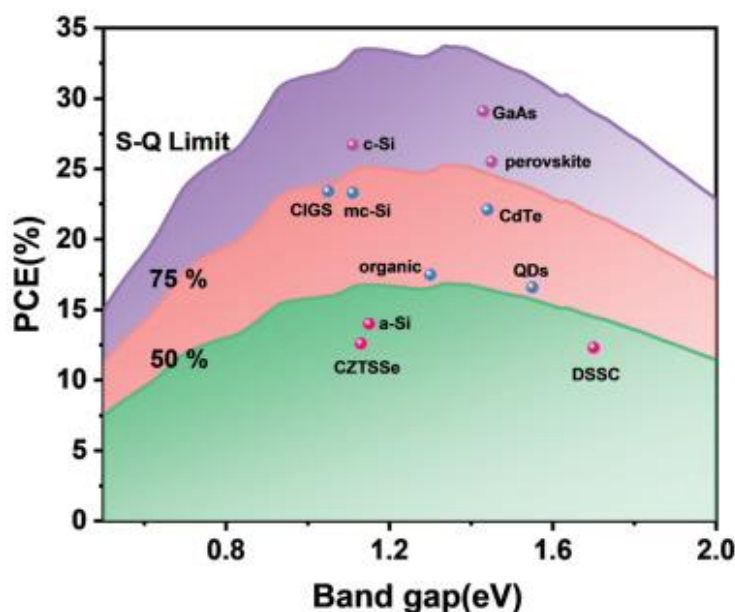


Figura 6: Límite de Shockley-Queisser, donde se presenta la relación entre la eficiencia y el E_g [19].

1.1.2 Capas transportadoras de cargas

Para que una PSC funcione eficientemente, es necesario que los materiales empleados entre el sustrato y el material absorbedor (Perovskita), sean lo suficientemente transparentes para

permitir el paso de los fotones incidentes hacia la perovskita, donde se generara el exitón. Desde este enfoque, existen dos componentes que pueden atenuar la luz. La primera, es el espesor del material (w) y la otra es el coeficiente de absorción (α). Aquí, el flujo de la luz incidente en un material puede definirse como ϕ_0 , y se puede expresar el flujo remanente en función de la posición $\phi(x)$ como:

$$\phi(x) = \phi_0 e^{-\alpha x} \quad (1.1)$$

Dado que es necesario que la luz atraviese por tres materiales de espesor conocido (w) para llegar al material absorbedor, la expresión del flujo de luz en cualquiera de estos materiales se calcula como:

$$\phi(x) = \begin{cases} \phi_0 e^{-\alpha_1 x}, & 0 < x \leq w_1 \\ \phi_0 e^{-\alpha_1 w_1 - \alpha_2 (x - w_1)}, & w_1 < x \leq w_2 \\ \phi_0 e^{-\alpha_1 w_1 - \alpha_2 w_2 - \alpha_3 (x - w_1 - w_2)}, & w_2 < x \leq w_3 \\ \phi_0 e^{-\alpha_1 w_1 - \alpha_2 w_2 - \alpha_3 w_3 - \alpha_4 (x - w_1 - w_2 - w_3)}, & w_3 < x \leq w_3 \end{cases} \quad (1.2)$$

Donde, los subíndices 1, 2, 3 y 4, están asociados a las características del vidrio, electrodo transparente, capa transportadora de carga y de la perovskita, respectivamente. Para que el flujo llegue a la perovskita, se necesita que los productos de αw en cada uno de los materiales 1, 2 y 3 sean lo más pequeños posibles para reducir perdidas del flujo de luz en estas capas. Así mismo, para que este flujo sea procesado totalmente por el material absorbedor de la celda, se desea que el dicho producto sea el más alto posible para el absorbedor. En este sentido, la Figura 7 muestra gráficamente la ecuación (1.2) donde, ilustra un perfil del flujo luminoso en los componentes de la celda, tomando en cuenta que el producto αw de la perovskita es mayor que el de los tres materiales restantes. Caber resaltar, que el vidrio es el material más grueso, y se encarga de proteger la estructura de la celda. Por otro lado, el material más delgado es la capa transportadora de carga.

Las capas transportadoras de carga son materiales que deben cumplir con ciertas características físicas y químicas para poder ser empleadas en PSC. La sección anterior menciona que se necesitan capas lo suficientemente delgadas para permitir un flujo eficiente de luz, para así generar un exitón en el material absorbedor. Sin embargo, se necesitan otras condiciones en las CTLs para su buen desempeño, por ejemplo, una ETL debe tener una

CBM ligeramente debajo que la del material absorbedor. Por otra parte, la HTL debe tener un VBM por encima del de la perovskita (Figura 2). Esto con el fin de permitir o bloquear el transporte de los portadores de carga efectivamente.

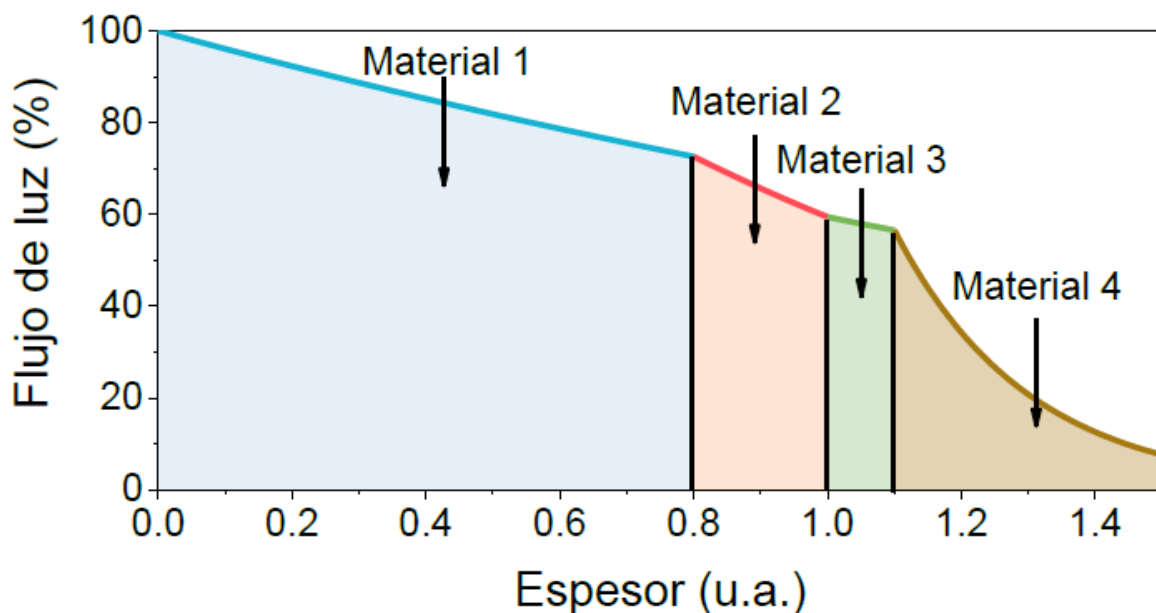


Figura 7: Dependencia del flujo luminoso con respecto al espesor de los materiales que constituyen a una PSC.

1.1.3 Transporte y recombinación de portadores de carga

Uno de los fenómenos que se deben considerar una vez generado el excitón es, que los portadores de carga deben transportarse eficientemente hacia los electrodos correspondientes para generar una diferencia de potencial entre los contactos de la celda solar. Sin embargo, en este proceso pueden ocurrir efectos de recombinación, el cual es descrito como, un electrón que debe fluir a su capa transportadora de carga regresa al VBM del absorbedor, ya sea por asistencia de trampas electrónicas, recombinación banda a banda o recombinación Auger. Aquí, la recombinación asistida por trampas también es llamada como recombinación Shockley Read Hall, el cual, consiste en que los defectos del material en el que se excitó la carga encuentran sitios electrónicos favorables, es decir, son trampas electrónicas en las que las cargas pueden caer. Estas trampas se encuentran dentro del E_g y son generadas por impurezas en los materiales o defectos intrínsecos, tales como: defectos puntuales, fronteras de grano, dislocaciones, y todo aquello que pueda alterar los potenciales periódicos en la

estructura cristalina. La recombinación radiactiva se produce debido a las transiciones de los electrones de la CBM a la VBM. Este tipo de recombinación no se puede evitar. Por último, la recombinación Auger, se basa en que la energía y el momentum de un excitón es transferido a otro electrón y/o hueco en la CBM y/o VBM, estos fenómenos provocan que la carga excitada tenga un tiempo de vida para mantenerse en su respectiva banda (CBM o VBM).

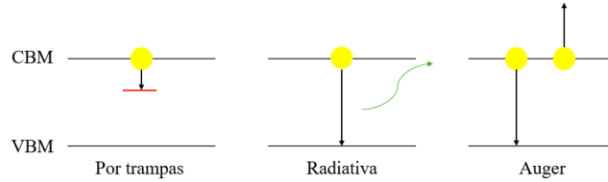


Figura 8: Representación esquemática de los diferentes tipos de recombinación.

Desde este enfoque se debe de considerar el hecho de que películas más gruesas causaran una mayor cantidad de recombinación de los portadores de carga. Por lo tanto, las capas transportadora de carga deben tener un espesor lo suficientemente delgado para disminuir los procesos de recombinación.

1.1.4 Alineamiento de bandas energéticas

El alineamiento de las bandas de energía en PSC es muy importante para la optimización del transporte de carga, ya que, debe hacerse notar que las perovskitas presentan una conducción tipo n, al igual que la ETL, mientras que la HTL, presenta una conductividad tipo p. Es por esto, que la perovskita en sus extremos presenta dos tipos de unión, una tipo n-n y otra tipo p-p, tal como se muestra en la Figura 2.

Para ejemplificar las interacciones electrónicas entre los materiales que conforman una PSC se presenta el caso más simple de una unión, la tipo n-p, tal como se muestra en la Figura 9 y que previamente ha sido discutido en el grupo de trabajo por M.A. Martínez, E. Martínez Guerra, et. Al., aquí, se representa la unión tipo n-p, así como la longitud de difusión de portadores de carga.

Entre los materiales involucrados en la unión n-p, existe una diferencia en la función de trabajo (ΔW_F), la cual es definida como la energía necesaria para promover un electrón desde el nivel de Fermi (E_F) hasta el nivel de vacío (E_{vac}). El E_F , es afectado por la cantidad de

portadores de carga que poseen las impurezas de los materiales, así como de sus propiedades intrínsecas. Así que, cuando se genera la unión n-p entre dos semiconductores, debe de existir un equilibrio electrostático, el cual se establece a través de la difusión de portadores de carga. Aquí, la migración de carga generara una región de inversión de carga en la interfaz entre los dos materiales. Dado que, inicialmente ambos semiconductores son eléctricamente neutros, al ocurrir una difusión de carga se establece un potencial eléctrico en la región de inversión de carga que se encuentra relacionado con las funciones de trabajo de los semiconductores involucrados.

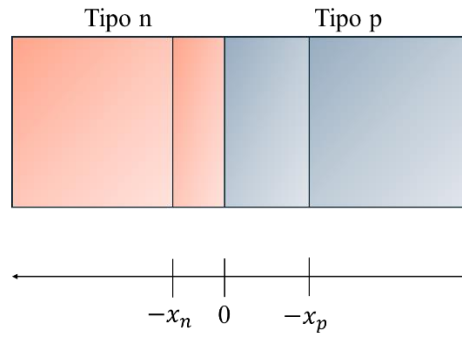


Figura 9: Diagrama esquemático de una unión tipo n-p. Donde, se marcan las regiones de inversión de carga, y mostrando el origen de las coordenadas en la unión de los materiales.

Aquí se asumirá que la W_F del semiconductor tipo n es menor que la del tipo p, quedando:

$$V_{bi} = \frac{W_{Fn} - W_{Fp}}{q} \quad (1.3)$$

Donde, W_{Fn} y W_{Fp} son la funciones de trabajo para el semiconductor tipo n y p, respectivamente, y q , la carga elemental. Después, para calcular el doblamiento de las bandas, es necesario determinar la dependencia del potencial eléctrico con respecto a la distancia a partir de la unión.

Por lo tanto, se toma la ecuación de Poisson para determinar el campo eléctrico $E(x)$ en cada uno de los semiconductores por lo cual podemos plantarlo como:

$$\frac{dE_n(x)}{dx} = -\frac{qN_D}{\epsilon_n} \quad -x_n < x < 0 \quad (1.4)$$

$$\frac{dE_p(x)}{dx} = -\frac{qN_A}{\varepsilon_p} \quad 0 < x < x_p \quad (1.5)$$

Donde, N , es la densidad de los portadores y ε , es la permitividad del semiconductor. La aproximación para obtener una condición de frontera es que el campo eléctrico sea cero, cuando este fuera de la región de inversión de carga ($E = 0$), así que, se conserva la neutralidad de la carga fuera de la región de inversión. Así que, integrando las ecuaciones (1.4) y (1.5) desde $-x_n$ a x y de x a x_p , respectivamente, se obtiene el campo eléctrico en cualquier punto de la zona de inversión:

$$E_n(x) = -\frac{qN_D}{\varepsilon_n}(x + x_n) \quad -x_n < x < 0 \quad (1.6)$$

$$E_p(x) = -\frac{qN_A}{\varepsilon_p}(x_p - x) \quad 0 < x < x_p \quad (1.7)$$

Donde, el campo eléctrico se define como:

$$E(x) = -\frac{dV(x)}{dx} \quad (1.8)$$

Es posible calcular el potencial eléctrico integrando las expresiones (1.6) y (1.7) en los mismos intervalos de posición. Como se considera que el campo eléctrico que se establece es debido a la difusión de los portadores de carga producidos por el semiconductor que presenta una función de trabajo más grande (tipo n), se asume que el potencial total es V_{bi} . Aquí el semiconductor tipo p tiene un potencial de 0 en la frontera con el área de carga, así es posible obtener las expresiones para cada uno de los materiales como:

$$V_n(x) = V_{bi} - \frac{qN_D}{2\varepsilon_n}(x + x_n)^2 \quad -x_n < x < 0 \quad (1.9)$$

$$V_p(x) = \frac{qN_A}{2\varepsilon_p}(x_p - x)^2 \quad 0 < x < x_p \quad (1.10)$$

En la unión de los semiconductores, el potencial eléctrico es una función continua, por lo que se debe cumplir la condición de frontera $V_n(0) = V_p(0)$. En este punto por conservación de la carga se tiene la condición $N_A x_p = N_D x_n$. Así que, si se igualan las ecuaciones (1.9) y (1.10) es posible obtener las longitudes de las regiones de inversión de carga en el semiconductor tipo y n.

$$x_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_p\varepsilon_n N_A V_{bi}}{qN_D(\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A)}} \quad (1.11)$$

$$x_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_p\varepsilon_n N_D V_{bi}}{qN_A(\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A)}} \quad (1.12)$$

Las expresiones de potencial eléctrico, longitudes de zonas de inversión en los materiales son útiles para calcular la magnitud de deformación de las bandas en la región cercana a la interfaz de la unión (Figura 10(a)). Esto es importante, dado que, es necesario que las bandas se doblen en un sentido que no generen barreras de potencial que puedan evitar el paso los portadores de carga de un material a otro. Dado que, la interacción de ambos materiales está ampliamente relacionado con N_A y N_D (concentración de impurezas), así como la permitividad dieléctrica de los materiales. La cantidad de portadores definirá cuantos portadores se encuentran disponibles para el transporte de carga, por otro lado, la permitividad está relacionada con el desplazamiento dieléctrico de los semiconductores, tal como se muestra en la Figura 10(Figura b).

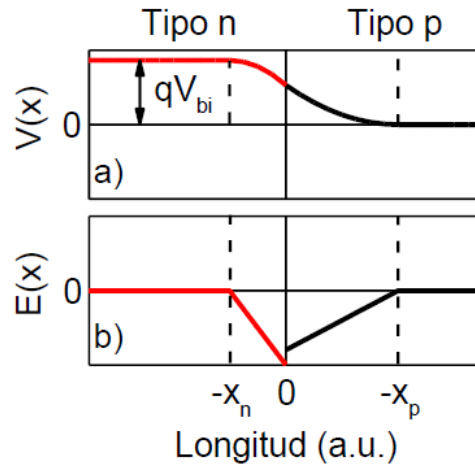


Figura 10: Diagrama de a) potencial y b) campo eléctrico debido a la difusión de cargas al hacer una unión n-p.

1.1.5 Tipos de capas transportadora de carga en PSC

En general, las capas transportadoras de carga cumplen un rol fundamental en el desempeño de PSC, ya que tienen múltiples funciones, tales como [19]:

- I) Extraer selectivamente los portadores de carga, mientras que bloquean simultáneamente su contraparte, mediante la selección apropiada de sus niveles energéticos. Es decir, un buen alineamiento de bandas con el del material absorbedor.
- II) Minimizar la recombinación de portadores en las interfaces entre electrodo/CTL/perovskita.
- III) Ser eléctricamente continuo para reducir la presencia de cortocircuitos.
- IV) Alta transmitancia óptica e índices de refracción que eviten las pérdidas ópticas.
- V) Alta movilidad de portadores de carga.
- VI) Estabilidad química.

Estas CTL suelen ser orgánicas, sin embargo, estos materiales favorecen a la degradación del absorbedor, debido a que estos emplean solventes que suelen ser agresivos para la perovskita o los subproductos de la síntesis suelen llevar a tiempos de vida cortos de los dispositivos, ya que benefician la recombinación de las cargas [11,20]. Por otro lado, existen las CTL inorgánicas, las cuales han sido aplicadas en configuraciones n-i-p y p-i-n, para mejorar el rendimiento de las PSC, ya que estas no degradan al absorbedor y cuentan con un alineamiento de bandas adecuado con el de la perovskita.

1.1.5.1 ETL

Las ETL orgánicas más comúnmente usadas son el C60, fenil-C61-acido butírico metil éster (PCBM) y suelen ser normalmente empleadas en arquitecturas p-i-n, dado que una vez que se deposita la perovskita sobre la HTL, esta queda restringida a que se deposite un HTL a bajas temperaturas de depósito y al uso de solventes específicos. Por otro lado, existen las ETL inorgánicas que son empleadas en la arquitectura convencional n-i-p, aquí, los más comúnmente usados son el TiO₂, ZnO y el SnO₂, estas suelen ser sintetizadas a partir de procesos en solución empleando sales metálicas como precursores, nanocristales y nanocoloides de óxidos metálicos, que se obtienen a partir de *spin coating*, *spray coating*, *screen printing* y *slot-die*.

1.1.5.2 HTL

Las HTL se han convertido un gran reto para el desarrollo de PSC. En la arquitectura convencional n-i-p, estas son depositadas sobre el material absorbedor, empleando

comúnmente HTL orgánicas, las cuales tienen la limitación de tener estabilidad química, además, estas deben utilizarse a temperaturas menores de 130°C y no deben sintetizarse empleando solventes basados en agua o en DMF/DMSO, dado que cualquier de estos provocan la degradación inminente de la perovskita. Aquí, los polímeros más ampliamente usados son el PEDOT:PSS (poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonato), y el poli-TPD (poli[N,N'-bis (4-butilfenil)-N, N'-bis(fenil) bencidina). Sin embargo, su naturaleza acida e higroscópica provoca una baja estabilidad con la perovskita [21]

Por otro lado, los HTL que muestran gran relevancia al ser aplicados en PSC son el PTAA [poli(triarilamina)] y el spiro-OMeTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno] dopado con LiTFSi (Litio bis(trifluorometano)sulfonilamida). Sin embargo, estos materiales son altamente caros, y su proceso de preparación es complejo [22], lo cual lo hace comercialmente inviable. El P3HT [poli(3-hexiltiorfeno)] es un material que, en dependencia de su peso molecular, presenta fenómenos de recombinación radiativa, es decir, a mayor peso molecular, hay mayor interacción entre las cadenas poliméricas y mejor transporte de carga. Por ejemplo, a 44 kDa, la PCE es de 5%, mientras que a 24 kDa llega valores de 16% [23]. Entre estos HTL poliméricos, el Spiro-OMeTAD desde el comienzo de su aplicación como HTL ha incrementado el PCE desde un 9.7 a un 26% (Figura 4).

Por otro lado, las HTL inorgánicas, poseen en general una mayor estabilidad química con respecto a los polímeros comúnmente usados. Las HTL inorgánicas más comúnmente usadas son el CuO, Cu₂O, CuS, CuO, CuPc, CuSCN, CuCr₂, CuGa₂, CuInS₂, CuBaSnS₂, CoN, MoO, MoS₂, VO_x, GO_x, PbS, CrO_x, y NiO, los cuales son prometedores para sustituir las HTL orgánicas [24].

Entre todas estas HTL inorgánicas, el NiO, es uno de los materiales más prometedores para ser usado en PSC, ya que tiene características ópticas y eléctricas que se adaptan muy bien a la perovskita. Cuando se adopta una arquitectura p-i-n, es más fácil crecer este material, dado que se pueden utilizar una amplia gama de métodos de síntesis, tales como PLD, MBE, CVD, spin coating, ALD, entre otras [21]. Sin embargo, cuando se adopta esta configuración, la síntesis de la ETL se vuelve un problema, ya que esta debe ser orgánica para evitar la degradación del absorbedor. Configuraciones con ITO/NiO/MAPbI₃/ZnO/Al han mostrado funcionamiento por 60 días con un PCE del 16.1%, que en comparación con los 5 días para

ITO/PEDOT:PSS/perovskita/PCBM/Al , hacen atractiva la configuración p-i-n con CTL inorgánicas para su escalamiento [25].

1.2 Atomic layer deposition (ALD)

El ALD es una técnica de síntesis de películas delgadas que es basado en el uso secuencial de dos semirreacciones químicas en fase gaseosa, las cuales toman lugar en una superficie activada para depositar la capa de un material deseado.

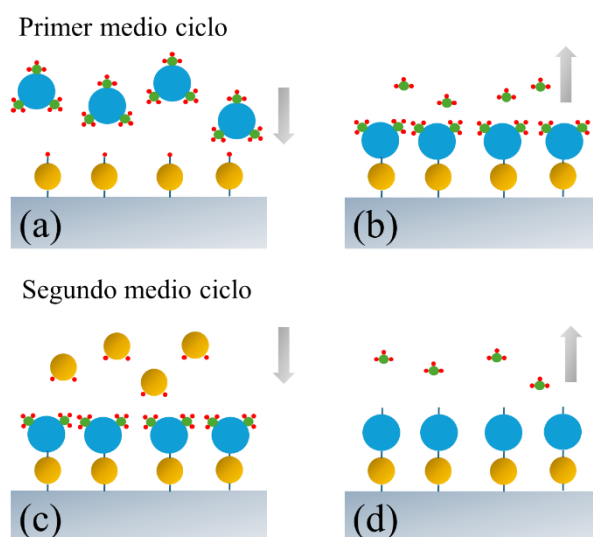


Figura 11: Representación esquemática de un ciclo ALD.

1.1.1 Mecanismo de crecimiento en el ALD

El ALD es una técnica que se ha establecido como un método de síntesis versátil para crecer películas delgadas de alta calidad de materiales inorgánicos, tales como óxidos, nitruros y metales [26–28]. Dado que el ALD opera a través de la repetición secuencial de reacciones superficiales Figura 11, el depósito de películas delgadas puede controlarse a escalas sub-nanométricas lo que permite la fabricación de capas continuas, densas y prácticamente, sin imperfecciones. Esta naturaleza autolimitante de las semirreacciones ALD, también da como resultado, una excelente cobertura de superficie y una conformabilidad incomparable, para recubrimientos de películas delgadas en estructuras complejas, tales como, sustratos de alta relación de aspecto, materiales porosos o estructuras 3D [29]. Además, el control de escala atómica permite un ajuste preciso de las

propiedades físicas y químicas de las películas delgadas. Así como, densidad, estequiometría, propiedades químicas eléctricas e incluso nivel de dopaje.

El ALD, consiste en un crecimiento secuencial de reacciones binarias que dejan una superficie autoterminada, tal como se muestra en la Figura 11. En este, se utilizan dos precursores, los cuales tienen en su composición los elementos de interés que se buscan depositar, por lo que, la reacción química a generar puede expresarse como:



Donde AB, son los elementos que se desean combinar para la obtención del material de interés.

Esta reacción se encuentra asistida por temperatura y, además, el primer precursor debe reaccionar con los grupos químicos que se encuentren en la superficie del sustrato para poder iniciar con el proceso secuencial. Este proceso, consiste en 4 pasos:

- I) Llevar a cabo una semirreacción autoterminada con el precursor organometálico (primer reactante) y los grupos unidos a la superficie del sustrato.
- II) Realizar una purga de los reactantes que no participaron en la primer semirreacción, así como los residuos de este.
- III) Introducir el segundo reactante, para llevar a cabo la segunda reacción de autoterminación, y para activar nuevamente la superficie.
- IV) Aplicar una segunda purga de los reactantes que no participaron en la semirreacción, así como residuos de este, tal como en el paso II.

Este ciclo de cuatro pasos (o dos semirreacciones) es llamado un ciclo ALD [30]. A los pasos I)- II) en conjunto se les llama, primer medio ciclo y al III)-IV), segundo medio ciclo. Debido a que, en cada paso par, se termina de depositar el elemento de interés que formaran el compuesto deseado. Al repetir estos medios ciclos de manera consecutiva, se permite obtener varias capas del material deseado, obteniéndose así, un crecimiento por ciclo (GPC, growth per cycle). El segundo reactante para el depósito de óxidos metálicos es un agente oxidante que, por lo general, es vapor de agua, el cual puede ser utilizado solamente antes de depositar la perovskita, ya que, de lo contrario, en el proceso de síntesis podría provocar la degradación de esta [31].

En el ALD, es posible calcular el GPC, dividiendo el espesor total ($E_{espesor}$) obtenido sobre el número total de ciclos ALD (N_{ciclos}) y es dado por la ecuación 1.15:

$$GPC = \frac{E_{\text{espesor}}}{N_{\text{ciclos}}} \quad (1.15)$$

Además, es posible calcular el tiempo requerido para un ciclo ALD (t_{ciclo}), mediante:

$$t_{\text{ciclo}} = t_{rA} + t_{p1} + t_{rB} + t_{p2} \quad (1.16)$$

Donde, t_{rA} , t_{p1} , t_{rB} , t_{p2} son, el tiempo de exposición del reactante A, tiempo de purga después de la exposición del reactante A, tiempo de exposición del reactante B y tiempo de purga después de la exposición del reactante B, respectivamente.

1.1.2 Temperatura de ventana ALD

Para un proceso ALD, es un muy importante definir un régimen de temperatura donde, la temperatura de depósito no tendrá influencia en el GPC [20]. La Figura 12, muestra un ejemplo para la temperatura de ventana ALD. Donde, se grafica el GPC en función de la temperatura de depósito. En el caso de un proceso ideal de ALD, el GPC permanecerá constante con la variación de la temperatura en la síntesis, este proceso se encuentra marcado como **b**. El proceso de ALD para el Al_2O_3 a partir de trimetilaluminio (TMA) y H_2O . Es un ejemplo muy cercano a un proceso ideal ALD [26]. La mayoría de los procesos ALD, divergen de este comportamiento ideal. Algunos sistemas ALD, tienden a seguir un comportamiento no autolimitante, debido a que las especies en la superficie se descomponen a altas temperaturas (marca **c**) y se muestra un efecto similar al “*chemical vapor deposition*, CVD”. Mientras, que la desorción de los reactantes puede llevar a la disminución del GPC (marca **e**).

Por otro lado, a bajas temperaturas de síntesis, todavía puede existir un comportamiento ideal, por ejemplo, condensación o fisisorción de las moléculas precursoras (marca **a**) [26]. En el caso de **d**, la descomposición puede ocurrir, incluso a la temperatura mínima requerida para las reacciones de superficie [32]. Sin embargo, es posible, que algunos procesos ALD, no tengan una superficie de reacción completa. Estas reacciones incompletas pueden ser asociadas al, número limitado de grupos activos en la superficie, energía de activación insuficiente y obstáculos estéricos [30].

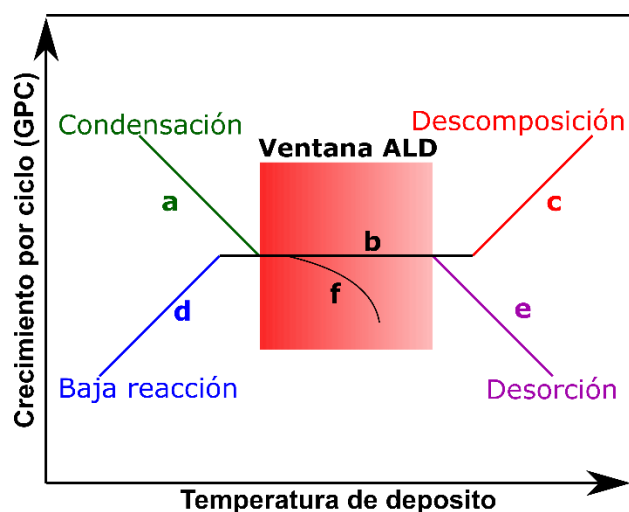


Figura 12: Representación gráfica de la “temperatura de ventana ALD”.

Por otro lado, existe la variante llamada, *Plasma-Enhanced ALD* (PEALD), el cual consiste en que el plasma de un gas se produce al someterlo a altos campos eléctricos, los cuales, provocan la aceleración y el calentamiento de electrones. Este efecto, va aumentando con respecto al tiempo, hasta obtenerse el efecto avalancha, teniendo los electrones la capacidad de colisionar contra otros electrones de las moléculas del gas y provocar la ionización o disociación de estas, dependiendo de la energía que tengan por la distribución de Fermi-Dirac. Al obtener átomos disociados y neutros, estos pueden reaccionar con una superficie que no esté pasivada [33].

Cuando se realiza la síntesis de óxidos metálicos, normalmente, se dosifica un precursor organometálico para que reaccione con los grupos -OH naturales de la superficie del sustrato. Las reacciones autolimitadas, se logran debido a la no reacción del grupo funcional externo de las moléculas con el gas mismo o el sustrato después de las reacciones de superficie [34]. La dosificación del agente oxidante es el siguiente paso para la obtención de una película de óxido metálico. Además, como se mencionó previamente, es necesario realizar purgas entre cada paso para evitar reacciones similares del CVD. Desde este enfoque, los agentes oxidantes más comúnmente usados en la síntesis de óxidos metálicos por ALD/PEALD y su aplicación en tecnologías de PSC, son el ozono en ALD y plasma de oxígeno [35,36].

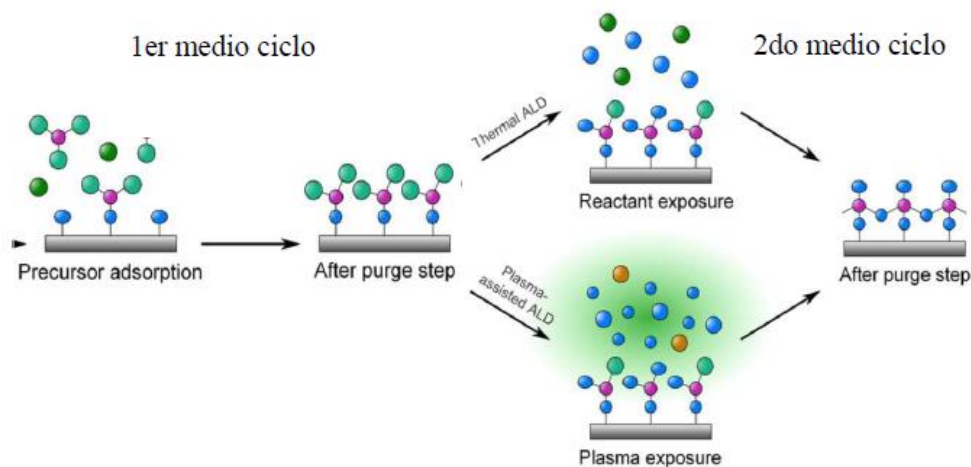


Figura 13: Representación esquemática de un ciclo ALD/PEALD [27].

Dentro del PEALD, es posible, emplear tres configuraciones de uso; REALD, DPALD, RPALD, en estas configuraciones el REALD consiste en mantener una fuente de plasma lejos de la cámara de reacción en donde se hace el proceso ALD. Aquí, se mantiene un gas encerrado en el cual se genera un plasma y produce ciertas especies en forma gaseosa para ser transferidas hasta la cámara de reacción para cubrir la superficie del sustrato. Sin embargo, en este caso es común tener recombinación de las especies ionizadas.

En el DPALD, se produce un *Capacitive Coupled Plasma (CCP)*, el cual consiste en que se genera un plasma a través de electrodos que están dentro de la cámara de reacción, los cuales son generados por la diferencia de potencial aplicada a radiofrecuencia entre dos regiones en un espacio confinado y agregando un gas a una presión determinada. Aquí, aunque el plasma está en contacto directo con la superficie del sustrato, no es posible transferir mucha cantidad de calor a la superficie del sustrato. Ya que, en este proceso, los electrones libres son los que se encuentran a muy alta temperatura, por lo que no influyen en la transferencia de temperatura del sustrato [27]. En este proceso, también se generan moléculas disociadas y neutras, así como moléculas ionizadas, estas ayudan a mejorar los procesos químicos de reacción, ya que favorecen a la disociación de las moléculas en la superficie del sustrato. Desde este enfoque es posible reducir las temperaturas de reacción dentro de la cámara de reacción ya que los iones que se generan ayudan a proporcionar energía a la reacción en tiempos cortos, dependiendo de los precursores empleados. Esto suele ser ventajoso ya que se puede aplicar para recubrir materiales con bajos de punto de fusión.

Por último, el RPALD, se realiza con un *Inductive Coupled Plasma* (ICP) o CCP, donde, en el ICP se emplea una bobina que cubre el volumen donde se genera el plasma. Este volumen se encuentra separado de la superficie del sustrato por unos pocos centímetros. La manera en la que se genera el plasma permite evitar la aceleración de los iones generados, impidiendo que colisionen en la superficie del sustrato [37]. En la configuración RPALD, no hay electrodos dentro de la cámara de reacción, siendo similar al REALD, pero con el plasma más cercano al sustrato, así que, en esta configuración es menos probable que exista recombinación de los radicales de plasma. Esta configuración tiene ventajas sobre el DPALD, ya que en la temperatura de los gases no está ligada con la del reactor dando la posibilidad de tener un mejor control sobre el plasma generado y sus propiedades. También es posible conseguir el RPALD teniendo un CCP interponiendo una rejilla entre el sustrato y el electrodo superior, reduciendo así el contacto de los iones del plasma con la superficie en la que se lleva la reacción, sin embargo, se debe de considerar que esto también reduce el contacto de las moléculas ionizadas.

1.1.3 Beneficios y limitaciones

El ALD tiene algunas ventajas sobre otros métodos de síntesis de películas delgadas. Ya que, la mayor ventaja del ALD es que, ofrece un buen control sobre el espesor de las películas a nivel de Armstrong. Las síntesis elaboradas por ALD, pueden tener mejor cobertura de superficie. Además, las propiedades de las películas crecidas por ALD, pueden ser altamente reproducidas. Un hecho importante es que, el ALD permite obtener películas de alta densidad, baja cantidad de defectos, conformales y homogéneas a través de todo el sustrato. En algunos casos, el estado físico de las películas, ya sean amorgas o cristalinas, puede ser controlado, variando los parámetros de procesamiento, por ejemplo, temperatura de sustrato y primer precursor. Además, es posible crecer capas heterogéneas y dopadas de diferentes materiales. Haciéndolo un método de síntesis altamente versátil y dando la oportunidad de crecer gran parte de los materiales utilizados en la industria de semiconductores[20,38]. Igualmente, en combinación con el PEALD, se pueden lograr, síntesis a bajas temperaturas, especialmente para sustratos flexibles [39].

Por otro lado, el ALD cuenta con ciertas limitaciones, en donde se destaca, la incorporación de contaminantes, (C, N, H, O, etc.) en las películas sintetizadas. Estos contaminantes, son

provenientes de los precursores organometálicos empleados, y pueden afectar directamente el mecanismo de crecimiento, ya que disminuyen el mecanismo de reacción autolimitante ideal. Presentándose aquí, el reto principal en la síntesis por ALD, el cual es, la correcta elección de los precursores para un comportamiento ideal ALD, ya que estos afectan directamente el proceso de síntesis y la integridad de los materiales a sintetizar [40].

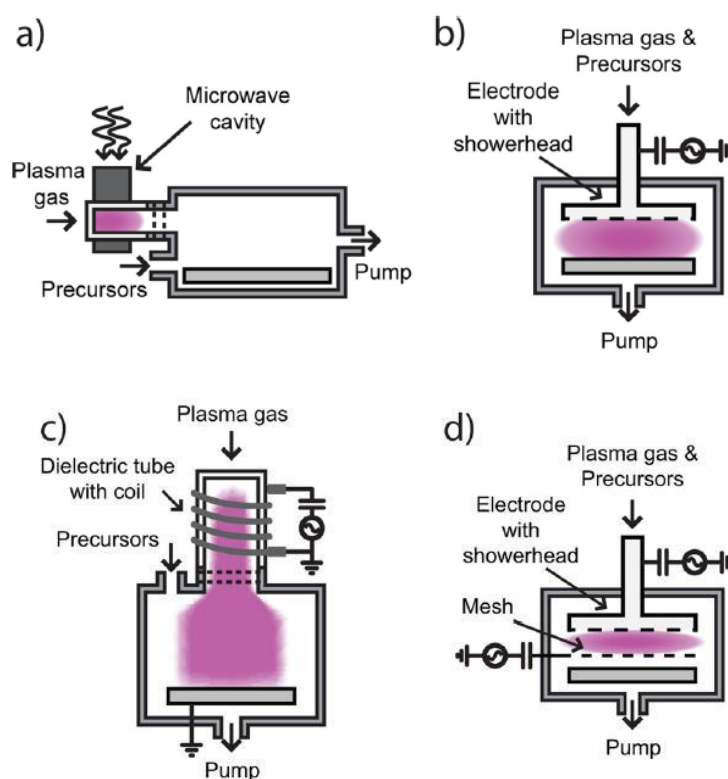


Figura 14: Configuraciones de PEALD: a) REALD, b) DPALD, c) RPALD, y d) RPALD [27]

1.2 Óxido de níquel (NiO) y óxido de níquel no estequiométrico (Ni_{1-x}O)

El NiO, es un semiconductor inorgánico, que pertenece al grupo II-VI. Este, cuenta con una estructura tipo NaCl (Grupo espacial 225, FM-3M), tal como se muestra en la Figura 15, aquí los átomos se coordinan octaédralmente formando un níquel rodeado de seis oxígenos (NiO_6). Este óxido, ha sido ampliamente estudiado, debido a sus diferentes características, tales como, baja toxicidad, alta transparencia óptica, naturaleza higroscópica y que es un material abundante. En su forma estequiométrica suele ser un aislante anti-ferromagnético, sin embargo, en su forma no estequiométrica (Ni_{1-x}O , defectos de catión), sus propiedades físicas se vuelven más interesantes, ya que su E_g se encuentra en el rango de 3.4 a 4.3 eV, en

dependencia del Ni^{3+} dentro del NiO, dando lugar a una alta transparencia óptica en el rango visible del espectro electromagnético. El Ni_{1-x}O , presenta una conductividad tipo P, debido a las vacancias de Ni^{2+} (V_{Ni}) y cuenta con VBM de ~ 5.4 eV respecto al nivel de vacío. Aunado a esto, la función de trabajo (ϕ), puede ser modificada en un amplio rango, mediante la modificación de densidad de defectos y composición. Debido a que las propiedades físicas pueden ser modificadas en función de su estequiometría lo hacen una atractiva HTL en PSC, tal como se ha discutido previamente [41–43].

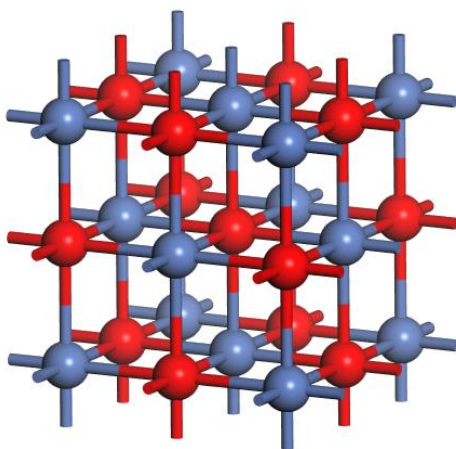


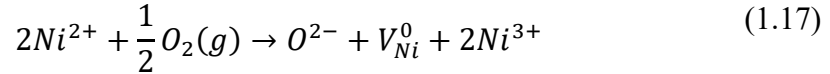
Figura 15: Estructura NaCl del NiO. Donde, las esferas rojas representan átomos de níquel y las azules al oxígeno.

1.2.1 Propiedades optoelectrónicas del Ni_{1-x}O

La estructura octahedral del Ni_{1-x}O es muy estable, y tiene una fuerte energía de ionización intrínseca, lo cual permite tener PSC con alta foto-estabilidad y estabilidad térmica. Como se mencionó anteriormente, el NiO en su forma estequiométrica es un aislante con una conductividad intrínseca por debajo de 10^{-4} S/cm [12,43]. Sin embargo, es común que en el NiO exista exceso de oxígeno, el cual genera vacancias de oxígeno y huecos, así generando un Ni_{1-x}O , el cual tiene características de semiconductor tipo p. Sin embargo, debido a la considerable energía de ionización de las V_{Ni} , la concentración de huecos en Ni_{1-x}O es muy limitada, resultando en una baja conductividad del Ni_{1-x}O .

Para entender la generación de huecos en el Ni_{1-x}O , primero, se debe tener en cuenta que la transición óptica de óxidos metálicos está relacionada a varios estados de energía dentro del

material, principalmente dependiendo del borde de banda cercano (NBE) entre el CBM y el VBM. En semiconductores tipo p, como el Ni_{1-x}O , ocurren a otras transiciones, debido a los estados de energía introducidos por defectos de interbanda, incluyendo deficiencia de metal o exceso de oxígeno. Los estados de energía de las vacancias de níquel y Ni^{3+} en el Ni_{1-x}O están localizadas por encima de la banda de valencia el cual puede recibir electrones de la banda de valencia como dopantes tipo p. En el caso del Ni_{1-x}O , este tiende a formar defectos, donde el proceso específico puede ser detallado en las siguientes ecuaciones [44,45]:



Donde, V_{Ni}^0 representa una vacancia de níquel, la cual podrá formar defectos ionizados simples (V_{Ni}') o dobles (V_{Ni}'') asociados con generación de huecos en las ecuaciones 1.18 y 1.19. Para mantener la neutralidad en el cristal del Ni_{1-x}O , el Ni^{3+} es producido de Ni^{2+} y las vacancias de níquel. Sin embargo, las V_{Ni}'' son el defecto más estable dentro del E_g , debido a que su energía de formación es más baja y es uno de los defectos importantes que pueden afectar el comportamiento eléctrico del Ni_{1-x}O [46]. Con esto, podemos asumir que la densidad de huecos está ampliamente relacionada con las V_{Ni} , así que el Ni^{3+} dentro del Ni_{1-x}O puede darnos una referencia para el contenido de huecos, porque se asume que este es producido simultáneamente con las V_{Ni} .

Aunado a esto, el Ni_{1-x}O tiene una alta transmitancia óptica en el rango cercano al UV y luz visible, su excelente alineamiento de bandas con la perovskita, hace que exista una pequeña pérdida de energía durante el transporte de huecos. Además, para el Ni_{1-x}O y la perovskita, las barreras amplias en el borde de la banda de conducción previenen el transporte de electrones al Ni_{1-x}O , lo cual reduce las tasas de recombinación.

1.2.1.1 Síntesis del Ni_{1-x}O y su aplicación en PSC

Por las diferentes características con las que cuenta el Ni_{1-x}O , esta ha sido ampliamente utilizado en celdas solares, tales como celdas basadas en silicio, celdas solares orgánicas y celdas solares de perovskita. Aquí, se debe de considerar que las propiedades del óxido varían en función del método de síntesis empleado, ya que sus características físicas y

químicas variaran en función del proceso que es escoja. En celdas solares de perovskita, se utilizan generalmente, dos rutas: física y química. Ya que, para este tipo de dispositivos se requieren un método de preparación que genere películas de alta calidad, uniforme y con una cantidad controlable de defectos, las síntesis más prometedores que cubren estos requerimiento son presentadas en la Tabla 1. Entre estas metodologías, se encuentran spray-pyrolysis, deposición electroquímica (ECD), depositio por baño químico (CBD), atomic layer deposition (ALD), magnetron sputtering, depósito de laser pulsado (PLD), etc. Algunas de estas técnicas y resultados relevantes serán discutidas en la siguiente sección.

Tabla 1: Métodos de síntesis para el óxido de níquel en PSC [12].

Método	Configuración de PSC	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE	REF
Sol-gel	FTO/NiO/MAPbI ₃ /PCBM/Au	0.88	16.27	63.5	9.11	[47]
Combustión	TCO/NiO/MA _{1-y} FA _y PbI _{3-x} Cl _x /PCBM/BCP/Ag	1.12	23.7	76	20.2	[48]
Nanoparticulas	ITO/NiO/MAPbI ₃ /PCBM/Ag	1.04	21.22	75	16.55	[49]
Spray-pirolisis	FTO/NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	1.02	21.8	78.7	17.6	[50]
ECD	ITO/NiO/ MAPbI ₃ /PCBM/Ag	1.05	22.6	72	17.1	[51]
CBD	FTO/NiO/Cs _{0.05} FA _{0.81} MA _{0.14} PbI _{2.55} Br _{0.45} /PCBM/BCP/Ag	1.02	20.8	80	16.7	[52]
ALD	ITO/NiO/ MAPbI ₃ /PCBM/Ag	1.04	21.87	72	16.4	[53]
Sputtering	FTO/NiO/ MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	1.10	15.17	59	9.84	[54]
PLD	ITO/NiO/ MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Au	1.01	19.86	62.78	12.59	[45]
EBE	ITO/NiO/ MAPbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Au	1.11	18.9	72.9	15.3	[55]
Oxidación	ITO/NiO/ MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/BCP/Au	1.08	21.37	78	18.13	[56]

1.2.2 Métodos de síntesis del Ni_{1-x}O

El Ni_{1-x}O, ha sido ampliamente usado en celdas solares basadas en silicio, celdas solares orgánicas y PSC. A la fecha, este puede ser preparado por dos categorías de síntesis; química y física. Sin embargo, es de considerarse, que las propiedades que obtenga el Ni_{1-x}O, dependerán ampliamente del método de síntesis emplead, ya que en los diferentes métodos de preparación se obtendrá una composición diferente, en donde, se verá afectada la función de trabajo, conductividad y propiedades ópticas.

1.2.2.1 Métodos físicos de síntesis

Para fabricar películas de Ni_{1-x}O con una alta calidad, es común emplear algunos métodos de síntesis físicos. Donde, el *RF magnetron sputtering* es el más ampliamente usado. Este método, no solo deposita películas de alta calidad, densas y uniformes, también, tiene la capacidad de depositar materiales a altas tasas de crecimiento y es un método de síntesis que puede ser usado a gran escala. Sin embargo, algunos inconvenientes se presentan cuando se planea sintetizar Ni_{1-x}O como HTL en PSC, ya que las películas que sintetiza tienen baja conductividad y un alineamiento de bandas imperfecto con la perovskita. Sin embargo, para solucionar esto, Guojia Fang y colaboradores emplearon una estrategia donde incluyeron un annealing y un tratamiento con plasma de O_2 . A través de esto lograron mejorar las características de las películas, donde incrementaron la densidad de portadores 3 órdenes de magnitud y una mejor conductividad, además, lograron modular el alineamiento de bandas con respecto al de la perovskita, y finalmente, lograron obtener una eficiencia de 18.7% [54].

Otro método de síntesis físico muy interesante en la fabricación de películas delgadas de Ni_{1-x}O es el PLD (pulsed laser deposition). Aquí, el oxígeno juega un rol vital en el proceso de síntesis, ya que aquí se puede manipular la formación de vacancias de oxígeno y así, alterando el E_F [57,58]. Además, se ha demostrado que un post-annealing puede mejorar la transmitancia y rugosidad de las películas sintetizadas por PLD, lo cual significa que al aplicar la HTL en un PSC su desempeño incrementa [45]. En general, cuando se modula el contenido de oxígeno, es posible incrementar la conductividad de las películas logrando eficiencias que han llegado al 18.5% con una excelente estabilidad a la radiación [45].

Sin embargo, el principal problema en la síntesis física está en los altos costos del equipamiento necesario y el controlar las condiciones de síntesis.

1.2.2.2 Método de Sol-gel

El método de sol-gel es uno de los métodos más usados para la síntesis de Ni_{1-x}O , en donde, el precursor sol es formado mediante sales de níquel y estabilizador al solvente orgánico, después sobre el sustrato mediante spin-coating o por *spray pyrolysis*. Posterior a eso, se emplea un *annealing* a temperaturas menores de 300°C para remover los componentes orgánicos y mejorar la cristalinidad del Ni_{1-x}O .

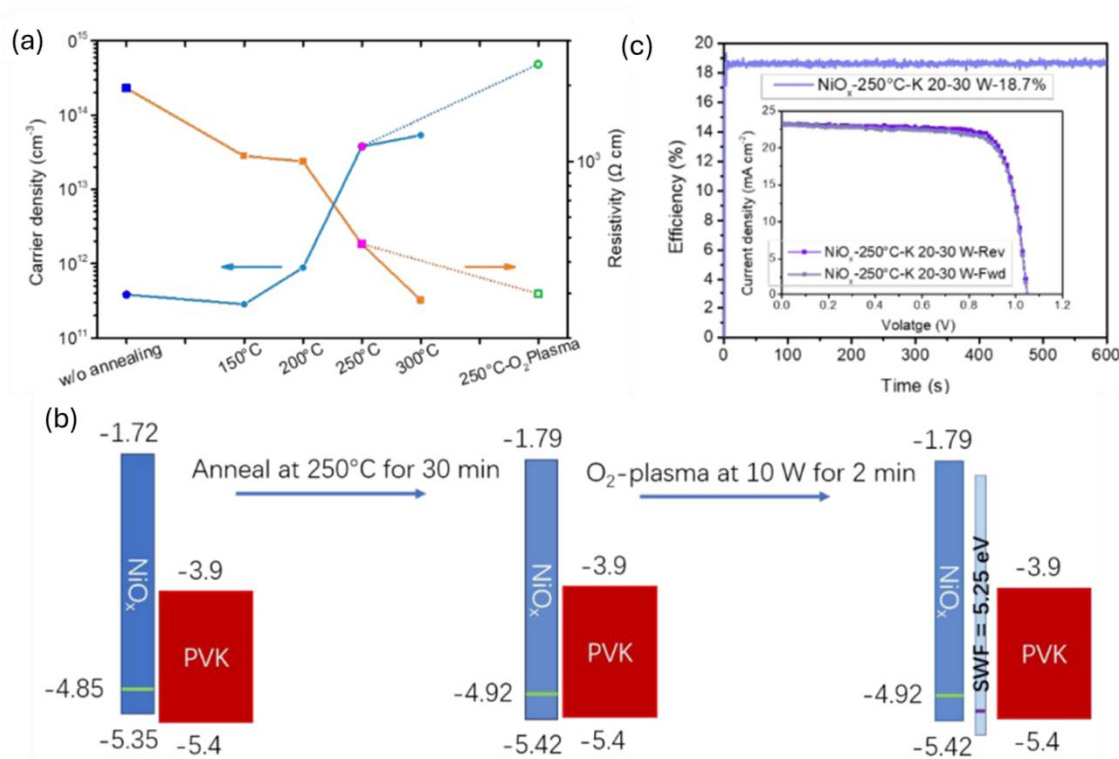


Figura 16: (a) Optimización de características eléctricas, (b) alineamiento de bandas Ni_{1-x}O y (c) eficiencias obtenidas para PSC con Ni_{1-x}O como HTL sintetizado por RF magnetron sputtering [54].

En 2014 se adoptó este método en PSC con una arquitectura p-i-n y obteniendo PCE de 9.11%, también se comparó el desempeño con el de PSC empleado PEDOT:PSS como HTL bajo las mismas condiciones, donde el Ni_{1-x}O demostró un mejor desempeño que el de su contraparte orgánica [47]. Además, se ha demostrado que aplicar un annealing sobre el dispositivo promueve a una mejor morfología donador/aceptor en comparación que la de dispositivos basados en PEDOT:PSS y mostrando una mayor estabilidad en aire [59]. También, se ha demostrado que es posible lograr hasta 14.42% de eficiencia en PSC solo ajustando el espesor de las películas de Ni_{1-x}O , asociando esto a las diferentes morfologías de las películas, logrando una mejor extracción de huecos [60]. Aunque se ha demostrado que el annealing mejora la cristalinidad de las películas de Ni_{1-x}O , también se debe destacar que se generan defectos en la superficie y una baja calidad de adhesión. Es por esto, que además del annealing, se realice una modificación de la superficie en las películas sintetizadas por sol-gel.

1.2.2.3 Método de combustión

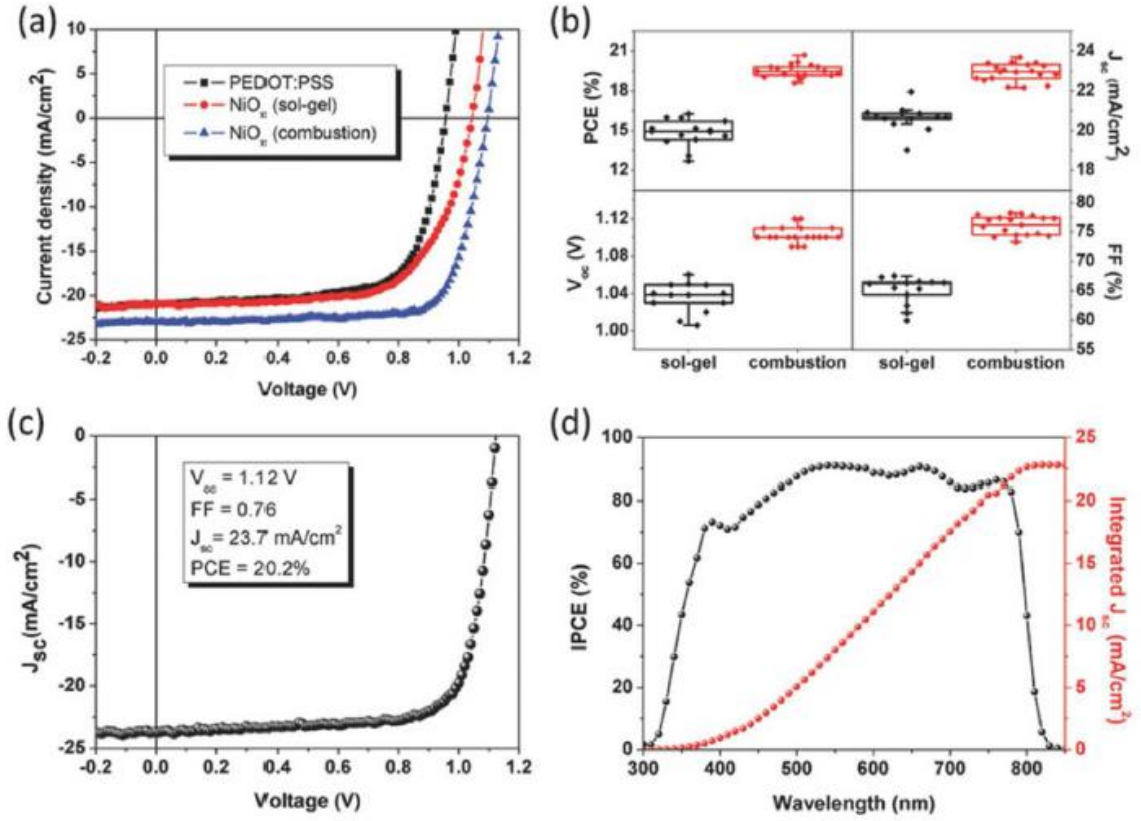
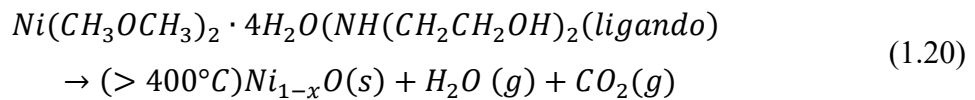
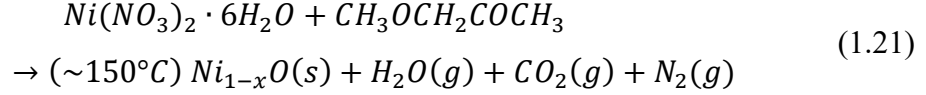


Figura 17: (a) curvas J-V de PSC empleando diferentes HTL, (b) parámetros obtenidos en PSC con Ni_{1-x}O sintetizado por sol-gel y combustión, (c) mejor curva J-V de PSC con Ni_{1-x}O obtenido por el método de combustión y (d) espectro de eficiencia de conversión del fotón incidente (IPCE) para la PSC con Ni_{1-x}O obtenido por el proceso de combustión [48].

El método de combustión consiste en que los reactantes pasan de sólidos a gases y líquidos y de inorgánicos a compuestos orgánicos. En la química de combustión el combustible y el agente oxidante son sustancias esenciales para la síntesis del material de sintetizar. Donde, algunos grupos utilizan glicerina, seguido de acetilacetato (acac) [61,62]. En este método de síntesis, el acac y el nitrato de níquel, son el combustible y oxidante, respectivamente [63]. Los mecanismos de reacción involucrados en este métodos de síntesis son:





Debido a que es un proceso que requiere poca energía para formar óxidos metálicos de transición es uno de los procesos más atractivos para su producción en masa.

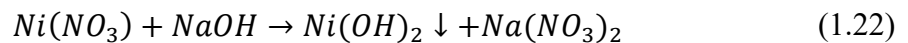
Respecto a su aplicación en PSC, se ha empleado este método para sintetizar $Ni_{1-x}O$ dopado con cobre ($Cu:Ni_{1-x}O$). En este estudio, se realizó una comparativa con el método sol-gel, donde se encontró que el método de combustión es un proceso a menor temperatura de procesamiento y que el $Ni_{1-x}O$ obtenido, tenían mejores propiedades, tales como, cristalinidad, homogeneidad, transparencia óptica y conductividad eléctrica y al ser utilizada como HTL en PSC las eficiencias subieron a 20.2% (Figura 17)[48].

1.2.2.4 Síntesis química de nanopartículas de $Ni_{1-x}O$

La síntesis de nanopartículas tiene dos rutas para la preparación de $Ni_{1-x}O$ donde, la primera envuelve el método solvothermal derivado y la segunda se basa en descomponer nanopartículas de $Ni(OH)_2$, la cual es llamada, precipitación química. Empleando el método solvothermal derivado para nanopartículas de $Ni_{1-x}O$, se han logrado obtener PCE de 16.6%, donde, los nanocristales fueron preparados a temperatura ambiente sin ningún tratamiento térmico, logrando así obtener películas uniformes, densas y con una estabilidad química superior [49]. Si se compara el método de precipitación química con el método solvothermal derivado, la síntesis de precipitación térmica tiene varias ventajas, como es, densidad y cristalinidad superior junto con menos defectos [64].

Cuando se utiliza precipitación térmica para preparar nanopartículas de $Ni_{1-x}O$, combinado con el puntos cuánticos con catión modificado de $Cd_xZn_{1-x}Se_yS_{1-y}$ sobre perovskita, es posible obtener eficiencias de 21.63% en PSC con una estabilidad del dispositivo excelente [65]. Las nanopartículas de $Ni_{1-x}O$ son producidas principalmente por la reacción de sales de níquel con sales alcalinas (hidróxido de potasio [KOH], hidróxido de sodio [NaOH]) o urea, las cuales son descompuestas a altas temperaturas [66].

Un ejemplo del mecanismo de reacción involucrado en la síntesis química es el siguiente:





La síntesis química de nanopartículas es de bajo costo y generan PSC estables, lo cual la hace uno de los métodos de síntesis más atractivos para su aplicación a gran escala.

1.2.2.5 Técnicas de depósito químico

La síntesis química puede ser dividida en dos métodos, depósito en solución y en fase vapor. Para los procesos en solución, los precursores de $Ni_{1-x}O$ pueden ser depositados por spin-coating, tal como se mencionó previamente, sin embargo, esta técnica no es rentable para preparación a gran escala de películas de $Ni_{1-x}O$. Otro ejemplo es el *spray-pyrolysis*, el cual puede depositar películas de alta densidad y calidad sobre sustratos de área grande. Además, se ha demostrado que es posible obtener 15% de eficiencia e PSC en un área de $\sim 1 \text{ cm}^2$ [67].

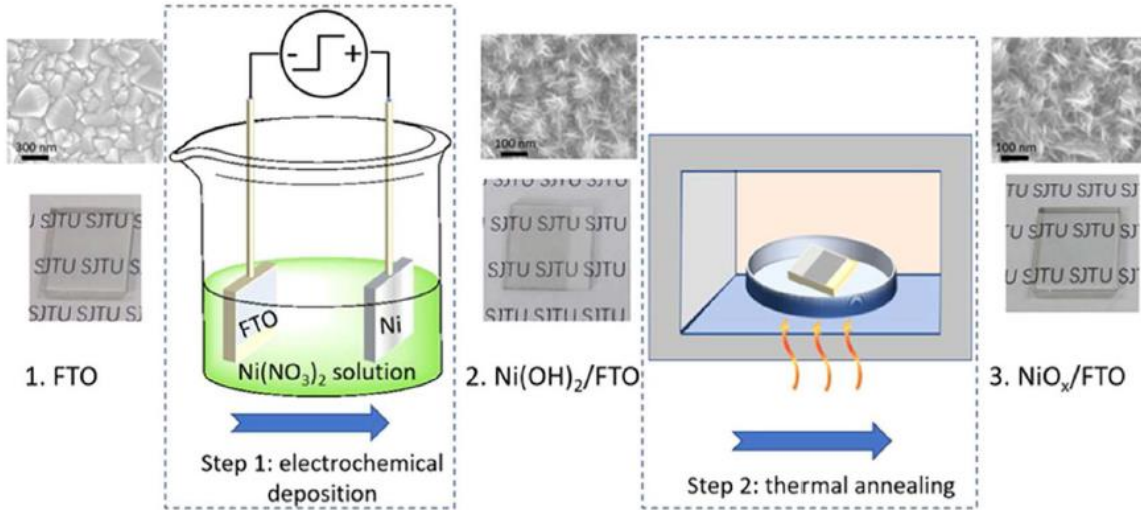
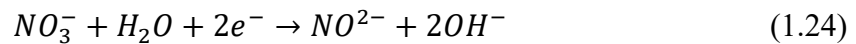


Figura 18: Representación esquemática de la síntesis de películas de $Ni_{1-x}O$ sobre FTO [68].

Aparte del spin-coating y del spray-pyrolysis, existen otros métodos de síntesis, tales como, electrodeposición química, depósito de baño químico, etc. Donde, en el método de electrodeposición se emplean dos pasos: el primero consiste en la electrodeposición de $Ni(OH)_2$ y el segundo paso, consiste en la descomposición de $Ni(OH)_2$ para transformarlo en $Ni_{1-x}O$ en temperaturas superiores a 300°C . La reacción general sería [50]:



Este método se ha utilizado en la síntesis de Ni_{1-x}O como HTL en PSC, con un área activa de 0.25 cm^2 , logrando una eficiencia del 17.77% [68].

El método de baño químico es un proceso donde se introduce un sustrato en las soluciones precursores, por un tiempo determinado. La representación esquemática presentada en la Figura 19, donde se introdujo un sustrato de vidrio recubierto con FTO para ser recubierto por una películas de hidróxido/oxihidroxido de níquel. Después de este proceso de deposición, las películas pasan a ser deshidratada mediante un annealing de 500°C en aire. Este método fue empleado para preparar películas de Ni_{1-x}O mesoporoso, el cual mejoro el desempeño de las PSC con un incremento de colección de luz y transporte de carga [52].

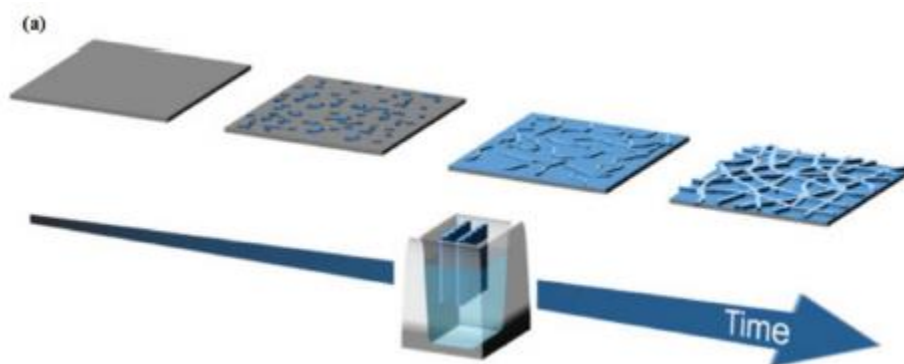


Figura 19: Representación esquemática del proceso de baño químico [52].

Entre todos los métodos de síntesis, los métodos de síntesis en fase vapor han ganado gran atención para sintetizar Ni_{1-x}O . Donde, se destaca el chemical vapor deposition (CVD), atomic layer epitaxy (ALE) y el atomic layer deposition (ALD). Ya que, estos tienen un alto control del crecimiento de las películas sintetizadas. Esto es muy importante, ya que, si el espesor excede cierto rango, las películas de Ni_{1-x}O tenderán a comportarse como un aislantes.

Desde este enfoque, el espesor del Ni_{1-x}O como HTL juega un rol crucial en PSC, el cual principalmente depende del método de preparación y el tiempo de síntesis.

Particularmente en el Ni_{1-x}O el espesor está relacionado a la función trabajo y a la concentración de huecos. Ya que, se ha encontrado que 7.5 nm es una línea divisoria para la preparación de Ni_{1-x}O por ALD. Ya que, por debajo de esta, la concentración de portadores y la función de trabajo incrementan, mientras que al superar los 7.5 nm , estos valores tienden

a ser menores y permanecer constantes, tal como se muestra en la Figura 20 (a). Esto se explica como el resultado de la diferencia entre la región de carga espacial y la longitud de Debye (L_D) [53]. Si la película de $Ni_{1-x}O$ es mucho más gruesa que la de L_D , este terminara comportándose como un aislante, mientras que, si la película es lo suficientemente delgada, la L_D se sobrepondrá, llevando a un incremento en la concentración de huecos y la función de traba, tal como se muestra en la Figura 20 (b). La Figura 20 (c) muestra el claro efecto del espesor del $Ni_{1-x}O$ sobre las diferentes propiedades de la PSC. Donde, claramente se observan los mejores resultados para las películas menores a 7.5 nm.

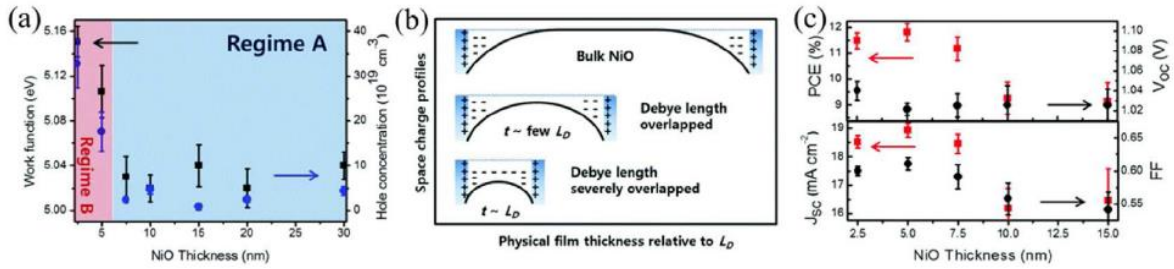


Figura 20: (a) Graficas de función de trabajo y concentración de huecos vs. El espesor de las películas de $Ni_{1-x}O$, (b) imagen esquemática del espesor relativo a la L_D vs. Perfiles de carga espaciales (c) Resultados de PSC con $Ni_{1-x}O$ de diferentes espesores como HTL [53].

Con todo esto, se debe de tener en cuenta que una HTL gruesa, puede evitar la colección efectiva de huecos, incrementa la resistencia en serie, lo cual, lleva a pérdidas de fotocorriente y deteriorar el FF. Por otro lado, si las películas son demasiado delgadas, esta provocara problemas de corto circuito. Con esto en cuenta, se debe de considerar que 5 a 30 nm, son más que suficientes para el $Ni_{1-x}O$ como HTL.

1.2.3 $Ni_{1-x}O$ por ALD

Como se ha mencionado previamente, el espesor, la composición y la estequiometria del $Ni_{1-x}O$ juegan un rol muy importante en cualquiera de sus aplicaciones, debido a que, las propiedades químicas y físicas, dependen totalmente de estas.

En general, es posible sintetizar películas de $Ni_{1-x}O$ mediante diversos métodos de síntesis, ya sea, físicos o químicos. Sin embargo, entre todos estos métodos el ALD, es un método prometedor para la síntesis de $Ni_{1-x}O$, ya que provee un control sobre el espesor, estequiometria y pureza de las películas con alta precisión. Además, la aplicación de películas

delgadas de Ni_{1-x}O por ALD comom HTL, ha contribuido notablemente para lograr un rendimiento más eficiente en PSC de unión simple y tándem [69–72]. Donde se destaca el 16.4 a 17.2% de eficiencia en celdas solares con solo ~ 7.5 nm y alto rendimiento del dispositivo [53].

Tabla 2: Precursores empleados en la síntesis ALD del Ni_{1-x}O .

	Precursor	Oxidante	GPC (nm)	Sustrato	T_{sustrato} (°C)	Ref.
	$\text{Ni}(\text{Cp})_2$	O_3	0.092	Si	230	[73]
	$\text{Ni}(\text{Cp})_2$	O_3	0.32-0.08	Si	150-300	[74]
	$\text{Ni}(\text{Cp})_2$	O_3	0.063	Si	275	[75]
	$\text{Ni}(\text{EtCp})_2$	O_3	0.09-0.05	Si	150-300	[53]
	$\text{Ni}(\text{dmamb})_2$	O_3	0.34	Si	200	[76]
	$\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{TMEDA})$	O_3	0.02	Si	250	[77]
	$\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{DAD})_2$	O_3	0.12	Si	185-200	[78]
Térmico	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	O_3	0.06	Vidrio de soda-lima	250	[79]
	$\text{Ni}(\text{dmamb})_2$	O_3	0.024	Si	140-175	[80]
	$\text{Ni}(\text{thd})_2$	H_2O	0.032-0.037	SiO_2	230-260	[81]
	$\text{Ni}(\text{dmamb})_2$	H_2O	0.128	Si	140	[69]
	$\text{Ni}(\text{AMD})$	H_2O	0.075	Si	175	
	$\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu-MeAMD})_2$	H_2O	0.039	Si	200	[82]
	$\text{Ni}(\text{dmamp})_2$	H_2O	0.080	Si	120	[83]
Plasma	$\text{Ni}(\text{Cp})_2$	O_2 plasma	0.042	Si	250	[84]
	$\text{Ni}(\text{EtCp})_2$	O_2 plasma	0.037	Si	100-325	[85]
	$\text{Ni}(\text{MeCp})_2$	O_2 plasma	0.048	Pt	250	[86]
			0.058	Ru		
			0.084	W		

Cuando se opta por el ALD, el paso más importante previo a la deposición es el considerar la estabilidad y reactividad de los precursores involucrados en las semirreacciones. Ya que, hasta el día de hoy, existen muchos precursores para la síntesis de Ni_{1-x}O por esta vía. Sin embargo, los precursores organometálicos empleados con más frecuencia para la síntesis del Ni_{1-x}O suelen contar con una alta cantidad de carbón asociada a su parte orgánica, lo cual lleva a que las películas obtenidas cuenten con una gran cantidad de impurezas asociadas al carbón. Aunado a esto, se debe de considerar que las tasas de crecimiento son relativamente

bajas para el Ni_{1-x}O debido a la alta estabilidad térmica con la que cuentan los precursores empleados. La tabla 1, muestra los precursores más comúnmente usados para la síntesis del Ni_{1-x}O , donde podemos resaltar los ciclopentadienilos y sus derivados, tales como, etilciclopentadienil de níquel $[\text{Ni}(\text{EtCp})_2]$, ciclopentadienil de níquel $[\text{Ni}(\text{Cp})_2]$, metilciclopentadienil de níquel $[\text{Ni}(\text{MeCp})_2]$, acetilacetato de níquel $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$. Estos cuentan con una altas tasas de crecimiento y con una baja cantidad de carbón cuando se sintetizan en compañía de O_3 o plasma de O_2 , ya que estos tienen la capacidad de disociar correctamente el precursor empleado. Cabe destacar, que existen otras alternativas para la síntesis de óxido de níquel es utilizar precursores de bis(alquilamidinato) níquel ($\text{Ni}(\text{AMD})$), 1-dimetil-amino-2-metil-2-2-butoxido níquel ($\text{Ni}(\text{dmamb})_2$), bis(N,N'-di-ter-butylacetamidinato) níquel $[\text{Ni}(\text{'Bu-MeAMD})_2]$ y 1-dimetil-amino-2-metil-2-propanol níquel ($\text{Ni}(\text{dmamp})_2$), los cuales muestran reactividad hacia el H_2O a temperaturas por debajo de los 200°C . Sin embargo, el tiempo de exposición en la síntesis es muy prolongada o en su caso, es necesario combinar los precursores organometálicos, tal como se muestra en la referencia [77], donde, se emplea la combinación de diketonato de níquel/diamina de níquel, con el propósito de obtener mayores tasas de crecimiento.

1.2.3.1 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ y su aplicación en el ALD para la obtención de Ni_{1-x}O

El $\text{Ni}(\text{acac})_2$ es un compuesto químico de tipo $M\beta$ -dicetonato, los cuales son compuestos organometálicos que contienen un grupo funcional de β -dicetona. Este tipo de organometálicos se caracterizan por poseer dos grupos cetona ($-\text{C}(=\text{O})-$) en posición meta respecto al grupo carbonilo central. La estructura química general de un ligando β -dicetonato es $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$.

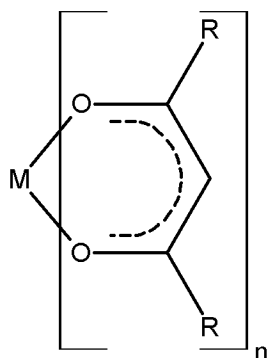


Figura 21: Estructura química general de un $M\beta$ -dicetonato

Los organometálicos de tipo metal $M\beta$ -dicetonato son precursores que cuenta con propiedades físicas y químicas adecuadas para su uso en la síntesis ALD, tales como, alta volatilidad, buenas propiedades de transporte de masa, provee una alta estabilidad química a los materiales que sintetiza y son de bajo costo [77,87,88]. Uno de los precursores organometálicos $M\beta$ -dicetonato más comúnmente usados para la síntesis química en fase vapor de materiales es el acetilacetonato (acac) [77,79,89–97].

El $\text{Ni}(\text{acac})_2$ [$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$] es una molécula de tipo $M\beta$ -dicetonato, el cual, en su estado sólido tiende a ser un trímero con una coordinación octahedral rodeada cada una de iones de níquel, ya que, tres unidades de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ se unen mediante enlaces covalentes para formar una estructura tridimensional. Cada unidad de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ contribuye con sus grupos acac ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$) a formar estos enlaces y crear una red tridimensional, estos tienden a ser fácilmente hidratados [98], llevándolo a una estabilidad térmica y volatilidad relativamente alta. Para evaporar las moléculas de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ se requiere temperaturas en el rango de 450 a 475°K. Debido a las temperaturas a las que se llega a la fase vapor del $\text{Ni}(\text{acac})_2$ se debe considerar que, las moléculas de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mostraran una tendencia a incorporar carbón en la síntesis de películas delgadas, lo cual puede ser uno de los principales retos en la síntesis materiales.

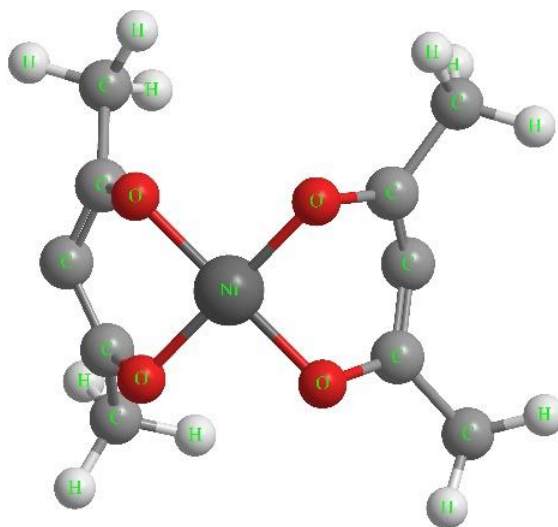


Figura 22: Estructura química del $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

El primer estudio de la síntesis del Ni_{1-x}O por medio de ALD se llevó a cabo en 1998 por Utriainen Mikko, Kröger Minna y Niinistö Lauri [79], en donde, elaboraron un estudio de la síntesis de Ni_{1-x}O empleando variaciones en los precursores organometálicos y agentes

oxidantes. Lo más relevante de su estudio fue que, es posible sintetizar el óxido en forma de película delgada a partir de organometálicos de tipo $M\beta$ -dicetonato, siendo los mejores agentes oxidantes el O_3 y una combinación de O_3 con H_2O . Para su estudio se emplearon temperaturas de reactor de $250^\circ C$ usando 5000 ciclos con una secuencia de ciclos de 1.5 s para el precursor organometálico y 0.5 a 1.5 s para el agente oxidante, esto acompañado de purgas de 1.5 a 3 seg.

Tabla 3: Resultados obtenidos por Utriainen et. al. Para la síntesis de óxido de níquel por ALD [79].

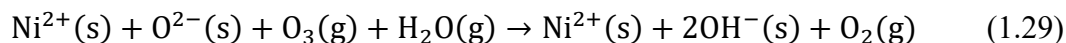
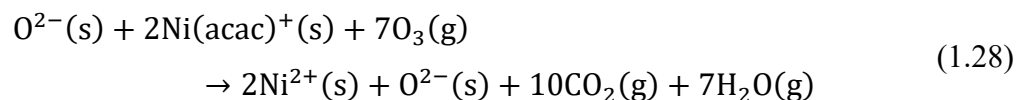
Precusores		Producto
Ni^{2+}	O^{2-}	
$Ni(acac)_2$	CH_3COOH	Amorfo, gotas oscuras
$Ni(dmgl)_2$	H_2O	
$Ni(acac)_2$	O_2	Sin producto
$Ni(apo)_2$	N_2O	
$Ni(acac)_2$	O_3	c-NiO (100), transparente
$Ni(dmgl)_2$		
$Ni(acac)_2$	$O_3 + H_2O$	Sin producto
$Ni(acac)_2 + Hdmg$	O_3	

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3, en donde se concluyó que los precursores organometálicos empleados tienen una estabilidad en fase vapor baja, por debajo de los 300° . Con una nula reactividad con el O_2 , N_2O y H_2O .

Para el proceso con $Ni(acac)_2$ oxidado con $O_3 + H_2O$ se encontraron los resultados más relevantes, ya que encontraron tasas de crecimiento de 0.07 nm/ciclo, con un crecimiento uniforme de una película cristalina orientada en el plano (100).

En este trabajo, se presenta el siguiente mecanismo de reacción para la síntesis ALD para la síntesis más relevante:





En la ecuación (1.27), el $\text{Ni}(\text{acac})_2$ se adsorbe disociativamente y libera el ligando Hacac en fase gaseosa (g), en el paso (1.28) el ligando adsorbido es oxidado, formando CO_2 y H_2O , y finalmente, en (1.29) el H_2O se adsorbe disociativamente y forma grupos OH^- en la superficie.

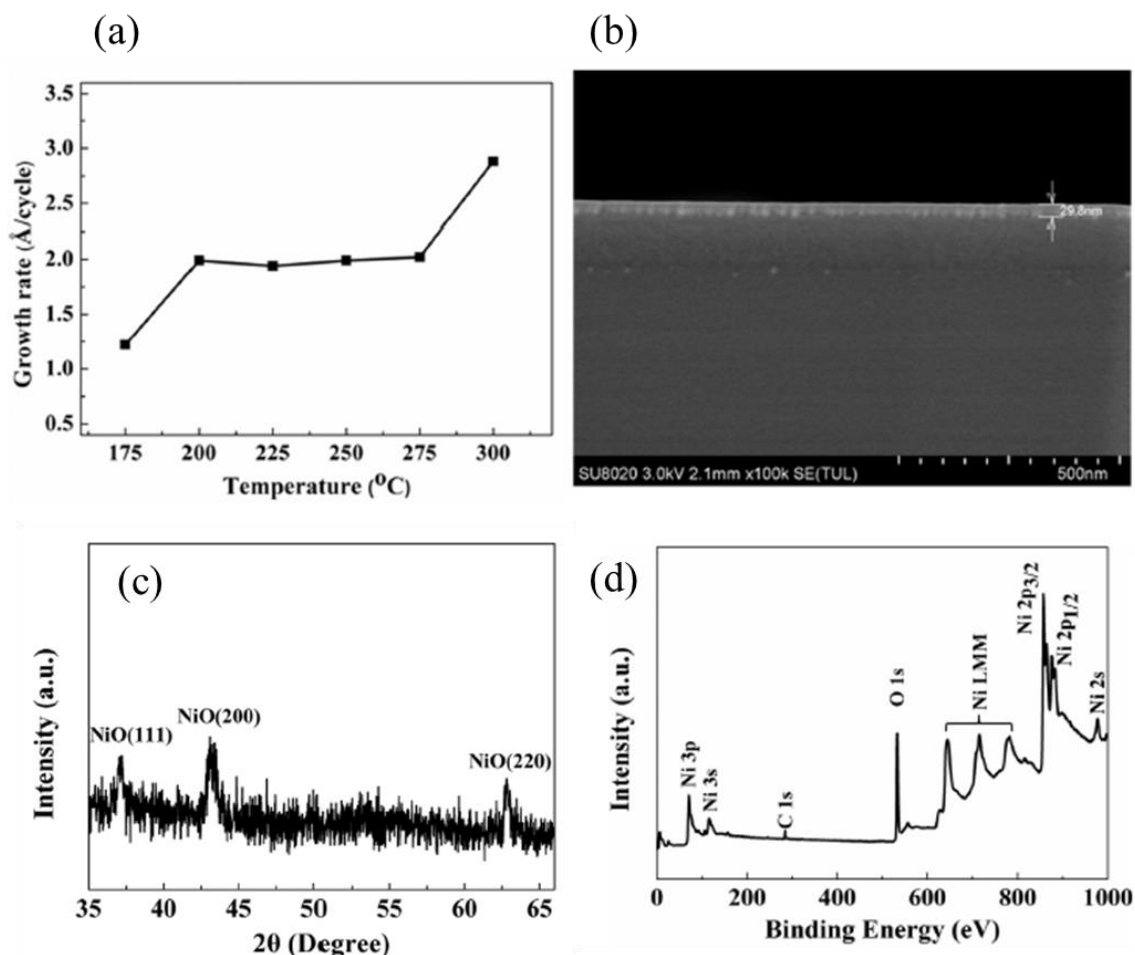


Figura 23: (a) Tazas de crecimiento en función de la temperatura de deposición para pulsos de 8 s ($\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{TMEDA})$) y 2 s (O_3); (b) imagen SEM de sección transversal para la película depositada a 250°C y 150 ciclos ALD (c) patrón XRD y (d) Espectro XPS de la película sintetizada a 250°C [77].

Otro de los trabajos más relevantes para la síntesis ALD de óxido de níquel empleando $\text{Ni}(\text{acac})_2$ es el por Yuaxiang Zhang, Liyoung Du y Yugiang Diang [77]. En su trabajo

describieron ampliamente el proceso ALD de la preparación de películas delgadas de óxido de níquel, con tasas de crecimiento de 0.02 nm/ciclo. Para esto, utilizaron la combinación de del $\text{Ni}(\text{acac})_2$ con $\text{Ni}(\text{TMEDA})$ (Ni-N,N,N',N' -tetrametil-etilenediamida) y ozono como agente oxidante.

Para llevar a cabo la síntesis de las películas delgadas de óxido de níquel, emplearon sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. La mezcla de precursores organometálicos $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{TMEDA})$ fue calentada a 95°C para producir una presión de la suficiente presión de vapor (0.3 Torr/1 atm de presión), para el agente oxidante utilizaron O_3 . La presión dentro del reactor fue de 50 a 60 Pa bajo un flujo de nitrógeno (99.999%) y este mismo fue usado como gas de arrastre y para las purgas. Así mismo emplearon temperaturas de reactor en el rango de 175°C a 300°C . Los ciclos ALD emplearon pulsos de 0.5 s a 8 s para la mezcla $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{TMEDA})$, seguido por purgas de 10 s, para el agente oxidante emplearon tiempos de 0.5 s a 1.4 s.

Los resultados presentados en este trabajo demostraron que es posible depositar películas delgadas de Ni_{1-x}O con tasas de crecimiento de 0.2 nm/ciclo (Figura 23(a)), presentando un crecimiento uniforme a través de la superficie del sustrato (Figura 23(b)). La película sintetizada a 250°C presenta semicristalinidad y una química asociada al Ni_{1-x}O .

En este trabajo, no se presentaron mecanismos de reacción, las especulaciones que se mencionan en su proceso es que puede ocurrir combustión durante el pulso de ozono, resultando en la formación de grupos hidroxilos en la superficie, además de liberar ligandos protonados provenientes del precursor organometálico. En este proceso, se asume que se genera H_2O en el segundo medio ciclo, y después producir radicales hidroxilos (OH^*), los cuales favorecen los procesos de oxidación. Así mismo, se menciona que, el valor de pH tiene una influencia importante en este proceso, ya que la cantidad de OH^* puede incrementar bajo condiciones alcalinas. Se hace énfasis en esto, ya que el precursor $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{TMEDA})$, incluye el ligando TMEDA, el cual es una base orgánica. Esta base, puede provocar las condiciones alcalinas las cuales pueden incrementar la producción de OH^* y tener una superficie de reacción eficiente en el proceso ALD [77].

Este proceso ALD para la síntesis de Ni_{1-x}O es muy atractivo y puede crear películas de alta calidad química, morfológica y estructural. Sin embargo, presenta ciertas complicación, ya

que, para llevar a cabo el proceso Ni_{1-x}O -ALD, es necesario realizar la síntesis del $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{TMEDA})$, el cual es un proceso que involucra largos tiempos de síntesis (~ 13 h). También se debe de considerar que, los ciclos ALD son relativamente largos, ya que un ciclo ALD requiere 30 s.

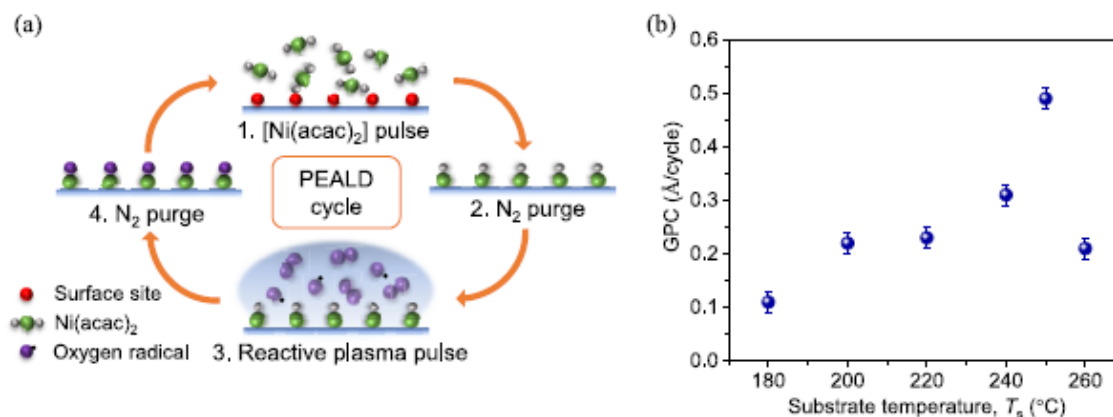


Figura 24: (a) Representación esquemática de un ciclo PDALD y (b) tasas de crecimiento en función de la temperatura del sustrato [99].

Uno de los trabajos más recientes, respecto a la síntesis ALD del óxido de níquel, es el elaborado por Debendra P. Pandam Jay Ghatak y C. N. R. Rao [99]. En su trabajo, presentan la metodología PDALD, usando $\text{Ni}(\text{acac})_2$, con plasma de oxígeno como agente oxidante. El proceso PDALD consiste en 5 s, 5 s, 10 s, 5 s, para los pulsos de $\text{Ni}(\text{acac})_2$, purga con N_2 , plasma de O_2 , purga con N_2 , respectivamente (Figura 24(a)). Las temperaturas empleadas en este proceso fueron de 170°C para el precursor $\text{Ni}(\text{acac})_2$, acompañado de una temperatura de reactor de 180°C a 260°C y empleando sustratos de $\text{c-Al}_2\text{O}_3$.

Los resultados que obtuvieron demostraron que las películas sintetizadas presentaban tasas de crecimientos de ~ 0.02 nm/ciclo, sin una clara ventana ALD, tal como se observa en la Figura 24(b). En este trabajo no se propone algún mecanismo de reacción. Sin embargo, las películas obtenidas, presentan una química excelente con relaciones Ni/O de 1.04, mostrando películas cercanas a la estequiometría y con una baja cantidad de contaminantes.

Este trabajo es relevante y presenta una síntesis de óxido de níquel, cercano a la estequiometría, con características químicas y estructurales muy atractivas. Pero, debe destacarse que, aunque su proceso de síntesis es simple, los tiempos por ciclo, siguen siendo

largos (25 s/ciclo) y que las películas que se obtuvieron muestran una alta resistencia, lo cual, no es adecuado para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos ($>10^9 \Omega$).

Capítulo 2

2. Justificación, hipótesis y objetivos

2.1 Justificación

Con la información presentada en las secciones anteriores, se determina que, el uso de PSC, son una propuesta prometedora, y económica, que pueden sustituir y/o superar a aquellas tecnologías basadas en silicio y arseniuro de galio, debido a la alta eficiencia fotovoltaica que estas presentan. Sin embargo, las PSC presentan diversos retos asociados a la degradación del material absorbedor, ya que estas se degradan por factores externos y/o propios de la perovskita. Debido a esto, las capas transportadoras de carga juegan un papel crucial en la eficiencia de una PSC, ya que, la correcta elección de estas, son de vital importancia en el desempeño de un PSC. Esto debido a que las capas transportadoras de carga encapsular al absorbedor e impedir que esta se degrade por factores externos, tales como la humedad del exterior.

Debido a esto, la elección de un semiconductor tipo P, como el óxido de níquel, empleando la técnica de ALD, puede favorecer a la reducción de la degradación de las PSC. Debido a su naturaleza inorgánica y alta permeabilidad. Además, el Ni_{1-x}O , es un semiconductor inorgánico que presenta un excelente alineamiento de niveles de energía con el de las perovskitas comúnmente usadas en PSC, cuenta con una conductividad deseable para el transporte de huecos, baja difusión de humedad y no se degrada en presencia del oxígeno (llevando a un tiempo de vida del dispositivo más alto), tal como es el caso de las HTLs comúnmente empleados en PSC. Asimismo, el fabricar Ni_{1-x}O por ALD, permite obtener películas ultradelgadas, de alta calidad, libre de pinholes y con un cobertura de superficie que es favorable para ser implementado en PSC.

Desde este enfoque, los principales retos en la síntesis del Ni_{1-x}O son; la incorporación no deseada de contaminantes, junto con el optar por un proceso de síntesis simple, corto y un control de espesor excepcional del espesor (hasta 100 nm). Con el ALD, es posible realizar depósitos en áreas grandes y con un control de espesor al nivel de Angstroms (monocapas), siendo estas características, las más buscadas para el escalamiento del proceso de fabricación.

Además, con el ALD, es posible generar un alto número de muestras en un solo experimento, tanto a nivel laboratorio como a nivel de producción, contrario a otros métodos de síntesis (físicos y químicos), siendo esta, una ventaja muy grande, ya que este proceso puede ser llevado de manera satisfactoria a una escala industrial.

2.2 Hipótesis

Es posible sintetizar mediante el proceso ALD películas ultradelgadas de óxido de níquel con propiedades optoelectrónicas adecuadas para su aplicación como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskita. La hipótesis se fundamenta en que, la variación del agente oxidante en la síntesis por ALD del óxido de níquel permitirá modular de manera precisa su estructura cristalina y composición, resultando en un ajuste del nivel de energía de la banda de valencia hasta en 1 eV. Este cambio en la posición del máximo de banda de valencia optimizara su alineamiento con el material absorbedor de perovskita, mejorando la eficiencia de extracción de huecos.

2.2 Objetivo general

Sintetizar películas delgadas de óxido de níquel por ALD y estudiar el rol que juega el agente oxidante en las propiedades optoelectrónicas y alineamiento de bandas entre el NiO como capa transportadora de huecos y el material absorbedor (perovskita).

2.3 Objetivos particulares

- ❖ Obtener películas ultradelgadas de Ni_{1-x}O , usando diferentes medios oxidativos (H_2O , O_2 y O_3) sobre vidrio y silicio, usando como precursor organometálico $\text{Ni}(\text{acac})_2$.
- ❖ Estudiar las propiedades químicas y estructurales del Ni_{1-x}O obtenido por ALD.
- ❖ Estudiar las propiedades como capa HTL (eléctricas y ópticas) del Ni_{1-x}O .
- ❖ Estudiar las propiedades electrónicas del Ni_{1-x}O /Perovskita mediante espectroscopias electrónicas.

- ❖ Correlacionar las propiedades de la HTL (rugosidad, composición química, estructura cristalinas) con el agente oxidante empleado.

Capítulo 3

3. Metodología experimental

La metodología empleada se divide en 3 etapas, donde, inicialmente se creció Ni_{1-x}O sobre distintos sustratos (Vidrio, silicio, FTO o ITO) por ALD, empleando como variante el agente oxidante. Aquí, la selección del sustrato fue establecida considerando las caracterizaciones que se emplearon, por ejemplo, en mediciones eléctricas, se empleó un sustrato no conductor, es decir, vidrio. Para la segunda etapa, se realizó la síntesis de perovskita utilizando el método de spin-coating, aquí, se utilizaron sustratos de Vidrio/FTO/ Ni_{1-x}O con el propósito de estudiar el sistema mediante espectroscopias electrónicas. Por último, en la tercera etapa, se elaboraron PSC empleando una arquitectura de Vidrio/FTO/ Ni_{1-x}O /CsFAMAPbIBr/PCBM/Au, donde, el PCBM fue crecido mediante spin-coating. Después, una capa de Au (~20 nm) fue crecido mediante evaporación térmica.

Para las tres etapas experimentales, se utilizó el siguiente material y equipo:

- ❖ Portaobjetos de microscopio Corning 2947N-25 x 75 mm, 1 a 1.2 mm de grosor cortados a 25 x 25 mm
- ❖ Vidrios de 25 x 25 x 1.1 mm recubiertos de FTO, MSE Supplies.
- ❖ Sustratos fotovoltaicos de vidrio recubierto con ITO de 1.1 x 1.1 mm, Ossila
- ❖ Agua desionizada
- ❖ Alcohol metílico (Metanol), grado reactivo, CTR.
- ❖ Isopropanol, grado reactivo, CTR
- ❖ Acetona, grado reactivo, J. T. Baker
- ❖ Agentes oxidantes (O_2 , H_2O y O_3)
- ❖ Acetilacetato níquel (II), anhídrido (95% de pureza, Strem Chemicals INC.)
- ❖ Cortador punta de diamante
- ❖ Pinzas de punta
- ❖ Nitrógeno industrial
- ❖ Baño ultrasónico Branson 5510
- ❖ Equipo ALD Beneq TFS 200

- ❖ Bromuro de metilamonio (MABr), Sigma-Aldrich
- ❖ Yoduro de cesio (CsI), Sigma-Aldrich
- ❖ Bromuro de plomo (PbBr), Sigma-Aldrich
- ❖ Yoduro de formamidinio (FAI), Sigma-Aldrich
- ❖ Yoduro de plomo (PbI₂), Sigma-Aldrich
- ❖ Dimetil sulfoxido (DMSO)
- ❖ Dimetil formamida (DMF)
- ❖ PCBM, Sigma-Aldrich, 99.8%
- ❖ Cámara climática, home made
- ❖ Cámara de guantes SIEMENS, SIMATIC HMI
- ❖ Spin coater, WS-400 BZ
- ❖ Plancha de calentamiento

3.1 Etapa 1: Síntesis de Ni_{1-x}O por ALD

3.1.2 Preparación de sustratos

Para la síntesis de películas de Ni_{1-x}O, sustratos de vidrio, silicio, FTO e ITO, fueron limpiados con acetona, isopropanol y agua desionizada en un baño ultrasónico durante 15 minutos en cada paso. Posterior a este proceso los sustratos fueron secados con un flujo de nitrógeno e inmediatamente después, los sustratos fueron introducidos en el reactor de ALD para el proceso de síntesis. Los depósitos de Ni_{1-x}O fueron realizados en el equipo TFS200 de la marca BENEQ ubicado en el Laboratorio de Síntesis de Películas Delgadas en las instalaciones de CIMAV subsede Monterrey.

3.1.3 Configuración del ALD para el método de síntesis (TALD o PALD)

En la configuración del ALD térmico (TALD) para el Beneq TFS 200 se utilizó el volumen más pequeño de la cámara. En esta configuración, el primer medio ciclo de la reacción se envía un pulso del precursor de Ni(acac)₂ accionando la válvula ALD neumática, para después realizar la purga correspondiente. Para llevar a cabo, el segundo medio ciclo de la reacción, se envía un pulso del agente oxidante, al accionar la válvula neumática ALD, tal como se muestra en la Figura 26(a) y finalizando con una última purga, para así, dar secuencia a todo el proceso de ALD.

Por otro lado, al usar la configuración de plasma directo ALD (PDALD), se utilizó el volumen más grande de la cámara, por lo que se optó por incrementar los tiempos de purga para así tener una correcta remoción de excedentes en la cámara de reacción. Al usar esta configuración se favorecen los mecanismos de quimisorción, nucleación y formación de cristales debido a la reactividad de las especies involucradas en el mismo. En general, los diferentes agentes oxidantes como H_2O , O_2 y O_3 pueden introducirse directamente en la región del reactor donde se genera el plasma en un flujo continuo, o bien, introducirse en forma de pulso como cualquier otro precursor convencional en ALD. La modalidad de plasma directo involucra la generación del plasma justo en la región donde se encuentra inmerso el sustrato. Una representación esquemática del proceso con plasma se puede observar en la Figura 26(b).

Para la síntesis de Ni_{1-x}O se optó por utilizar el precursor organometálico de acetilacetonato de níquel $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NiO}_4)]$ o bien $\text{Ni}(\text{acac})_2$ anhidrido (95%) de Strem Chemicals, INC. El cual fue calentado en un contenedor de acero inoxidable de Swagelok a una temperatura de 180°C , al mismo tiempo, se implementó un “booster” de 2 s, el cual consiste en llenar el contenedor de acero inoxidable de un gas de arrastre (Nitrógeno) mientras se mantienen las válvulas cerradas, esto con el propósito de lograr la presión de vapor necesaria para la síntesis (2-3 mbar). Respecto a la configuración del equipo Beneq TFS 200 se tomó la decisión de utilizar la configuración de ALD térmico a 300°C , y ALD con plasma directo 220°C respectivamente, estas diferencias en la temperatura del reactor (T_{react}), fueron atribuidas a que las especies reactivas del plasma favorecen la disociación del precursor organometálico. Los experimentos realizados, fueron denotados como T y P, según sea el caso y las características de estos experimentos son descritas en la Tabla 4.

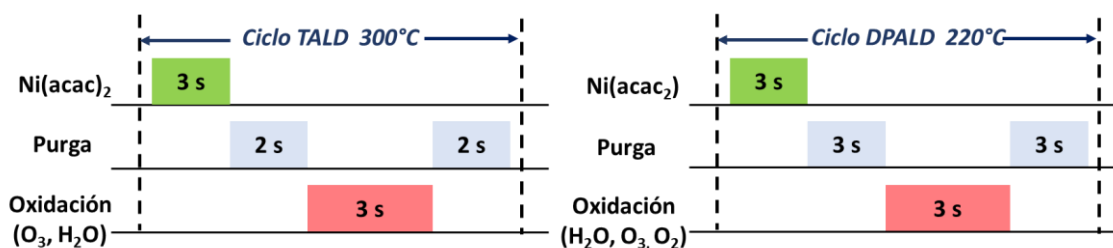


Figura 25: Esquema de experimentos ALD para la síntesis de Ni_{1-x}O .

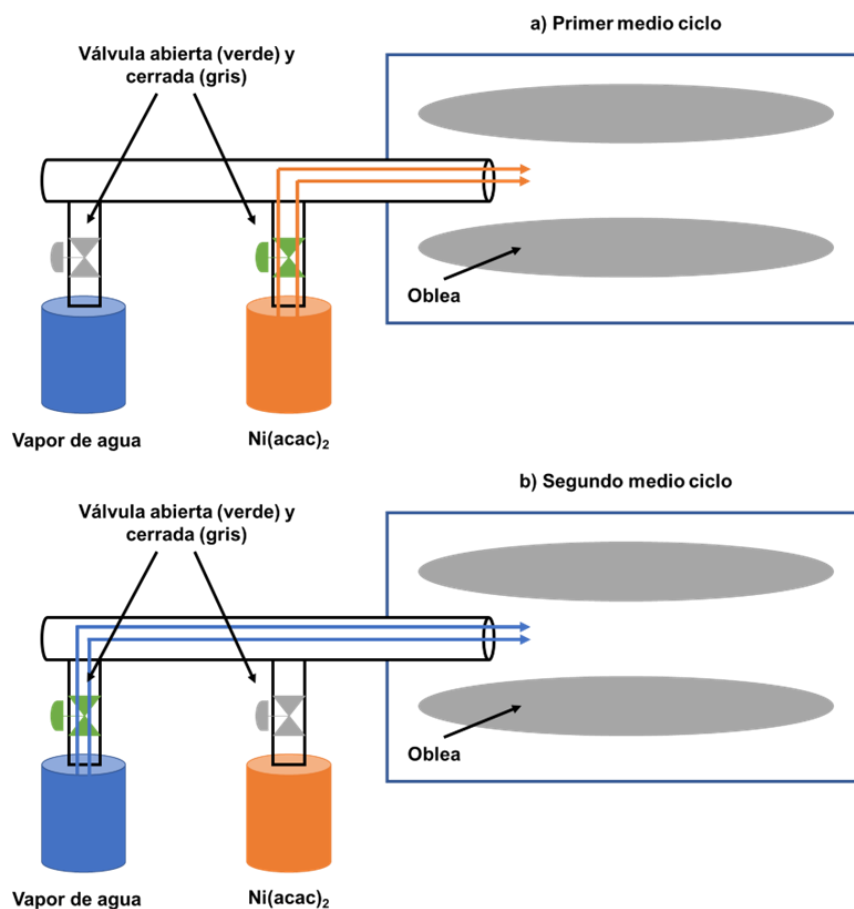


Figura 26: Esquema de secuencia para la introducción de precursores en la cámara de reacción donde a) muestra la introducción del precursor de Ni a la cámara en el primer medio ciclo y b) muestra la introducción de vapor de agua en la cámara en modo ALD térmico.

Tabla 4: Diseño de experimentos para la síntesis de Ni_{1-x}O por ALD.

Muestra	t_1 (s)	t_2 (s)	t_3 (s)	t_4 (s)	T_{react} (°C)	Potencia (W)	Bias (V)
T- O_3		2		2	300	N/A	-
T- H_2O							
P- H_2O	3		3				
P- O_3		3		3	220	200	25
P- O_2							

3.2 Etapa 2: Síntesis de perovskita

3.2.1 Preparación de disoluciones y método de spin-coating

La preparación de las disoluciones fue elaborada en una cama de guantes a 2.5 mbar de presión, 0.2 ppm de oxígeno y 2 ppm de humedad, donde, se disolvieron 34.82 mg de MABr, 54.04 mg de CsI, 114.12 mg de PbBr₂, 357.88 de FAI y 1097.2 mg de PbI₂ en una mezcla 1 M de DMF:DMSO (1.56:0.44 v/v).

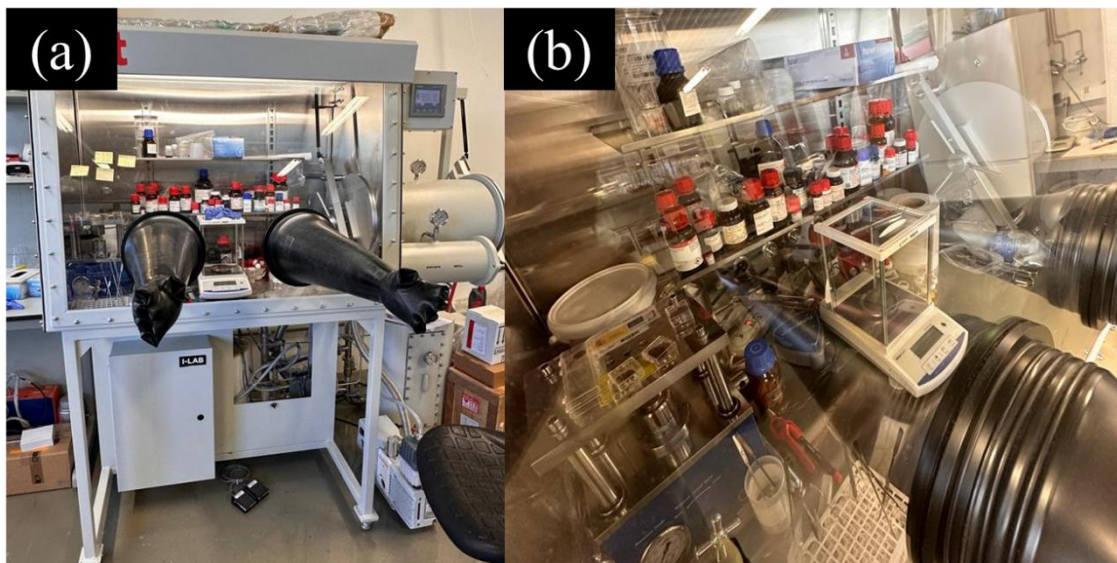


Figura 27: (a)-(b) Cámara de guantes donde se preparan las disoluciones para la síntesis de perovskita, INMA-Universidad de Zaragoza.

Posteriormente, las disoluciones fueron introducidas a una cámara climática (ambiente inerte, Figura 28), con una temperatura de $\sim 25^{\circ}\text{C}$ y a humedad de $\sim 34.3\%$. Inmediatamente, las películas de perovskita fueron sintetizadas por un centrifugado a 2000 rpm por 10 s, después se realizó un centrifugado por 30 s. Durante el segundo centrifugado, se aplicaron 110 μl de antisolvente (tolueno), el cual fue añadido a 15 s antes de terminar el segundo centrifugado. Después de esto, las muestras fueron sometidas a un annealing de 100°C por 1 hr en una atmósfera inerte.

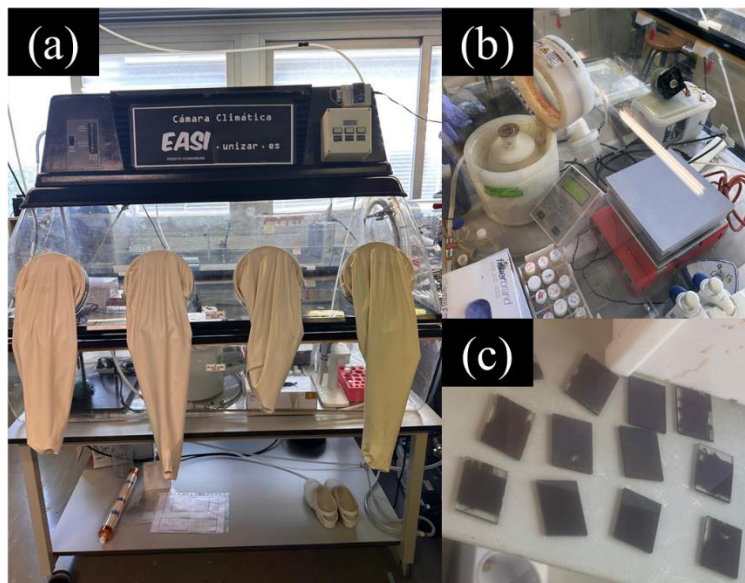


Figura 28: (a) Cámara climática, (b) equipos para la deposición del material absorbedor/ETL y (c) sustratos posterior a síntesis de perovskita.

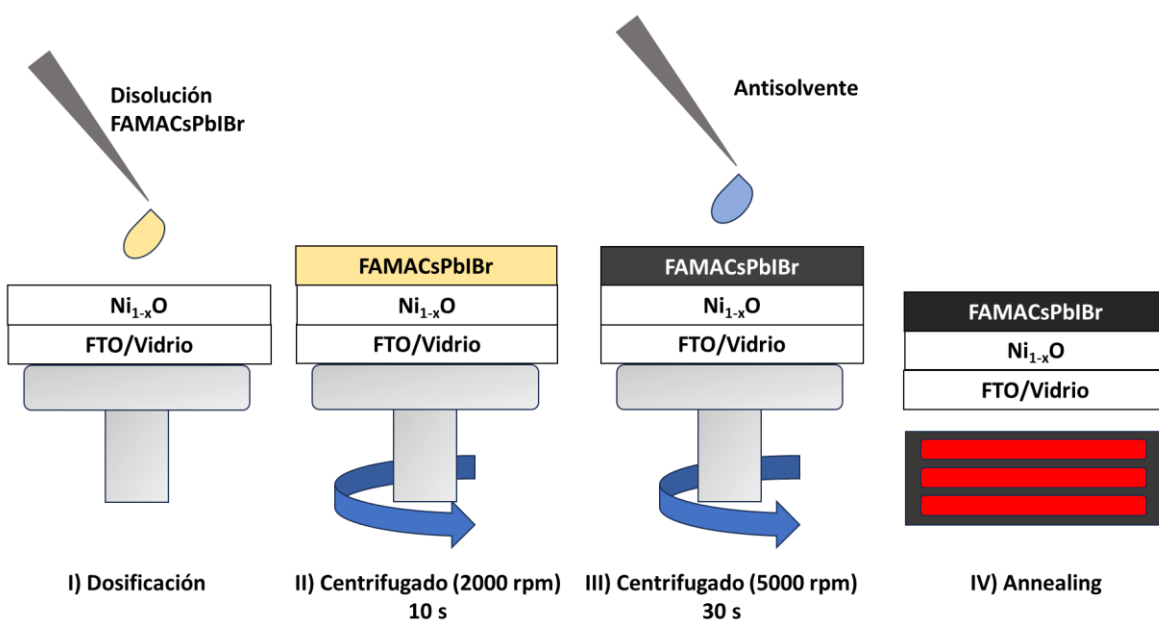


Figura 29: Proceso de spin-coating para la síntesis de perovskita.

3.3 Etapa 3: Fabricación de PSC

3.3.1 Síntesis de ETL y evaporación de contactos de Au

Para la síntesis del PCBM (ETL), se preparó una disolución de 10 mg/ml de polvos de PCBM en clorobenceno, este procedimiento fue elaborado en una cámara de guantes a 2.5 mbar de

presión, 0.2 ppm de oxígeno y 2 ppm de humedad. Inmediatamente, la disolución fue trasladada a la cámara climática con un ambiente inerte, donde, se empleó el proceso de deposición del PCBM sobre perovskita/ Ni_{1-x}O /FTO/Vidrio. En el proceso de spin-coating, se dosifico la disolución de PCBM, para así, realizar un centrifugado de 1400 rpm durante 30 s, tal como se muestra en la Figura 30: Método de spin-coating para la síntesis del PCBM (ETL).Figura 30. Posterior a la deposición de la ETL, se crecieron 70 nm de Au por medio de evaporación térmica, esta capa es la asociada al electrodo superior.

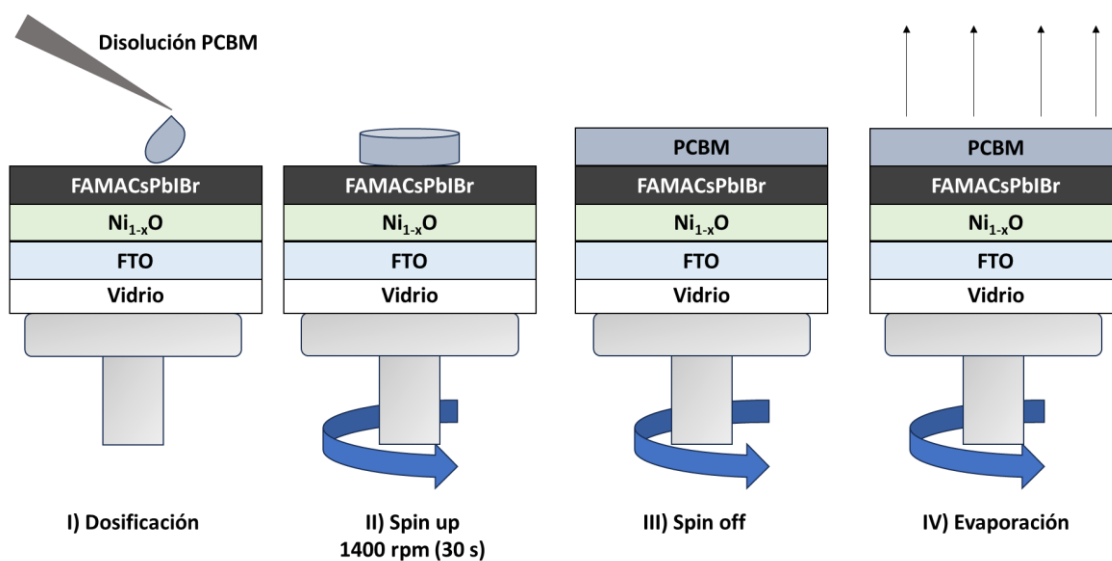


Figura 30: Método de spin-coating para la síntesis del PCBM (ETL).

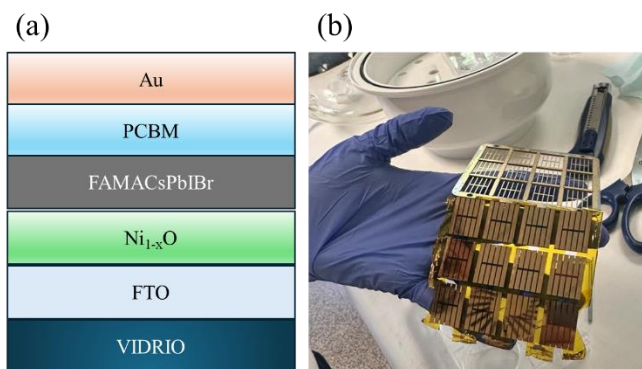


Figura 31: (a) Arquitectura de las PSC con Ni_{1-x}O como HTL y (b) celdas solares elaboradas.

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Reflectancia especular

Para la determinación de espesores en las películas de óxido de níquel sobre sustratos de vidrio se empleó la técnica de reflectancia especular UV-Vis en un rango de longitudes de onda de 300 a 1000 nm empleando un equipo Filmetrics™ F20. Esta metodología considera las constantes ópticas n y k (índice de refracción y coeficiente de extinción, respectivamente) de los materiales a evaluar tomando en cuenta los modelos ópticos del elipsometro J.A. Wollam. Con estos datos se hace una simulación, en donde, se consideran la reflexiones internas y las interferencias, ya se constructivas o destructivas que se da en cada una de las capas. El espectro simulado se ajusta al espectro experimental (Figura 32) buscando la convergencia con este para así determinar el espesor de la capa de interés, puesto que es la variable que se busca conocer.

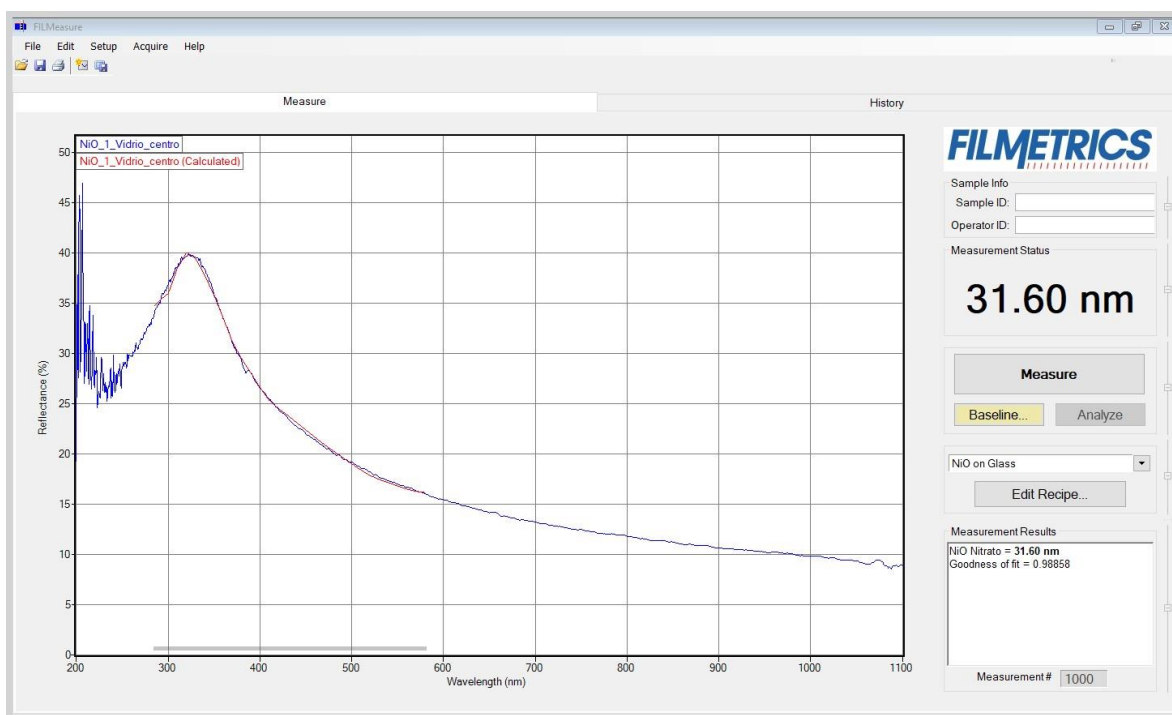


Figura 32: Espectro simulado y experimental para la determinación de espesor por reflectancia especular de una muestra $P - O_2$ con 500 ciclos ALD.

3.4.2 Difracción de rayos X

El estudio de las características estructurales de las películas delgadas de óxido de níquel se llevó a cabo con un difractómetro Panalytical Empyrean en modo rasante, en donde, se empleó un fuente de Cu ($\lambda=0.15405$ nm). El ángulo de incidencia fue variado en el rango de 30° a 90° con pasos de 0.05° y $\omega=0.7^\circ$.

Esta técnica se basa en la ley de Bragg (4.1), la cual explica el fenómeno de difracción de un cristal. Es decir, cuando una radiación monocromática (Rayos-X) incide en un sólido cuyos átomos tienen un arreglo periódico, la dispersión elástica de los rayos x con los átomos resultará en interferencia constructiva en ángulos definidos [100]

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

La ley de Bragg (3.1) en principio solo depende de la simetría del cristal y del ángulo incidente. Ya que, experimentalmente, se hace incidir un haz de rayos X con un ángulo (θ) sobre un cristal que tiene una familia de planos atómicos paralelos, separados por una distancia d , tal como se muestra Figura 33. Este principio establece que la interferencia constructiva o difracción del haz, solo ocurre cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes es un múltiplo entero de su longitud de onda λ .

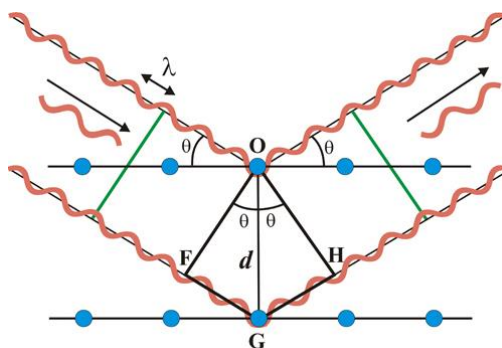


Figura 33: Representación esquemática de la ley de Bragg.

En este trabajo se empleó la medición de haz rasante debido a que esta configuración permite controlar la distancia de penetración en la muestra y así restringir el análisis a solo el material de interés y evitar la dispersión del sustrato. Para el cálculo del tamaño de cristalita se empleó la ecuación de Scherrer (4.2):

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (3.2)$$

Donde, β_L es la anchura a media altura del pico de difracción, K es una constante relacionada a la forma de la cristalita, λ es la longitud de onda de los rayos X y L es la longitud de la cristalita en Armstrong, finalmente θ , es el angulo de Bragg en grados.

4.4.3 Microscopias SEM - TEM

El estudio de la morfología de las películas delgadas de óxido de níquel fue elaborado mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), empleando un equipo Nova NanoSEM 200 operando con 15 kV de energía de los electrones con el detector Helix a bajo vacío. Aquí, las micrografías fueron tomadas con una magnificación de 200,000x en diferentes localizaciones de la superficie de la muestra. Esta técnica se utilizó para identificar granos cristalinos que por técnicas complementarias como AFM y XRD se podrán confirmar.

En esta técnica se utiliza un haz de electrones en lugar de luz para generar imágenes, así es posible incrementar la resolución de la imagen obtenida. Debido a que los electrones se aceleran hasta 30 kV de diferencia de potencial, su longitud de onda se define por la relación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3.3)$$

Aquí, los electrones coliman por medio de lentes electromagnéticas. Además de esto, el microscopio cuenta con bobinas de escaneo que inducen un campo magnético que provoca la deflexión del haz realizando un barrido en la superficie de la muestra. Debido a que los electrones colisionan inelásticamente con la muestra y desprenden otros electrones de regiones cercanas a la superficie que se encuentran ligados al átomo (electrones secundarios) estos son utilizados para crear imágenes de la superficie en alta resolución.

Por otro lado, la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) fue llevada a cabo con un microscopio Nanotech TEM JEOL JEM 2200FS+CS operando a 150 kV, para llevar esto a cabo, todas las mediciones fueron preparadas mediante un procedimiento de extracción con un haz de iones enfocado (FIB). En esta técnica, parte de los electrones provenientes de la fuente son transmitidos, otra parte dispersados y otra más da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones

secundarios, Auger, rayos X, etc. A diferencia del SEM, el TEM emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información estructural y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. El requisito necesario para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que esta sea lo suficientemente delgada (capaza de transmitir los electrones), por lo que se recomienda que no excedan los 100 nm de grosor.

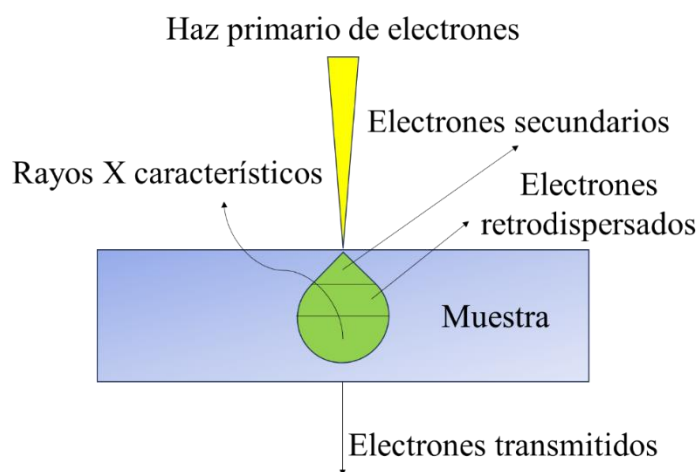


Figura 34: Interacción de la muestra con el haz de electrones generado por SEM y TEM.

3.4.4 AFM

La microscopía de fuerza atómica (AFM) fue empleada en modo contacto para analizar la topografía de superficie, así como evaluar la rugosidad (RMS) con el equipo MFP3D-SA de Asylum Research, para llevar a cabo esta caracterización, se empleó una punta de Silicio con un radio de 9 nm colocada en un cantiléver rectangular modelo AC160TS-R3 con una constante elástica de 26 N/m y una frecuencia nominal de 300 Hz.

Esta técnica de caracterización consiste en la interacción de una punta fina (en el orden de nm) con la muestra a analizar. La punta debe estar anclada a un cantiléver, el cual refleja el haz de luz de un láser, enviándolo a un fotodetector de dos ejes. Debido a que existe una interacción entre la punta anclada al cantiléver y la muestra a analizar, el relieve de la muestra causara movimientos ascendentes y descendentes de la punta y el cantiléver. Provocando que el haz del láser refleje en diferentes áreas del fotodetector, generando un mapa de elevación. El tipo de interacciones que se tienen en esta caracterización son de nivel electrostático,

específicamente de átomos o moléculas de la superficie provocando la repulsión de la punta por el acercamiento de esta a la superficie.

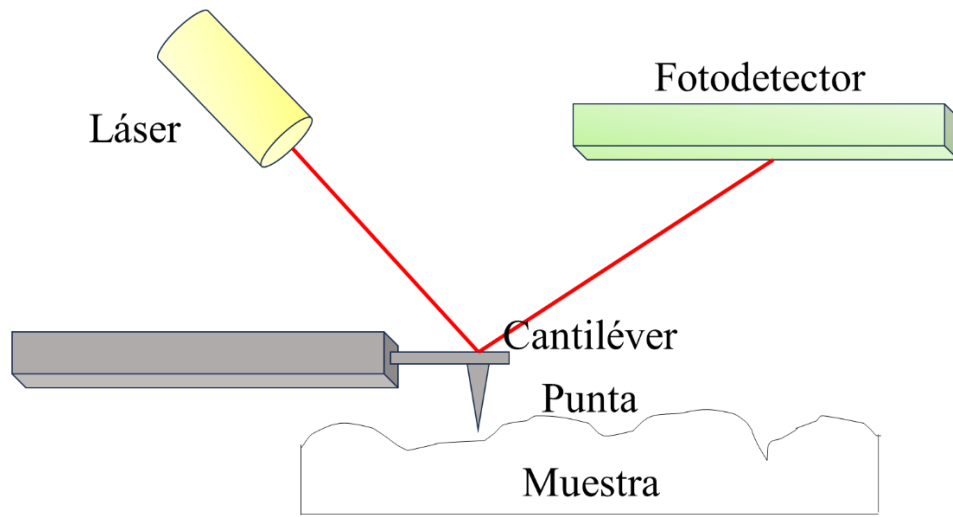


Figura 35: Diagrama esquemático de la caracterización AFM.

3.4.5 UV-Visible

Para el estudio de las características ópticas como transmitancia óptica se empleó la técnica UV-Visible con un espectrómetro Agilent Cary 5000. En esta metodología los espectros fueron tomados en un intervalo de longitudes de onda de 300 a 800 nm. Los datos colectados de esta medición también fueron utilizados para determinar del E_g^{optico} con la metodología de graficas Tauc.

3.4.6 Efecto Hall

Para la determinación de las características eléctricas de las películas de níquel, se empleó la metodología de Efecto Hall con un sistema de mediciones ECOPIA HMS 300. Aquí, es posible determinar la resistividad, movilidad, concentración y el tipo de portadores (n o p) del material a estudiar. Este método se utilizó en conjunto con una medición de conductividad para así determinar la movilidad de las cargas.

La Figura 36 muestra una representación simplificada de la metodología efecto Hall, en donde, un campo eléctrico se aplicó a través del eje x y un campo magnético aplicado a través del eje z . La fuerza F de una partícula de carga q moviéndose en un campo magnético B_z a velocidad v , es dada por la fuerza de Lorentz [101]:

$$F = qv_x \times B_z \quad (3.4)$$

Los electrones y los huecos que fluyen en el semiconductor a través del eje x experimentaran la fuerza de Lorentz debido al campo magnético. Las cargas (electrones y huecos) se deflactan al lado frontal en la dirección -y. En los semiconductores tipo p, habrá una acumulación de carga positiva y para el tipo n, una negativa. Estas cargas crearan un campo eléctrico en la dirección +y, llamado el campo de Hall, el cual producirá un diferencial de potencial a través del semiconductor, este diferencial de potencial es llamado voltaje de Hall y es escrito como:

$$V_H = E_H W \quad (3.5)$$

Aquí, E_H es positivo en la dirección +y. En semiconductores tipo p ($p \gg n$) el voltaje de Hall será positivo, y en un semiconductor tipo n ($n \gg p$), el voltaje será negativo. Es por esta razón que podemos determinar el tipo de conductividad que genera el semiconductor a estudiar.

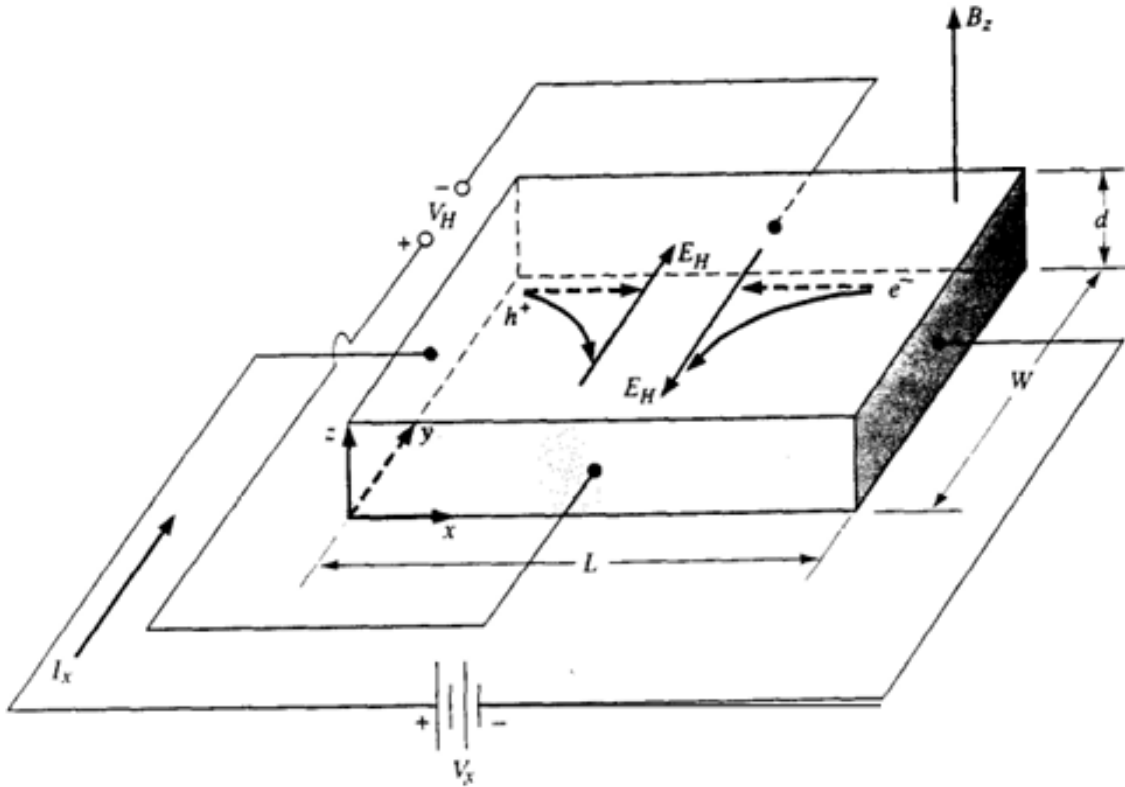


Figura 36: Diagrama esquemático de la metodología efecto Hall [101].

La determinación de la concentración de portadores (n) en un semiconductor, se determina mediante:

$$n = \frac{I_x B_z}{edV_H} \quad (3.6)$$

Y para portadores (p):

$$p = \frac{I_x B_z}{edV_H} \quad (3.7)$$

La movilidad de portadores para un semiconductor tipo n es calculada por:

$$\mu_n = \frac{I_x L}{enV_x W d} \quad (3.8)$$

Y la movilidad de portadores para un semiconductor tipo p es calculada por:

$$\mu_p = \frac{I_x L}{epV_x W d} \quad (3.8)$$

3.4.7 XPS

Para el estudio de las características químicas de las películas delgadas de óxido de níquel sobre sustratos de vidrio y FTO, se empleó el equipo Thermo Scientific™ ESCALAB 250Xi. En donde, se determinó la composición química y los estados de oxidación presentes en las películas sintetizadas. El equipo empleado, cuenta con una fuente de rayos X de Al K α que cuenta con un monocromador de longitud de onda. Para las mediciones se utilizó un *pass energy* de 20 eV y 20 escaneos para cada espectro obtenido. La energía de referencia utilizada para ajustar los espectros obtenidos fue la correspondiente al C 1s localizada en 284.8 eV. El *step size* utilizado para este análisis fue de 0.1 eV.

Esta técnica de caracterización consiste en irradiar la superficie del material a analizar con un haz de rayos X, mientras se mide la energía cinética de los electrones emitidos, entonces se grafica cuantos electrones se emitieron para determinada energía. Esta técnica, se basa en el proceso de fotoemisión de los electrones, el cual sucede por la absorción de los rayos X, es decir, cuando un átomo absorbe este fotón, se puede emitir un electrón, aquí, su energía cinética dependerá de la energía del fotón de rayos X y la energía de enlace del electrón, en otras palabras, dependerá de que tan fuerte este unido el átomo (4.9).

$$KE = h\nu - BE - \varphi \quad (3.8)$$

Los picos generados en el espectro XPS se originan de los fotoelectrones de los niveles cercanos al núcleo. En estos espectros, se utiliza la notación espectroscópica y se refieren a los orbitales de donde provienen estos electrones, esta notación está compuesta de cuatro número cuánticos: el numero cuántico principal n , secundario l , angular total j ($j=l+s$) y el espín s ($s=\pm 1/2$). El numero cuántico l determina la forma de los orbitales, ya que, cuando es igual a 0 es un solo pico y cuando $l>0$ se presenta un doblete. La diferencia de energía entre el centro de cada pico se conoce como “*doblamiento spin-orbital*”. La razón de áreas entre cada pico es independiente para cada orbital, tal como se muestra en la Figura 37 [102].

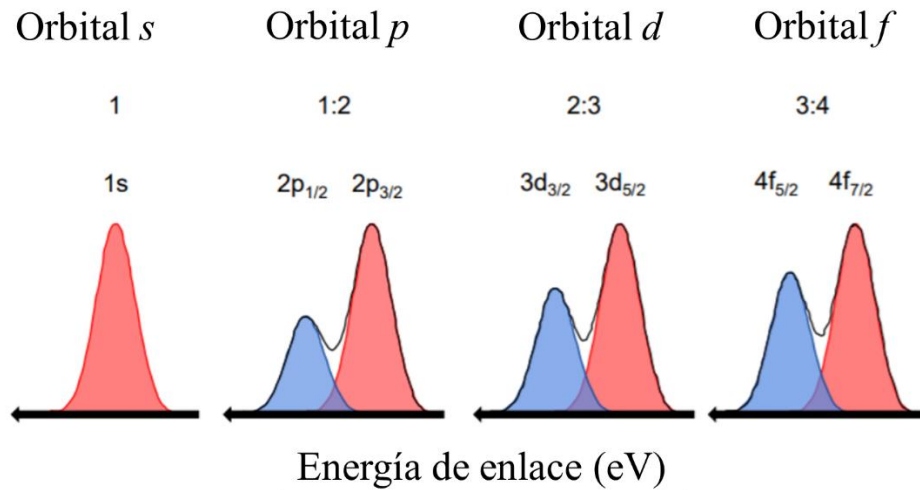


Figura 37: Relación entre áreas de los picos XPS [102].

Para realizar un análisis cuantitativo, posterior a realizar el proceso de ajuste de los espectros XPS, es posible calcular la concentración atómica de los elementos con ayuda de (3.9):

$$n_i = \frac{I_{ij}/S_i}{\sum I_i/S_i} \quad (3.9)$$

En donde, I_{ij} es el área del pico y S_i es el factor de sensibilidad del elemento. Este último dependerá a su vez de la sección transversal de fotoionización y de la distancia del camino libre medio. Además de establecer un porcentaje presente de cada elemento, es posible proponer relaciones entre ellos para establecer una formula química empírica del compuesto o compuesto presentes en la superficie [102].

3.4.8 UPS

Las mediciones UPS fueron empleadas para determinar la estructura electrónica de las películas sintetizadas. Para esto, se empleó un AXIS SUPRA (KRATOS) equipados con una fuente de He-I (21.1 eV). Para la determinación de la función de trabajo y el máximo de banda de valencia, se aplicó un voltaje bias de -7 eV para alinear el nivel de fermi a un valor de energía conocido. Una vez establecido el nivel de fermi (E_f), es posible realizar la determinación del máximo de la función de trabajo (ϕ) mediante la relación:

$$\phi = h\omega - E_{cutoff} + E_f \quad (3.10)$$

En donde, $h\omega$ es la energía de la fuente (21.22 eV), E_{cutoff} es la energía de corte (*secondary electron cutoff*) determinada de la Figura 38.

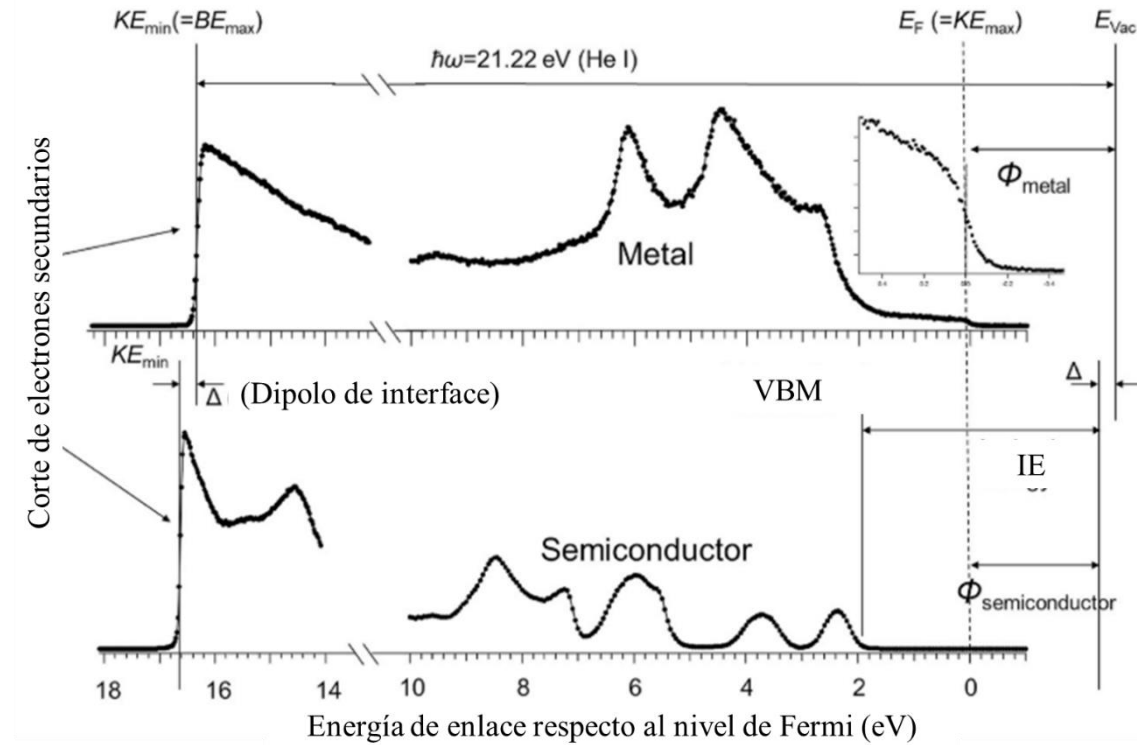


Figura 38: Espectro típico UPS de un metal y un semiconductor [103].

De la Figura 38, se puede observar que, para la determinación del máximo de banda de valencia, hay que analizar el espectro a energías de enlace bajas. Donde el conteo de electrones es muy bajo.

3.4.9 REELS

La metodología REELS fue empleada para la determinación del band gap electrónico (E_g^{REELS}) de las películas de óxido de níquel. Para esto, se empleó un fuente de electrones de 1 keV. Esta técnica se basa en las interacciones de electrones proyectados hacia la muestra, provocando dispersiones elásticas e inelásticas. Las interacciones inelásticas son las que dan forma al *background* de los espectros y proporcionan la mayor cantidad de información. Uno de los fenómenos de dispersión de interés involucra, la interacción con los electrones de la muestra que ocupan el máximo de banda de valencia. Debido a las reglas de cuantización de la energía en las bandas electrónicas, esta interacción toma lugar entre el electrón proyectado con una energía inicial E_{ki} cederá parte de su energía a los electrones del máximo de banda de valencia. La mínima transferencia de energía que puede ocurrir será igual a la diferencia entre E_c y E_v , dado que el mínimo de banda de valencia es el nivel más cercano al máximo de banda de valencia. Por lo tanto, dicha diferencia por definición es el E_g^{REELS} del material.

Capítulo 4

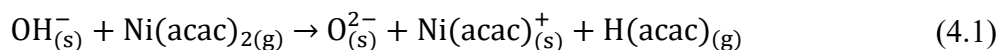
4. Etapa 1: Resultados y discusión

4.1 Crecimiento de Ni_{1-x}O por ALD

Para una correcta síntesis ALD del Ni_{1-x}O usando Ni(acac)₂ como precursor organometálico se requiere un exceso de presión de vapor en específico, esto con el fin de que los vapores Ni(acac)₂ lleguen a la superficie del sustrato y así lograr la primer semireacción. Así que, primero, se debe considerar la estabilidad térmica del Ni(acac)₂, ya que, para lograr esto se requiere aplicar un “*booster*” previo al primer pulso de la reacción. Cabe destacar que la presión necesaria para el Ni(acac)₂ es de 2 a 3 mbar, la cual es lograda a una temperatura de 130 a 230°C [79,80,94,104–109]. Debido a esto y a las capacidades del recipiente de acero inoxidable donde se contiene el Ni(acac)₂, se seleccionó una temperatura de (T_{prec}) 180°C, acompañado de un booster de 2 seg, donde, estas fueron constantes en todos los experimentos.

Para realizar el estudio del crecimiento del Ni_{1-x}O por medio de ALD, se propusieron dos posibles mecanismos de reacción, empleando particularmente H₂O y O₂ como agente oxidante. Estos mecanismos son propuestos a base de lo reportado por Utrainen y colaboradores [79], donde se reportaron los mecanismos de reacción para Ni(acac)₂ y O₃ como precursores en las reacciones ALD:

Las reacciones propuestas quedan descritas de la siguiente manera:



Donde, el subíndice _(s) se refiere a las especies quimisorbidas o un sólido; el subíndice _(g) denota a especies gaseosas desorbidas. En (5.1) se describe el primer medio ciclo (Figura 39). Aquí, se muestra la disociación térmica y quimisorción del Ni(acac)₂ sobre la superficie del sustrato formando enlaces O-Ni(acac) y H(acac)_(g) como primer subproducto. En la ecuación (5.1), O_(s)²⁻ y Ni(acac)_(s)⁺ son producidos por los grupos hidroxilos en la superficie de la muestra; esta semireacción es reportada en la literatura para moléculas similares

empleadas en el proceso ALD [79,92,109]. Para tener un mecanismo de reacción real, es necesario hacer un estudio *in situ* durante el proceso de síntesis de las películas delgadas, sin embargo, proponemos la ecuación (4.1) como una reacción simplificada y describiendo una situación ideal. Durante el segundo medio ciclo de la síntesis TALD empleando H₂O como agente oxidante, el Ni(acac) es oxidado (4.2), formando H(acac) como subproducto. Simultáneamente, se producen grupos hidroxilos en la superficie de la película, formando O-NiOH. Se debe de considerar que algunas derivaciones pueden ocurrir en este mecanismo ideal, dado que el H₂O tiene reactividad insuficiente para disociar los ligandos acetilactonato; esto último puede provocar remanentes no disociados o forma ligandos con un alto contenido de carbono, CO₂ y diferentes especies de oxígeno en el proceso, tal como se muestra en la Figura 39.

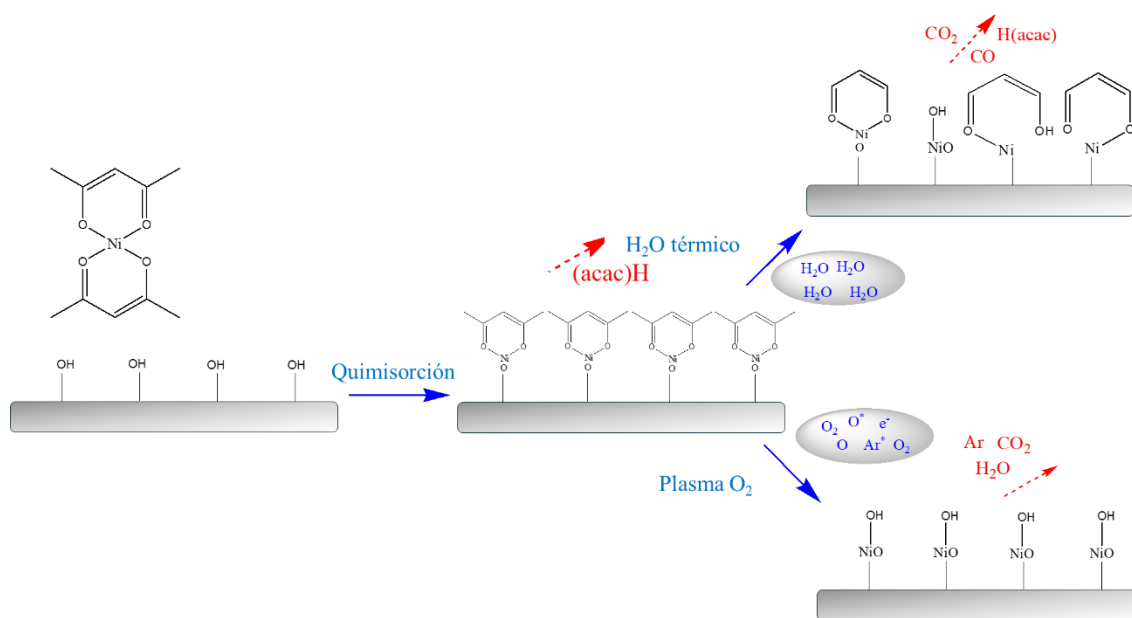
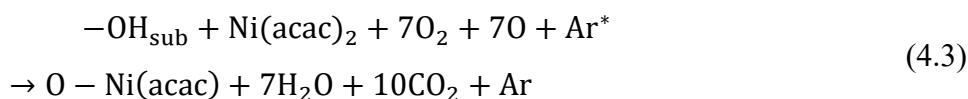
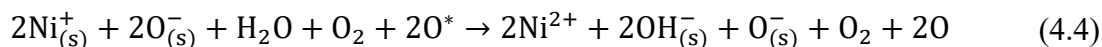


Figura 39: Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis TALD y PDALD.

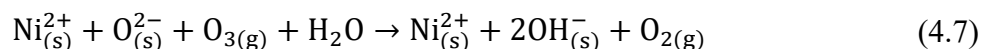
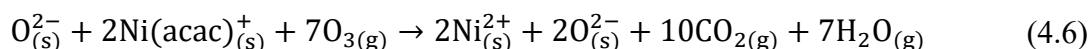
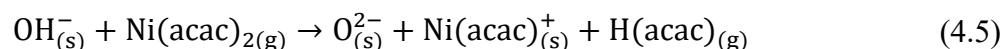
En el caso de usar plasma de O₂ como agente oxidante, las reacciones se vuelven más complejas dado que existe la presencia de diferentes especies y radicales de plasma en el segundo medio ciclo:





Aquí, proponemos una reacción simple que produce CO_2 , H_2O (4.3), y grupos hidroxilos en la superficie de la muestra (4.4). La Figura 39 presenta un esquema general de la reacción, donde el sustrato favorece la formación de H_2O y grupos hidroxilos durante el paso de oxidación, debido a que los radicales de plasma son altamente reactivos y tienen la suficiente energía para disociar los ligandos del acetilacetato de níquel [27]. Este mecanismo asume que la quimisorción de $\text{O}_{(s)}^{2-}$ y $\text{OH}_{(s)}^*$ es similar a la oxidación con H_2O (4.2), con la clara diferencia que el H_2O está siendo producida en el primer medio ciclo (4.3).

Por otro lado, el usar plasma de O_3 requiere la consideración de diferentes especies de oxígeno y radicales de plasma. Utriainen y colaboradores [92] propusieron un proceso compuesto de las siguientes reacciones:



Aquí, el $\text{Ni}(\text{acac})_2$ es disociativamente adsorbido (4.5) y los ligandos acac libres son liberados como $\text{H}(\text{acac})$ gaseoso. En la ecuación (4.6), el ligando adsorbido es oxidado, formando CO_2 y H_2O .y finalmente, en el paso (4.7) el H_2O forma como subproducto es adsorbida disociativamente formando grupos OH^- en la superficie de las películas. Las tasas de formación dependen de la disponibilidad del oxígeno durante los pasos intermedios, los cuales pueden crear un obstáculo para un eficiente crecimiento de las películas.

Además, se debe de considerar que el tipo de agente oxidante determina el grado de disociación molecular del $\text{Ni}(\text{acac})_2$ y los subproductos formados, influenciando la pureza y el tipo de conductividad de las películas de Ni_{1-x}O formadas. Acorde a este estudio, el plasma de O_2 el plasma provee una oxidación mucho más eficiente en comparación con el O_3 y H_2O para ambas variantes del ALD. El uso de plasma de oxígeno lleva a formación de moléculas de agua produciendo grupos hidroxilos en la superficie que intercambian con el $\text{Ni}(\text{acac})$,

haciendo una sinergia química con los grupos oxígenos adsorbidos. Estos mecanismos no pueden ser logrados con los otros agentes oxidantes.

La Figura 40(a) muestra los GPC para las películas de Ni_{1-x}O depositadas sobre sustratos de vidrio empleando 1000 ciclos ALD. Aquí, se observan tres claros grupos de GPC: donde, los más pequeños son de ~ 0.01 nm/ciclo, logrados por la síntesis TALD. Los valores de GPC para las muestras oxidadas con $\text{T} - \text{O}_3$ y $\text{T} - \text{H}_2\text{O}$ son menores a las 0.04-0.07 nm/ciclo reportados en la literatura [92,94,104]. Cada diferencia puede ser asociada a la insuficiente disociación del $\text{Ni}(\text{acac})$ durante el segundo medio ciclo ALD. Las variaciones de los mecanismos de reacción ideales (5.1) y (5.2) son adscritas a que el agua y el ozono, no son lo suficientemente reactivos para disociar los ligandos acac, o por la formación de ligandos con un alto contenido de carbón (Figura 39). Esto, también puede ser atribuido a las bajas energías cinéticas de reacción debido a las temperaturas que fueron empleadas o a la baja saturación en la superficie debido a la interferencia estérica “*steric hindrance*” producida por las especies $\text{Ni}(\text{acac})_2$ adsorbidas y no disociadas en la superficie. La solución a este problema puede ser incrementando las temperaturas dentro de la cámara de reacción, las cuales permitirán aplicar la ley de Arrhenius para cinéticas de reacción con la tasa $\propto \exp(-1/T)$, favoreciendo a la disociación del $\text{Ni}(\text{acac})_2$ en fase gaseosa. Sin embargo, esta solución no fue rentable para este estudio, ya que buscamos producir películas de alta calidad para aplicaciones optoelectrónicas que pueden ser crecidas sobre sustratos flexibles. Este requerimiento, no es compatible con las altas temperaturas de deposición.

Los GPC de 0.05 nm/ciclo fueron obtenidos para la síntesis de Ni_{1-x}O con $\text{P}-\text{H}_2\text{O}$ y $\text{P}-\text{O}_3$ como agente oxidante, respectivamente y el valor de GPC más alto fue para la síntesis $\text{P} - \text{O}_2$ como agente oxidante, el cual fue posible debido a las especies involucradas, tales como radicales de plasma, los cuales también favorecen a disminuir la temperatura de síntesis dentro del reactor [27]. Así que podemos asumir que en la síntesis PALD, el segundo medio ciclo promueve la formación de grupos hidroxilos/ radicales sobre la superficie (5.4) bajo la acción del plasma (Figura 39).

Para tener un mejor entendimiento de la síntesis $\text{P} - \text{O}_2$, la cual mejor mostro mejores GPC, determinamos la región de saturación ALD (Figura 40 (b)), mediante la síntesis de diferentes películas de Ni_{1-x}O bajo las mismas condiciones de síntesis y solo variando el tiempo de

exposición del $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Inicialmente, es posible ver que le GPC incrementa linealmente cuando se emplean pulsos de 50 a 250 ms. La región de saturación toma lugar a partir de 500 a 3000 ms, llevando a GPC casi 0.07 nm/ciclo. Este comportamiento es el esperado cuando el volumen del gas adsorbido por el precursor $\text{Ni}(\text{acac})_2$ incrementa, encontrando la región de saturación para pulsos superiores a los 500 ms. Estos valores de GPC son mayores a los encontrados en la literatura [84].

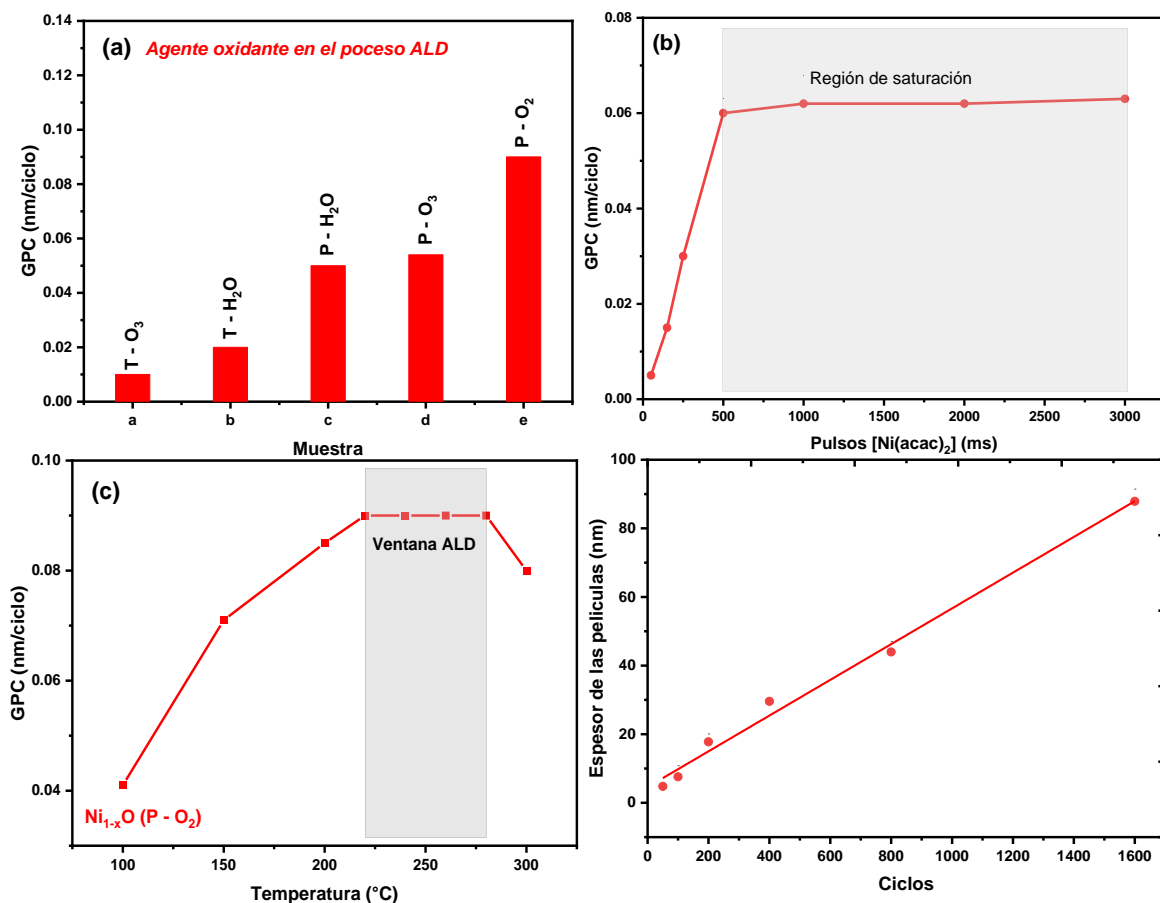


Figura 40: (a) GPC de las síntesis TALD y PDALD, (b) región de saturación para el $\text{Ni}(\text{acac})_2$, (c) tasas de crecimiento en función de la temperatura y (d) espesor en función del número de ciclos para la síntesis PDALD, empleando O_2 como agente oxidante.

Para la temperatura de 100 a 200°C y 1000 ms de pulsos $\text{Ni}(\text{acac})_2$, se obtuvieron GPC de 0.04 a 0.08 nm/ciclo. La ventana ALD fue encontrada a temperaturas de 200 a 260°C (Figura 40 (c)) con una GPC constante de 0.08 nm/ciclo. La disminución del GPC a altas temperaturas puede ser explicada por la reducción de grupos hidroxilos en la superficie de la película, produciendo material de Ni_{1-x}O más denso, debido a las reacciones de

deshidroxilación activadas térmicamente. Este comportamiento ha sido observado para $\text{Ni}(\text{MeCp})_2$ oxidado con O_2 [27,71]. El espesor de nuestras películas depende linealmente del número de ciclos (Figura 40 (d)). Para elaborar este gráfico, empleamos el mismo tiempo de exposición (1000 ms) y temperatura del sustrato de 220°C . Las temperaturas de reacción favorecieron los procesos de disociación del $\text{Ni}(\text{acac})_2$. En general, la Figura 40 nos da a entender que la síntesis P- O_2 , es la mejor técnica para la obtención de películas de Ni_{1-x}O no estequiométricas. Los resultados obtenidos son prometedores debido a la sinergia de oxidación entre los grupos $\text{OH}_{(\text{s})}^-$ y $\text{O}_{(\text{s})}^-$ adsorbidos, al igual que el intercambio de ligandos con el $\text{Ni}(\text{acac})_{(\text{s})}^+$ quimisorbido. Esta química superficial no fue igual para el H_2O y O_3 y la formación de grupos ionizados OH^- y la alta densidad de especies de oxígeno ionizadas también favorecen la disociación del $\text{Ni}(\text{acac})_2$ e incluso de algunas especies derivadas del mismo.

4.2 Análisis estructural

La Figura 41 muestra el espectro GIXRD de las películas de Ni_{1-x}O sintetizadas con 1000 ciclos ALD sobre sustratos de vidrio y empleando diferentes agentes oxidantes. El espectro de las películas TALD y PALD es diferente, ya que las películas depositadas por TALD muestran mayor cristalinidad, mientras que las de PALD tienden a ser amorfas. Estas diferencias son consecuencia de usar una menor temperatura de depósito, donde la energía de activación no es suficiente para completar las reacciones entre el $\text{Ni}(\text{acac})_2$ y los diferentes agentes oxidantes, causando que el $\text{Ni}(\text{acac})_2$ se condense y forme impurezas de carbón en la película. Este resultado está en contraste a lo reportado por la referencia [79]. Donde, las partículas cristalinas fueron obtenidas por medio de PELAD empleando O_2 como agente oxidante. A pesar de que el ozono es muy reactivo, se requirieron dosis considerables de precursor para la saturación de la película en la superficie a 220°C , lo cual indica una cinética de reacción relativamente baja. En el presente estudio, todas las películas de Ni_{1-x}O son policristalinas y su espectro tiene tres reflexiones características en las direcciones (111), (200) y (220) de la red de NiO , respectivamente. Cada combinación de picos es característica al grupo de simetría Fm-3m y tomando como referencia la carta JCPDS 47-1049, identificamos cada pico como perteneciente a la estructura cubica “rock salt”.

Mediante la síntesis con plasma se puede determinar que favorece al crecimiento de las películas delgadas debido a la alta reactividad de las especies ionizadas, sin embargo, esto no quiere decir que mejore los mecanismos de nucleación. Es por esto, que las especies quimisorbidas pueden desorberse cuando los iones de plasma chocan contra la superficie de las películas. La cristalinidad más baja de la síntesis con plasma también puede asociarse a la energía de plasma insuficiente que no logra mantener el orden cristalino debido a la corta longitud de difusión de la superficie [80,104,110–113].

Ninguna de las películas sintetizadas en nuestro estudio presento patrones correspondientes a Ni o Ni_2O_3 y el tamaño de cristalita correspondiente al pico (220) puede ser estimado con la fórmula de Scherrer, teniendo valores de 12.2 nm y 14.4 nm para la síntesis T – O_3 y T- H_2O , respectivamente. Estos resultados sugieren que, independientemente del agente oxidante empleado, la cristalinidad es muy pequeña.

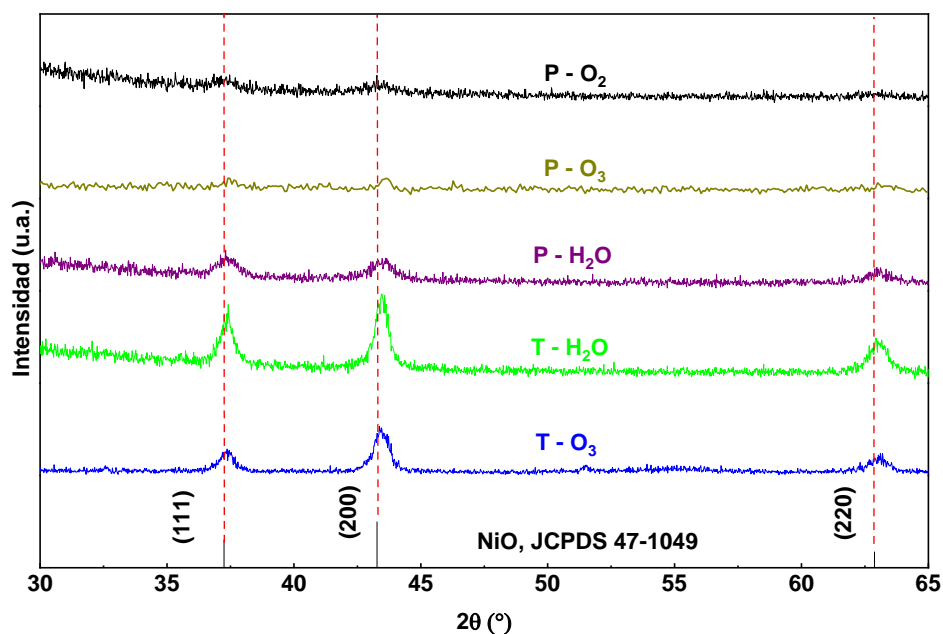


Figura 41: Patrones de difracción correspondientes a las películas de óxido de níquel sintetizadas por PALD y PDALD.

Para estudiar el espesor de la capa interfacial, empleamos la técnica de HRTEM de las muestras más representativas de Ni_{1-x}O (Figura 42). Donde, la interfase de SiO_2 es de 1.5 nm de espesor, formada entre la película sintetizada y el sustrato de silicio (Figura 42 b). Todas

las películas tienen una buena adhesión a la superficie y una difusión característica. Además, los espesores obtenidos son acorde a los obtenidos por reflectancia espectral.

Las muestras PALD y TALD tienen ligeras diferencias en términos de grado de cristalinidad. Ambas muestras son policristalinas, El patrón SAED (Figura 42 f) muestra más regiones de cristalinidad para las muestras T – H₂O en comparación con las regiones amorfas de la muestra P – O₂ (Figura 42 c). Estos resultados son acordes con los obtenidos por XRD. En las imágenes de HRTEM, se puede observar crecimientos columnares de pequeños cristales orientados en la dirección $\langle 200 \rangle$. Algunos anillos de difracción son visibles en las imágenes SAED (Figura 42 c y f) para las películas estudiadas. La Figura 42 F, muestra distancias interplanares entre los planos (200) y (111) de 2.1 y 2.4 Å, respectivamente, el cual es consistente con la estructura FCC de las películas.

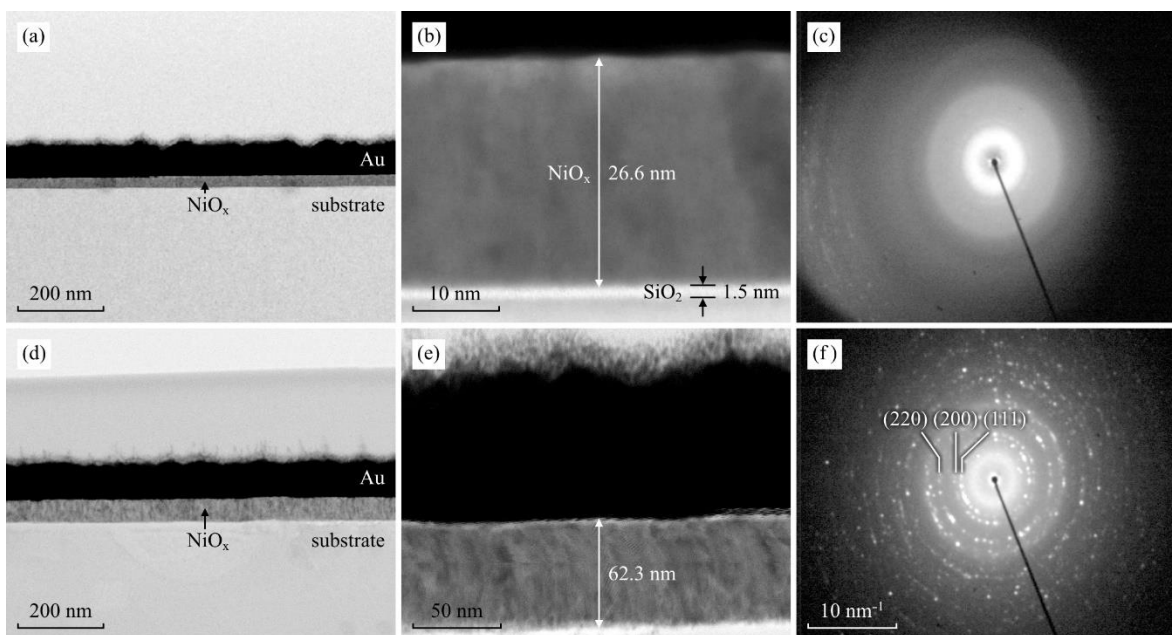


Figura 42: (a), (b), (d), (e) imagen de sección transversal e (c) (f) imagen de difracción de electrones por TEM.

4.3 Topografía y morfología de superficie

La Figura 43(a-e) muestra las micrografías SEM de las películas de Ni_{1-x}O depositadas sobre sustratos de vidrio. La morfología de superficie depende fuertemente del agente oxidante empleado, Además, existe una clara diferencia en la densidad de empecinamiento y geometría de superficie de las partículas observadas en las micrografías. Las características

de las muestras T – O₃ y T – H₂O pueden ser explicadas como un efecto de la “*sterical hindrance*” y la baja temperatura de síntesis, la cual reduce las intensidades de nucleación.

El proceso PALD es más reactivo, el cual es claro para la muestra P – H₂O, donde muestra cristales grandes y bien definidos con tamaños de 150 nm; estos pueden aparecer solo bajo condiciones de alta disociación del Ni(acac)₂. En este caso, la cobertura superficial está lejos de ser uniforme, con un considerable número de “*pinholes*”. A pesar de que las partículas en la superficie son grandes, sus agregados parecen ser de carácter metálico, lo cual será discutido en la sección de XPS. Los reportes en la literatura del PEALD mencionan que unos de los supproductos generados por el plasma son especies O⁻, OH⁻ y H⁻ [27]. Entre estas especies altamente reactivas, el H⁻ requiere especial atención, ya que, acorde al estudio teórico de Cu(acac)₂ [109], las moléculas de hidrogeno pueden disociar los enlaces metal-oxigeno. Desde esta perspectiva, con los radicales H⁻ generándose en el segundo mediocilo, es posible que exista una reducción incontrolable, produciendo una mezcla de níquel con oxido de níquel. Este problema, puede ser resuelto empleando purgas más largas y/o reduciendo el tiempo de exposición del plasma. En otras palabras, el plasma de agua favorece a los procesos de reducción; ya que los iones de hidrogeno pueden reducir las moléculas Ni(acac) [109], llevando al crecimiento incontrolado de Ni y NiO, es decir Ni_{1-x}O no estequiométrico [113].

Un mayor grado de empaquetamiento en la superficie de las muestras P – O₃ y P – O₂ es evidente, en comparación de la muestra P-H₂O. Esto puede ser atribuido a la acción de las especies de hidrogeno ionizado y densidad elevada de grupos OH, los cuales pueden balancear el intercambio molecular en la superficie de la película. Este fenómeno puede ser visualizado con un modelo geométrico simple descrito por Ylilammi [114]. En términos de la topografía de superficie óptima para una capa HTL, la síntesis P – O₂ y T – O₃ son las más recomendables. En general, la síntesis con plasma (a excepción de las P – H₂O) permite obtener películas continuas y libre de defectos con una superficie homogénea. La estructura de superficie observada aquí está acorde a lo reportado en la literatura para la síntesis de NiO mediante CVD y ALD [111,115].

La conclusión similar sobre la morfología de las películas puede ser obtenida de los datos AFM (Figura 44), la cual fue usada para determinar la rugosidad (RMS) de la superficie

(Figura 43 (f)). Donde, las rugosidades más altas observadas son atribuidas a la síntesis térmica de ALD con valores RMS de 5.72 y 4.75 nm, para las películas T – H₂O y T – O₃, respectivamente. Las altas rugosidades son esperadas para granos formados aleatoriamente, debido a la alta movilidad durante el proceso de descomposición térmica del Ni(acac)₂, tal como se ha reportado para el NiCp₂ [116]. La “*steric hindrance*” puede contribuir a la naturaleza heterogénea de las muestras de TALD.

Por otro lado, la síntesis de ALD con plasma produce películas con una ligeramente más baja rugosidad: 2.83 y 3.09 nm para la síntesis P – O₃ y P – O₂, respectivamente. La muestra P – H₂O muestra RMS de 15.36 nm debido a su irregular morfología de superficie con grandes granos y pinholes (Figura 43 c). En base a los datos presentados, las películas obtenidas con plasma de ozono y oxígeno son las que presentan mejor calidad debido al bajo número de defectos y alto grado de cobertura de la superficie.

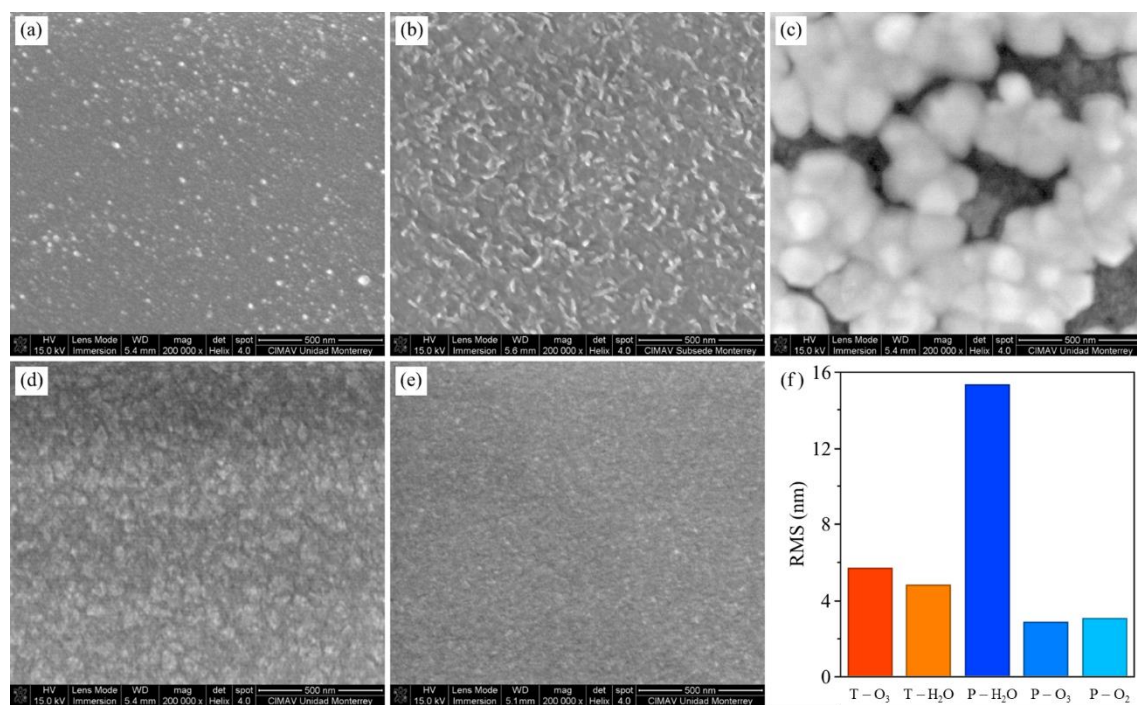


Figura 43: (a)-(e) Micrografías SEM, (f) rugosidad de la superficie de películas delgas de óxido de níquel obtenidas por TALD y PDALD.

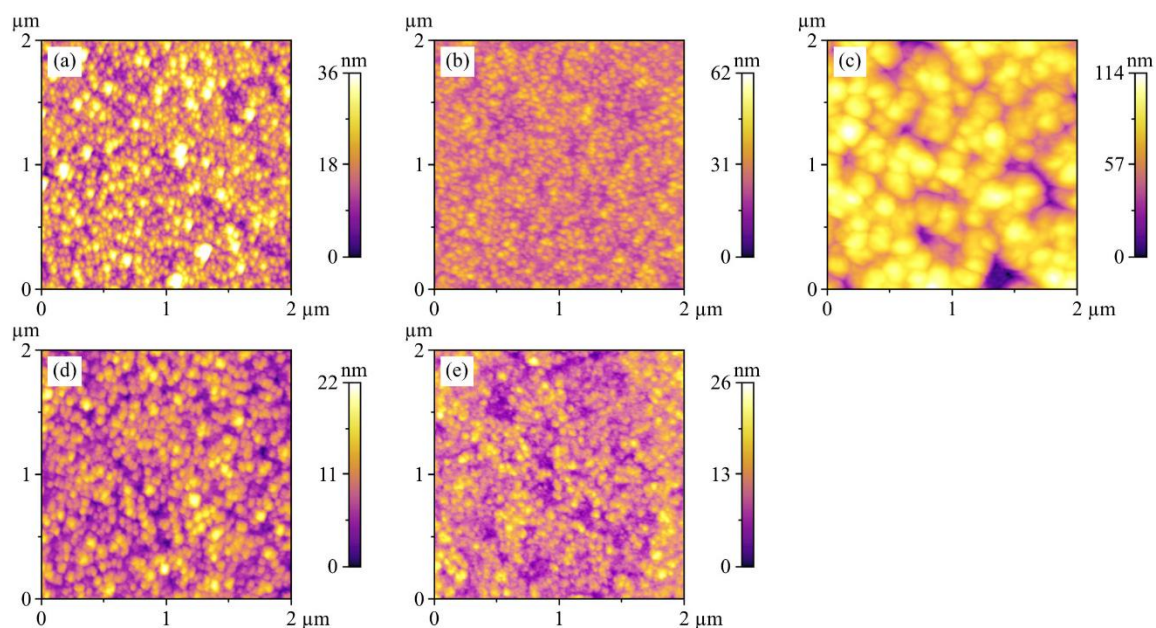


Figura 44: Topografía de superficie en películas delgas de óxido de níquel obtenidas por TALD y PDALD.

4.4 Química de superficie

Previo a las mediciones, la superficie de las muestras fue limpiada mediante un “etch” con iones de Ar^+ (500 eV) por 30 s. Los espectros de fotoemisión de las películas de Ni_{1-x}O fueron empleados para estudiar el sistema de defectos, estados de oxidación y la composición química relativa. El carbono 1s localizado a 284.8 fue utilizado para el alineamiento de los espectros. Los espectros de alta resolución correspondientes al C 1s, Ni 2p y O 1s fueron deconvolucionados usando el software AAnalyzer con perfiles de picos de Voigt y Gaussianos [117]. Antes de esto se removió el “background” mediante el procedimiento Shirley y Tougaard [118]. Los niveles fueron correlacionados con los picos principales para mantener el FWHM constante para cada componente. El ajuste para el Ni 2p fue realizado empleando los datos de doblamiento spin-orbital. Para calcular la relación Ni:O, fue muy importante distinguir los enlaces químicos con las energías que se sobreponían, ya que esta es una consecuencia de electronegatividades similares de los átomos cercanos/vecinos. Los datos de la literatura son inciertos sobre las posiciones de los enlaces O 1s, específicamente los que corresponden a el rango de energía de enlace 531-532 eV donde las vacancias de oxígeno, los grupos hidroxilo y los picos de enlaces covalentes se sobreponen. Es por esta

razón, que la deconvolución fue elaborada con el mínimo número de picos, aplicando las correcciones de intensidad del pico correspondiente.

La Figura 45 muestra el espectro de fotoemisión de C 1s en las películas de Ni_{1-x}O . Donde, el espectro mostraba contribuciones C-OH/C-O-C y O-C=O. Estos enlaces tienen picos en 286.1 eV y 288.8 eV, que son usualmente producidos por subproductos de la reacción del $\text{Ni}(\text{acac})_2$. La composición química calculada confirma la alta concentración de C (% at.) en las películas T – H_2O y P – H_2O (Tabla 5). La presencia del carbón en la superficie puede ser atribuida a la disociación insuficiente del $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (Figura 39); la muestra que presento una cantidad más grande de contaminantes (52%) es asociado a la muestra T – H_2O (Tabla 5). Se observa la presencia de carbonatos (O-C=O) con concentraciones del 1 al 7%, donde, no se observa una gran diferencia entre la síntesis de ALD térmico y plasma. La concentración más grande de carbonatos corresponde a la muestra P – H_2O , la cual destaca por su alta rugosidad y por su naturaleza no estequiométrica. Esto es importante, ya que se debe de controlar el contenido de carbonatos en la superficie, ya que estos pueden producir cambios en las propiedades eléctricas y modificar la estructura electrónica de las películas, así como mejorar sus características como HTL en su desempeño en celdas solares.

En este sentido, podemos asumir que el H_2O disocia el $\text{Ni}(\text{acac})_{(\text{s})}^+$ formando NiOH (5.2). Así que, una posible forma de incrementar la eficiencia de las síntesis de ALD consistiría en incrementar la temperatura del sustrato para lograr el nivel preciso en el que la ley de Arrhenius para reacciones cinéticas pueda ser logradas, tal como se mencionó previamente. Por otra parte, la concentración de contaminantes es mas reducida en la síntesis PEALD, mostrando una mejor oxidación del $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Donde, las películas sintetizadas por este medio presentaron un grado menos de contaminantes en comparación con otras reportadas en la literatura [111]. La síntesis P – O_2 fue la que presento una menor cantidad de contaminantes (Tabla 5). Asumimos que las especies $\text{O}_{(\text{s})}^{2-}$ causan una mejor disociación de las especies quimisorbidas en la reacción (5.4). El plasma de agua (P – H_2O) puede ser altamente reactivo, y algunas especies pueden causar la reducción del $\text{Ni}(\text{acac})$ logrando tamaños de partículas de 100 nm, las cuales presentan carácter no estequiométrico, en contraste con la síntesis T – H_2O .

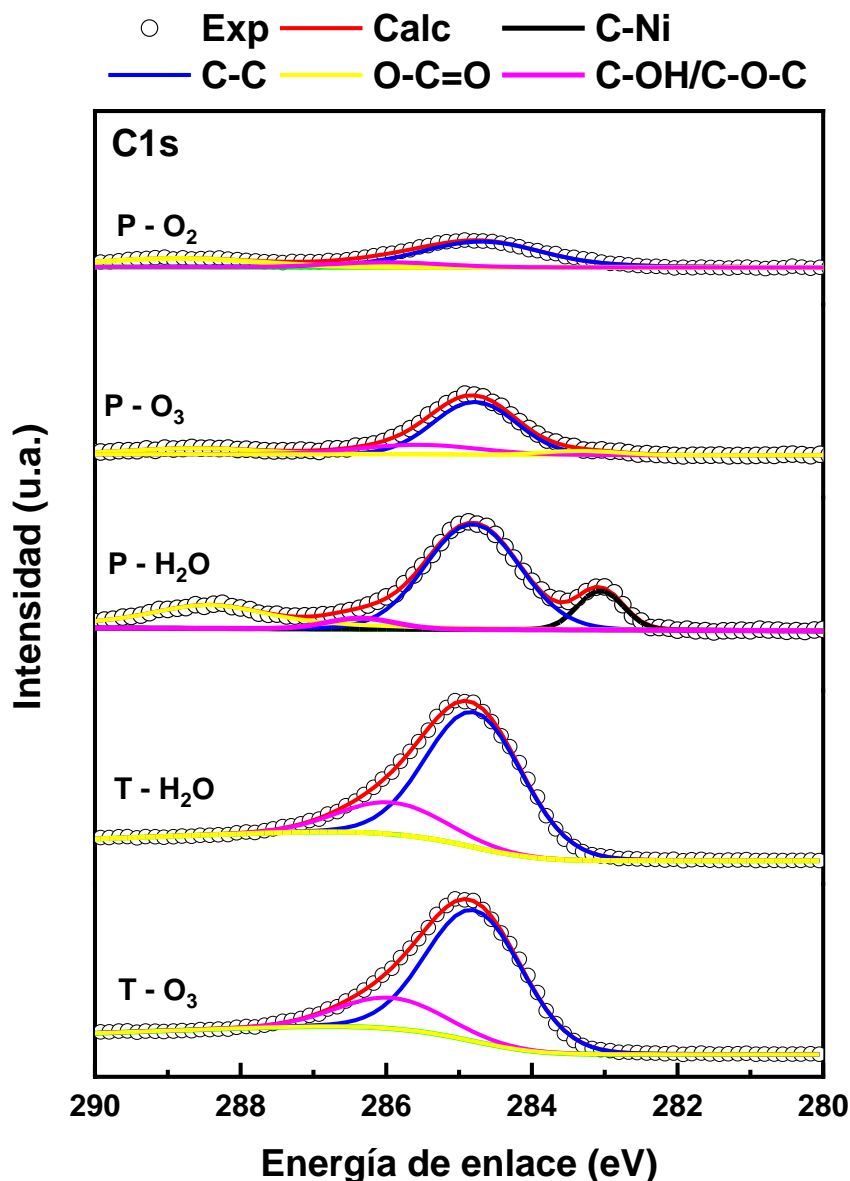


Figura 45: Espectros de C 1s de películas de óxido de níquel por ALD.

La Figura 46, presenta el espectro de fotoemisión del Ni 2p. Donde, todas las muestras presentan un complejo set de multipletes característico de óxidos e hidróxidos metálicos, el cual complica la identificación de los picos individuales. Nuestro equipo permite la medición experimental de los picos con una precisión de ± 0.3 eV. En los espectros obtenidos, seis picos característicos fueron identificados en 854.9, 856.3, 858.3, 861.6 y 866.8 eV; los cuales corresponden a los estados de oxidación del Ni^{2+} , Ni^{3+} y satélites “shake-up” [119]. La señal del Ni 2p puede ser asociada con configuraciones de níquel $3d^{10}L^2$ (perteneciente a la contribución Ni^{2+}), $c3d^8$ y $c3d^9L$ (ambas correspondientes al Ni^{3+}), donde “c” representa un

hueco localizado en el nivel 2p, y “L” corresponde a un hueco asociado con el enlace ligando [120,121]. El conocimiento de las diferentes configuraciones de níquel ofrece un mejor entendimiento de las coordinaciones entre anión catión en este material. En todos los espectros de Ni 2p presentados en la Figura 46 (a) se presenta la señal del Ni^{2+} , los satélites “shake-up” y la señales relacionadas a transferencia de carga (banda localizada a 1.5 eV del pico Ni^{2+}) causado por el corrimiento químico del Ni^{3+} en la superficie de las películas [122,123] confirmando la presencia de grupos hidroxilos. Las tres señales principales asociadas con el doblete Ni^{2+} y Ni^{3+} están a 17.6 eV de energía de enlace. El pico localizado a 854.9 eV puede ser adscrito a los iones Ni^{2+} que están coordinados octahedralmente (NiO_6), los cuales son asociados con la fase cubica del NiO [121,123,124]. Este tipo de simetría fue obtenida por los espectros obtenidos mediante XRD, presentados en este trabajo. Los pico Ni^{3+} son asociados con una fase piramidal NiO_5 , producidos en 856.3 eV, los cuales pueden ser corrido a 858.3 cuando una dispersión no localizada está presente, mostrando la distorsión de la estructura octahedral de las películas de Ni_{1-x}O .

La forma de los espectros de fotoemisión nos da una distinción clara entre los agentes oxidantes empleados. Si los agentes oxidante empleados fue H_2O en modo térmico o con plasma, la forma del espectro Ni 2p se afecta claramente, debido las oxidaciones no eficientes. La muestra de P – H_2O tiene un pico en 852.9 eV, el cual puede ser asignado a Ni^0 que se forma por los procesos de reducción mencionados anteriormente. Para esta muestra, la relación Ni:O es baja (0.71), lo cual enfatiza la eficiencia de los O e OH ionizados para disociar el $\text{Ni}(\text{acac})^+$ quimisorbido. La relación Ni:O para la muestra T – H_2O es alta (1.44), la cual puede ser asociada con la formación de especies metálicas (Tabla 5). Este valor es debido a la sub-oxidación ocurrida en las reacciones químicas que no logran disociarse del $\text{Ni}(\text{acac})^+$. La síntesis de P – O_2 produce las películas de mejor calidad en términos de relación Ni:O. Donde, el oxígeno iónico $\text{O}_{(s)}^{2-}$ tiene una amplia eficiencia para la disociación de las especies quimisorbidas $\text{Ni}(\text{acac})_{(s)}^+$ acorde a la ecuación (5.4). Existen sutiles diferencias entre las síntesis P – H_2O y P – O_2 . Ya que, la síntesis P – O_2 , en contraste a la P – H_2O , presenta reacciones superficiales que favorecen a las reacciones de intercambio, debido a la presencia de los radicales hidroxilos producidos por el agua generada como subproductos en la síntesis P – O_2 .

Para mejorar la interpretación del espectro Ni 2p, la Figura 46 (b), muestra los datos para el O 1s de las películas de $Ni_{1-x}O$ estudiadas. El pico de fotoemisión en 529.6 eV es asociado con el NiO; si se presentan defectos y/o distorsiones son presentes en la red cristalina, este pico se corre a 531.01 eV. El pico 533 eV puede ser relacionado a los defectos formados durante el segundo medio ciclo ALD.

En particular, para la oxidación con agua, la concentración de O y C incrementa, debido a la baja reactividad del agua en presencia del Ni(acac), el cual provoca la formación de contaminantes en la superficie de las películas. El espectro para las películas de T – H₂O tiene la contribución más pequeña Ni-O, provocando una relación Ni:O alta (1.44) indicando el exceso de Ni (o deficiencia de oxígeno). El plasma usado para la síntesis de P – H₂O reduce la relación Ni:O a 0.77; este método puede ser considerado como el más eficiente para la formación de granos de óxido grandes. En general, los métodos PEALD mostraron un mejor desempeño que el TALD para la formación de $Ni_{1-x}O$.

Es importante destacar, que las películas de P – O₂ presentan una menor cantidad de contaminantes, produciendo una relación Ni:O de 0.93 (Tabla 5). Seguido por el plasma de oxígeno con una relación Ni:O de 0.79 (Tabla 5). Atribuimos estos valores, como los más cercanos al NiO estequiométrico (1:1). La síntesis de $Ni_{1-x}O$ a temperaturas de 220°C es más favorecida en el plasma de oxígeno, seguido por la de ozono. Por otro lado, la síntesis convencional con agua resulta ser la menos favorecida, resultando en una sub-oxidación y produciendo alto contenido de contaminantes.

Tabla 5: Composición atómica de las películas de $Ni_{1-x}O$

Muestra	Ni, % at.	O, % at.	C, % at.	O-C=O, % at.	Relación Ni/O
T – H ₂ O	26	18	52	4	1.44
T – O ₃	34	48	17	1	0.71
P – H ₂ O	30	42	21	7	0.71
P – O ₃	38	48	12	2	0.79
P – O ₂	43	46	8	3	0.93

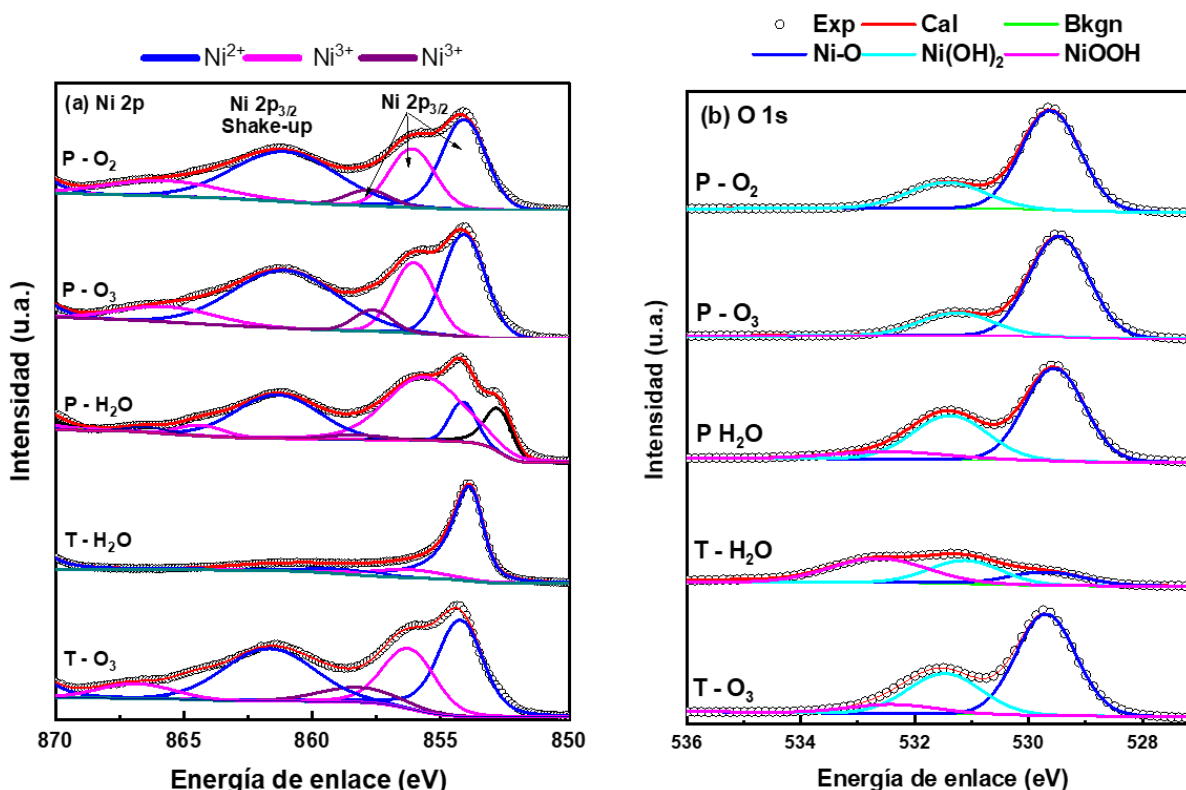


Figura 46: Espectros HR-XPS (a) Ni 2p y (b) O 1s de películas de Ni_{1-x}O sintetizadas por ALD.

4.5 Propiedades ópticas

La influencia del agente oxidante en el band gap de las películas de Ni_{1-x}O fue estudiada con mediciones de transmitancia óptica (Figura 47). Todas las muestras excepto la P – H_2O son razonablemente transparentes en el rango visible. La alta transmitancia fue obtenida para las películas de T – O_3 y P – O_2 , con el máximo de valor de transmitancia en 92% y 81%, respectivamente. En ambos casos, la transmitancia de 80% es mantenida para casi todas en todo el rango visible. Este resultado es extremadamente importante para aplicaciones fotovoltaicas, donde el Ni_{1-x}O puede ser usado como HTL. La muestra de P – H_2O se destaca al presentar la más baja transmitancia óptica con (<30%) en el rango espectral analizado (300-800 nm) debido a su carácter no estequiométrico y alto contenido de contaminantes. El E_g de las películas fue calculado con el método de Tauc, extrapolando la parte lineal de la curva del coeficiente de absorción hasta una intersección con el eje de energía; se asumió que todas las películas cuentan con un band gap directo. El resultado de los E_g estimados fue 4.10, 3.85, 2.18, 3.74 y 3.74 para las muestras T – H_2O , T – O_3 , P – H_2O , P – O_3 y P – O_2 , respectivamente. Estos valores son acordes a los datos reportados en la literatura para las

películas de Ni_{1-x}O sintetizado con los métodos de CVD y ALD [80,115]. El E_g de P – H_2O se mantuvo fuera del rango de las demás muestras, debido a su alta naturaleza no estequiométrica y crecimiento descontrolado de Ni metálico en la superficie., las muestras P – O_3 y P – O_2 cuentan con el E_g más pequeño, el cual puede ser asociado con la transición de nivel de impurezas dentro del E_g , producido por las vacancias de Ni. Este resultado enfatiza una pronunciada dependencia del E_g^{optico} sobre el agente oxidante empleado, ya que este puede aplicarse para la modificación del E_g .

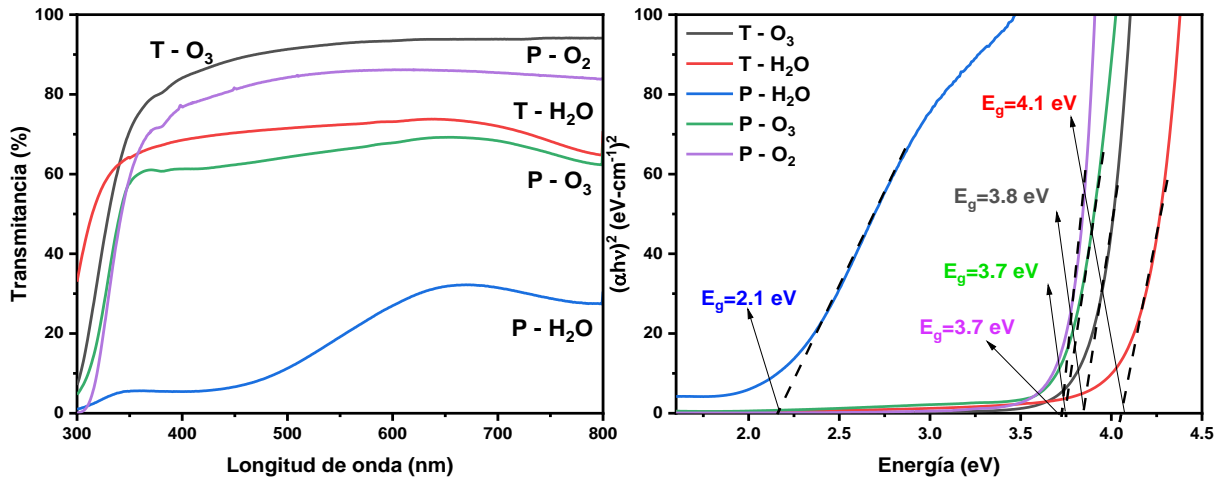


Figura 47: (a) Espectro de transmitancia óptica y (b) cálculo de band gap óptico de películas delgadas de Ni_{1-x}O .

Después, se empleó un análisis VASE (variable-angle spectroscopic ellipsometry), esto con el propósito de medir los parámetros Psi (Ψ) y Delta (Δ) bajo diferentes ángulos de luz incidente para la muestra P O₂ con el propósito de determinar su espesor y las constantes ópticas principales (Figura 48(a)). La ecuación de dispersión de Cauchy fue empleada para caracterizar la función dieléctrica. Para materiales no metálicos (dieléctricos y semiconductores), el índice de refracción “ n ” y el coeficiente de extinción “ k ” representa una función de longitud de onda que varía lentamente (λ) y una cola de absorción exponencial, respectivamente [125]. La calidad del ajuste fue estimada con el MSE (mean square error). El modelo de Cauchy tiene cinco parámetros de ajuste: A, B, C, la amplitud de extinción α , y el factor exponente β . El borde de banda γ es fijo; de hecho, este puede ser tratado como el sexto parámetro de ajuste. La cola exponencial describe la absorción sub-gap cercana al bode de banda con una buena precisión. Un modelo simple consiste en sustrato/capa interfaz $\text{SiO}_2/\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ /rugosidad de superficie, la cual ha sido usada para representar el estudio de la

muestra. Las constantes ópticas n y k se muestran en la Figura 48(b); sus valores numéricos para la longitud de onda se presentan en la Tabla 6.

Los valores de n para la síntesis P – O₂ coincide razonablemente bien con los reportados en la literatura para las películas de Ni_{1-x}O [71,126,127]. El espesor de las películas fue determinado mediante elipsometría, foto-reflectancia especular y TEM coinciden para las muestras T – O₃, P – O₃ y P – O₂. Cualquier diferencia puede ser explicadas en términos de diferencias de composición, en particular debido a las diferencias entre la relación Ni:O. Los valores de n disminuyen en un factor de dos en el rango de longitud de onda de 500 a 600 nm. Nuestro análisis (resultados no incluidos) sugieren que el índice de refracción es proporcional a la densidad de la película, el cual es el más grande para las muestras P – O₃ y P – O₂.

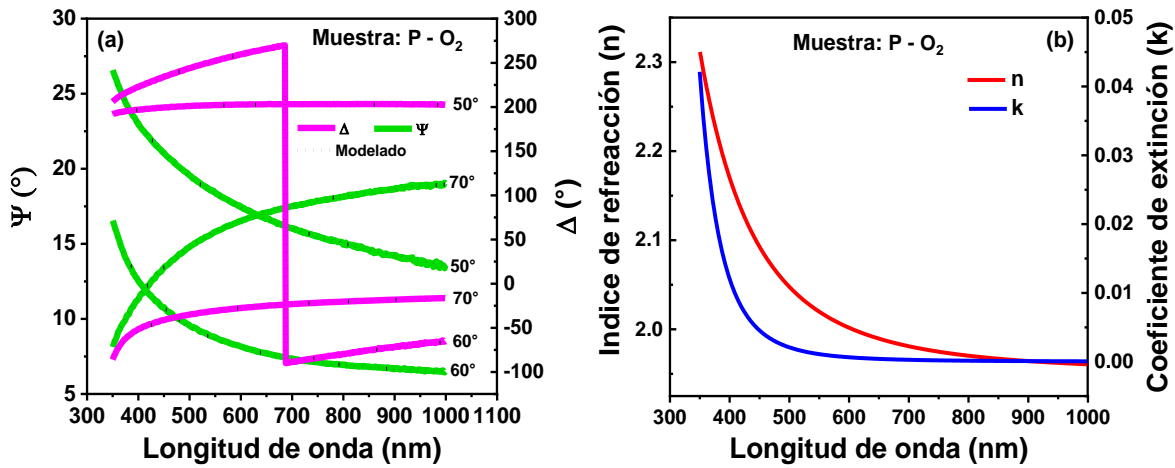


Figura 48: (a) Parámetros Psi (Ψ) y Delta (Δ) bajo diferentes ángulos de luz incidente y (b) constantes n y k de películas de Ni_{1-x}O

El pequeño valor k de 400 a 1000 nm (Figura 48(b)) es indicativo de una alta transparencia óptica en esta parte del espectro. Los valores similares de k fueron obtenidos para las muestras T – O₃ y P-O₃ y P-O₂. La cola de absorción se extiende del borde de banda (375 nm o ~3.31 eV) a alrededor de 410 nm (o ~3.02 eV). Esto puede ser causado por efectos excitónicos o transición de electrones entre la banda de valencia/conducción y los niveles superficiales de energía de defectos/impurezas formados dentro del band gap. Nuestro estudio sugiere que, la muestra P – O₂ a pesar de tener una cola de absorción, presenta la mejor transparencia óptica entre las películas obtenidas en este estudio.

No fue posible hacer un buen ajuste de los datos experimentales para las muestras T – H₂O y P – H₂O usando el modelo simple de Cauchy. Lo más probable es que, este problema es causado por la amplia concentración de contaminantes en las muestras, provocando una alta absorción en este rango de longitud de onda.

Tabla 6: Constantes ópticas definidas por los datos elipsométricos.

Muestra	n ($\lambda=632.8$ nm)	K ($\lambda=632.8$ nm)
T – H ₂ O	-	-
T – O ₃	1.80	6.14×10^{-5}
P – H ₂ O	-	-
P – O ₃	2.32	0.10
P – O ₂	1.99	4.83×10^{-5}

4.6 Propiedades eléctricas

La Figura 49 muestra los parámetros eléctricos principales; resistividad, movilidad y concentración de portadores de las películas de Ni_{1-x}O estudiadas. Aquí, existen claras diferencias entre las síntesis TALD y DPALD. La síntesis con plasma es capaz de obtener óxidos con carácter tipo p con una alta movilidad de portadores μ . La alta movilidad de portadores de $7.79 \text{ cm}^3/\text{V}\cdot\text{s}$ fue observada en la muestra P – O₂, la cual puede ser explicada por una baja concentración de portadores ($n_h=10^{13} \text{ cm}^{-3}$). La síntesis de P – O₂ provee el mejor grado de oxidación del semiconductor y la mejor estequiometría, la cual impacta en los valores de resistividad ($\rho=10^4 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$). En contraste, la resistividad de las películas sintetizadas por TALD es menor ($1\text{-}100 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$), lo cual puede ser asociado a la alta concentración de portadores causado por la oxidación insuficiente de impurezas incorporadas en la red cristalina. Las películas crecidas con H₂O presentan un comportamiento diferente debido al alto contenido de contaminantes en la superficie de la película. En general, los valores de resistividad, movilidad y concentración de portadores son consistentes con los datos reportados en la literatura para el Ni_{1-x}O (Tabla 7). En particular, cuando el O₃ o O₂ son usados como agente oxidante, las películas resultantes tienen mejores características eléctricas, lo cual las hace las más prometedoras para ser usadas como HTL en PSC.

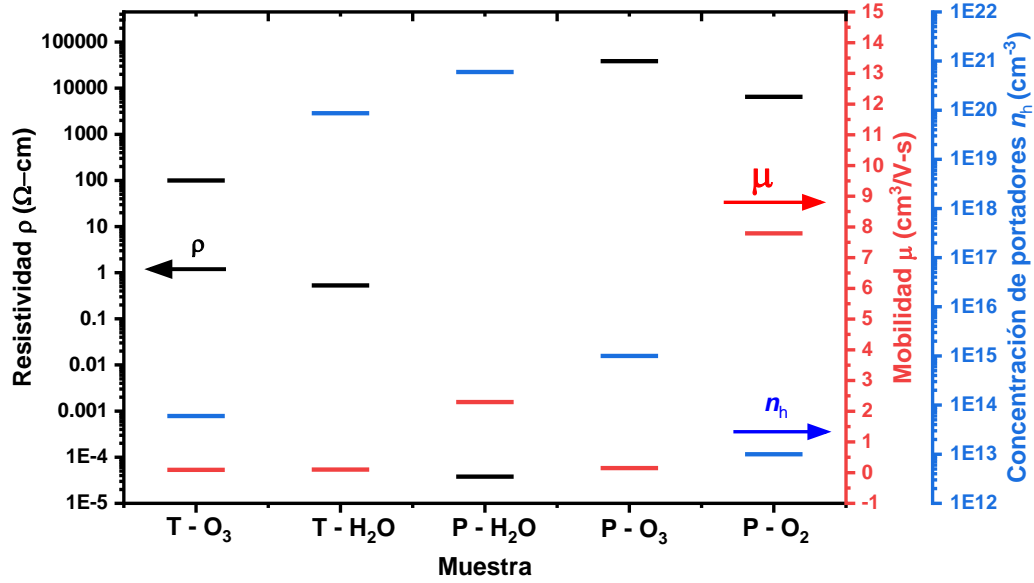


Figura 49: Propiedades eléctricas (ρ , μ y n_h) de las películas de $Ni_{1-x}O$.

Tabla 7: Principales propiedades eléctricas de las películas de $Ni_{1-x}O$, comparado con los datos de la literatura.

Muestra/Ref.	ρ , $\Omega - \text{cm}$	μ , $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	n_h , cm^{-3}	E_g , eV
T – H ₂ O	5.3×10^{-1}	0.10	8×10^{19}	4.10
T – O ₃	1.0×10^2	0.09	6×10^{13}	3.85
P – H ₂ O	3.8×10^{-5}	2.30	6×10^{20}	2.18
P – O ₃	3.8×10^4	0.15	8×10^{19}	3.74
P – O ₂	6.5×10^3	7.79	1×10^{18}	3.72
Koushik et al	$8.7\text{-}1.7 \times 10^2$	$6 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{20}\text{-}3 \times 10^{19}$	3.7
Napari et al	2.0×10^2	0.10	$\times 10^{17}$	-
Ylilammi	$800\text{-}1.71 \times 10^3$	-	-	3.4-4.0

4.7 Conclusiones parciales

En este capítulo, se estudió el rol que juega el agente oxidante en la síntesis ALD del óxido de níquel, en donde, las películas de óxido de níquel cuentan con características optoelectrónicas y químicas atractivas. Para reducir el número de parámetros a controlar, se empleó una metodología simple sin procesos previos o post-síntesis.

Al emplear oxígeno como agente oxidante en la síntesis ALD, es posible obtener altos valores de GPC (0.09 nm/ciclo), con cortos tiempos por ciclo (12 seg/ciclo), y mostrando una reducción de la concentración de carbón en la superficie de las muestras (8 % at.). El uso de plasma de oxígeno promueve la formación de moléculas de agua, las cuales producen grupos hidroxilos, e hidroxilos ionizados, los cuales favorecen las reacciones de intercambio en los ciclos ALD. Este mecanismo no es posible cuando el H₂O u O₃ son empleados como agentes oxidantes.

Al emplear agua como agente oxidante en la modalidad térmica o con plasma, las películas resultantes, muestran una cantidad considerable de defectos debido a la suboxidación y/o procesos de oxidación/reducción descontrolada, producida en el segundo medio ciclo ALD. El análisis de XPS confirma la presencia de una cantidad considerable de Ni y C en la superficie de las muestras, provocando una pérdida considerable de transmitancia óptica en la región visible del espectro electromagnético de ~80% hasta ~30%. La síntesis con plasma, particularmente, empleando ozono como agente oxidante, presenta una baja cantidad de defectos en la superficie, como una relación Ni/O de 0.93, llevando a una alta transmitancia óptica en la región visible (~80%) del espectro electromagnético.

La morfología y topografía de las películas depende significativamente de la elección del agente oxidante. Al emplear agua como agente oxidante, las rugosidades y el tamaño de los cristales, tienden a crecer abruptamente, lo cual, puede ser asociado a el crecimiento descontrolado de especies asociadas al Ni³⁺ y Ni⁰. Las mejores muestras en este estudio fueron producidas con plasma de oxígeno como agente oxidante, presentando rugosidades de ~4 nm, mostrando un crecimiento uniforme y libre de pinholes.

La muestra de óxido de níquel oxidada con plasma de oxígeno muestra un carácter no estequiométrico (relación Ni/O de 0.94); con una conductividad tipo p característica, alta transparencia óptica (~80%), concentración de portadores de 10¹⁸ cm⁻³ y alta movilidad (7.79 cm²V⁻¹s⁻¹). Estas propiedades eléctricas y ópticas hacen la síntesis P- O₂, la síntesis más prometedora para servir como HTL en PSC.

Capítulo 5

5. Etapa 2: Estudio de la estructura electrónica del sistema Vidrio/FTO/Ni_{1-x}O/CsFAMAPbIBr

5.1 Química de superficie por XPS (Ni_{1-x}O sobre FTO)

Las mediciones de XPS fueron elaboradas en las películas de Ni_{1-x}O sobre sustratos de FTO sin una limpieza de iones de Ar⁺, esto con el propósito de evitar la reducción de los óxidos de níquel crecidos. La Figura 50(a) muestra el espectro de alta resolución Ni 2p de las películas sintetizadas por medio de TALD y PDALD. En general, las muestras presentan una estructura compleja de multiplete la cual es característica de los óxidos de metales de transición. Para este deconvolución, el pico Ni 2p fue ajustado empleando seis pico característicos a 854.9 ± 0.3 , 856.3 ± 0.3 , 857.3 ± 0.3 , 861.6 ± 0.3 , 864.2 ± 0.3 y 866.8 ± 0.3 eV con su respectivo doblamiento spin-orbitan a 17.6 eV. El pico en 854.9 ± 0.3 fue asociado a los iones Ni²⁺ confirmando la presencia de enlaces octahedrales (Ni-O) NiO₆ en la estructura cubica del NiO [120,121,123,124]. Esta señal se categorizo con un estado $3d^9L$, donde, la c representa un hueco en el nivel 2p, y L puede ser asignado a un hueco en el enlace ligando [120,121]. Los picos en 856.3 ± 0.3 y 857.3 ± 0.3 se asocian con grupos hidroxilos del NiO y Ni₂O₃ (en esta sección será etiquetados como Ni_{1-x}O), respectivamente. Ambos compuestos son atribuidos al estado de oxidación Ni³⁺, este estado es de suma importancia para el propósito de este estudio ya que es el que promueve las vacancias de Ni²⁺ (V_{Ni}) y es el que promueve las características electrónicas de los diferentes oxido sintetizados, estos picos pueden ser asociados a estados $3d^9L-b$ y $3d^9L-c$, los cuales son asociados a la distorsión de la estructura octahedral del NiO, formando una estructura piramidal NiO₅. El estudio de estas señales es muy importante, ya que, como se mencionó previamente, el Ni³⁺ en la red del oxido de níquel se localiza en el borde de la banda de valencia (VB), la cual puede recibir electrones como un dopaje tipo p, mientras que, el exceso de oxígeno en la red promoverá la formación de defectos, favoreciendo la formación de grupos hidroxilos [44,45,128]. Otros trabajo han demostrado que usar tratamientos de plasma de O₂ y UV-O₃ para introducir más especies Ni³⁺, tales como NiOOH en la superficie, pueden promover la variación de la función de

trabajo (ϕ). Debido a que las especies dipolares introducidas en la superficie pueden variar la superficie del dipolo del óxido, llevando a un corrimiento del nivel de vacío, afectando directamente a la función de trabajo [129,130]. Los picos en 861.6 ± 0.3 , 864.2 ± 0.3 y 866.8 ± 0.3 eV son asociados con los satélites shake-up con estados $c3d^{10}L^2$ y $c3d^8$.

El espectro de Ni 2p de las películas de $Ni_{1-x}O$ se presenta en la Figura 50(a), donde, se observan claras diferencias en la síntesis TALD y PDALD, particularmente cuando el H_2O es empleado como agente oxidante en el modo TALD. Las películas sintetizadas en el TALD muestran picos Ni^{2+} con un espaciamiento pico a pico de 17.6 eV perteneciente al doblamiento spin-orbital ($Ni\ 2p_{3/2}$ a $Ni\ 2p_{1/2}$). Los picos asociados a la señal Ni^{3+} presentan intensidades relativas ligeramente más altas respecto a las del Ni^{2+} . Aquí, las señales Ni^{3+} confirman la presencia de grupos hidroxilos en la superficie, dando la naturaleza no estequiométrica del óxido de níquel. La tercer señal, perteneciente al Ni^{3+} ($c3d^9L-c$) es presente y se asocia a especies Ni_2O_3 . Las señales Ni^{3+} confirman los defectos asociados a vacancias de catión en la red de los óxidos sintetizados por TALD, lo cual corrobora y explica la conductividad tipo-p de las películas.

Los espectros de alta resolución para las películas delgadas de $Ni_{1-x}O$ sintetizadas por PDALD, las cuales presentan claras diferencias comparadas con la síntesis TALD. Dado que, las señales Ni^{3+} , exhiben una intensidad relativa claramente más alta. Las diferencias entre las síntesis TALD y PDALD, pueden ser asociadas con la insuficiente oxidación de las moléculas $Ni(acac)_2$ (Figura 39), tal como fue ampliamente discutido en el capítulo anterior. Desde este enfoque, podemos asumir que, en la síntesis PDALD presenta una mejor disociación de las moléculas $Ni(acac)$ quimisorbidas en la superficie, favoreciendo la oxidación de este. De igual manera promueve a una mayor formación de grupos hidroxilos en la superficie, lo cual puede favorecer a los óxidos sintetizados que se pretenden usar como HTL en PSC. Esto importante, ya que podemos intuir que la estructura electrónica puede ser favorecida para la síntesis con plasma.

Para confirmar la presencia de los óxidos sintetizados por ALD, se estudió el espectro de alta resolución del O 1s en la Figura 50(b), en donde, todos los espectros muestran tres señales principales en una energía de enlace de 529.6 ± 0.3 eV, 531.1 ± 0.3 eV y 533.0 ± 0.3 eV. Aquí, el pico en 529.6 ± 0.3 es asociado a O_{NiO}^{2-} enlazado al Ni^{2+} , confirmando la presencia de NiO

[69,71,111,115,119]. Así mismo, la señal en 531.0 ± 0.3 eV es atribuida a los grupos hidroxilos y Ni_2O_3 . La señal en 532.9 ± 0.3 eV confirma la presencia de defecto en la superficie de las películas de Ni_{1-x}O provocada por los sub-productos de los ligandos acac.

La principal diferencia entre la síntesis TALD y PDALD es cuando el H_2O se usa como agente oxidante, particularmente en el modo térmico, donde, la señal $\text{O}_{\text{Ni}_{1-x}\text{O}}^{2-}$ es mas alta que la de $\text{O}_{\text{NiO}}^{2-}$, haciendo esta última casi nula, confirmando que el H_2O como agente oxidante en modo térmico provoca una oxidación descontrolada, y causando la formación de grupos hidroxilos, esto es consistente con los resultados de la química de superficie obtenidos en el capítulo anterior. Por otro lado, la síntesis con plasma presenta una señal de $\text{O}_{\text{NiO}}^{2-}$ mas alta, junto con la seña de $\text{O}_{\text{Ni}_{1-x}\text{O}}^{2-}$ confirmando la naturaleza no estequiométrica de los óxidos sintetizados por esta vía.

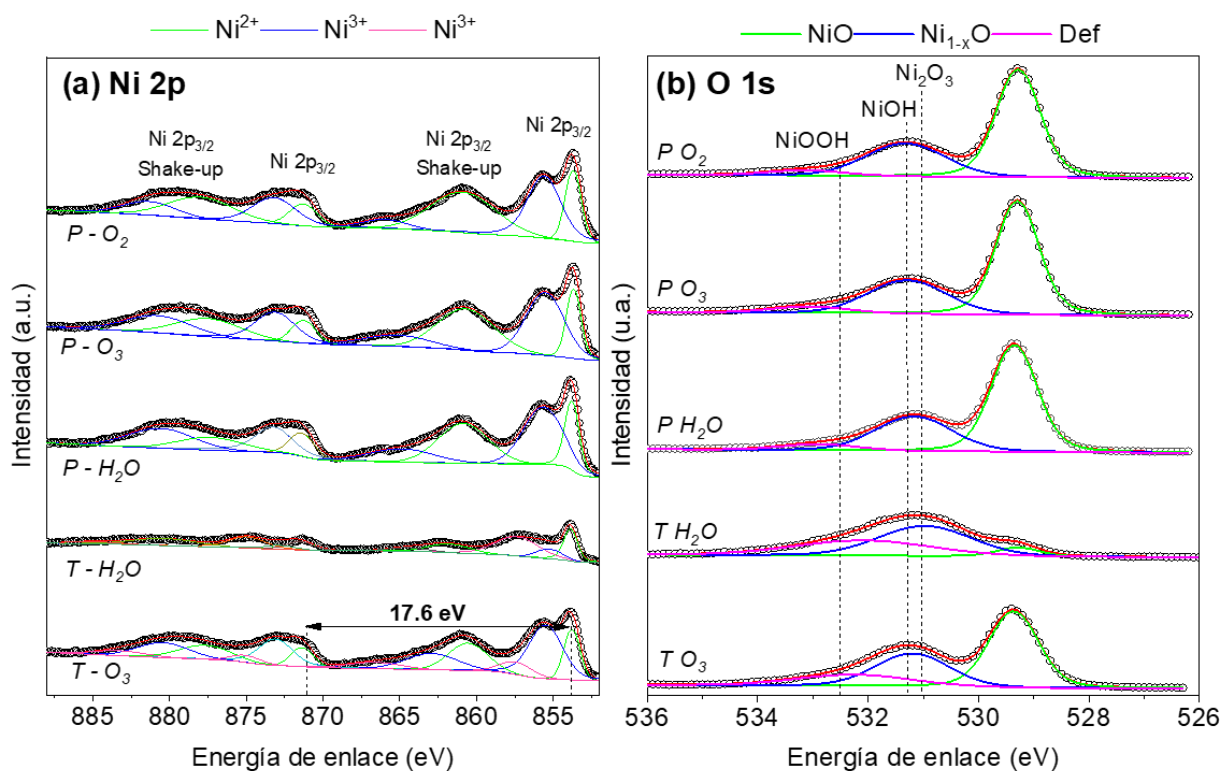


Figura 50: Espectros (a) Ni 2p y (b) O 1s de películas delgadas de óxido de níquel, depositadas sobre sustratos de FTO.

La Figura 51, muestra los espectros de alta resolución C 1s de las películas sintetizadas, los cuales presentan tres picos principales en 284.8 eV, 286.2 eV y 288.5 eV. Nuevamente, estas

tres señales son asociadas al carbón adventicio y a residuos de los ligandos acac dado que ambos poseen enlaces C-C, C-O y C=O. Esto confirma la remanencia de los subproductos de los ligandos acac, este efecto es común con otros precursores organometálicos en el proceso ALD de películas delgadas de $Ni_{1-x}O$ [69,71,111]. En esta ocasión al no realizarse una limpieza previa a la mediciones de XPS sobre las películas obtenidas, es de esperarse las altas cantidades de carbón, las cual pueden ser atribuidas al carbono adventicio y a los residuos de los ligandos acac.

Tabla 8: Composición química (% at.) en la superficie de las películas de $Ni_{1-x}O$ obtenida por XPS.

Muestra	Ni	Ni ²⁺	Ni ³⁺	O	O_{NiO}^{2-}	$O_{Ni_{1-x}O}^{2-}$	O _c	C	Ni/O	Ni ²⁺ /Ni ³⁺	$\frac{Ni^{3+}}{O_{Ni_{1-x}O}^{2-}}$
T O ₃	28	16	12	44	22	14	7	28	0.63	1.33	0.85
T H ₂ O	13	5	8	35	3	19	13	51	0.37	0.62	0.42
P H ₂ O	31	17	14	46	29	15	2	23	0.67	1.21	1.13
P O ₃	32	15	17	46	29	15	2	22	0.69	0.88	1.13
P O ₂	37	19	18	44	28	15	1	19	0.84	1.05	1.20
[116]	42.2	-	-	43.6	-	-	-	14. 2	0.96	-	-
[69]	35.2	-	-	64.7	-	-	-	-	0.54	-	-

Para profundizar más en nuestro estudio se cuantifico la química de las películas (Tabla 8). Aquí, se presenta el porcentaje atómico de Ni^{2+}/O_{NiO}^{2-} asociado al NiO, $Ni^{3+}/O_{Ni_{1-x}O}^{2-}$ perteneciente a los grupos hidroxilos y al Ni₂O₃. Como se ha mencionado, el porcentaje atómico del Ni³⁺ es de gran importancia para nuestro estudio, debido a la directa relación que existe entre el Ni³⁺ y las V_{Ni} (1.17 a 1.19) [12,45,61]. Desde este enfoque, la síntesis de películas delgadas de $Ni_{1-x}O$ por PDALD muestra una por ciento atómico más grande de Ni³⁺, con valores del 15% al 19%, una cantidad de carbón en la superficie del 19% al 22% y una relación Ni/O de 0.67 a 0.84. Estos valores son acordes a los reportados en la literatura para la síntesis del $Ni_{1-x}O$ -HTL por ALD (Tabla 8). La síntesis con plasma muestra una oxidación descontrolada con valores de Ni³⁺ de 8% al 13%, una relación Ni/O de 0.37 a 0.63 y un contenido de carbón de 51% al 28%, para las muestras T – H₂O y T – O₃, respectivamente.

Así que químicamente, podríamos asumir que la síntesis que proporciona películas de Ni_{1-x}O con una mejor estequiometría es a las que elaboradas por medio de la síntesis PDALD.

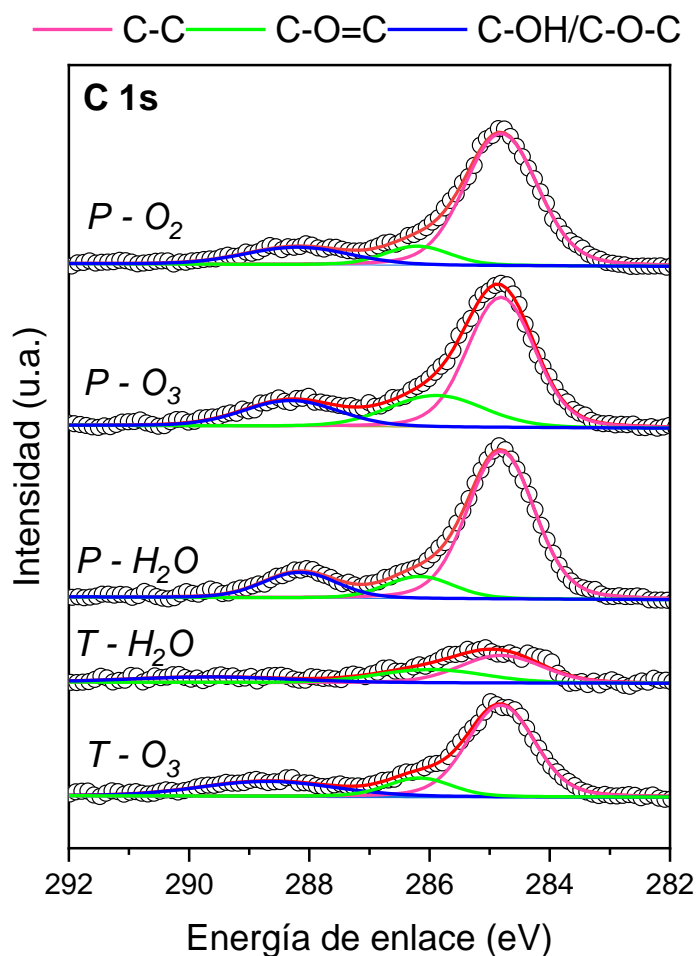


Figura 51: Espectro C 1s de películas delgadas de óxido de níquel depositadas sobre sustratos de FTO.

5.2 Estructura electrónica cercana al E_g por REELS (Ni_{1-x}O sobre FTO)

El estudio de REELS nos permite determinar la estructura electrónica cercana al band gap electrónico (E_g^{REELS}) de las películas obtenidas por ALD. La Figura 52 muestra los espectros de todas las películas sintetizadas por ALD en modalidad térmico y con plasma, el cual exhibe el pico elástico centrado en una pérdida de energía de 0 eV. Aquí, es sencillo identificar que el incremento de las intensidades ocurre en una pérdida de energía de 3.5 eV a 4.0 eV en cada espectro, el cual es atribuido al proceso de pérdida de energía de los electrones que son dispersados inelásticamente que transfieren parte de su energía a aquellos que están en el VBM. Es por esto, que el punto del comienzo es el E_g^{REELS} electrónico, debido

a que esta es la menor energía permitida para transmitir electrones a la banda de valencia superando el band gap. Este punto, puede ser obtenido mediante una extrapolación lineal [131–137] como se presenta en la Figura 52. Aquí, el resultado obtenido muestra valores de E_g^{REELS} en el rango de 3.3 eV a 4.01 eV. Esta diferencia de ~ 0.70 eV es debido al crecimiento incontrolable de especies asociadas al Ni^{3+} dentro de las películas de Ni_{1-x}O , siendo la síntesis T – H_2O la más afectada, respecto al resto de muestras, no se encuentra gran diferencias en el E_g^{REELS} , con resultados acorde a el E_g^{optical} obtenido por el método de Tauc encontrados en la literatura para el Ni_{1-x}O obtenido mediante métodos físicos y químicos [69,71,128,138–140]. Así mismo, se observa un hombro a 1.8 eV, el cual se encuentra presenta para todos los espectros de las películas estudiadas, este pico ha sido ampliamente aceptado a una señal perteneciente a hidrogeno (H), debido a la posición del pico inelástico producido por las interacciones electrón-hidrogeno y relacionada a la siguiente ecuación [107,141–145]:

$$E_r = 4 \left(\frac{m_e}{m_H} \right) E_o \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (5.1)$$

Donde, E_r se asocia a la perdida de energía del retroceso de los electrones, m_e y m_H son atribuidos a las masas del electrón e hidrogeno, respectivamente y el ángulo θ entre la normal de la superficie del sustrato y el as de electrones REELS el cual es de 65° . Cuando se resuelve esta ecuación, el resultado es 1.8 eV, el cual empata con el hombro obtenido en nuestros espectros a 1.8 eV. En nuestras películas de Ni_{1-x}O , este pico de hidrogeno puede ser relacionado a los grupos hidroxilos de la superficie de las películas de Ni_{1-x}O y/o contaminantes provenientes de los ligandos acac, efectos similares se han encontrado para la síntesis de películas de óxido de níquel que fueron sintetizadas por CVD [146]. Estos son acordes a los resultados obtenidos previamente en la Tabla 8: Composición química (% at.) en la superficie de las películas de Ni_{1-x}O obtenida por XPS., donde, la muestra T – H_2O presenta la mayor cantidad de contaminantes, así como el hombro más ancho en el espectro REELS. Por otro lado, la síntesis PALD, presenta mejores características químicas y un E_g^{REELS} adecuado para su uso como HTL en dispositivos fotovoltaicos.

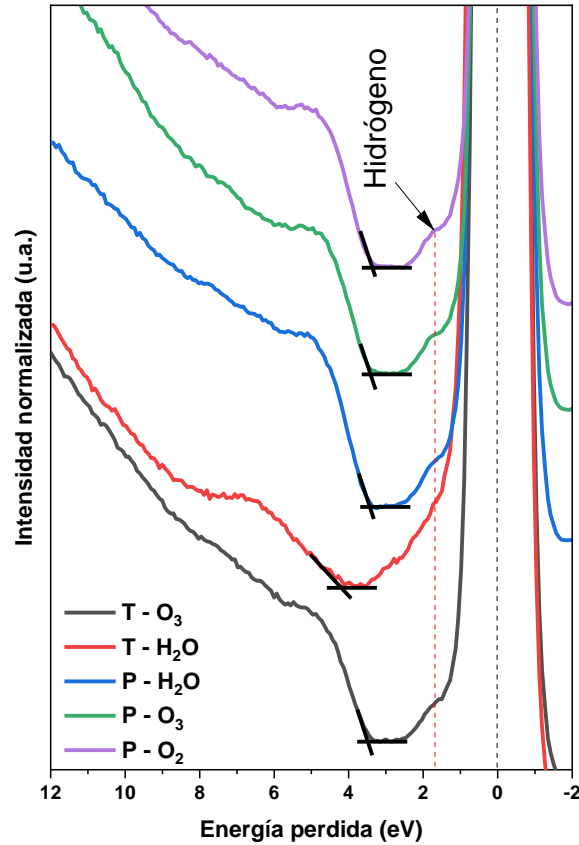


Figura 52: Espectros REELS de las películas de óxido de níquel sobre sustratos de FTO para la determinación del E_g^{REELS} e identificación de un hombro asociado a hidrogeno en 1.8 eV.

5.3 Estructura electrónica del $Ni_{1-x}O$ sobre FTO por UPS

El espectro UPS, nos permite encontrar la función de trabajo (ϕ) considerando la extrapolación lineal de la energía de corte “*cutoff energy*” de los electrones secundarios (E_{cutoff}) y la energía del fotón ($h\nu = 21.1$ eV) proveniente de la fuente de luz UPS (He-I). En estas mediciones, el nivel de Fermi (E_f) coincide con el voltaje bias aplicado. Después, usando la energía de corte obtenida de cada espectro, la función de trabajo puede ser calculada, empleando la relación $\phi = h\nu - (E_{cutoff} - E_f)$ [147–150]. El conocimiento de la función de trabajo es muy importante para nuestro estudio, debido a que este parámetro permite calcula el corrimiento del nivel de Fermi de nuestros óxidos. Con este parámetro es posible establecer la predicción del doblamiento de bandas entre la juntura de los diferentes $Ni_{1-x}O$ sintetizados y la peovskita de CsFAMAPbIBr [107], tal como se muestra en la Figura 53. Aquí, la dirección del doblamiento de bandas puede ser favorable (Figura 53(a)) o

desfavorable (Figura 53(b)) para la acumulación de carga en la interfaz. Para efectos de minimizar las variables entre la interfaz $\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{PVK}$, no se consideró el efecto de la interacción química entre ambas capas.

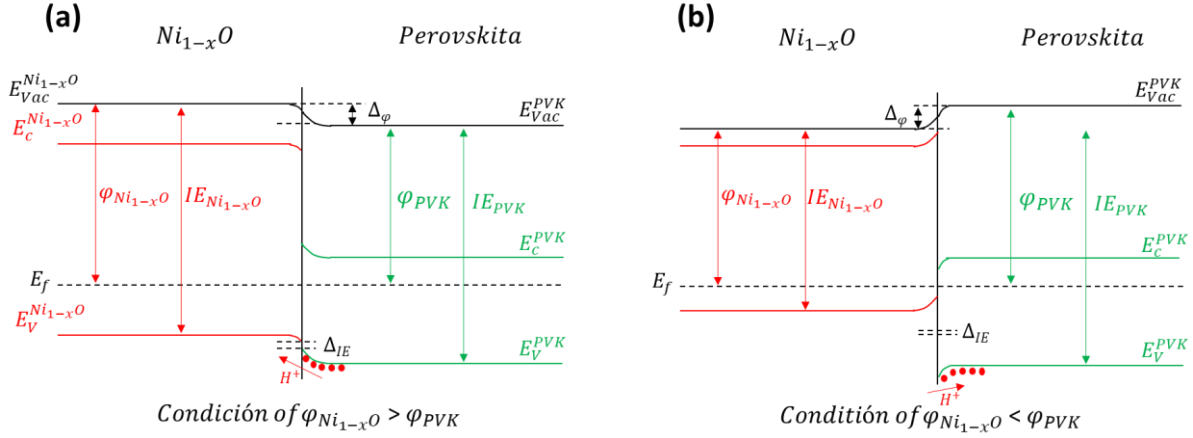


Figura 53: Diagrama de bandas para la heterounión $\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{perovskita}$ acorde a la regla de Anderson: (a) la función de trabajo del Ni_{1-x}O es más grande que el de la perovskita, formando una condición favorable y (b) la función de trabajo de la perovskita es más grande que la del Ni_{1-x}O generando una condición desfavorable, ya que favorece a la recombinación de portadores en el absorbedor.

Para elaborar el estudio del doblamiento de bandas entre los diferentes $\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{Perovskita}$, se utilizaron los espectros UPS presentados en la Figura 54(a), en donde, se muestra la energía de corte de las películas delgadas de Ni_{1-x}O . Un claro efecto en la energía de corte es observado, ya que en la síntesis PDALD, esta llega a valores de 16.51 eV para la síntesis P – O_3 que en comparación con la síntesis T – O_3 (17.43 eV) esta muestra una disminución de 0.92 eV, desde este enfoque, la reducción de la energía de corte puede ser benéfica para la transferencia de carga (huecos) entre los Ni_{1-x}O y la perovskita, dado que, esta disminución de energía, provoca un incremento en la función de trabajo, haciendo que la predicción de doblamiento de bandas sea favorable para la síntesis PDALD, particularmente cuando se emplea la metodología P – O_2 y P – O_3 , en estas metodologías, la función de trabajo fue de 4.47 eV y 4.59 eV, teniendo un $\Delta\phi$ ($\phi_{\text{PVK}} - \phi_{\text{Ni}_{1-x}\text{O}}$) de -0.21 eV y -0.33, presentando una función de trabajo más grande que la de la perovskita ($\phi_{\text{Ni}_{1-x}\text{O}} > \phi_{\text{PVK}}$), donde esta tiene un valor de 4.26 eV [107]. Con las otras películas de Ni_{1-x}O , el $\Delta\phi$ fue de 0.59 eV, 0.57 eV, 0.21 eV para las síntesis T O_3 , T H_2O y P H_2O , respectivamente, presentando un una función de

trabajo menor a la de la perovskita ($\varphi_{Ni_{1-x}O} < \varphi_{PVK}$), lo cual podría ser mostrar una condición desfavorable para la juntura de estos óxidos con la perovskita. La presentación total de los datos obtenidos, son presentados en la Tabla 9. Desde este enfoque, podemos asumir que, cuando el $\Delta\varphi$ es negativo en la unión $Ni_{1-x}O$ /Perovskita, la acumulación de carga será favorable (Figura 53(a)) y cuando esta diferencia sea positiva, la acumulación de carga será desfavorable (Figura 53(b)). Por lo que podemos intuir que las síntesis $P - O_3$ y $P - O_2$ cuentan con las mejores características para la acumulación de carga en la unión. Cabe destacar que, aunque el resto de los valores obtenidos para el resto de las síntesis no presentan un doblamiento de bandas favorable para la unión $Ni_{1-x}O$ /CsFAMAPbIBr estos están acorde a los reportados en la literatura [69,71,151–153]. Además, la diferencia entre las energías de ionización de la unión $Ni_{1-x}O$ /Perovskita ($\Delta_{IE} (IE_{PVK} - IE_{Ni_{1-x}O})$), presenta valores de 0.12 eV, 0.64 eV, 0.50 eV, -0.11 eV y 0.33 eV para las muestras T- O_3 , T- H_2O , P- H_2O , P- O_3 y P- O_2 , respectivamente. Esto confirma el correcto alineamiento de bandas de la heterounión con respecto al nivel de vacío, ya que, en este sentido, se necesita un Δ_{IE} positivo para el correcto flujo de cargas en la juntura, esto es importante, debido a que otros trabajos han demostrado que Δ_{IE} pequeños en este tipo de heterouniones pueden mejorar el desempeño de PSC, debido a que al haber un pequeño Δ_{IE} , este puede llegar a una disminución en la tasa de recombinación de portadores e incrementar el voltaje de circuito abierto de los dispositivos que empleen esta unión [154,155].

La Figura 54b presenta la determinación del máximo de banda de valencia para las películas de $Ni_{1-x}O$ por ALD. El VBM fue determinado mediante la extrapolación lineal de la posición superior de la banda de valencia y el nivel del “background” del espectro [107,147,150,156–158]. Los valores obtenidos para las películas sintetizadas por ALD se muestran en la Tabla 9 y se presentan en el rango de energía de 1.92 eV a 0.91 eV, lo cual está acorde a lo reportado en la literatura para películas de $Ni_{1-x}O$ [136,152,153]. Esta variación muestra, que es posible modular la posición del VBM en dependencia del agente oxidante empleado en la síntesis ALD, debido a que las muestras con plasma presentan una disminución del VBM en comparación con las obtenidas mediante PDALD. Esto es atribuido a que la síntesis PDALD introduce más moléculas dipolares asociadas con las especies Ni^{3+} en la superficie, formando V_{Ni} las cuales permiten la modulación de las bandas de energía [11,130,159].

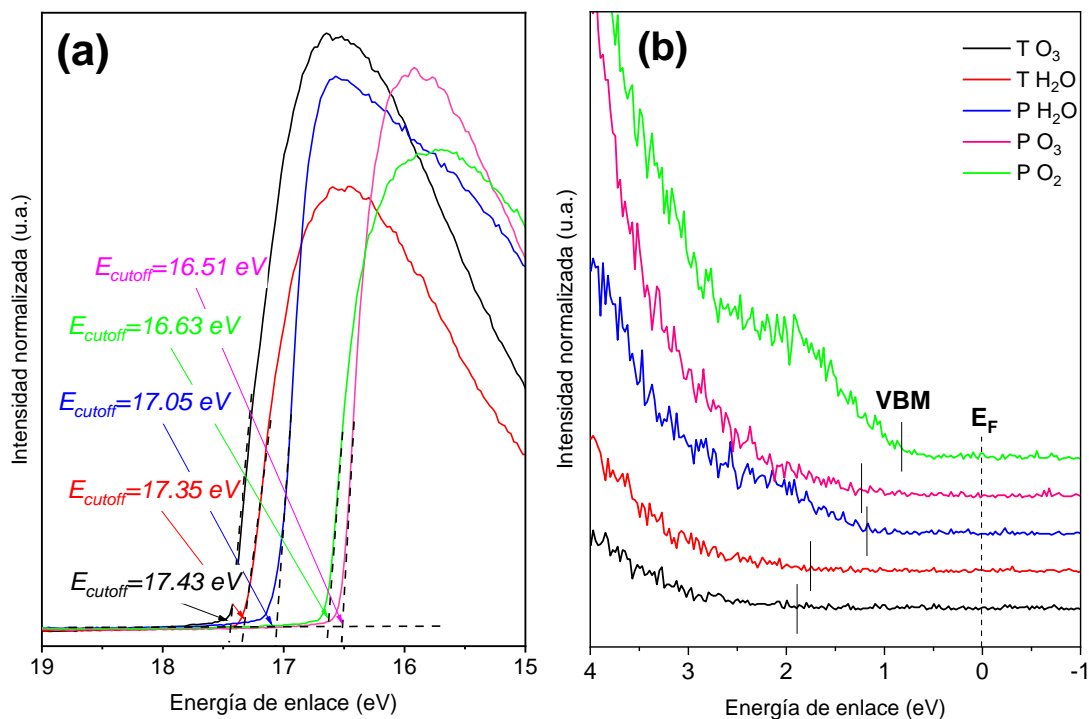


Figura 54: Espectros UPS de películas de óxido de níquel sobre sustratos de FTO en donde, (a) presenta la energía de corte (E_{cutoff}) y (b) es la determinación del VBM.

En la Figura 55 se presenta las variaciones del VBM y la función de trabajo con respecto a la introducción de especies Ni^{3+} en la superficie de las películas sintetizadas. Claramente se observa que cuando el plasma es usado, los defectos asociados a las especies Ni^{3+} incrementan en la superficie, favoreciendo a la modulación del VBM y la función de trabajo. En este punto, se ha demostrado que la síntesis de películas delgadas por medio de PDALD, puede fabricar películas de óxido de níquel que puedan ser empleadas como HTL en celdas solares de perovskita con una densidad de defectos (V_{Ni}) que favorecen a su alineamiento de bandas con la perovskita de tipo CsFAMAPbIBr, esto ha sido posible solo con la variación del agente oxidante.

5.4 Diagrama de bandas electrónica de la unión $Ni_{1-x}O/CsFAMAPbIBr$

Con el propósito de confirmar la capacidad electrónica de las películas de $Ni_{1-x}O$ como una prometedora capa HTL en celdas solares de perovskita, se elaboró el diagrama de bandas de energía entre la unión $Ni_{1-x}O$ y la perovskita CsFAMAPbIBr. Los valores obtenidos para la construcción del diagrama de bandas presentado en la Figura 56, son presentados en la Tabla

9, donde los valores del VBM y el CBM son alineados con respecto al nivel de Fermi, los valores del CBM para las películas de Ni_{1-x}O fueron obtenidos aplicando la relación $\text{CBM} = E_g + \text{VBM}$.

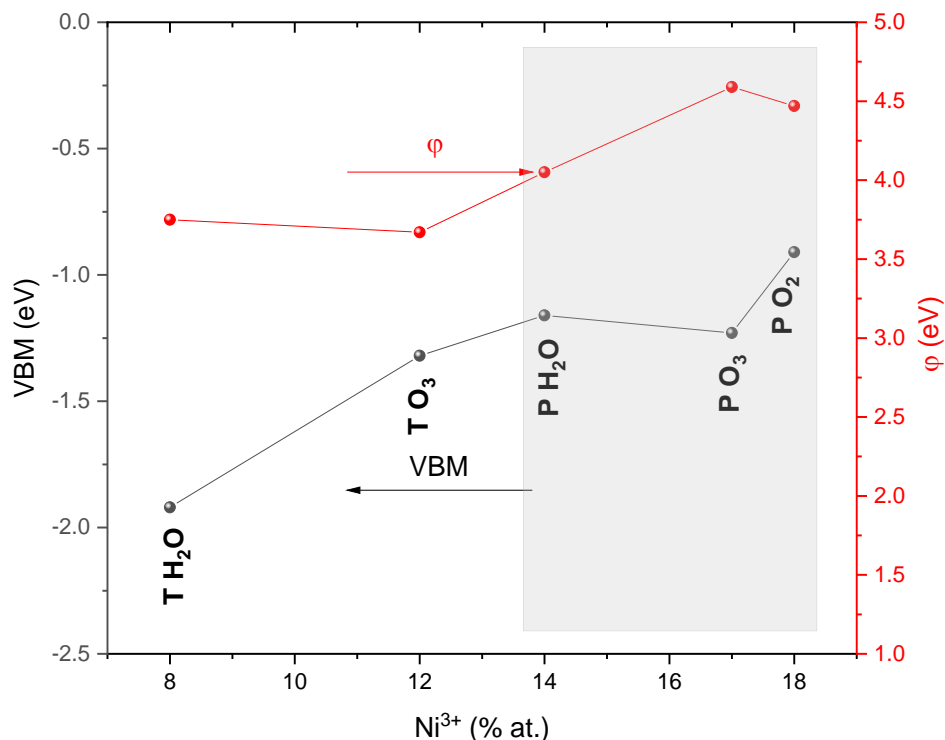


Figura 55: Dependencia del VBM y la función de trabajo con respecto al Ni^{3+} .

El diagrama presentado en la Figura 56 muestra una representación simple e idealizada del alineamiento de bandas en la heterounión $\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{PVK}$, despreciando los doblamientos de bandas causados por las funciones de trabajo de la unión de los materiales o algún problema en la interfaz producido por las diferencias químicas de los materiales. En general, podemos observar un buen alineamiento de bandas entre la mayoría de las muestras de Ni_{1-x}O con la perovskita propuesta, sin embargo, la muestra T – O₃ presenta la posición de la VBM por debajo que el de la perovskita, estando -0.47 eV por debajo, lo que podría provocar que la extracción de huecos de la perovskita sea desfavorable debido a la barrera de energía que se provoca llevando a altas tasas de recombinación de portadores de carga en el material absorbedor. Por otra parte, el alineamiento de niveles de energía es favorable para el resto de las muestras, debió a que la posición del VBM está por encima del de la perovskita, estando por encima desde 0.13 eV, hasta 0.58 eV, esto quiere decir que este alineamiento de bandas

provocaría una buena extracción de carga del material absorbedor a la HTL. Esto podría ser benéfico para una celda solar con este tipo de alineamientos, ya que, la referencia [71] ha demostrado que tender valores de VBM por encima del de la perovskita pueden llevar a una eficiente extracción de huecos y logrando incrementar los valores de V_{oc} y permitiendo llegar a altas eficiencias, esto empleando una PSC con arquitectura invertida.

Tabla 9: Características químicas y valores electrónicos para la construcción del diagrama de bandas de la heterounión $Ni_{1-x}O/CsFAMAPbIBr$.

Muestra	Ni/O	Ni ³⁺ (%at.)	ϕ (eV)	$\Delta\phi$ (eV)	IE (eV)	Δ_{IE} (eV)	VBM (eV)	CBM (eV)	E_g^{optico} (eV)	E_g^{REELS} (eV)
T - O ₃	0.22	12	3.67	0.59	5.59	0.12	-1.92	1.38	3.8	3.31
T - H ₂ O	0.18	8	3.75	0.57	5.07	0.64	-1.32	2.69	4.1	4.01
P - H ₂ O	0.48	14	4.05	0.21	5.21	0.50	-1.16	2.24	2.1	3.41
P - O ₃	0.28	17	4.59	-0.33	5.82	-0.11	-1.23	2.17	3.7	3.40
P - O ₂	0.55	18	4.47	-0.21	5.38	0.33	-0.91	2.46	3.7	3.43
PVK	-	-	4.26	-	5.71	-	-1.45	0.16	1.61	-
Ref	0.76	-	3.10	1.16	4.59	1.12	-1.49	2.06	3.55	-
Ref	-	-	4.67	-0.41	5.30	0.41	-0.63	3.12	3.75	-

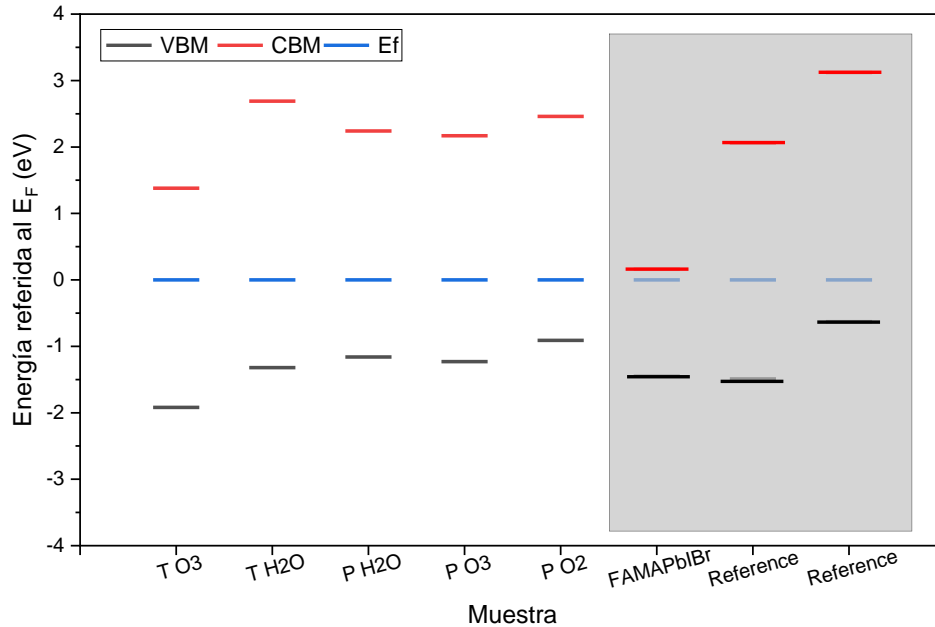


Figura 56: Estructura de bandas electrónica de la heterounión $Ni_{1-x}O/CsFAMAPbIBr$ usando el nivel de fermi como referencia.

5.5 Conclusiones parciales

En este capítulo, se estudiaron las características químicas y la estructura electrónica en la superficie de las películas delgadas de Ni_{1-x}O sintetizadas por ALD y haciendo variaciones en el agente oxidante. En donde, las mediciones de XPS confirman la naturaleza no estequiométrica en la superficie de las películas de Ni_{1-x}O , al realizar el estudio cuantitativo de las especies Ni^{2+} y Ni^{3+} , se presenta una mayor densidad de especies Ni^{3+} (14 % at. a 18% at.) a la síntesis PDALD, siendo esta especie, la relacionada a grupos hidroxilos en la superficie y provocando una mayor densidad de V_{Ni} , lo cual favorece a la conductividad tipo p de las películas. Por otra parte, las muestra TALD, a pesar de presentar una alta densidad de Ni^{3+} (8 %at. a 12 %at.), mostraron una alta cantidad de defectos, su química, muestra un crecimiento descontrolado de óxido de níquel, grupos hidroxilos e incorporación de contaminantes.

Las mediciones de REELS, muestran un E_g amplio para las películas de Ni_{1-x}O , donde no se observa una influencia significativa asociada al agente oxidante. En este estudio se determinó que es posible modular la estructura de bandas electrónicas del Ni_{1-x}O , solo con la modificación del agente oxidante en el método de síntesis ALD, las mediciones UPS confirman que la posición del VBM y la función de trabajo se mueven en un rango de ~ 1 eV solo con la modificación del agente oxidante.

Los resultados confirman que la densidad de especies asociadas a Ni^{3+} en la superficie son benéficas para obtener un mejor alineamiento de bandas energéticas con la perovskita CsFAMAPbIBr y mostrando que las películas de Ni_{1-x}O depositadas por PDALD son una gran opción de HTL inorgánica para emplearse en celdas solares de perovskita con una arquitectura P-I-N.

Entre todas las síntesis, la P-O_2 es destacada, debido a su relación estequiométrica Ni/O de 0.54, con la menor cantidad de contaminantes y excelente alineamiento de bandas con la del material absorbedor, haciendo el plasma de oxígeno la síntesis más prometedora para ser empleada como HTL en PSC.

Capítulo 6

6. Etapa 3: Fabricación de PSC empleando Ni_{1-x}O como HTL

6.1 Caracterización eléctrica de dispositivos P-I-N

El desempeño de los dispositivos elaborados fue definido por la densidad de corriente-voltaje (J-V) bajo una iluminación. Los parámetros principales que indicaron el desempeño de los dispositivos fueron la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y el más importante, la eficiencia (PCE). Donde, J_{sc} es la densidad de corriente que tienen los dispositivos en condiciones de cero bias, indicando la apropiada disociación del excitón y el adecuado transporte de carga de la celda solar. Mientras que, el V_{oc} es la diferencia de voltaje medido entre los dos electrodos cuando no hay un flujo de corriente a través del dispositivo, indicando el potencial generado de las celdas.

Para la determinación del FF y el PCE se utilizan las siguientes relaciones:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (6.1)$$

$$PCE(\%) = \frac{\text{Potencia de salida (Electrica)}}{\text{Potencia de entrada (luz)}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{luz}} \times 100 \quad (6.2)$$

Donde P_{max} es la potencia máxima que la celda solar puede producir y P_{luz} es la energía solar irradiada. Las medidas de FF, presentan la “cuadrados” de las características J-V en las celdas, la cual es directamente afectada por las resistencias en serie y en “derivación (shunt resistance)” de los dispositivos.

Para este estudio, las mediciones fueron elaboradas en condiciones estándar, empleando 1 sol de radiación (100 mW/cm^2) para iluminar los dispositivos a temperatura ambiente. Además, para el estudio de las celdas solares de perovskita de arquitectura invertida con los diferentes Ni_{1-x}O se tomó como referencia un dispositivo N-I-P, el cual cuenta con una arquitectura de: $\text{ITO/SnO}_2/\text{FAMACsPbIBr/SPIRO-OMETAD/Au}$. Este dispositivo tomado como referencia, es un estándar, previo a la construcción de cualquier dispositivo. En esta ocasión, al ser una nueva arquitectura, empleamos la referencia, para determinar alguna

anomalía previo o al caracterizar el nuevo dispositivo. Para esto, se llevó a cabo un entrenamiento donde se fabricaron celdas solares N-I-P, las cuales fueron etiquetadas como “Referencia (B1)” de la Tabla 10.

Tabla 10: Características eléctricas de dispositivos N-I-P y P-I-N.

Muestra	PCE (%)	FF (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)
Referencia (B1)	14.4	48.5	-30.33	0.98
Referencia (B2)	0.0	24.6	-3.61	0.03
Ni _{1-x} O-HTL	0.0	23.6	-0.01	0.09

Este dispositivo de referencia se lograron valores de J_{sc} y V_{oc} de -30.33 mA/cm² y 0.98 V (Figura 57(a)), llevando a eficiencias de 14%, junto con un factor de llenado (FF) del 48.5%. La Figura 57(b), presenta los gráficos de J-V del dispositivo de referencia (N-I-P) y el dispositivo P-I-N empleando oxido de níquel como agente oxidante. En donde claramente se observa, que ambos dispositivos están en corto circuito. Con estos resultados, no es posible evaluar el rol que juega la capa HTL en los dispositivos. La Figura 58(a-b) muestra los dispositivos de referencia, en donde, las capas activas se encuentran en el centro de los dispositivos. Por otro lado, la Figura 58(c), presenta los dispositivos de referencia asociados a la Figura 57(b), donde se observa un claro desprendimiento del material absorbedor, lo cual puede provocar el corto circuito presentado.

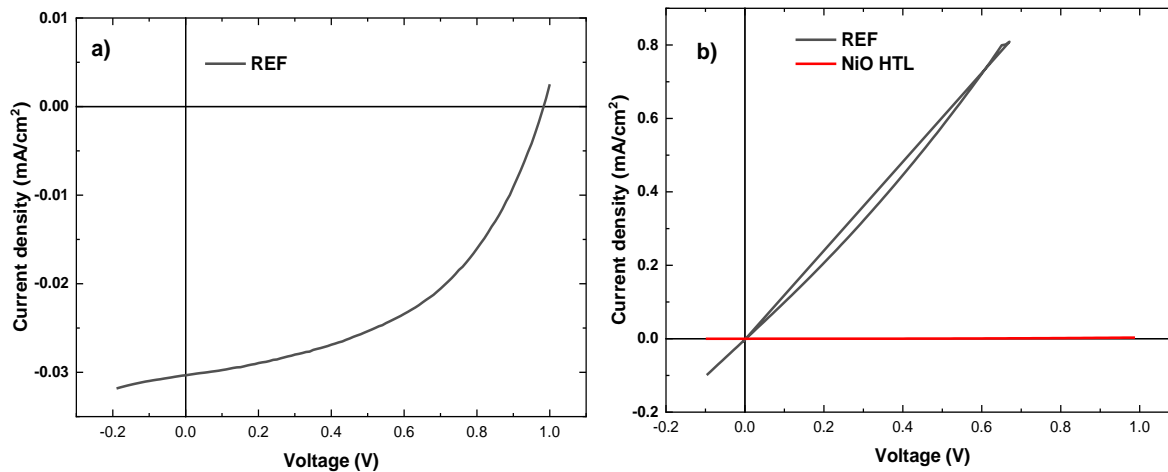


Figura 57: Curvas J-V para (a) celda N-I-P de referencia previo a degradación de perovskita (B1) y (b) posterior a la degradación de perovskita, en donde, se genera un corto circuito en la referencia N-I-P (B2) y la configuración P-I-N con el Ni_{1-x}O como HTL.

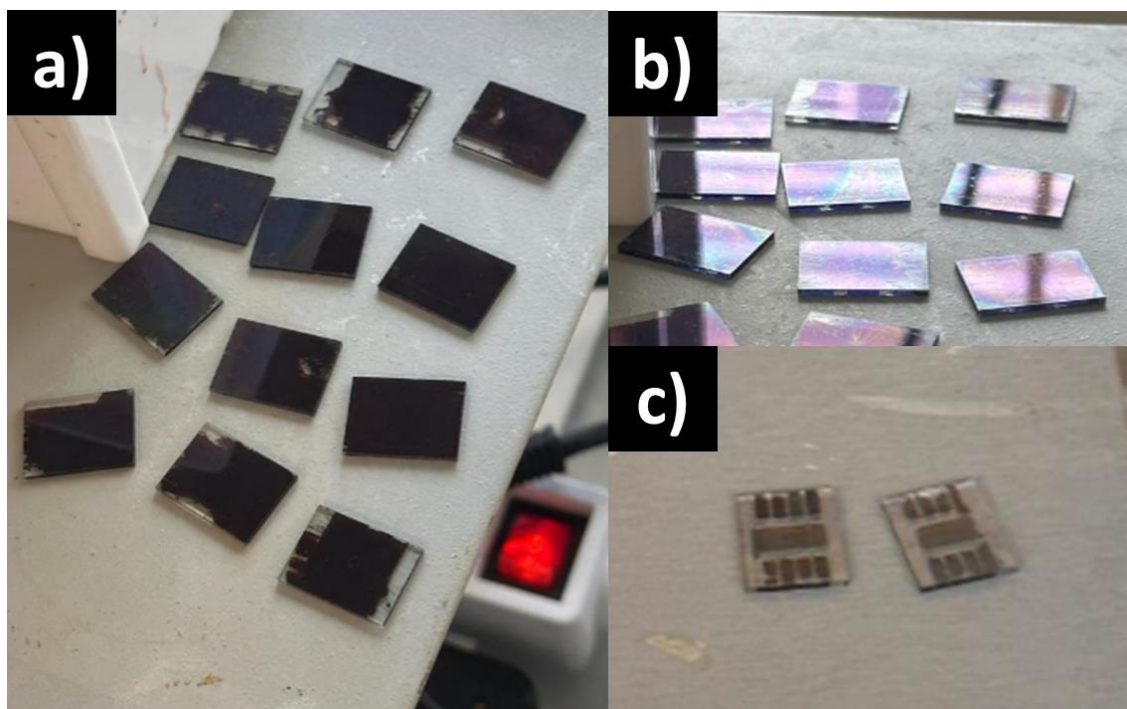


Figura 58: (a)-(b) Películas delgadas de perovskita previo a degradación y (c) posterior a degradación.

6.2 Conclusiones parciales

En este apartado, se explora la fabricación de dispositivos P-I-N utilizando Ni_{1-x}O como capa de transporte de huecos (HTL). Sin embargo, debido a los resultados poco satisfactorios, solo se presenta un dispositivo en detalle: el P- O_2 .

Debido a las limitantes presentadas al momento de la fabricación de dispositivos, no fue posible profundizar en este estudio. Cabe destacar que las limitantes en la fabricación de los dispositivos, fue asociada al material absorbedor y no a las capas HTL.

Sin embargo, las evidencias presentan que es posible fabricar celdas solares de perovskita con el Ni_{1-x}O sintetizado por ALD capa HTL. Por lo que, este proyecto deja una prometedora perspectiva a futuro, debido que las HTL, fabricadas por ALD y empleando diversos agentes oxidantes, cuentan con excelentes características, ópticas, químicas, estructurales y electrónicas que pueden ayudar a mejorar el desempeño y los tiempos de vida de las celdas solares de perovskita.

Capítulo 7

7. Conclusiones generales y perspectiva

En este estudio se demuestra que, al emplear plasma de ozono como agente oxidante, es posible obtener películas de óxido de níquel con excelentes características fisicoquímicas para ser empleada como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskitas. Ya que, estas son cristalinas, presentan una alta transparencia óptica en la región visible del espectro electromagnético ($\sim 80\%$), y presentan excelentes características eléctricas. Aunado a esto, su estequiometría, demuestra que al existir defectos asociados al Ni^{3+} , se promueve la conductividad tipo p y un mejor alineamiento de bandas de energía en la heterounión $\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{CsFAMAPbIBr}$, tal como se demostró en el estudio por espectroscopias electrónicas.

Se debe destacar que existe un excelente alineamiento de bandas en la mayoría de las películas fabricadas, en donde se demostró que es posible modular el VBM y la función de trabajo, variando el agente oxidante. Al realizar esto, se destaca la síntesis con plasma, particularmente la que utiliza oxígeno, ya que, al elaborar el diagrama de bandas con respecto al nivel de Fermi, se muestra que el VBM (-0.91 eV) está por encima de el del material absorbedor (-1.45 eV) permitiendo el flujo de cargas positivas del material absorbedor a la HTL, por otro lado, el CBM se encuentra muy por encima del de la perovskita, lo cual funge como una barrera de las cargas positivas. Este alineamiento de bandas es producto de la modulación de las especies Ni^{3+} (18%) en el óxido de níquel y la relación estequiométrica Ni/O (0.55).

El presente trabajo deja una alta perspectiva a futuro, ya que, la películas fabricadas, presentan atractivas características para ser empleadas en celdas solares de perovskitas. Se debe destacar que la perovskita CsFAMAPbIBr , no fue fabricada en condiciones ideales, favoreciendo la degradación y provocando un desempeño desfavorable de esta en los dispositivos y llevando a cortos circuitos. Por lo que, se debe de considerar que la solución a esto podría ser el optar por un material absorbedor que no requiera un ambiente controlado para su fabricación. Existen opciones inorgánicas, tales como la perovskita CsPbI_3 , la cual es un material altamente estable al estar en su fase alfa (cúbica). Además, que esta perovskita

cuenta con un excelente alineamiento de bandas con el Ni_{1-x}O . Al emplear una HTL y un absorbedor inorgánico podría ser benéfico para el tiempo de vida de los dispositivos, ya que, al no tener la parte orgánica del absorbedor, este mostrara mayor estabilidad.

Referencias

- [1] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, A. Khare, A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status, *Solar Energy* 198 (2020) 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.080>.
- [2] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, Y. Tu, Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives, *J Nanomater* 2018 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.1155/2018/8148072>.
- [3] Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL, (n.d.). <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html> (accessed December 5, 2023).
- [4] H.-S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E.J. Juarez-Perez, N.-G. Park, J. Bisquert, Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells, *Nat Commun* 4 (2013) 2242. <https://doi.org/10.1038/ncomms3242>.
- [5] H.D. Pham, K. Hayasake, J. Kim, T.T. Do, H. Matsui, S. Manzhos, K. Feron, S. Tokito, T. Watson, W.C. Tsoi, N. Motta, J.R. Durrant, S.M. Jain, P. Sonar, One step facile synthesis of a novel anthanthrone dye-based, dopant-free hole transporting material for efficient and stable perovskite solar cells, *J Mater Chem C Mater* 6 (2018) 3699–3708. <https://doi.org/10.1039/C7TC05238C>.
- [6] L. Chao, Z. Wang, Y. Xia, Y. Chen, W. Huang, Recent progress on low dimensional perovskite solar cells, *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 1091–1100. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.013>.
- [7] J. Huang, Y. Yuan, Y. Shao, Y. Yan, Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications, *Nat Rev Mater* 2 (2017) 17042. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.42>.

- [8] J. Chen, T. Shi, X. Li, B. Zhou, H. Cao, Y. Wang, Origin of the high performance of perovskite solar cells with large grains, *Appl Phys Lett* 108 (2016) 053302. <https://doi.org/10.1063/1.4941238>.
- [9] D.H. Song, M.H. Jang, M.H. Lee, J.H. Heo, J.K. Park, S.J. Sung, D.H. Kim, K.H. Hong, S.H. Im, A discussion on the origin and solutions of hysteresis in perovskite hybrid solar cells, *J Phys D Appl Phys* 49 (2016) 473001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/47/473001>.
- [10] V. Zardetto, B.L. Williams, A. Perrotta, F. Di Giacomo, M.A. Verheijen, R. Andriessen, W.M.M. Kessels, M. Creatore, Atomic layer deposition for perovskite solar cells: research status, opportunities and challenges, *Sustain Energy Fuels* 1 (2017) 30–55. <https://doi.org/10.1039/C6SE00076B>.
- [11] X. Yin, Y. Guo, H. Xie, W. Que, L.B. Kong, Nickel Oxide as Efficient Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells, *Solar RRL* 3 (2019) 1900001. <https://doi.org/10.1002/SOLR.201900001>.
- [12] X. Cai, T. Hu, H. Hou, P. Zhu, R. Liu, J. Peng, W. Luo, H. Yu, A review for nickel oxide hole transport layer and its application in halide perovskite solar cells, *Materials Today Sustainability* 23 (2023) 100438. <https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2023.100438>.
- [13] N. Ahn, K. Kwak, M.S. Jang, H. Yoon, B.Y. Lee, J.-K. Lee, P. V. Pikhitsa, J. Byun, M. Choi, Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells, *Nat Commun* 7 (2016) 13422. <https://doi.org/10.1038/ncomms13422>.
- [14] M. Becker, T. Klüner, M. Wark, Formation of hybrid ABX₃ perovskite compounds for solar cell application: first-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors, *Dalton Transactions* 46 (2017) 3500–3509. <https://doi.org/10.1039/C6DT04796C>.
- [15] D. Ji, S.Z. Feng, L. Wang, S. Wang, M. Na, H. Zhang, C.M. Zhang, X. Li, Regulatory tolerance and octahedral factors by using vacancy in APbI₃ perovskites, *Vacuum* 164 (2019) 186–193. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2019.03.018>.

- [16] H. Park, R. Mall, F.H. Alharbi, S. Sanvito, N. Tabet, H. Bensmail, F. El-Mellouhi, Learn-and-Match Molecular Cations for Perovskites, *Journal of Physical Chemistry A* 123 (2019) 7323–7334. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.9B06208/ASSET/IMAGES/LARGE/JP9B06208_0009.JPEG.
- [17] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, A. Khare, A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status, *Solar Energy* 198 (2020) 665–688. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2020.01.080>.
- [18] H. Lu, A. Krishna, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt, Compositional and Interface Engineering of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Solar Cells, *IScience* 23 (2020) 101359. <https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2020.101359>.
- [19] L. Lin, T.W. Jones, T.C. Yang, N.W. Duffy, J. Li, L. Zhao, B. Chi, X. Wang, G.J. Wilson, Electron Transport Materials: Inorganic Electron Transport Materials in Perovskite Solar Cells (*Adv. Funct. Mater.* 5/2021), *Adv Funct Mater* 31 (2021). <https://doi.org/10.1002/ADFM.202170032>.
- [20] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R.L. Puurunen, Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends, *J Appl Phys* 113 (2013) 021301. <https://doi.org/10.1063/1.4757907>.
- [21] G.M. Arumugam, S.K. Karunakaran, C. Liu, C. Zhang, F. Guo, S. Wu, Y. Mai, Inorganic hole transport layers in inverted perovskite solar cells: A review, *Nano Select* 2 (2021) 1081–1116. <https://doi.org/10.1002/NANO.202000200>.
- [22] M. Zhang, M. Lyu, H. Yu, J.H. Yun, Q. Wang, L. Wang, Stable and Low-Cost Mesoscopic CH₃NH₃PbI₂Br Perovskite Solar Cells by using a Thin Poly(3-hexylthiophene) Layer as a Hole Transporter, *Chemistry – A European Journal* 21 (2015) 434–439. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201404427>.
- [23] N.Y. Nia, F. Matteocci, L. Cina, A. Di Carlo, High-Efficiency Perovskite Solar Cell Based on Poly(3-Hexylthiophene): Influence of Molecular Weight and Mesoscopic

- Scaffold Layer, *ChemSusChem* 10 (2017) 3854–3860. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201700635>.
- [24] J. Chen, N.-G. Park, Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 14039–14063. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01177>.
- [25] J. You, L. Meng, T. Bin Song, T.F. Guo, W.H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang, Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers, *Nature Nanotechnology* 2015 11:1 11 (2015) 75–81. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.230>.
- [26] S.M. George, Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chem Rev* 110 (2009) 111–131. <https://doi.org/10.1021/CR900056B>.
- [27] H.B. Profijt, S.E. Potts, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29 (2011) 050801. <https://doi.org/10.1116/1.3609974>.
- [28] M. Leskelä, M. Ritala, Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures, *Thin Solid Films* 409 (2002) 138–146. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7).
- [29] L. Yang, A.T. Barrows, D.G. Lidzey, T. Wang, Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells, *Reports on Progress in Physics* 79 (2016) 026501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/2/026501>.
- [30] R.L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, *J Appl Phys* 97 (2005) 121301. <https://doi.org/10.1063/1.1940727>.
- [31] P.O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R.A.M. Coetzee, T.-C. Jen, New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications, *Sci Technol Adv Mater* 20 (2019) 465–496. <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>.

- [32] M. Uwaha, Growth Kinetics, in: Handbook of Crystal Growth, Elsevier, 2015: pp. 359–399. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00008-3>.
- [33] J.A. van Delft, D. Garcia-Alonso, W.M.M. Kessels, Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing, *Semicond Sci Technol* 27 (2012) 074002. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/7/074002>.
- [34] J.C. Hackley, T. Gougousi, J.D. Demaree, Nucleation of HfO₂ atomic layer deposition films on chemical oxide and H-terminated Si, *J Appl Phys* 102 (2007) 034101. <https://doi.org/10.1063/1.2764223>.
- [35] A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn, T. Riedl, Highly Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide, *Advanced Materials* 27 (2015) 5961–5967. <https://doi.org/10.1002/adma.201502973>.
- [36] A. Perrotta, E.R.J. van Beekum, G. Aresta, A. Jagia, W. Keuning, R.M.C.M. van de Sanden, E.W.M.M. Kessels, M. Creatore, On the role of nanoporosity in controlling the performance of moisture permeation barrier layers, *Microporous and Mesoporous Materials* 188 (2014) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.01.013>.
- [37] C.G. Jin, Y. Yang, H.Y. Zhang, T.Y. Huang, M.Z. Wu, L.J. Zhuge, X.M. Wu, C. Ye, Controllable nitrogen incorporation in HfO₂ films by modulating capacitively-combined inductively-coupled plasmas, *J Phys D Appl Phys* 46 (2013) 485206. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/48/485206>.
- [38] H.S. Nalwa, Handbook of thin film materials, (2002).
- [39] T. Henke, M. Knaut, C. Hossbach, M. Geidel, L. Rebohle, M. Albert, W. Skorupa, J.W. Bartha, Flash-Lamp-Enhanced Atomic Layer Deposition of Thin Films, *ECS Trans* 64 (2014) 167–189. <https://doi.org/10.1149/06409.0167ECST/XML>.
- [40] A. Universitatis, Philipp Maydannik ROLL-TO-ROLL ATOMIC LAYER DEPOSITION PROCESS FOR FLEXIBLE ELECTRONICS APPLICATIONS, (n.d.).

- [41] R.S. Conell, D.A. Corrigan, B.R. Powell, The electrochromic properties of sputtered nickel oxide films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 25 (1992) 301–313. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(92\)90075-Z](https://doi.org/10.1016/0927-0248(92)90075-Z).
- [42] D. Soo Kim, H. Chul Lee, Nickel vacancy behavior in the electrical conductance of nonstoichiometric nickel oxide film, *J Appl Phys* 112 (2012) 034504. <https://doi.org/10.1063/1.4742993>.
- [43] D. Kaya, H.S. Aydınoğlu, E. Şenadım Tüzemen, A. Ekicibil, Investigation of optical, electronic, and magnetic properties of p-type NiO thin film on different substrates, *Thin Solid Films* 732 (2021) 138800. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138800>.
- [44] K.C. Wang, P.S. Shen, M.H. Li, S. Chen, M.W. Lin, P. Chen, T.F. Guo, Low-temperature sputtered nickel oxide compact thin film as effective electron blocking layer for mesoscopic NiO/CH₃NH₃PbI₃ perovskite heterojunction solar cells, *ACS Appl Mater Interfaces* 6 (2014) 11851–11858. https://doi.org/10.1021/AM503610U/SUPPL_FILE/AM503610U_SI_001.PDF.
- [45] Z. Qiu, H. Gong, G. Zheng, S. Yuan, H. Zhang, X. Zhu, H. Zhou, B. Cao, Enhanced physical properties of pulsed laser deposited NiO films via annealing and lithium doping for improving perovskite solar cell efficiency, *J Mater Chem C Mater* 5 (2017) 7084–7094. <https://doi.org/10.1039/C7TC01224A>.
- [46] S. Mrowec, Z. Grzesik, Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 1651–1657. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2004.03.011>.
- [47] Z. Zhu, Y. Bai, T. Zhang, Z. Liu, X. Long, Z. Wei, Z. Wang, L. Zhang, J. Wang, F. Yan, S. Yang, High-Performance Hole-Extraction Layer of Sol–Gel-Processed NiO Nanocrystals for Inverted Planar Perovskite Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 12571–12575. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201405176>.
- [48] Z. Liu, J. Chang, Z. Lin, L. Zhou, Z. Yang, D. Chen, C. Zhang, S. (Frank) Liu, Y. Hao, High-Performance Planar Perovskite Solar Cells Using Low Temperature, Solution–

- Combustion-Based Nickel Oxide Hole Transporting Layer with Efficiency Exceeding 20%, *Adv Energy Mater* 8 (2018) 1703432. <https://doi.org/10.1002/AENM.201703432>.
- [49] J. Ciro, D. Ramírez, M.A. Mejía Escobar, J.F. Montoya, S. Mesa, R. Betancur, F. Jaramillo, Self-Functionalization behind a Solution-Processed NiO_x Film Used As Hole Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells, *ACS Appl Mater Interfaces* 9 (2017) 12348–12354. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B15975/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2016-15975R_0005.JPEG.
- [50] F. Ye, H. Chen, F. Xie, W. Tang, M. Yin, J. He, E. Bi, Y. Wang, X. Yang, L. Han, Soft-cover deposition of scaling-up uniform perovskite thin films for high cost-performance solar cells, *Energy Environ Sci* 9 (2016) 2295–2301. <https://doi.org/10.1039/C6EE01411A>.
- [51] I.J. Park, G. Kang, M.A. Park, J.S. Kim, S.W. Seo, D.H. Kim, K. Zhu, T. Park, J.Y. Kim, Highly Efficient and Uniform 1 cm² Perovskite Solar Cells with an Electrochemically Deposited NiO_x Hole-Extraction Layer, *ChemSusChem* 10 (2017) 2660–2667. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201700612>.
- [52] J. Sun, J. Lu, B. Li, L. Jiang, A.S.R. Chesman, A.D. Scully, T.R. Gengenbach, Y.B. Cheng, J.J. Jasieniak, Inverted perovskite solar cells with high fill-factors featuring chemical bath deposited mesoporous NiO hole transporting layers, *Nano Energy* 49 (2018) 163–171. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.04.026>.
- [53] S. Seo, I.J. Park, M. Kim, S. Lee, C. Bae, H.S. Jung, N.-G. Park, J.Y. Kim, H. Shin, An ultra-thin, un-doped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic-inorganic hybrid perovskite solar cells., *Nanoscale* 8 (2016) 11403–12. <https://doi.org/10.1039/c6nr01601d>.
- [54] X. Zheng, Z. Song, Z. Chen, S.S. Bista, P. Gui, N. Shrestha, C. Chen, C. Li, X. Yin, R.A. Awni, H. Lei, C. Tao, R.J. Ellingson, Y. Yan, G. Fang, Interface modification of sputtered NiO_x as the hole-transporting layer for efficient inverted planar perovskite

- solar cells, *J Mater Chem C Mater* 8 (2020) 1972–1980. <https://doi.org/10.1039/C9TC05759E>.
- [55] T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, F. Schackmar, H. Eggers, F. Sutterlütli, A. Farooq, D. Kojda, K. Habicht, R. Schmager, A. Mertens, R. Azmi, L. Klotz, J.A. Schwenzler, M. Hetterich, U. Lemmer, B.S. Richards, M. Powalla, U.W. Paetzold, Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics, *Adv Energy Mater* 9 (2019) 1802995. <https://doi.org/10.1002/AENM.201802995>.
- [56] S. Pang, C. Zhang, H. Dong, D. Chen, W. Zhu, H. Xi, J. Chang, Z. Lin, J. Zhang, Y. Hao, Efficient NiO_x Hole Transporting Layer Obtained by the Oxidation of Metal Nickel Film for Perovskite Solar Cells, *ACS Appl Energy Mater* 2 (2019) 4700–4707. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B00169/ASSET/IMAGES/LARGE/AE-2019-00169T_0006.JPEG.
- [57] X. Zhao, J. Chen, N.G. Park, Importance of Oxygen Partial Pressure in Annealing NiO Film for High Efficiency Inverted Perovskite Solar Cells, *Solar RRL* 3 (2019) 1800339. <https://doi.org/10.1002/SOLR.201800339>.
- [58] G. Niu, S. Wang, J. Li, W. Li, L. Wang, Oxygen doping in nickel oxide for highly efficient planar perovskite solar cells, *J Mater Chem A Mater* 6 (2018) 4721–4728. <https://doi.org/10.1039/C8TA00161H>.
- [59] J.R. Manders, S.W. Tsang, M.J. Hartel, T.H. Lai, S. Chen, C.M. Amb, J.R. Reynolds, F. So, Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells, *Adv Funct Mater* 23 (2013) 2993–3001. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201202269>.
- [60] X. Yin, M. Que, Y. Xing, W. Que, High efficiency hysteresis-less inverted planar heterojunction perovskite solar cells with a solution-derived NiO_x hole contact layer, *J Mater Chem A Mater* 3 (2015) 24495–24503. <https://doi.org/10.1039/C5TA08193A>.
- [61] S. Bai, M. Cao, Y. Jin, X. Dai, X. Liang, Z. Ye, M. Li, J. Cheng, X. Xiao, Z. Wu, Z. Xia, B. Sun, E. Wang, Y. Mo, F. Gao, F. Zhang, Low-Temperature Combustion-Synthesized Nickel Oxide Thin Films as Hole-Transport Interlayers for Solution-

- Processed Optoelectronic Devices, *Adv Energy Mater* 4 (2014) 1301460.
<https://doi.org/10.1002/AENM.201301460>.
- [62] J.H. Kim, P.W. Liang, S.T. Williams, N. Cho, C.C. Chueh, M.S. Glaz, D.S. Ginger, A.K.Y. Jen, High-Performance and Environmentally Stable Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on a Solution-Processed Copper-Doped Nickel Oxide Hole-Transporting Layer, *Advanced Materials* 27 (2015) 695–701.
<https://doi.org/10.1002/ADMA.201404189>.
- [63] F. Ma, Y. Zhao, J. Li, X. Zhang, H. Gu, J. You, Nickel oxide for inverted structure perovskite solar cells, *Journal of Energy Chemistry* 52 (2021) 393–411.
<https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2020.04.027>.
- [64] X. Yin, P. Chen, M. Que, Y. Xing, W. Que, C. Niu, J. Shao, Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells Using Solution-Derived NiOx Hole Contacts, *ACS Nano* 10 (2016) 3630–3636.
https://doi.org/10.1021/ACSNANO.5B08135/ASSET/IMAGES/LARGE/NN-2015-081358_0006.JPEG.
- [65] W. Chen, G. Pang, Y. Zhou, Y. Sun, F.Z. Liu, R. Chen, S. Chen, A.B. Djurišić, Z. He, Stabilizing n-type hetero-junctions for NiOx based inverted planar perovskite solar cells with an efficiency of 21.6%, *J Mater Chem A Mater* 8 (2020) 1865–1874.
<https://doi.org/10.1039/C9TA12368G>.
- [66] F. Jiang, W.C.H. Choy, X. Li, D. Zhang, J. Cheng, Post-treatment-Free Solution-Processed Non-stoichiometric NiOx Nanoparticles for Efficient Hole-Transport Layers of Organic Optoelectronic Devices, *Advanced Materials* 27 (2015) 2930–2937.
<https://doi.org/10.1002/ADMA.201405391>.
- [67] W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraful, M. Grätzel, L. Han, Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers, *Science* (1979) 350 (2015) 944–948.
https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAD1015/SUPPL_FILE/AAD1015-CHEN-SM.REVISION.1.PDF.

- [68] T. Wang, D. Ding, X. Wang, R. Zeng, H. Liu, W. Shen, High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells with Mesoporous NiO x Hole Transport Layer by Electrochemical Deposition, *ACS Omega* 3 (2018) 18434–18443. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B02612/ASSET/IMAGES/LARGE/AO-2018-02612T_0008.JPEG.
- [69] U. Farva, J. Kim, Temperature optimization of NiO hole transport layer prepared by atomic layer deposition, *Vacuum* 207 (2023) 111674. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2022.111674>.
- [70] K.-T. Chen, C.-H. Hsu, F.-B. Ren, C. Wang, P. Gao, W.-Y. Wu, S.-Y. Lien, W.-Z. Zhu, Influence of annealing temperature of nickel oxide as hole transport layer applied for inverted perovskite solar cells, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 39 (2021). <https://doi.org/10.1116/6.0001191/247485>.
- [71] D. Koushik, M. Jošt, A. Dučinskas, C. Burgess, V. Zardetto, C. Weijtens, M.A. Verheijen, W.M.M. Kessels, S. Albrecht, M. Creatore, Plasma-assisted atomic layer deposition of nickel oxide as hole transport layer for hybrid perovskite solar cells, *J Mater Chem C Mater* 7 (2019) 12532–12543. <https://doi.org/10.1039/C9TC04282B>.
- [72] B. Zhao, L.C. Lee, L. Yang, A.J. Pearson, H. Lu, X.J. She, L. Cui, K.H.L. Zhang, R.L.Z. Hoyer, A. Karani, P. Xu, A. Sadhanala, N.C. Greenham, R.H. Friend, J.L. MacManus-Driscoll, D. Di, In Situ Atmospheric Deposition of Ultrasoft Nickel Oxide for Efficient Perovskite Solar Cells, *ACS Appl Mater Interfaces* 10 (2018) 41849–41854. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B15503/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2018-15503W_0003.JPEG.
- [73] J. Bachmann, A. Zolotaryov, O. Albrecht, S. Goetze, A. Berger, D. Hesse, D. Novikov, K. Nielsch, Stoichiometry of Nickel Oxide Films Prepared by ALD, *Chemical Vapor Deposition* 17 (2011) 177–180. <https://doi.org/10.1002/CVDE.201004300>.
- [74] H.L. Lu, G. Scarel, C. Wiemer, M. Perego, S. Spiga, M. Fanciulli, G. Pavia, Atomic Layer Deposition of NiO Films on Si(100) Using Cyclopentadienyl-Type Compounds

- and Ozone as Precursors, *J Electrochem Soc* 155 (2008) H807. <https://doi.org/10.1149/1.2965456/XML>.
- [75] K.L. Nardi, N. Yang, C.F. Dickens, A.L. Strickler, S.F. Bent, Creating Highly Active Atomic Layer Deposited NiO Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *Adv Energy Mater* 5 (2015) 1500412. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500412>.
- [76] E. Thimsen, A.B.F. Martinson, J.W. Elam, M.J. Pellin, Energy levels, electronic properties, and rectification in ultrathin p-NiO films synthesized by atomic layer deposition, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 16830–16840. <https://doi.org/10.1021/jp302008k>.
- [77] Y. Zhang, L. Du, X. Liu, Y. Ding, A high growth rate atomic layer deposition process for nickel oxide film preparation using a combination of nickel(II) diketonate–diamine and ozone, *Appl Surf Sci* 481 (2019) 138–143. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.03.071>.
- [78] K.E.K. Holden, C.L. Dezelah, J.F. Conley, Atomic Layer Deposition of Transparent p-Type Semiconducting Nickel Oxide Using Ni(tBu₂ DAD) ₂ and Ozone, (2019). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08926>.
- [79] M. Utriainen, M. Kröger-Laukkanen, L. Niinistö, Studies of NiO thin film formation by atomic layer epitaxy, *Materials Science and Engineering B* B54 (1998) 98–103. [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(98\)00135-4](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(98)00135-4).
- [80] P. Antony Premkumar, M. Toeller, C. Adelman, J. Meersschaut, A. Franquet, O. Richard, H. Tielens, B. Brijs, A. Moussa, T. Conard, H. Bender, M. Schaekers, J.A. Kittl, M. Jurczak, S. Van Elshocht, NiO Thin Films Synthesized by Atomic Layer Deposition using Ni(dmamb)₂ and Ozone as Precursors, *Chemical Vapor Deposition* 18 (2012) 61–69. <https://doi.org/10.1002/cvde.201106949>.
- [81] E. Lindahl, M. Ottosson, J.O. Carlsson, Atomic layer deposition of NiO by the Ni(thd)₂/H₂O precursor combination, *Chemical Vapor Deposition* 15 (2009) 186–191. <https://doi.org/10.1002/cvde.200906762>.

- [82] C.C. Hsu, H.W. Su, C.H. Hou, J.J. Shyue, F.Y. Tsai, Atomic layer deposition of NiO hole-transporting layers for polymer solar cells, *Nanotechnology* 26 (2015) 385201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/38/385201>.
- [83] T.S. Yang, W. Cho, M. Kim, K.-S. An, T.-M. Chung, C.G. Kim, Y. Kim, Atomic layer deposition of nickel oxide films using Ni(dmamp)₂ and water, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 23 (2005) 1238–1243. <https://doi.org/10.1116/1.1875172>.
- [84] S.H. Ji, W.S. Jang, J.W. Son, D.H. Kim, Characteristics of NiO films prepared by atomic layer deposition using bis(ethylcyclopentadienyl)-Ni and O₂ plasma, *Korean Journal of Chemical Engineering* 35 (2018) 2474–2479. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0179-5>.
- [85] S.J. Song, S.W. Lee, G.H. Kim, J.Y. Seok, K.J. Yoon, J.H. Yoon, C.S. Hwang, J. Gatineau, C. Ko, Substrate Dependent Growth Behaviors of Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposited Nickel Oxide Films for Resistive Switching Application, *Chemistry of Materials* 24 (2012) 4675–4685. <https://doi.org/10.1021/cm302182s>.
- [86] Y. Wen, J. Cai, J. Zhang, J. Yang, L. Shi, K. Cao, R. Chen, B. Shan, Edge-Selective Growth of MCp₂ (M = Fe, Co, and Ni) Precursors on Pt Nanoparticles in Atomic Layer Deposition: A Combined Theoretical and Experimental Study, *Chemistry of Materials* 31 (2019) 101–111. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03168>.
- [87] G.G. Condorelli, G. Malandrino, I.L. Fragalà, Engineering of molecular architectures of β -diketonate precursors toward new advanced materials, *Coord Chem Rev* 251 (2007) 1931–1950. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2007.04.016>.
- [88] S.E. Koponen, P.G. Gordon, S.T. Barry, Principles of precursor design for vapour deposition methods, *Polyhedron* 108 (2016) 59–66. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2015.08.024>.
- [89] T. Maruyama, T. Tago, Nickel thin films prepared by chemical vapour deposition from nickel acetylacetonate, *J Mater Sci* 28 (1993) 5345–5348. <https://doi.org/10.1007/BF00570088/METRICS>.

- [90] M. Lindblad, L.P. Lindfors, T. Suntola, Preparation of Ni/Al₂O₃ catalysts from vapor phase by atomic layer epitaxy, *Catal Letters* 27 (1994) 323–336. <https://doi.org/10.1007/BF00813919/METRICS>.
- [91] I. V. Babich, Y. V. Plyuto, A.D. Van Langeveld, J.A. Moulijn, Role of the support nature in chemisorption of Ni(acac)₂ on the surface of silica and alumina, *Appl Surf Sci* 115 (1997) 267–272. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)01016-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)01016-1).
- [92] M. Utriainen, M. Kröger-Laukkanen, L.S. Johansson, L. Niinistö, Studies of metallic thin film growth in an atomic layer epitaxy reactor using M(acac)₂ (M=Ni, Cu, Pt) precursors, *Appl Surf Sci* 157 (2000) 151–158. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00562-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00562-0).
- [93] P.A. Premkumar, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, CVD of Metals Using Alcohols and Metal Acetylacetonates, Part I: Optimization of Process Parameters and Electrical Characterization of Synthesized Films, *Chemical Vapor Deposition* 13 (2007) 219–226. <https://doi.org/10.1002/CVDE.200606572>.
- [94] M. Sarr, N. Bahlawane, D. Arl, M. Dossot, E. McRae, D. Lenoble, Tailoring the properties of atomic layer deposited nickel and nickel carbide thin films via chain-length control of the alcohol reducing agents, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 23385–23392. https://doi.org/10.1021/JP5068318/SUPPL_FILE/JP5068318_SI_001.PDF.
- [95] R.L. Puurunen, T.A. Zeelie, A.O.I. Krause, Cobalt(III) acetylacetonate chemisorbed on aluminum-nitride-modified silica: Characteristics and hydroformylation activity, *Catal Letters* 83 (2002) 27–32. <https://doi.org/10.1023/A:1020645112790/METRICS>.
- [96] T. Suntola, Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level, *Appl Surf Sci* 100–101 (1996) 391–398. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00306-6](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00306-6).
- [97] S. Haukka, E.L. Lakomaa, T. Suntola, Chemisorption of chromium acetylacetonate on porous high surface area silica, *Appl Surf Sci* 75 (1994) 220–227. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90162-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90162-7).

- [98] G.J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, The crystal and molecular structure of bis (acetylacetonato) nickel (II), *Inorg Chem* 4 (1965) 456–462.
- [99] R. Attri, D.P. Panda, J. Ghatak, C.N.R. Rao, High crystalline epitaxial thin films of NiO by plasma-enhanced ALD and their properties, *APL Mater* 11 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0157628>.
- [100] M. Ermrich, D. Opper, X-Ray powder diffraction, *XRD for the Analyst, Getting Acquainted with the Principles*, (2011) 63–85.
- [101] D.A. Neamen, D. Biswas, *Semiconductor physics and devices*, McGraw-Hill higher education New York, 2011.
- [102] N.N.H. Simchi, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*, (2018).
- [103] J.W. Kim, A. Kim, Absolute work function measurement by using photoelectron spectroscopy, *Current Applied Physics* 31 (2021) 52–59. <https://doi.org/10.1016/J.CAP.2021.07.018>.
- [104] M. Napari, T.N. Huq, T. Maity, D. Gomersall, K.M. Niang, A. Barthel, J.E. Thompson, S. Kinnunen, K. Arstila, T. Sajavaara, R.L.Z. Hoye, A.J. Flewitt, J.L. MacManus-Driscoll, Antiferromagnetism and p-type conductivity of nonstoichiometric nickel oxide thin films, *InfoMat* 2 (2020) 769–774. <https://doi.org/10.1002/inf2.12076>.
- [105] J.E. Bratvold, H. Fjellvåg, O. Nilsen, Atomic Layer Deposition of oriented nickel titanate (NiTiO₃), *Appl Surf Sci* 311 (2014) 478–483. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.05.092>.
- [106] J. Castillo-Saenz, N. Nedev, B. Valdez-Salas, M. Curiel-Alvarez, M.I. Mendivil-Palma, N. Hernandez-Como, M. Martinez-Puente, D. Mateos, O. Perez-Landeros, E. Martinez-Guerra, Properties of Al₂O₃ Thin Films Grown by PE-ALD at Low Temperature Using H₂O and O₂ Plasma Oxidants, *Coatings* 2021, Vol. 11, Page 1266 11 (2021) 1266. <https://doi.org/10.3390/COATINGS11101266>.

- [107] M.A. Martínez-Puente, J. Tirado, F. Jaramillo, R. Garza-Hernández, P. Horley, L.G. Silva Vidaurri, F.S. Aguirre-Tostado, E. Martínez-Guerra, Unintentional Hydrogen Incorporation into the SnO₂ Electron Transport Layer by ALD and Its Effect on the Electronic Band Structure, *ACS Appl Energy Mater* 4 (2021) 10896–10908. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01836>.
- [108] O.Y. Ramírez-Esquivel, D.A. Mazón-Montijo, D. Cabrera-German, E. Martínez-Guerra, Z. Montiel-González, Atomic layer deposition supercycle approach applied to the Al-doping of nearly saturated ZnO surfaces, *Ceram Int* 47 (2021) 7126–7134. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.11.066>.
- [109] X. Hu, J. Schuster, S.E. Schulz, T. Gessner, Surface chemistry of copper metal and copper oxide atomic layer deposition from copper(II) acetylacetonate: a combined first-principles and reactive molecular dynamics study, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 26892–26902. <https://doi.org/10.1039/C5CP03707G>.
- [110] M. Napari, T.N. Huq, R.L.Z. Hoyer, J.L. MacManus-Driscoll, Nickel oxide thin films grown by chemical deposition techniques: Potential and challenges in next-generation rigid and flexible device applications, *InfoMat* 3 (2021) 536–576. <https://doi.org/10.1002/inf2.12146>.
- [111] Y. Koshtyal, D. Nazarov, I. Ezhov, I. Mitrofanov, A. Kim, A. Rymyantsev, O. Lyutakov, A. Popovich, M. Maximov, Atomic Layer Deposition of NiO to Produce Active Material for Thin-Film Lithium-Ion Batteries, *Coatings* 9 (2019) 301. <https://doi.org/10.3390/coatings9050301>.
- [112] M. Hellenbrandt, The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)—Present and Future, <https://doi.org/10.1080/08893110410001664882> 10 (2014) 17–22. <https://doi.org/10.1080/08893110410001664882>.
- [113] D.R. Boris, V.D. Wheeler, N. Nepal, S.B. Qadri, S.G. Walton, C. (Chip) R. Eddy, The role of plasma in plasma-enhanced atomic layer deposition of crystalline films, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 38 (2020) 040801. <https://doi.org/10.1116/6.0000145>.

- [114] M. Ylilammi, Monolayer thickness in atomic layer deposition, *Thin Solid Films* 279 (1996) 124–130.
- [115] M. Martínez-Gil, M.I. Pintor-Monroy, M. Cota-Leal, D. Cabrera-German, A. Garzon-Fontecha, M.A. Quevedo-López, M. Sotelo-Lerma, Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films grown by chemical bath deposition, *Mater Sci Semicond Process* 72 (2017) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.021>.
- [116] L.Y. Xie, D.Q. Xiao, J.X. Pei, J. Huo, X. Wu, W.J. Liu, S.J. Ding, Growth, physical and electrical characterization of nickel oxide thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition using nickelocene and oxygen precursors, *Mater Res Express* 7 (2020) 046401. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB82C9>.
- [117] XPS OASIS, (n.d.). <https://xpsoasis.org/> (accessed May 4, 2024).
- [118] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez, M.O. Vazquez-Lepe, Practical methods for background subtraction in photoemission spectra, *Surface and Interface Analysis* 46 (2014) 897–905. <https://doi.org/10.1002/SIA.5453>.
- [119] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, *Surf Sci* 600 (2006) 1771–1779. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2006.01.041>.
- [120] M.A. van Veenendaal, G.A. Sawatzky, Nonlocal screening effects in 2 p x-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds, *Phys Rev Lett* 70 (1993) 2459–2462. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.2459>.
- [121] R.J.O. Mossaneck, I. Preda, M. Abbate, J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro, A. Vollmer, A. Gutiérrez, L. Soriano, Investigation of surface and non-local screening effects in the Ni 2p core level photoemission spectra of NiO, *Chem Phys Lett* 501 (2011) 437–441. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2010.11.050>.
- [122] A.F. Carley, S.D. Jackson, J.N. O'Shea, M.W. Roberts, The formation and characterisation of Ni³⁺ — an X-ray photoelectron spectroscopic investigation of potassium-doped Ni(110)–O, *Surf Sci* 440 (1999) L868–L874. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00872-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00872-9).

- [123] L. Soriano, I. Preda, A. Gutiérrez, S. Palacín, M. Abbate, A. Vollmer, Surface effects in the Ni 2p x-ray photoemission spectra of NiO, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 75 (2007) 233417. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.75.233417/FIGURES/3/MEDIUM>.
- [124] D. Alders, G. Sawatzky, F. Voogt, T. Hibma, Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy of NiO (100), *Phys Rev B* 54 (1996) 7716. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.7716>.
- [125] J.N. Hilfiker, H.G. Tompkins, M.R. Linford, ‘Spectroscopic Ellipsometry, (2016).
- [126] H.L. Lu, G. Scarel, M. Alia, M. Fanciulli, S.J. Ding, D.W. Zhang, Spectroscopic ellipsometry study of thin NiO films grown on Si (100) by atomic layer deposition, *Appl Phys Lett* 92 (2008) 222907. <https://doi.org/10.1063/1.2938697>.
- [127] A. Mendoza-Galván, M.A. Vidales-Hurtado, A.M. López-Beltrán, Comparison of the optical and structural properties of nickel oxide-based thin films obtained by chemical bath and sputtering, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3115–3120. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2008.11.094>.
- [128] T.S. Ponmudi, C.W. Lee, C.C. Lai, C.H. Tsai, Comparative study on the effect of annealing temperature on sol–gel-derived nickel oxide thin film as hole transport layers for inverted perovskite solar cells, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32 (2021) 8157–8166. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-05537-X/METRICS>.
- [129] E. Fahrenkrug, J. Gu, S. Maldonado, Electrochemically gated alloy formation of crystalline InAs thin films at room temperature in aqueous electrolytes, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 4535–4543. https://doi.org/10.1021/CM501752N/SUPPL_FILE/CM501752N_SI_001.PDF.
- [130] S. Liu, S. Ho, Y. Chen, F. So, Passivation of metal oxide surfaces for high-performance organic and hybrid optoelectronic devices, *Chemistry of Materials* 27 (2015) 2532–2539.

https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B00129/SUPPL_FILE/CM5B00129_SI_001.PDF.

- [131] J. Park, S. Heo, J.G. Chung, H. Kim, H.I. Lee, K. Kim, G.S. Park, Bandgap measurement of thin dielectric films using monochromated STEM-EELS, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 1183–1188. <https://doi.org/10.1016/J.ULTRAMIC.2009.04.005>.
- [132] M.L. Huang, Y.C. Chang, Y.H. Chang, T.D. Lin, J. Kwo, M. Hong, Energy-band parameters of atomic layer deposited Al₂O₃ and HfO₂ on In_xGa_{1-x}As, *Appl Phys Lett* 94 (2009) 52106. <https://doi.org/10.1063/1.3078399/337620>.
- [133] B. Rafferty, L. Brown, Direct and indirect transitions in the region of the band gap using electron-energy-loss spectroscopy, *Phys Rev B* 58 (1998) 10326. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.10326>.
- [134] M. Vos, S.W. King, B.L. French, Measurement of the band gap by reflection electron energy loss spectroscopy, *J Electron Spectrosc Relat Phenomena* 212 (2016) 74–80. <https://doi.org/10.1016/J.ELSPEC.2016.08.001>.
- [135] S. Heo, E. Cho, H.I. Lee, G.S. Park, H.J. Kang, T. Nagatomi, P. Choi, B.D. Choi, Band gap and defect states of MgO thin films investigated using reflection electron energy loss spectroscopy, *AIP Adv* 5 (2015) 77167. <https://doi.org/10.1063/1.4927547/22092>.
- [136] Y.R. Denny, K. Lee, C. Park, S.K. Oh, H.J. Kang, D.-S. Yang, S. Seo, Electronic, electrical and optical properties of undoped and Na-doped NiO thin films, *Thin Solid Films* 591 (2015) 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.043>.
- [137] T. Gouder, R. Eloirdi, R.L. Martin, M. Osipenko, M. Giovannini, R. Caciuffo, Measurements of the band gap of ThF₄ by electron spectroscopy techniques, *Phys Rev Res* 1 (2019) 033005. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVRESEARCH.1.033005/FIGURES/7/MEDIUM>.
- [138] A.G. Hufnagel, A.K. Henß, R. Hoffmann, O.E.O. Zeman, S. Häringer, D. Fattakhova-Rohlfing, T. Bein, Electron-Blocking and Oxygen Evolution Catalyst Layers by

- Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Nickel Oxide, *Adv Mater Interfaces* 5 (2018) 1701531. <https://doi.org/10.1002/admi.201701531>.
- [139] P. Salunkhe, A. V. Muhammed Ali, D. Kekuda, Investigation on tailoring physical properties of Nickel Oxide thin films grown by dc magnetron sputtering, *Mater Res Express* 7 (2020) 016427. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB69C5>.
- [140] D. Mateos-Anzaldo, R. Nedev, O. Perez-Landeros, M. Curiel-Alvarez, J. Castillo-Saenz, A. Arias-Leon, B. Valdez-Salas, L. Silva-Vidaurre, E. Martinez-Guerra, E. Osorio-Urquiza, N. Nedev, High-performance broadband photodetectors based on sputtered NiOx/n-Si heterojunction diodes, *Opt Mater (Amst)* 145 (2023) 114422. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2023.114422>.
- [141] V.J. Rico, F. Yubero, J.P. Espinós, J. Cotrino, A.R. González-Elipé, D. Garg, S. Henry, Determination of the hydrogen content in diamond-like carbon and polymeric thin films by reflection electron energy loss spectroscopy, *Diam Relat Mater* 16 (2007) 107–111. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2006.04.002>.
- [142] D. Varga, K. Tokési, Z. Berényi, J. Tóth, L. Kövér, Observation of the hydrogen peak in the spectra of electrons backscattered from polyethylene, *Surface and Interface Analysis* 38 (2006) 544–547. <https://doi.org/10.1002/SIA.2231>.
- [143] M.D. McCluskey, M.C. Tarun, S.T. Teklemichael, Hydrogen in oxide semiconductors, *J Mater Res* 27 (2012) 2190–2198. <https://doi.org/10.1557/JMR.2012.137/METRICS>.
- [144] F. Yubero, V.J. Rico, J.P. Espinós, J. Cotrino, A.R. González-Elipé, Quantification of the H content in diamondlike carbon and polymeric thin films by reflection electron energy loss spectroscopy, *Appl Phys Lett* 87 (2005) 84101. <https://doi.org/10.1063/1.2011786/117457>.
- [145] M.A. Isaacs, J. Davies-Jones, P.R. Davies, S. Guan, R. Lee, D.J. Morgan, R. Palgrave, Advanced XPS characterization: XPS-based multi-technique analyses for comprehensive understanding of functional materials, *Mater Chem Front* 5 (2021) 7931–7963. <https://doi.org/10.1039/D1QM00969A>.

- [146] M. Benedet, C. Maccato, G. Pagot, C. Invernizzi, C. Sada, V. Di Noto, G.A. Rizzi, E. Fois, G. Tabacchi, D. Barreca, Growth of NiO Thin Films in the Presence of Water Vapor: Insights from Experiments and Theory, *Journal of Physical Chemistry C* 127 (2023) 22304–22314. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.3C05067>/ASSET/IMAGES/LARGE/JP3C05067_0007.JPEG.
- [147] T.J. Whittles, T.D. Veal, C.N. Savory, P.J. Yates, P.A.E. Murgatroyd, J.T. Gibbon, M. Birkett, R.J. Potter, J.D. Major, K. Durose, D.O. Scanlon, V.R. Dhanak, Band Alignments, Band Gap, Core Levels, and Valence Band States in Cu₃BiS₃ for Photovoltaics, *ACS Appl Mater Interfaces* 11 (2019) 27033–27047. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B04268>/ASSET/IMAGES/ACSAMI.9B04268.SOCIAL.JPEG_V03.
- [148] W. Song, M. Yoshitake, A work function study of ultra-thin alumina formation on NiAl(1 1 0) surface, *Appl Surf Sci* 251 (2005) 14–18. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2005.03.116>.
- [149] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B.R. Hsieh, C.W. Tang, Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy, *Appl Phys Lett* 68 (1996) 2699–2701. <https://doi.org/10.1063/1.116313>.
- [150] T.D.C. Hobson, L.J. Phillips, O.S. Hutter, H. Shiel, J.E.N. Swallow, C.N. Savory, P.K. Nayak, S. Mariotti, B. Das, L. Bowen, L.A.H. Jones, T.J. Featherstone, M.J. Smiles, M.A. Farnworth, G. Zoppi, P.K. Thakur, T.L. Lee, H.J. Snaith, C. Leighton, D.O. Scanlon, V.R. Dhanak, K. Durose, T.D. Veal, J.D. Major, Isotype Heterojunction Solar Cells Using n-Type Sb₂Se₃ Thin Films, *Chemistry of Materials* 32 (2020) 2621–2630. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.0C00223>/ASSET/IMAGES/ACS.CHEMMATER.0C00223.SOCIAL.JPEG_V03.
- [151] J. Tirado, M. Vásquez-Montoya, C. Roldán-Carmona, M. Ralaiarisoa, N. Koch, M.K. Nazeeruddin, F. Jaramillo, Air-Stable n-i-p Planar Perovskite Solar Cells Using Nickel Oxide Nanocrystals as Sole Hole-Transporting Material, *ACS Appl Energy Mater* 2

(2019) 4890–4899.
https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B00603/SUPPL_FILE/AE9B00603_SI_001.PDF.

- [152] G. Li, Y. Jiang, S. Deng, A. Tam, P. Xu, M. Wong, H.S. Kwok, Overcoming the Limitations of Sputtered Nickel Oxide for High-Efficiency and Large-Area Perovskite Solar Cells, *Advanced Science* 4 (2017). <https://doi.org/10.1002/ADVS.201700463>.
- [153] M. Imran, H. Coskun, N.A. Khan, J. Ouyang, Role of annealing temperature of nickel oxide (NiOx) as hole transport layer in work function alignment with perovskite, *Appl Phys A Mater Sci Process* 127 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1007/S00339-021-04283-5/METRICS>.
- [154] W. Chen, Y. Zhou, L. Wang, Y. Wu, B. Tu, B. Yu, F. Liu, H.W. Tam, G. Wang, A.B. Djurišić, L. Huang, Z. He, Molecule-Doped Nickel Oxide: Verified Charge Transfer and Planar Inverted Mixed Cation Perovskite Solar Cell, *Advanced Materials* 30 (2018) 1800515. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201800515>.
- [155] Z. Hawash, S.R. Raga, D.Y. Son, L.K. Ono, N.G. Park, Y. Qi, Interfacial Modification of Perovskite Solar Cells Using an Ultrathin MAI Layer Leads to Enhanced Energy Level Alignment, Efficiencies, and Reproducibility, *Journal of Physical Chemistry Letters* 8 (2017) 3947–3953. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.7B01508/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ-2017-015085_0003.JPEG.
- [156] M.F. Aygüler, A.G. Hufnagel, P. Rieder, M. Wussler, W. Jaegermann, T. Bein, V. Dyakonov, M.L. Petrus, A. Baumann, P. Docampo, Influence of Fermi Level Alignment with Tin Oxide on the Hysteresis of Perovskite Solar Cells, *ACS Appl Mater Interfaces* 10 (2018) 11414–11419. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B00990>.
- [157] M.T. Nichols, W. Li, D. Pei, G.A. Antonelli, Q. Lin, S. Banna, Y. Nishi, J.L. Shohet, Measurement of bandgap energies in low-k organosilicates, *J Appl Phys* 115 (2014) 94105. <https://doi.org/10.1063/1.4867644/344030>.

- [158] M.K. Hudait, Y. Zhu, Energy band alignment of atomic layer deposited HfO₂ oxide film on epitaxial (100)Ge, (110)Ge, and (111)Ge layers, *J Appl Phys* 113 (2013) 114303. <https://doi.org/10.1063/1.4795284/374022>.
- [159] S. Liu, R. Liu, Y. Chen, S. Ho, J.H. Kim, F. So, Nickel oxide hole injection/transport layers for efficient solution-processed organic light-emitting diodes, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 4528–4534. https://doi.org/10.1021/CM501898Y/SUPPL_FILE/CM501898Y_SI_001.PDF.