



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

“Celdas Solares de Perovskita tipo MAPbI_3 y el efecto de la capa de acople de SnS sobre su rendimiento y estabilidad”

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestra en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

***I.E Teresa Díaz Pérez
Matrícula 219470678***

Dirigida por:

***Dr. Héctor Juárez Santiesteban
Director***

***Dr. Mauricio Pacio Castillo
Co-Director***

***Dr. Silver Hamill Turrén Cruz
Co-Director Externo***

*©BUAP, Septiembre 2021.
Todos los derechos reservados.
Beca CONACyT #886961*

Dedicatoria

A Dios por darme la fortaleza, sabiduría y conocimiento necesario durante la maestría.

A mi madre María por la confianza, la dedicación, y la atención brindada para lograr esta meta.

A mis hermanos Luis, Mario, y Rosa por su motivación y entusiasmo día a día para alcanzar este éxito.

A mi novio José Rodrigo por confiar en mí y ayudarme con su motivación y entusiasmo a fortalecer la confianza en mí misma, para alcanzar el éxito.

A la familia Pérez Rivera por confiar en mí siempre y ayudarme en esta etapa de mi vida.

A todas las personas que siempre estuvieron ayudándome y motivándome aún en distancia.

Agradecimientos

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del programa IV, Investigación y Posgrado. Apoyar a los programas de posgrado para lograr su incorporación al Padrón Nacional de Calidad. Indicador establecido en el plan de Desarrollo Institucional 2017-2021.

Agradezco al Proyecto VIEP: 100500699-VIEP2021, Empleo de puntos cuánticos de ZnO para la obtención de películas nanoestructuradas en la fabricación de dispositivos Fotovoltaicos, BUAP-CA-316, por el apoyo recibido para la culminación de la maestría.

Agradezco la Beca CONACyT #886961 recibida para la realización de la maestría por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por permitirme estudiar la maestría en su Instituto de Ciencias.

Al Posgrado en Dispositivos Semiconductores por permitirme realizar la maestría.

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por permitirme trabajar en sus instalaciones y equipos.

Al Dr. Xavier Mathew por el apoyo que me brindó al realizar mi tesis y por permitir formar parte de su equipo de trabajo.

Al Dr. Yogesh Saluja por la ayuda que me brindó al realizar mis experimentos y revisión de la tesis.

Al Dr. Héctor Juárez Santiesteban por el asesoramiento que me brindó durante la realización de la tesis.

Al Dr. Silver Hamill Turrén Cruz por el apoyo de revisión de la tesis.

Al Dr. Eulises Regalado Pérez por el apoyo técnico de las mediciones de eficiencia cuántica y el asesoramiento de la tesis.

Al Dr. Jorge Rodrigo Mora Víquez por el asesoramiento de los resultados de la tesis.

Al M.D.S. José Fernando Contreras Monsalvo por el asesoramiento de los resultados de la tesis.

Al M.C Rogelio Morán por el apoyo técnico de equipos de mediciones.

A la M.C María Luisa Ramón García por el apoyo en el servicio de mediciones de rayos-X y análisis correspondientes.

Al Dr. Arturo M. Ayala por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones de Perfilometría.

Al Dr. Tenoch González Sánchez por el apoyo técnico en el uso de la evaporadora de dos cámaras y al asesoramiento de la tesis.

A la M.E.R Rubí Gisel Sotelo Marquina por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones de UV-VIS y el uso de la evaporadora de una cámara.

A mis compañeros y amigos de laboratorio: M.E.R Oscar Flores, M.D.S Clara Luz, M.D.S Carinne Mejía, M.D.S Rocío Avilez, Ing. Citlaly Ramos, Ing. Itzayana Suarez, por el apoyo durante la realización de mi tesis.

Resumen

Las celdas solares de perovskita (CSP) se han considerado como una de las mejores tecnologías para su uso en aplicaciones fotovoltaicas (FV), debido a que en pocos años se ha obtenido una eficiencia de conversión (PCE, por sus siglas en inglés) muy favorable hasta 25.5%. Una de las problemáticas que presenta la CSP es una baja estabilidad a largo plazo derivado de la humedad, pues, las moléculas de agua pueden interactuar con la estructura de la perovskita a través del enlace de hidrogeno, provocando el rompimiento de la estructura de la perovskita. Debido a este problema se incorpora una capa de bloqueo de Sulfuro de estaño (SnS) de 3 nm de espesor entre la capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés) y la perovskita para evitar la degradación de la celda y promover su estabilidad. En este trabajo, se estudia la incorporación de la capa de acople de SnS entre la interfaz de ETL y la perovskita (MAPbI_3). La incorporación de esta capa de acople conduce a una mejor eficiencia de conversión, así como, a una estabilidad a largo plazo. El PCE más alto obtenido experimentalmente en este trabajo es de 13.6% para la mejor celda (37% más alto que las celdas sin SnS). Posteriormente, se realizó un estudio de 4 semanas para evaluar la degradación de las celdas. Los resultados muestran que, el PCE aumentó 25% en la celda con SnS y disminuyó 55% en la celda convencional (de 9.6% a 4.28%).

Otros puntos para tratar en este trabajo, fue la comparación del rendimiento entre la celda experimental y la teórica utilizando el software de simulación SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator, por sus siglas en inglés), con el fin de conocer algunos parámetros de las películas que componen las CSP. Actualmente, varios grupos de investigación en todo el mundo se encuentran trabajando en mejorar la estabilidad y el rendimiento de la CSP, mediante la variación de la capa absorbente y las capas transportadoras de electrones y huecos (ETL y HTL, respectivamente). Tomando como punto de partida dichas investigaciones, en este trabajo se realiza la simulación de la CSP mediante SCAPS, se utiliza TiO_2 como

capa transportadora de electrones (ETL) y Spiro-OMeTAD como capa transportadora de huecos (HTL). Mediante este programa, se llevan a cabo: variaciones en la concentración del dopaje y el espesor en las capas ETL y HTL; además, variaciones en los parámetros del absorbedor, como: el espesor, la concentración de dopaje, la densidad de defecto y el ancho de banda; con el fin de observar de qué manera repercuten en el rendimiento de la celda y en los valores de las resistencias en serie y paralelo del dispositivo.

Por otra parte, se realiza una comparación de los resultados obtenidos en la simulación y los resultados experimentales. Se presenta el rendimiento final de la CSP: para la celda con SnS se obtiene un PCE del 11.14% y del 11%, simulada y experimental, respectivamente. En comparación, para la celda simulada sin SnS se presenta un PCE del 9.85% y de 9.8% para la experimental. Basados en los resultados obtenidos, ahora se conoce que parámetros deben ser modificados experimentalmente, para aumentar la eficiencia de la CSP.

Índice de figuras

Figura 1.1 Eficiencia de conversión de potencia registrada de la CSP en años progresivos	5
Figura 1.2 Mejores eficiencias de las celdas solares	6
Figura 2.1 Distribución espectral de la luz solar	8
Figura 2.2 Banda de conducción y valencia de un semiconductor	12
Figura 2.3 Estructura de bandas prohibidas para un sólido	13
Figura 2.4 Banda de energía directa	14
Figura 2.5 Banda de energía indirecta	15
Figura 2.6 Unión P-N	21
Figura 2.7 Estructura de una celda solar	22
Figura 2.8 Curva I-V	24
Figura 2.9 Corriente de corto circuito (I_{sc}) de la curva IV	25
Figura 2.10 V_{oc} a partir de la curva IV	26
Figura 2.11 FF a partir de la curva IV	28
Figura 2.12 EQE, IQE y reflectancia superficial	31
Figura 2.13 Eficiencia cuántica	32
Figura 2.14 Circuito equivalente de una celda solar	32
Figura 2.15 Efecto de la resistencia R_s y R_{sh} en la curva I-V	33
Figura 2.16 Mineral de Perovskita	36
Figura 2.17 Estructura cristalina de la Perovskita ABX_3	38
Figura 2.18 Estructura química de Spiro-MeOTAD	42

Figura 2.19 Simulador Solar	44
Figura 2.20 Simulador Solar	45
Figura 2.21 Espectrofotómetro UV-visible	46
Figura 3.1 Estructura de la celda solar de perovskita.....	47
Figura 3.2 Procedimiento de limpieza de vidrios FTO.....	48
Figura 3.3 Depósito de la película deTiO ₂ compacta	49
Figura 3.4 Depósito de la película deTiO ₂ mesoporosa	50
Figura 3.5 Depósito de la capa de SnS.....	50
Figura 3.6 Depósito de la película de perovskita (método de 1 paso).....	51
Figura 3.7 Depósito de la película de Spiro-MeOTAD.....	52
Figura 3.8 Depósito de contacto Au	52
Figura 4.1 Patrón de XRD de películas de perovskita a) y b) con TiO ₂ para la semana 0 y 4, respectivamente; c) y d) con TiO ₂ /SnS y para la semana 0 y 4 respectivamente.....	55
Figura 4.2 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de vista superior (SEM) de la capa de perovskita representativa depositada en (a) FTO/TiO ₂ y (b) FTO/TiO ₂ / SnS.	56
Figura 4.3 Espectros de absorbancia de las películas de perovskita con y sin SnS para el día 0 (línea roja y negra, respectivamente); con y sin SnS después de 4 semanas (línea verde y azul, respectivamente).	58
Figura 4.4 Curva $[F(R_{\infty})\alpha h]^2$ vs $h\nu$ para obtener E_g	59
Figura 4.5 Curva de J-V para las mejores celdas solares de perovskita a) sin y b) con capa de SnS bajo condiciones de iluminación de un sol AM1.5G (100 mWcm ⁻²).....	60

Figura 4.6 Rendimiento fotovoltaico que muestra celdas solares de perovskita a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF y d) PCE sin capa de SnS.	62
Figura 4.7 Rendimiento fotovoltaico que muestra celdas solares de perovskita a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF y d) PCE con capa de SnS	63
Figura 4.8 EQE medidas a partir de celdas solares de perovskita con y sin capa acopladora SnS (a) y (b) respectivamente, obtenidas en 0,1,2 y 4 semanas en condiciones de baja humedad (30% de HR).	65
Figura 4.9 Variaciones de espesores de TiO_2 , Perovskita y Spiro	68
Figura 4.10 Variación de concentraciones de defecto N_D de TiO_2 , N_A de perovskita y Spiro	70
Figura 4.11 Curva J-V comparación Experimental-Teórica a) sin SnS y b) con SnS	72

Índice de tablas

Tabla 1.1 Incremento de la eficiencia en los años progresivos.	5
Tabla 2.1 Propiedades de los materiales de perovskita.	37
Tabla 4.1 Parámetros característicos de las celdas solares fabricadas.	64
Tabla 4.2 Parámetros establecidos de cada película para la simulación de la CSP.	66
Tabla 4.3 Comparación Experimental-Teórica de los parámetros FV sin SnS.....	73
Tabla 4.4 Variación experimental-simulada de espesor y densidad de dopado de Tio ₂ /perovskita/Spiro	73
Tabla 4.5 Comparación Experimental-Teórica de los parámetros FV con SnS	74
Tabla 4.6 Variación experimental-simulada de la resistencia en serie y paralelo de la celda solar.	74

CONTENIDO

Dedicatoria.....	I	
Agradecimientos	II	
Resumen	IV	
Índice de figuras	VI	
Índice de tablas.....	IX	
CONTENIDO	X	
Capítulo 1		
1.1 Introducción.....	1	
1.2 Antecedentes	3	
1.3 Objetivos	7	
1.3.1 General.....	7	
1.3.2 Específicos	7	
Capítulo 2 Aspectos Teóricos		8
2.1 Espectro Solar.....	8	
2.2 Semiconductores	10	
2.3 Banda de Conducción CB y Banda de Valencia VB.....	11	
2.3.1 Banda de Valencia (VB)	11	
2.3.2 Banda de Conducción (CB)	12	
2.4 Banda de energía Prohibida (Eg)	13	
2.4.1 Banda de energía directa	14	
2.4.2 Banda de energía indirecta.....	15	
2.4.3 Cálculo de la banda de energía (Eg).....	16	

2.5	Semiconductor intrínseco.....	17
2.6	Semiconductor extrínseco.....	19
2.6.1	Tipo N (donadores).....	19
2.6.2	Tipo P (Aceptores).....	19
2.7	Unión p-n.....	20
2.8	Celdas Fotovoltaicas.....	21
2.9	Parámetros de una celda fotovoltaica.....	22
2.9.1	Corriente – Voltaje (I-V).....	23
2.9.2	Corriente de corto circuito (I_{sc}).....	24
2.9.3	Voltaje en circuito abierto (V_{oc}).....	26
2.9.4	Factor de llenado FF.....	28
2.9.5	Eficiencia de conversión η	29
2.9.6	Eficiencia Cuántica QE.....	30
2.9.7	Circuito equivalente de una celda solar.....	32
2.9.8	Efecto de la resistencia en serie (R_s) y en paralelo (R_{sh}).....	33
2.10	Celda solar de Perovskita (CSP).....	36
2.10.1	Perovskita.....	36
2.10.2	Estructura de la Perovskita.....	38
2.10.3	Dióxido de titanio (TiO_2).....	39
2.10.4	Sulfuro de Estaño (SnS).....	40
2.10.5	Spiro-MeOTAD.....	40
2.11	Técnicas de caracterización.....	42
2.11.1	Característica J-V.....	43
2.11.2	Eficiencia cuántica externa (EQE).....	44
2.11.3	Espectroscopía de UV-Vis.....	45

Capítulo 3	Proceso experimental.....	47
3.1	Limpieza de vidrio/FTO	48
3.2	Depósito de óxido de Titanio (TiO ₂)	49
3.3	Depósito de la película Sulfuro de estaño (SnS).....	50
3.4	Depósito de la película de perovskita (método de 1 paso).....	51
3.5	Depósito de la película de Spiro-MeOTAD.....	51
3.6	Depósito de contacto Au	52
Capítulo 4	Resultados y discusión	53
4.1	Síntesis y caracterización de las películas de perovskita MAPbI ₃	54
4.1.1	Análisis de difracción de rayos X (XRD)	54
4.1.2	Análisis morfológico de SEM	56
4.1.3	Caracterización óptica (Absorbancia)	57
4.2	Caracterización de la Celda Solar de perovskita con y sin capa de acople de SnS.....	60
4.3	Análisis comparativo experimental-simulación usando el programa SCAPS	66
4.3.1	Variaciones de espesores de TiO ₂ , Perovskita y Spiro.....	67
4.3.2	Variación de concentraciones de dopado de TiO ₂ , Perovskita y Spiro	69
4.3.3.	Análisis comparativo experimental-simulación J-V de la CSP	72
	Conclusiones	75
	Referencias.....	76
	Anexo A Programa SCAPS	91

Capítulo 1

1.1 Introducción

En los últimos años se ha observado un aumento exponencial del rendimiento y la estabilidad en las celdas solares de perovskita (CSP) través de las intensas actividades de investigación a nivel mundial, la eficiencia de las celdas de perovskitas híbridas se están acercando a las celdas solares de cobre indio-galio-selenio o azufre (CIGS), asimismo, a las celdas comerciales de silicio [1].

Una CSP está compuesta de varias capas funcionales superpuestas. Estas son: la capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés), la capa absorbadora, la capa transportadora de huecos (HTL, por sus siglas en inglés) y el de contacto de metal [2]. Actualmente, existen muchas técnicas de depósito para la capa de ETL, HTL y la absorbadora, la más común es por el método de rotación debido a su bajo costo de fabricación [3]. La perovskita utilizada para energía solar fotovoltaica (FV) tiene una fórmula ABX_3 donde A y B son cationes con diferentes tamaños, ya que A es de mayor tamaño que B, y X representa un anión [4]. Algunas de las características clave de las CSP incluyen alto coeficiente de absorción, alta eficiencia de conversión de energía, amplia longitud de difusión, alta movilidad de electrones, baja energía de enlace excitónico, facilidad de fabricación, y costo de producción menor en comparación con las celdas de silicio entre otras [5].

Por otro lado, se están investigando los principales problemas de la CSP que impiden la comercialización de la celda además de otras posibles aplicaciones. Estos son: la estabilidad, el rendimiento, la temperatura, la humedad, el oxígeno, la radiación UV que afecta a la estabilidad de la perovskita, y la histéresis I-V que influye directamente en el rendimiento del dispositivo [6] [7].

Por lo tanto, varios grupos de investigación están trabajando en la modificación de las capas que componen la CSP, es decir en la capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés), la capa transportadora de huecos (HTL, por sus siglas en inglés) y la capa absorbente. Recientemente, se han concentrado en la modificación en la interfaz entre ETL o HTL y la perovskita ya que debido a la sensibilidad a la humedad que tiene esta, la capa interfacial podría mejorar el rendimiento de la celda al obtener mayor extracción de carga, reduciendo la recombinación de carga, evitando la corriente de fuga, etc., y manteniendo la estabilidad de la celda [8]. Por esta razón, se considera que la capa interfacial juega un papel importante en la CSP ya que evita la degradación de la perovskita y mejora el rendimiento y la estabilidad del dispositivo. Además, se ha investigado que existen partículas de oxígeno en la superficie de TiO_2 que podrían actuar como trampas que se activan en presencia de este [9]. Sin embargo, considerando la fotoestabilidad de los dispositivos frente a los rayos UV podrían mejorarse mediante la modificación de la superficie de TiO_2 y, por lo tanto, evitar la degradación de la perovskita en la interfaz de TiO_2 /perovskita [10].

Por esta razón, en este trabajo se fabricarán celdas solares basadas en perovskitas híbridas de doble catión orgánico, MAFAPbI_3 . Asimismo, se depositará una capa de SnS en la interfaz TiO_2 /Perovskita con la finalidad de mejorar la estabilidad y el rendimiento de la CSP. Finalmente se realizará un estudio experimental-Simulación usando el programa SCAPS.

1.2 Antecedentes

La perovskita es básicamente óxido de titanio y calcio (CaTiO_3). Es un mineral encontrado por Gustav Rose en los Montes Urales de Rusia en 1839. El conde Lev Alekseevich Perovski (1792 – 1856), es un mineralogista ruso, llevo a cabo la investigación y, por lo tanto, el material recibió su nombre como “perovskita” [11]. En la década de 1990, Mitzi y sus colaboradores investigo las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas orgánico-inorgánico. Posteriormente, se observó que el material presentaba excelentes características para usarse en el campo de los LED, transistores y celdas solares [12]. El fenómeno de la generación fotovoltaica fue visto por primera vez en este material por Kojima y sus colaboradores. En el 2009, fueron los primeros en utilizar el material de perovskita en celdas solares utilizándolo como sensibilizador liquido en configuración (DSSC). El MAPbI_3 y MAPbBr_3 (donde MA es CH_3NH_3) se utilizaron como sensibilizadores alcanzando una eficiencia de 3.81% y 3.2%, respectivamente. Sin embargo, el dispositivo fue muy inestable y solo duro unos segundos debido a la presencia del sensibilizador. Posteriormente, Park et al. utilizó puntos cuánticos de material nanocristalino elevando la eficiencia de 3.8% a 6.54%, pero el dispositivo colapso después de 10 min de funcionamiento debido a la disolución de puntos cuánticos de MAPbI_3 [13]. Debido a la inestabilidad que presenta el MAPbI_3 en la presencia de electrolitos líquidos, esta configuración no tuvo mucha atención. En el 2012, Kim et al. supero el problema de inestabilidad con el MAPbI_3 en el electrolito de la solución para la fabricación de CSP de estado sólido. Posteriormente, entro en el mercado el Spiro-MeOTAD que es usado como transportador de huecos obteniendo una eficiencia de 9.7%. El uso de Spiro es considerado como uno de los mejores resultados de la historia para la CSP con un tiempo de vida alrededor de 500 h sin ninguna encapsulación [14]. En el 2013, Burschka et al. obtuvo una eficiencia del 15% usando el método de depósito de dos pasos, fabricado en una celda de estructura planar. Posteriormente, utilizaron la técnica de depósito donde primero depositaban la capa de PbI_2 y en seguida la

de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en lugar de procesar ambos juntos. Esta estructura resultó con un alto J_{sc} (20 mA/cm^2) debido a la creación de una capa de perovskita densa y uniforme [15]. En el 2014, Im et al., fabricaron celdas solares basadas en MAPbI_3 utilizando un proceso de solución de dos pasos. Alcanzó un alto rendimiento debido al control del tamaño de MAPbI_3 que permitió un mejor transporte de carga. En este estudio se identificó que el tamaño del MAPbI_3 dependía de la concentración de la solución de MAI y del tiempo de exposición de PbI_2 a MAI antes del depósito recubrimiento por centrifugación. Consecuentemente, dado este estudio se obtuvo una eficiencia de 17.01% [16]. En el 2015, Giordano et al. mejoró las propiedades electrónicas de la capa de Titania mesoporosa ($m\text{-TiO}_2$) mediante la adición de litio (Li) y logró un rendimiento superior del dispositivo con una eficiencia de 19.3%. La capa de Titania mesoporosa dopada con Li proporcionó mejores propiedades y un transporte electrónico más rápido debido a la reducción de los estados de las trampas electrónicas [17]. Por otra parte, Yang et al. demostraron una técnica de depósito de película de FAPbI_3 con una orientación cristalográfica mejorada (1 1 1), microestructuras uniformes, densas y grandes. Utilizando FAPbI_3 y no MAPbI_3 alcanzó una eficiencia de 20.2%. En el 2016, Li et al. fabricó una película de perovskita con morfología uniforme utilizando el método de procesamiento de solución instantánea al vacío (VASP). Usaron $\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.51}\text{Br}_{0.45}$ como capa adsorbente y alcanzó una eficiencia de 20.5%. Además, Bi et al. introdujo un nuevo enfoque para la fabricación de películas de perovskita y logró una propiedad electrónica mejorada mediante el uso de un polímero. Mejoraron los procesos de crecimiento y nucleación mediante el uso de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) y alcanzaron una eficiencia de 21.6% [18]. Recientemente, Yang et al. utilizó múltiples cationes (FA) y anión mixto como capa adsorbente. Tuvieron éxito en reducir la concentración de estados de defecto de nivel profundo mediante la adición de solución de yoduro a la solución de catión orgánico. Este proceso de reducción logró una eficiencia de 22.1% para pequeña escala y del 19.7% en celda de 1 cm^2 . Posteriormente, en el 2018 los investigadores de la Academia de Ciencias de China alcanzaron la eficiencia más alta del 23.3%. En el 2019, la eficiencia de la CSP de unión simple se elevó al

22.7% y se logró un V_{oc} alto más cercano al intervalo de la banda prohibida adaptando una capa de perovskita con una pérdida mínima de recombinación [19]. Los detalles de las CSP se incluyen en la **Tabla 1.1**

Tabla 1.1 Incremento de la eficiencia en los años progresivos [29].

PCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Device Configuration	Year	Reference
3.8	0.61	11	0.57	Pt-FTO/Electrolyte solution/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /TiO ₂	2009	(Kojima et al., 2009)
6.54	0.706	15.82	0.586	Pt/Liquid Electrolyte/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (QD) / TiO ₂ /FTO	2011	(Hirasawa et al., 1994)
9.7	0.888	17	0.62	Au/spiroOMeTAD/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /mTiO ₂ /FTO	2012	(Minemoto and Murata, 2014)
15	0.993	20	0.73	Au/spiroMeOTAD/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Glass	2013	(NREL. PV Research Cell Record Efficiency Chart, 2019)
17.01	1.056	21.64	0.741	Au/spiro-MeOTAD/Cuboid MAPbI ₃ / MAPbI ₃ /m-TiO ₂ /c-TiO ₂ /FTO	2014	(Mitzl et al., 2010)
19.3	1.114	23	0.74	Au/ Spiro-OMeTAD/Perovskite/m-Li:TiO ₂ / Perovskite/ FTO	2014	(Chess et al., 2006)
20.2	1.06	24.7	0.775	Au/PTAA/Perovskite/(bl/m-TiO ₂)/FTO	2015	(Im et al., 2011)
20.5	1.1143	23.24	0.759	Au/ Spiro-OMeTAD/Perovskite/m-TiO ₂ / bl-TiO ₂ / FTO	2016	(Kim et al., 2012)
21.6	1.14	23.7	0.78	Au/ Spiro-OMeTAD/Perovskite/m-TiO ₂ / Perovskite/bl-TiO ₂ / FTO	2016	(Burschka et al., 2013)
22.1	1.11	25	0.817	FTO/TiO ₂ /m-TiO ₂ /perovskite composite layer/perovskite upper layer /PTAA/Au	2018	(Im et al., 2014)
22.7	1.14	24.92	0.792	FTO/d-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /NBH/P3HT/Au	2019	(Jung et al., 2019)

En el 2020, la eficiencia más alta de CSP de unión simple alcanzo el 25.2% por KRICT (corea del sur) [21]. En este centro de investigación utilizaron una capa conductora de huecos óxido de níquel (NiOx) de alta eficiencia que se deposita sobre un área grande. NiOx es un material económico con una capacidad de soportar altas temperaturas de hasta 70°C. Las capas se depositaron mediante el método de revestimiento rotatorio [22]. El avance del progreso de las CSP en los últimos años se muestra en la Figura 1.1, se observa un rápido desarrollo en comparación con las de silicio con 26.7% de eficiencia de conversión y 25.2%, para la perovskita en el año 2020.

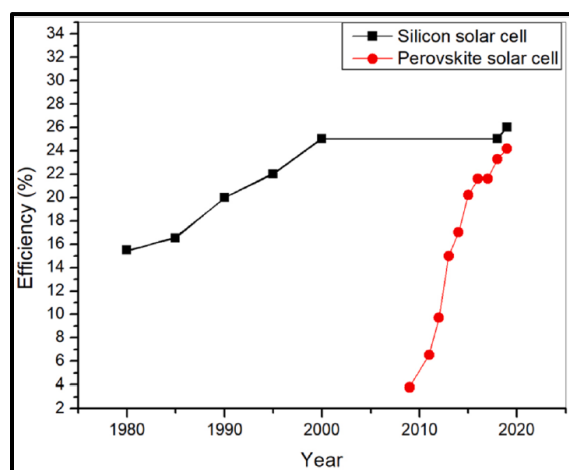


Figura 1.1 Eficiencia de conversión de potencia registrada de la CSP en años progresivos [20].

Recientemente, investigadores del Instituto de Investigación Helmholtz Zentrum de Berlín (HBZ, por sus siglas en inglés) desarrollaron una celda solar tipo tándem de heterounión de perovskita-silicio monolítica obteniendo una eficiencia del 25.5% [23]. Se deposita una capa de silicio en la parte posterior de la celda, mientras que, la capa de perovskita se depositó en spin coating sobre la parte frontal lisa del silicio. Posteriormente, se incorporó una capa de polímero de gestión de la luz (LM) en la parte frontal del dispositivo. La película de perovskita fue de alta calidad en una superficie plana [24]. Se presenta la tabla actual de las mejores eficiencias obtenidas por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL, por sus siglas en inglés) en la Figura 1.2.

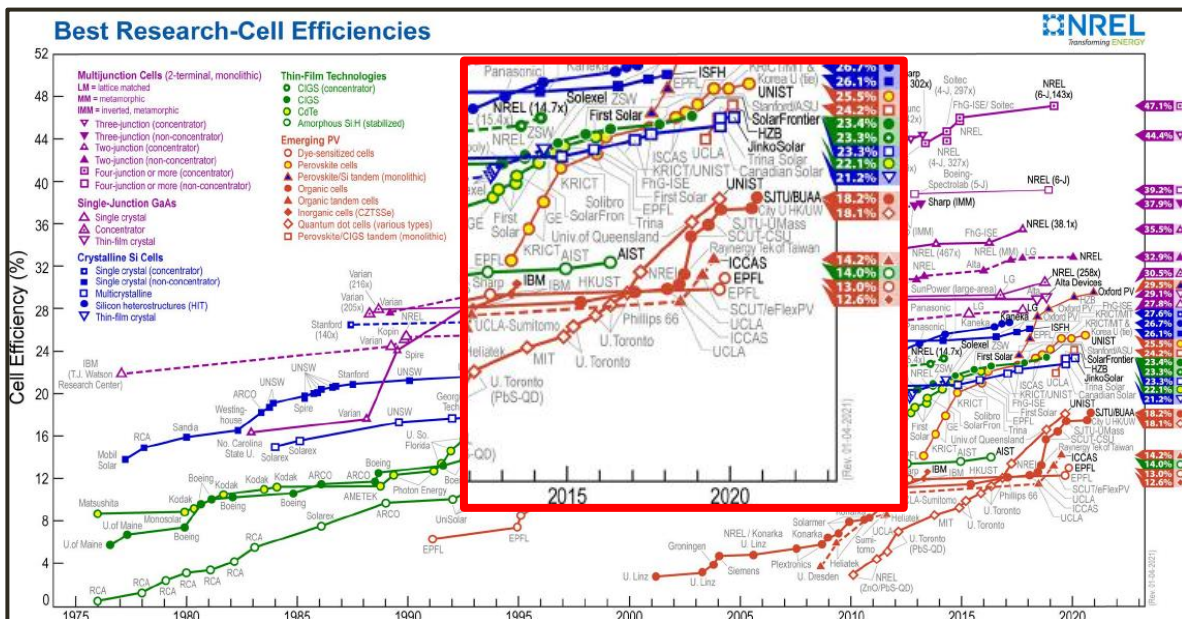


Figura 1.2 Mejores eficiencias de las celdas solares [25]

Por otra parte, es importante tener en cuenta que las principales CSP contienen la incorporación de formamidinio (FA) como catión, que es más estable que el metilamonio (MA) [26]. Sin embargo, el tamaño de FA es muy grande, lo que produce una distorsión en la red cristalina [28]. Asimismo, inmensas investigaciones se realizan con el tema del aumento de la eficiencia, aumentar la estabilidad, y la vida útil de las CSP. Por lo tanto, las CSP se han convertido en uno de los candidatos prometedores, ya que, en pocos años lograron una eficiencia similar a las celdas solares de Si, CdTe, etc. [28].

1.3 Objetivos

1.3.1 General

Obtener celdas solares de perovskitas híbrida tipo FAMAPbI₃ de actual investigación, además de analizar el rol que juega la capa de SnS en la interfaz ETL/Perovskita con respecto a su estabilidad y rendimiento.

1.3.2 Específicos

1. Depósito y caracterización de películas de perovskita FAMAPbI₃.
2. Fabricación y caracterización de celdas solares de perovskita tipo FAMAPbI₃.
3. Depósito de la capa de acople SnS en la interfaz ETL/Perovskita y su estudio en las características y estabilidad de las Celda solar de Perovskita.
4. Comparación experimental-teórica de la Celda solar usando el programa SCAPS.

Capítulo 2 Aspectos Teóricos

2.1 Espectro Solar

El espectro solar cambia a lo largo del día y con la ubicación. El sol irradia energía o luz solar en forma de ondas electromagnéticas de amplio espectro solar de 0.29 - 2.5 μm [29]. El espectro solar se divide en tres bandas, estas son:

- Luz ultravioleta (UV) 290 – 380 nm
- Luz visible 380 – 780 nm
- Luz infrarroja 780 – 2500 nm

La distribución de la energía dentro del espectro solar es de 2% UV, 47% visible y 51% de infraestructura [30]. La radiación visible vista por el ojo humano es del espectro entre 0.38-0.78 μm . Las longitudes de onda más largas tienen energía y frecuencia menor (infrarrojas) en comparación con las más cortas (UV- visible) que presentan mayor energía y frecuencia, esto es, ya que la luz UV es de alta energía y longitud más corta. El espectro se representa con la gráfica de la distribución espectral en longitudes de onda medidos en $\text{W/m}^2 \cdot \text{longitud de onda}$ (Figura 2.1) [31].

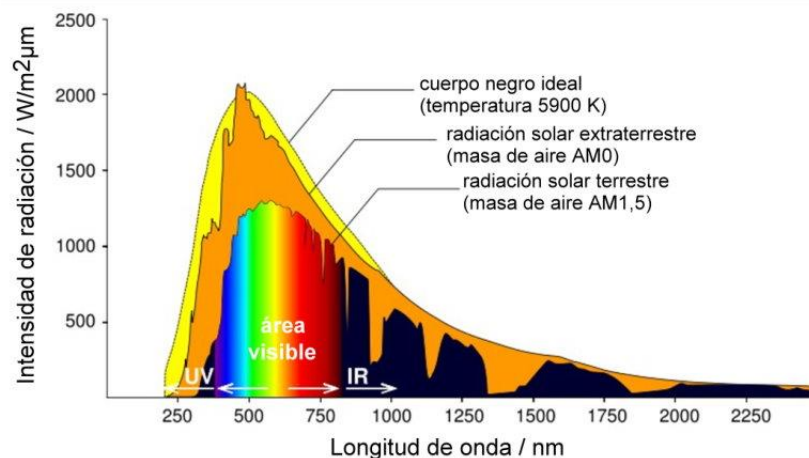


Figura 2.1 Distribución espectral de la luz solar [31]

El diagrama muestra la distribución del espectro de la radiación solar medido. Donde el pico del espectro se encuentra en la región visible. Por otra parte, la eficiencia de la celda solar depende del espectro de luz incidente [32]. La absorción y dispersión dependen del tamaño de la trayectoria de la luz a través de la atmósfera, ángulo de incidencia, partículas de polvo y vapor de agua. Esta pérdida se puede calcular por la masa de aire que cuantifica la reducción en la potencia de la luz a medida que pasa a través de la atmósfera y es absorbido por el aire y el polvo. La masa de aire se define como (AM) (Ec. (1)) de acuerdo con el ángulo Zenith o cenital (Z) que está formado por la orientación vertical del lugar estudiado y dirección hacia el sol [33] :

$$AM \approx \frac{1}{\cos(Z)} \quad (1)$$

Por otra parte, existen espectros solares para uso espacial y terrestre. El espectro para aplicaciones espaciales se denomina como AM0 tiene una potencia integrada de 1366 W/m². Mientras que para su uso terrestre presenta dos estándares, el espectro global AM1.5 que está diseñado para módulos FV con una potencia de 1000 W/m² que incluye la radiación directa y difusa. Y por último, el espectro AM1.5 Directo que está diseñado para concentradores solares con una potencia de 900 W/m² que solo incluye la radiación directa [34].

2.2 Semiconductores

El semiconductor es un elemento que se comporta como un conductor o como un aislante eléctrico dependiendo de las condiciones físicas en que se encuentre (campo eléctrico, campo magnético, temperatura, etc.). Existen dos clasificaciones de los semiconductores que se encuentran en el grupo IV (Si, Ge) de la tabla periódica, y en materiales semiconductores compuestos que surgen de combinaciones del grupo III (Ga, In, B) y del grupo V (P, As, Sb) de la tabla periódica. Los compuestos pueden ser de dos, tres o cuatro elementos combinados como Arseniuro de Galio o fosfuro de Galio, entre otros [35]. Las propiedades del material semiconductor están relacionadas con sus características atómicas (generalmente son tetravalentes) [36].

Los semiconductores absorben radiación de luz con cierta longitud de onda que proporciona la energía necesaria para excitar a los electrones. Se requiere una energía mínima del fotón y una energía necesaria que depende de la banda prohibida para que los electrones estén en el estado excitado [37].

Por otra parte, los semiconductores pueden clasificarse como: intrínseco o extrínseco dependiendo de las condiciones que se encuentre.

2.3 Banda de Conducción *CB* y Banda de Valencia *VB*

La banda de valencia (*VB*, por sus siglas en inglés) y la banda de conducción (*CB*, por sus siglas en inglés) determinan la conductividad eléctrica del semiconductor y son las bandas más cercanas al nivel de Fermi (el nivel de Fermi es el más alto de los niveles de energía a temperaturas más bajas) [38]. Asimismo, la banda de valencia y de conducción cambian para diferentes materiales. Para los aisladores los electrones están separados de la banda de conducción por una gran brecha de energía, es decir, se requiere una energía muy grande para excitar al electrón de la banda de valencia y sea libre. Para los conductores como los metales, la banda de valencia se superpone a la banda de conducción, por lo tanto, los electrones presentes en la banda de energía más baja pueden moverse con facilidad a la banda de conducción. Por último, en los semiconductores existe una brecha de energía muy pequeña entre las dos bandas, por lo tanto, con una energía externa se liberan los electrones de valencia que provocarán conductividad eléctrica [39].

2.3.1 Banda de Valencia (*VB*)

La banda de valencia es la banda de energía que contiene electrones de valencia en la capa más externa de la estructura atómica. Cuando se les proporciona suficiente energía a los electrones de valencia se moverán a la banda de conducción para obtener conductividad [38].

En aislantes y semiconductores, la banda de valencia es el rango más alto de los estados electrónicos, donde los estados están ocupados en una temperatura de cero absoluto [40].

2.3.2 Banda de Conducción (CB)

La banda de conducción es la banda de orbitales con electrones que pueden moverse cuando se energizan desde la banda de valencia. Debido a este movimiento de los electrones son responsables de la conducción [41]. En aisladores y semiconductores, la banda de conducción es el rango más bajo de los estados electrónicos que permanecen vacíos [40]. Esta banda está presente por encima del nivel de energía de Fermi, esto es, que está en un estado mayor de energía. La estructura de la banda de valencia y de conducción se presenta en la siguiente imagen, donde la estructura de la banda electrónica de un material de la banda de valencia se encuentra por debajo del nivel de Fermi, y la de conducción se encuentra por arriba del nivel de Fermi. La posición del nivel de Fermi en relación con la banda de conducción es importante para algunas propiedades eléctricas del material [41].

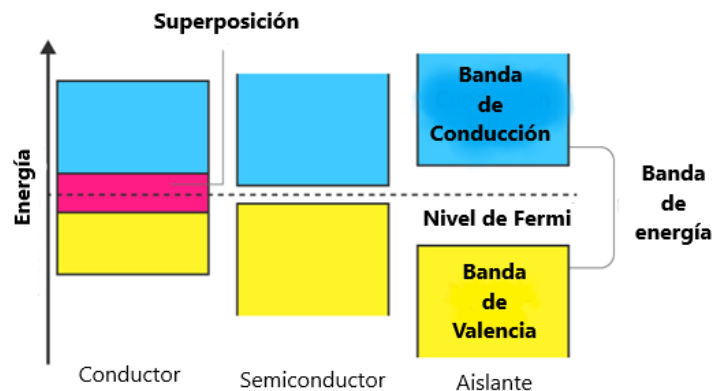


Figura 2.2 Banda de conducción y valencia de un semiconductor [41]

2.4 Banda de energía Prohibida (E_g)

La energía de la banda prohibida o brecha de energía (E_g) de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar a un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) [42]. La determinación de la brecha de energía es muy importante para el material semiconductor, ya que calcula las propiedades fotofísicas o fotoquímicas de estos [43].

La banda prohibida es aquella comprendida entre el valor máximo de la banda de valencia y el valor mínimo de la banda de conducción por lo tanto Ec. (2) [44]:

$$E_g = E_C - E_V \quad (2)$$

En la Figura 2.3 se muestra que tan grande, pequeña o nula puede ser la banda prohibida según el tipo del material.

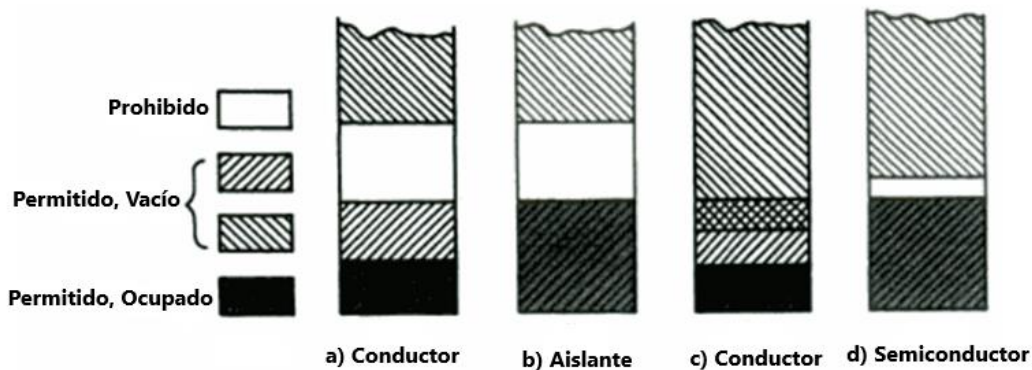


Figura 2.3 Estructura de bandas prohibidas para un sólido [44]

La brecha de energía en el caso de los aislantes y semiconductores es el ancho de banda entre la banda de valencia y de conducción, sin embargo, para el caso de los metales podría variar la banda prohibida [45]. A continuación, se describe la banda prohibida directa o indirecta que puede tener un semiconductor.

2.4.1 Banda de energía directa

La banda prohibida directa es la que se encuentra posicionada en el vector k (el vector k se asocia con la posición dentro de la zona de Brillouin), o bien, es el estado más alto en la banda de valencia y el más bajo para la banda de conducción. Esta transición se realiza cuando la energía del fotón sea mayor que la energía de la banda prohibida como se observa en la siguiente figura [44].

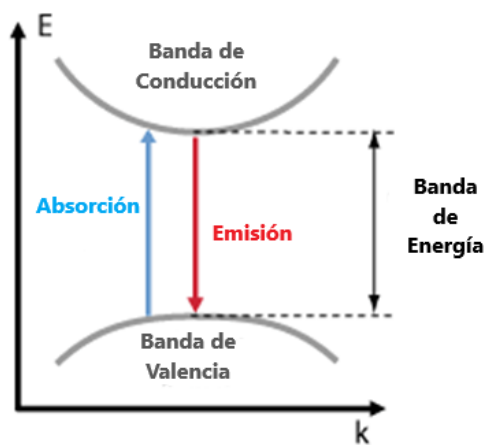


Figura 2.4 Banda de energía directa [44]

En esta transición se excita un portador de la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Mientras que, la emisión se produce cuando la energía del fotón es cercana a la energía de la banda prohibida.

2.4.2 Banda de energía indirecta

Para la banda de energía indirecta el vector k no se encuentra posicionado en los estados de más bajos de la banda de conducción con los estados más altos en la banda de valencia [46]. En este caso, se necesitan fotones adicionales que deben participar para el proceso de absorción y emisión para obtener el cambio de energía y vector adecuado. Esta transición de banda indirecta se observa a continuación.

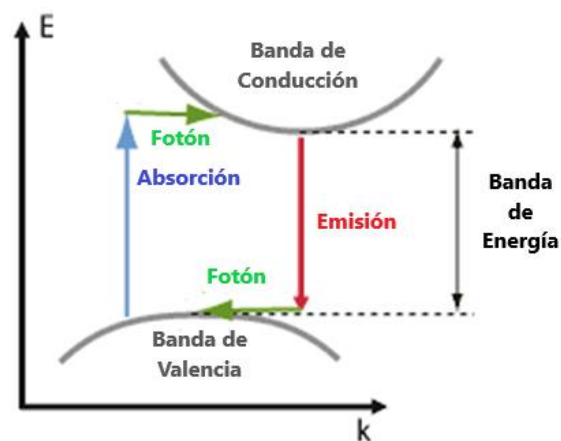


Figura 2.5 Banda de energía indirecta [46]

Por otra parte, la banda de energía prohibida posee diferentes métodos para el cálculo de esta. A continuación, se describen dos métodos para calcular la banda de energía.

2.4.3 Cálculo de la banda de energía (E_g)

El método de Tauc presentada en 1966, se basa en la suposición que el coeficiente de absorción α dependiente de la energía se puede expresar mediante la siguiente ecuación [47]:

$$(\alpha * hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (3)$$

Donde

h es la constante de Planck

v es la frecuencia del fotón

E_g es la energía de la banda prohibida

B es una constante

γ es la transición directa o indirecta de electrones, es igual a $\frac{1}{2}$ o a 2 para las brechas, respectivamente.

Por otra parte, también la energía de banda prohibida se determina generalmente por espectros de reflectancia difusa. Esto es, según la teoría de P. Kubelka y F. Munk presentada en 1931, donde establece que los espectros de reflectancia medidos se pueden transformar en espectros de absorción aplicando la función de Kubelka-Munk ($F - M$) [48].

$$F(R\omega) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R\omega)^2}{2R\omega} \quad (4)$$

Donde

$F(R)\omega$ es la función $(F - M)$.

$(R)\omega = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}}$ es la reflectancia de una muestra infinitamente gruesa

K es el coeficiente de absorción

S es coeficiente dispersión

Al sustituir $F(R\omega)$ en lugar α en la ecuación (5) se obtiene la siguiente ecuación.

$$(F(R\omega) * hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (5)$$

Asimismo, se tiene una intersección del eje x en un punto lineal gráficamente que da una estimación de la energía de banda prohibida utilizando estos métodos de cálculo [47].

2.5 Semiconductor intrínseco

Está conformado por una estructura tetraédrica (cuatro átomos con valencia de cuatro) mediante enlaces covalentes. Debido a la configuración que tiene los electrones no pueden moverse si no existe un aumento de temperatura [36]. Cuando el semiconductor se encuentra a una temperatura ambiente y con una energía necesaria los electrones podrán saltar a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia que traerá nuevos electrones. Entonces se dice que se da un electrón libre en la banda de conducción y un hueco libre en la banda de valencia. A la densidad de huecos se le denota como p y a la densidad de electrones se le denota n como se muestra en las siguientes ecuaciones [35].

$$p = N_V e^{\left[\frac{E_V - E_F}{kT}\right]} \quad (6)$$

Donde

N_V es la densidad efectiva de estados en la banda de valencia

E_V es la energía de la banda de valencia.

$$n = N_C e^{\left[\frac{E_F - E_C}{kT}\right]} \quad (7)$$

Donde

N_C es la densidad efectiva de los estados de la banda de conducción

E_C es la energía de la banda de conducción.

Por otra parte, cuando el semiconductor se encuentra a una determinada temperatura y velocidad la creación de par electrón-hueco y de recombinación se igualan de modo que permanecen constantes, y entonces, la concentración de electrones (n) y la concentración de huecos (p) se igualan y se cumple que [35]:

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{\left[\frac{-E_g}{2kT}\right]} \quad (8)$$

Donde

n_i es la concentración intrínseca del semiconductor

2.6 Semiconductor extrínseco

Para los semiconductores extrínsecos se les considera que tienen algún tipo de impurezas (pentavalentes o trivalentes) que se obtienen mediante un dopaje. Estas impurezas forman parte de la estructura cristalina sustituyendo al átomo correspondiente principal del semiconductor. Existe dos tipos: el tipo P (aceptores) y el tipo N (donadores) [36].

2.6.1 Tipo N (donadores)

Son los semiconductores en el que se añade un cierto tipo de átomos (los del grupo 15 de la tabla periódica con 5 electrones de valencia) que aumentarán la concentración de impurezas de electrones, es decir, son los portadores de carga mayoritarios mientras que los huecos son los portadores de carga minoritarios. Estos electrones están débilmente enlazados a los átomos del semiconductor debido a que se incorpora en la red cristalina un átomo que tendrá 4 enlaces y uno no enlazado que dará como resultado la formación de “electrones libres” que facilitará la transmisión de la corriente eléctrica. Por esta razón, son llamados átomos donadores [37].

2.6.2 Tipo P (Aceptores)

Son los semiconductores en el que aumentan la concentración de impurezas de los huecos que se conoce como portadores de carga mayoritarios mientras que los electrones son los portadores de carga minoritarios. Se le llama aceptor, ya que existe una gran cantidad de “espacios o huecos libres” que ceden lugar a los electrones para facilitar el paso de corriente eléctrica. Este dopaje tiene una gran cantidad de huecos

debido a que se le agrega un átomo con tres electrones de valencia del grupo 13 de la tabla periódica. Por lo tanto, tendrá tres enlaces y un hueco que aceptará a un electrón [37].

2.7 Unión p-n

La unión p-n se forma con la unión del material semiconductor tipo n, tipo p y por una región de agotamiento (fFigura 2.6). La región n tiene una alta concentración de electrones y el tipo p una alta concentración de huecos [49]. La unión p-n separa los portadores de electrones y huecos en la celda solar. Al unir la región tipo n con el tipo p se difunden por difusión los electrones hacia el lado p y los huecos hacia el lado n. El movimiento de los electrones hacia la región p genera iones cargados positivamente en la región n, mientras que el movimiento de los huecos hacia la región n crea iones cargados negativamente en la región p entonces se dice que se genera un campo eléctrico (E) en la región de agotamiento entre la región n y p [50]. La región de agotamiento es la región que contiene estas cargas eléctricas no compensadas y una muy baja densidad de electrones móviles y huecos. Además, la región de agotamiento depende de la densidad del dopante, es decir, a altos niveles de dopaje la capa de agotamiento se estrecha, mientras que, a bajas densidades de dopaje puede alcanzar un espesor de hasta 1 μm . Asimismo, el campo eléctrico se crea en la región de agotamiento por la recombinación de electrones y huecos que repele a los electrones al lado n y a los huecos al lado p. Sin embargo, el gradiente de concentración de electrones y huecos permite que se muevan en la dirección opuesta por la difusión [51]. También se genera un voltaje de barrera (V_{bi}) que se forma en la unión debido al campo eléctrico que impide la difusión adicional de huecos y electrones a través de la unión cuando no se aplica voltaje externo [50].

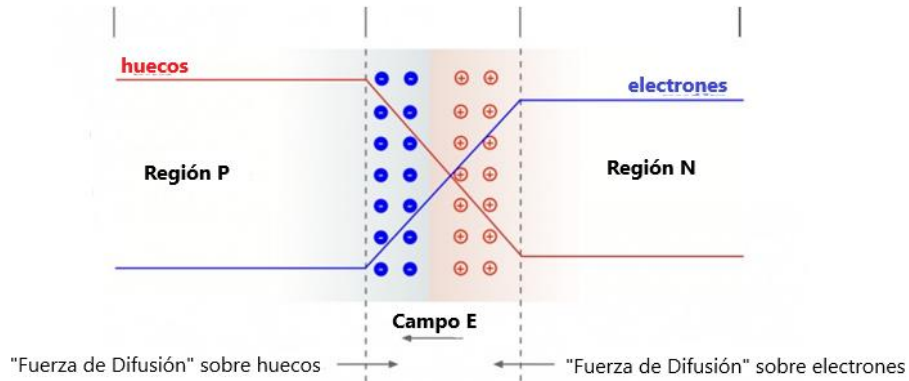


Figura 2.6 Unión P-N [50]

2.8 Celdas Fotovoltaicas

La celda solar o fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés) es un dispositivo eléctrico que convierte la energía de la luz en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico por la producción de pares electrón-hueco (Figura 2.7) [52]. Son basadas en la unión de semiconductores tipo p y tipo n (unión p-n). En esta unión se forma un campo eléctrico interno que separa a los portadores de carga, los cuales son conducidos a los contactos metálicos para extraer la corriente eléctrica y ser utilizada. Asimismo, la luz que incide sobre la PV puede reflejarse, transmitirse o absorberse a través de la celda. La luz que es absorbida por el material semiconductor produce tanto una corriente como un voltaje para generar la energía eléctrica [53].

La celda solar puede producir características eléctricas como la corriente, el voltaje, factor de llenado, eficiencia de conversión eléctrica, resistencia en serie y paralelo. Asimismo, las celdas solares son los componentes de los módulos o paneles solares.

El funcionamiento básico de la celda solar consiste en [54]:

- La absorción de la luz y la generación de par electrón-huecos o excitones.
- La recolección de los portadores generados por la luz para la generación de corriente.
- La generación de un voltaje a través de la celda solar.
- La disipación de potencia y las resistencias parásitas.
- La extracción de los portadores a un circuito externo.

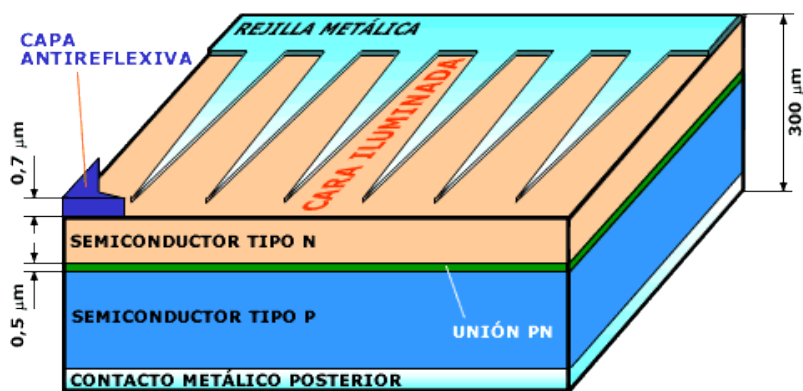


Figura 2.7 Estructura de una celda solar [52]

2.9 Parámetros de una celda fotovoltaica

Existen varios parámetros importantes que definen el funcionamiento de la celda solar a partir de la curva IV como: Corriente en corto circuito (J_{SC}), voltaje en circuito abierto (V_{OC}), factor de llenado (FF), eficiencia (η), resistencia en serie (R_s) y la resistencia en paralelo (R_{sh}). A continuación, se presenta la descripción de cada parámetro mencionado [55].

2.9.1 Corriente – Voltaje (I-V)

La curva I-V de la celda solar corresponde a la de un diodo en oscuridad incorporando la corriente fotogenerada, es decir, el diodo semiconductor se convierte en generador de corriente cuando incide sobre la luz [56]. Además, esta luz tiene como efecto desplazar la curva I-V hacia el cuarto cuadrante donde una potencia puede ser extraída. Por otra parte, el efecto de la luz en la curva I-V se relaciona dada la ecuación del diodo ideal [57]:

$$I = I_0 = \left[\exp \frac{qV}{nkT} - 1 \right] - I_L \quad (9)$$

La curva en el primer cuadrante es:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \frac{qV}{nkT} - 1 \right] \quad (10)$$

Para voltajes menores de 100 mV, la ecuación se expresa como:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \frac{qV}{nkT} \right] \quad (11)$$

Finalmente, se obtiene la siguiente curva IV al graficar la ecuación anterior. Donde P_{MP} es el punto máximo de potencia, I_{MP} y V_{MP} es la corriente y el voltaje máximo respectivamente. Existe una relación de corriente y voltaje en la cual la potencia de la celda alcanza su valor máximo en I_{MP} y V_{MP} .

La celda solar debe de funcionar lo más cercano posible en el punto máximo de potencia (P_{MP}) optimo, considerando las condiciones de irradiancia y temperatura [56].

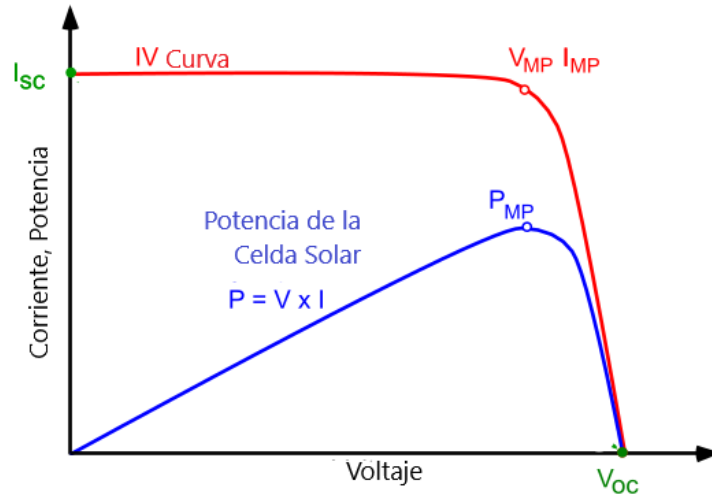


Figura 2.8 Curva I-V [57]

Por otra parte, para obtener la máxima potencia de salida se necesita operar en el punto máximo de potencia P_{MP} , donde el funcionamiento de la celda se define en el punto máximo de potencia.

2.9.2 Corriente de corto circuito (I_{sc})

La corriente de corto circuito (I_{sc}) es la corriente máxima generada que ocurre a través de la celda cuando el voltaje es igual a cero, es decir, se considera que la celda se encuentra en cortocircuito. La I_{sc} se debe a la generación y recolección de los portadores generados por luz. Asimismo, es directamente proporcional a la intensidad de la radiación solar incidente sobre la celda [58].

La I_{sc} se muestra a continuación a partir de la curva IV.

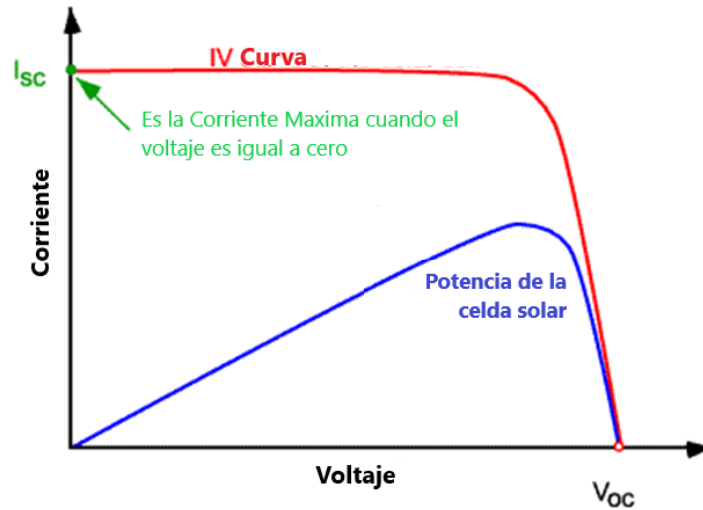


Figura 2.9 Corriente de corto circuito (I_{SC}) de la curva IV [58]

Por otra parte, la I_{SC} depende de varios factores que se describen a continuación:

- El área solar de la celda. Esta dada por la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC} , por sus siglas en inglés) medida en mA/cm² y no en I_{SC} .
- El número de fotones incidentes. Depende de la intensidad de luz que incide en la celda. Si la intensidad de luz es mayor, la I_{SC} también será mayor debido a que son directamente proporcionales.
- El espectro de la luz incidente. El espectro estandarizado es AM1.5.
- Las propiedades ópticas del material semiconductor. Estas son la absorción, la reflexión, la transmitancia y el coeficiente de absorción que tiene el material.
- Las propiedades eléctricas del material semiconductor. Donde se observa el comportamiento de la longitud de difusión y la velocidad de recombinación superficial, esto es, que la I_{SC} depende de la razón de generación y la longitud de difusión.

La ecuación para la densidad de corriente de cortocircuito con una superficie pasivada y una generación uniforme es:

$$J_{SC} = qG(L_n + L_p) \quad (12)$$

Donde

G es la razón de generación, y L_n y L_p Son las Longitudes de difusión de electrones y huecos [58].

Asimismo, la I_{SC} es la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) multiplicada por el área de la celda. La ecuación es la siguiente:

$$I_{SC} = J_{SC} A \quad (13)$$

2.9.3 Voltaje en circuito abierto (V_{OC})

El voltaje de circuito abierto (V_{OC}) es la diferencia de potencial eléctrico entre dos terminales del dispositivo cuando no está conectado al circuito [59]. Asimismo, es el voltaje máximo de la celda solar cuando la corriente es igual a cero, sin embargo, el V_{OC} corresponde a la polarización directa en la celda solar debida a la corriente generada por la luz [60]. Se presenta a continuación el V_{OC} en la curva I-V de la celda.

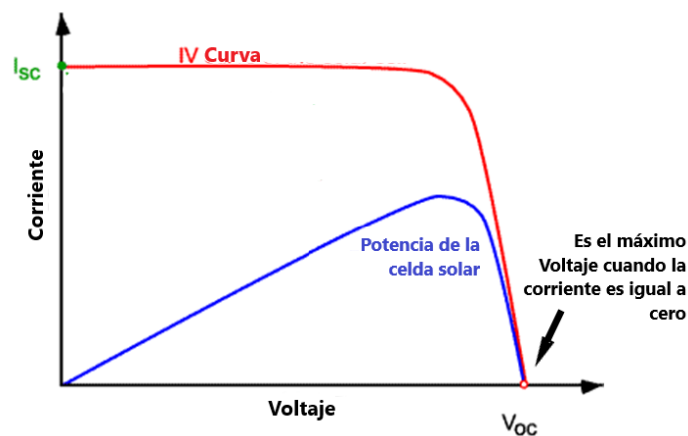


Figura 2.10 V_{OC} a partir de la curva IV [59]

A continuación, se presenta la ecuación del V_{OC} con la corriente igual a cero.

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_S} + 1 \right) \quad (14)$$

Donde:

n : es el factor de idealidad

k : es la constante de Boltzman

T : es la temperatura en Kelvin

q : es la carga del electrón

J_L : es la densidad de corriente por la luz

J_S : es la densidad de corriente de saturación

Por otra parte, la corriente de saturación aumenta con la temperatura, y el V_{OC} es inversamente proporcional ya que disminuye con la temperatura. Por lo tanto, el V_{OC} depende de la corriente de saturación de la celda y la corriente generada por la luz. Sin embargo, el V_{OC} es una medida de la cantidad de recombinación en el dispositivo. La corriente de saturación depende de la recombinación de la celda solar, es decir, mientras menor recombinación se presente, menor será la corriente de saturación y mayor será el V_{OC} . También, el V_{OC} aumenta a medida que aumenta la brecha de energía [60].

2.9.4 Factor de llenado FF

El factor de llenado o de forma (FF , por sus siglas en inglés) es el parámetro que determina la potencia máxima (P_{MP} , por sus siglas en inglés) de la celda solar. El FF es la relación entre P_{MP} y del producto de V_{OC} y el I_{SC} dada la siguiente expresión [61].

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} * I_{SC}} \quad (15)$$

$$FF = \frac{V_{MP} I_{MP}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (16)$$

La potencia máxima ocurre en el punto máximo de las combinaciones de corriente y voltaje, es decir, es la relación de potencia real más alta alcanzable. Se representa mediante un barrido I-V donde es la relación de diferentes áreas rectangulares. Como se muestra en la siguiente figura donde el FF es la cuadratura de la celda y el área del rectángulo más grande de la curva I-V [62].

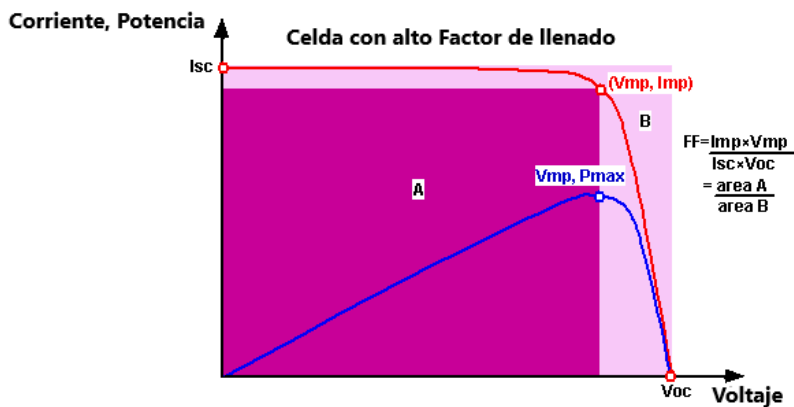


Figura 2.11 FF a partir de la curva IV [62]

Por otra parte, el factor de llenado se ve afectado por los valores de la resistencia en serie y paralela de la celda. El aumento de la R_{SH} y la disminución de R_S aumenta el FF lo que resulta obtener mayor eficiencia de la celda. El rango de FF para las celdas es del 50% a 82% [63]. Asimismo, el FF se relaciona con el “factor de idealidad” que es una medida de la calidad de la unión y el tipo de recombinación de la celda solar. El factor tiene un valor entre uno y cero con unidad adimensional. Si el valor fuera dos entonces se presenta mecanismos de recombinación en la celda, o bien puede dar bajos valores de circuito abierto. Este valor tomara mucha importancia ya que describe la calidad de la celda [64].

2.9.5 Eficiencia de conversión η

La eficiencia de conversión (η) es la energía en forma de luz solar que es convertida a través de la celda en energía eléctrica, es decir, es el rendimiento de la celda solar que depende del espectro, la intensidad de luz incidente y de la temperatura de la celda solar [65]. Se define como la relación de la potencia máxima generada (P_m) por la celda y la potencia de luz incidente (P_s). Las condiciones en las que se miden deben ser controladas en AM 1.5 y una temperatura de 25 °C. La eficiencia de la celda solar se determina mediante la siguiente ecuación [66].

$$\eta = \frac{P_m}{P_s} = \frac{V_{oc}J_{sc}FF}{P_s} \quad (17)$$

Donde:

P_m es la potencia máxima generada

P_s es la potencia de luz incidente

Asimismo, la potencia de entrada que se considera para los cálculos de eficiencia es de 100 mW/cm² [67].

2.9.6 Eficiencia Cuántica QE

La Eficiencia cuántica (QE, por sus siglas en inglés), es la relación entre el número de portadores recogidos por la celda solar y el número de fotones de una determinada energía incidente en la celda solar (IPCE, por sus siglas en inglés) [68]. Se puede definir también como la probabilidad de recolección debido al perfil de generación de una sola longitud de onda [69].

La eficiencia cuántica para la mayoría de las celdas solares se reduce debido a los efectos de recombinación. Otro factor que afecta a la QE es la probabilidad de recolección. Por otra parte, se pueden clasificar como dos tipos de eficiencia cuántica “la externa y la interna” [68]. La *eficiencia cuántica externa* (EQE, por sus siglas en inglés) es la relación entre el número de portadores de carga recolectados por la celda solar y el número de fotones de una energía dada (fotones incidentes) en la superficie de la celda. Esto es, la EQE depende de la absorción de la luz, es decir, del coeficiente de absorción del material de la celda solar, la eficiencia de separación de cargas y de la recolección de cargas en el dispositivo. Cuando el fotón ha sido absorbido y se ha generado el par electrón-hueco, estas cargas deben separarse y recogerse en la unión para evitar una posible recombinación donde los portadores de carga no pueden moverse a un circuito exterior [69]. La EQE influye en el efecto de pérdidas ópticas como la transmisión y la reflexión [68].

Asimismo, la EQE puede ser medida con la siguiente ecuación:

$$EQE = \frac{n_c}{n_{ph}} = \frac{hI}{qp\lambda} \quad (18)$$

La *eficiencia cuántica interna* (IQE, por sus siglas en inglés) es la relación entre el número de portadores de carga recolectados por la celda y el número de fotones de una energía dada que son absorbidos por la celda. Esto es, la eficiencia con la que los

fotones no se reflejan o transmiten fuera de la celda, estos generan portadores colectores. A continuación, se presenta la gráfica de la EQE, IQE y reflectancia.

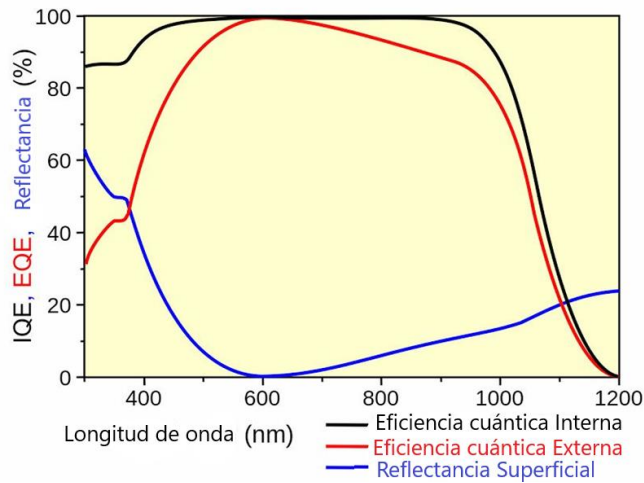


Figura 2.12 EQE, IQE y reflectancia superficial [69]

Asimismo, la QE se mide en un rango de diferentes longitudes de onda para caracterizar la eficiencia en un dispositivo en cada nivel de energía del fotón, dado a que la energía de un fotón es inversamente proporcional a su longitud de onda. Para las celdas solares el valor de QE indica la cantidad de corriente que producirá la celda cuando sea irradiada por fotones de una determinada longitud de onda. El valor más alto de producción de energía para la celda (% en el espectro solar) proporcionará el valor de eficiencia de conversión de energía de la celda. Para que esto ocurra se necesita que la energía de banda prohibida sea alta para poder generar pares electrón-hueco por cada fotón incidente [69]. Se presenta a continuación la gráfica de la descripción de la eficiencia cuántica.

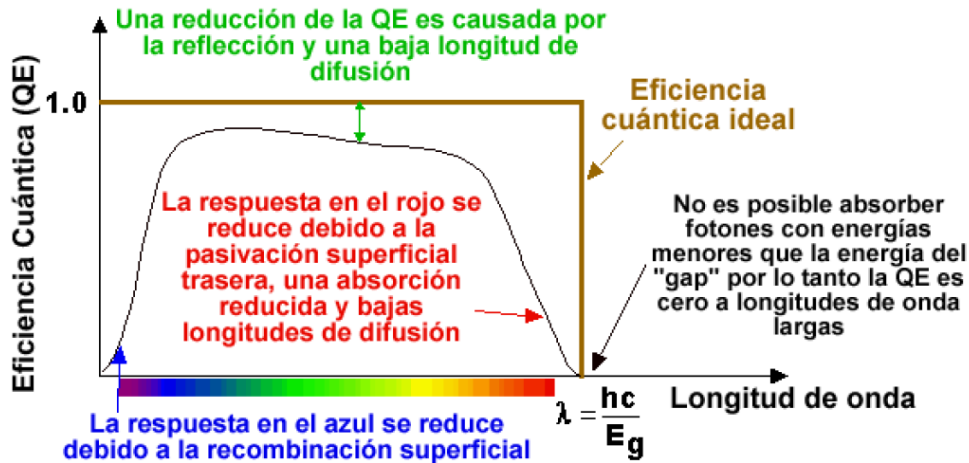


Figura 2.13 Eficiencia cuántica [68]

2.9.7 Circuito equivalente de una celda solar

El circuito equivalente de una celda solar ideal se puede modelar mediante una fuente de corriente en paralelo con un diodo. La celda se comporta como un diodo cuando no hay luz presente que genere corriente [70]. Por otra parte, el circuito equivalente para una celda solar real se modifica tomando en cuenta las resistencias parasitas que presenta. Estas son la resistencia en serie (R_s , por sus siglas en inglés) y en paralelo (R_{sh} , por sus siglas en inglés) como se muestra en la figura, a medida que aumenta la intensidad de luz se obtiene la corriente fotogenerada por la celda como se observa a continuación [71].

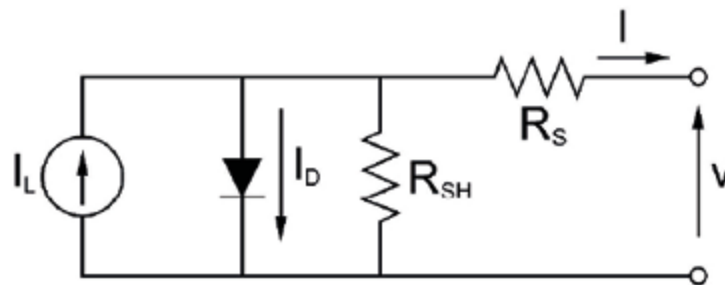


Figura 2.14 Circuito equivalente de una celda solar [71]

La figura muestra el modelo de circuito simplificado considerando las resistencias parásitas. El circuito consta de una fuente de fotocorriente producida por la radiación solar, un diodo, las resistencias (en serie y en paralelo), y la corriente del diodo I_D [70].

2.9.8 Efecto de la resistencia en serie (R_s) y en paralelo (R_{sh})

Durante el funcionamiento de la celda solar, la eficiencia se reduce debido a las resistencias parásitas internas que son la R_s y R_{sh} (por sus siglas en inglés) [72]. Como se muestra en la figura en caso de una celda ideal con resistencias parásitas.

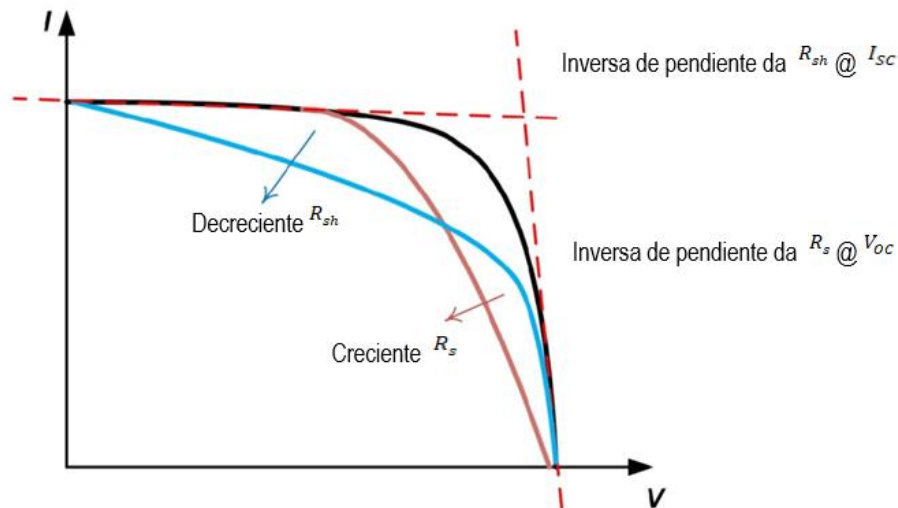


Figura 2.15 Efecto de la resistencia R_s y R_{sh} en la curva I-V [71]

Como se muestra en la figura, para R_{sh} sería infinito mientras que para R_s sería cero. Al aumentar R_s y disminuir R_{sh} se disminuye FF y P_{max} , si R_{sh} se reduce demasiado entonces se reducirá el V_{OC} , y por último, el aumento de R_s puede provocar una caída del I_{SC} ocasionando cortocircuito en la celda [71]. También, es posible aproximar la R_{sh} y la R_s a partir de la pendiente de la curva I-V en el V_{OC} y I_{SC} , respectivamente [73].

A continuación, se describen detalladamente las resistencias parásitas.

Resistencia en Serie R_s :

Es una resistencia dentro de la celda que se debe a la resistencia de los contactos y a la del material semiconductor [72]. Considerando un caso ideal $R_s = 0$. Asimismo, la resistencia R_s no influye en el V_{OC} , ya que el flujo de corriente total es cero a través de la celda, sin embargo, influye en la disminución de I_{SC} [73]. El principal impacto de la R_s afecta el factor de forma (FF) reduciéndolo, y por lo tanto afecta la eficiencia.

Se presenta la ecuación de la R_s en la celda solar [74].

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} \right) \quad (19)$$

Donde:

I : es la corriente a través de la carga

V : es la tensión sobre la carga

I_{ph} : es la corriente fotogenerada

I_0 : es la corriente de saturación

T : es la temperatura

q y k : son constantes

n : es el factor de idealidad

R_s : es la resistencia en serie

Resistencia en paralelo R_{sh} :

Es debida por la corriente de fuga a través de la unión p-n debido a defectos e impureza del semiconductor dentro de la región de unión, y a la recombinación [75]. Considerando un caso ideal $R_{sh} = \infty$, por otra parte, la resistencia R_{sh} no influye en el I_{SC} , sin embargo, influye en la V_{OC} disminuyéndola [76].

Se presenta la ecuación de la R_s en la celda solar.

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} \right) - \frac{V}{R_{sh}} \quad (20)$$

Donde R_{sh} es la resistencia en paralelo [77].

Por lo tanto, a la ecuación de la celda ideal se le añade las resistencias parásitas antes mencionadas, obteniendo la siguiente ecuación.

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (21)$$

Donde R_{sh} y R_s , son las resistencias parásitas.

2.10 Celda solar de Perovskita (CSP)

2.10.1 Perovskita

La perovskita es un mineral de óxido de titanio y calcio (CaTiO_3) que se cristaliza en forma ortorrómbica (pseudomónica) que se observa en la Figura 2.16. Fue descubierta en los montes Urales de Rusia por el químico y mineralogista Gustav Rose en 1839, y fue llamada así en honor al mineralogista ruso Lev Alexeievitch Perovsky [78].



Figura 2.16 Mineral de Perovskita [78]

Actualmente, el material de perovskita en dispositivos de celdas solares ha alcanzado una eficiencia del 25.5% [79]. Presenta excelentes propiedades fotovoltaicas como: una amplia banda prohibida directa de 1.5 hasta 2.5 eV (para MAPbI_3 de 1.55 eV, para FAPbI_3 de 1.48 eV y para MAPbBr_3 de 2.3 eV), un alto coeficiente de absorción (10^5 cm^{-1}), una longitud de difusión larga de 100 nm a $1 \mu\text{m}$, alta movilidad de electrones de $7.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ y de huecos $12.5\text{-}65 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ [80], baja energía de enlace de excitones ($<0.1 \text{ eV}$), baja densidad de carga de estados de trampa dentro de la banda

prohibida, gran tamaño de grano, además que presenta propiedades de transporte ambipolar [81].

Las propiedades de los materiales de perovskita se resumen en la **Tabla 2.1**. También se considera que las propiedades de la perovskita pueden modificar la variación de forma y tamaño de las partículas durante su fabricación.

Tabla 2.1 Propiedades de los materiales de perovskita [20].

<i>Propiedades</i>	<i>Valor de Rango</i>
<i>Banda Prohibida</i>	1.5 - 2.5 eV
<i>Coefficiente de Absorción</i>	10^5 cm^{-1}
<i>Energía de enlace del excitón</i>	< 10 meV
<i>Barrera de energía de Cristalización</i>	56.6 – 97.3 kJ mol ⁻¹
<i>PL Eficiencia Cuántica</i>	70%
<i>Vida útil del portador de carga</i>	> 300 nm
<i>Permitividad relativa</i>	3
<i>Movilidad del portador</i>	800 cm ² /Vs
<i>Excitón</i>	Tipo Wannier
<i>Densidad de estado de trampa</i>	10^{10} cm^3 (Cristales Individuales) $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^3$ (Policristalino)

Además, las propiedades únicas del material de las perovskitas superan a los competidores del futuro, debido a que han hecho contribuciones a campos como la superconductividad a alta temperatura, la piezoelectricidad y ferroelectricidad,

magnetorresistencia, conductividad electrónica e iónica y también conductores de protones y iones de oxígeno [82]. Por lo tanto, los investigadores han mostrado un gran interés en la CSP por diversas aplicaciones comerciales.

2.10.2 Estructura de la Perovskita

El término de perovskita es el grupo de cristales que toman la misma estructura (ABX_3). La estructura ideal de la perovskita está compuesta por un catión orgánico (A), un catión inorgánico (B), y un haluro (X) (Figura 2.17). El catión A es monovalente y voluminoso el cual pertenece al bloque S de la tabla periódica, los cationes que comúnmente se usan son: Metilamonio (MA ; $CH_3NH_3^+$), Formamidinio (FA ; $CH(NH_2)_2^+$), Rubidio (Rb^{+1}) y Cesio (Cs^{+1}). El catión B es metálico y pequeño, que pertenece al bloque P de los elementos de la tabla periódica, estos son Plomo (Pb^{2+}) y Estaño (Sn^{2+}). Por último, el haluro X es un átomo halógeno con carga negativa, estos son: Cloruro (Cl^-), Bromuro (Br^-) y Yoduro (I^-) [83].

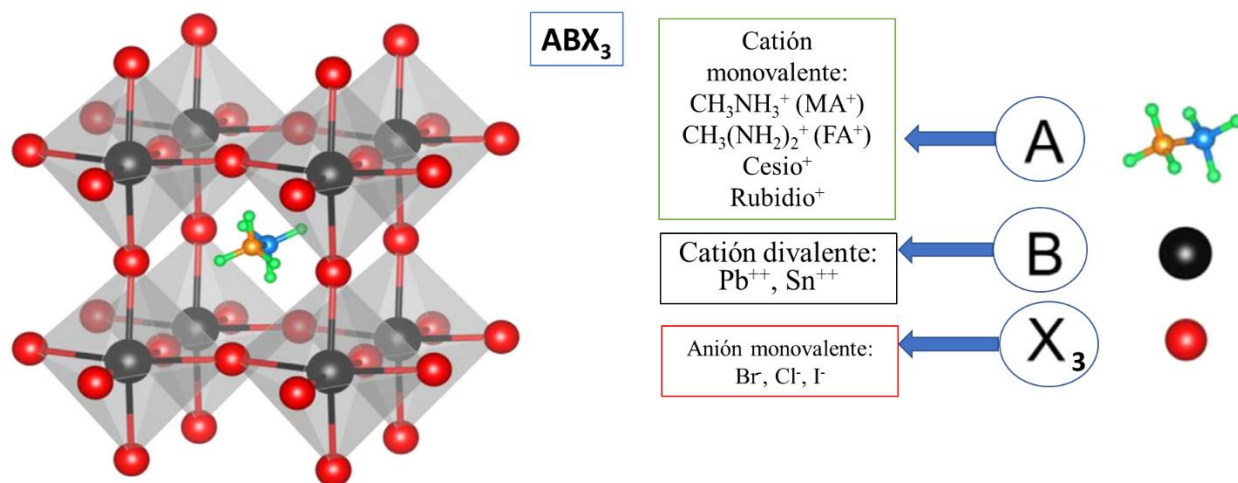


Figura 2.17 Estructura cristalina de la Perovskita ABX_3 [83]

Los parámetros de la celda unitaria pueden aumentar a medida que el tamaño del átomo de haluro aumenta de Cl^- a Br^- a I^- , esto es de 5.68 a 5.92 a 6.27 Å. Asimismo,

las propiedades estructurales del haluro de MAPbI₃ puede tener variaciones dependiendo de tipo de átomo, por ejemplo, al usar Br⁻ de menor tamaño en lugar de I⁻, se reduce la constante de red obteniendo una fase estable cubica ya que esta se cristaliza en la forma tetragonal [20].

Por otra parte, la perovskita depende de características geométricas relacionadas con los tamaños relativos de aniones y cationes, que se expresan mediante el “Factor de Tolerancia Goldschmidt (t)”. La estructura ideal de la perovskita estará en un valor de t entre el 0.8 y 1 para que su fase negra requerida. La ecuación de t es la siguiente [20]:

$$t = \frac{r_A + R_0}{\sqrt{2}(r_B + R_0)} \quad (22)$$

Donde r_A , r_B y r_0 , representan radios iónicos del catión A, B, y el haluro X respectivamente.

Dado los valores de t la estructura de la perovskita será:

$1 < t < 1.13 \rightarrow$ Fase Hexagonal

$0.9 < t < 1 \rightarrow$ Fase Cúbica

$0.75 < t < 0.9 \rightarrow$ Fase Ortorrómica

2.10.3 Dióxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂ es material semiconductor que es usado como capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés) [10]. La función de TiO₂ es recolectar electrones de la capa absorbente y transportarlos hacia el ánodo bloqueando los huecos. Para TiO₂ el orbital molecular HOMO (es el orbital molecular más alto) y LUMO (es el orbital molecular más bajo) debe de estar en el nivel más alto que los de la perovskita [17].

Asimismo, el TiO_2 tiene una alta transmitancia en la región UV-Vis que permite que todos los fotones pasen a través de él y sean absorbidos al máximo por la capa absorbente de perovskita [84]. Asimismo, se estudian otros ETL como: SnO_2 , SiO_2 , ZnO , etc. [85].

2.10.4 Sulfuro de Estaño (SnS)

El compuesto de Sulfuro de estaño (SnS) fue nombrado por primera vez por el mineralogista alemán Robert Herzenberg en 1932. Es considerado como un buen material fotovoltaico debido a su naturaleza no tóxica, son abundantes en la corteza terrestre, son de bajo costo de producción, y presentan una eficiencia prometedora (>32%) casi igual que la de silicio [86].

El sulfuro de estaño es un semiconductor intrínseco tipo p, está compuesto de estaño y azufre. Tiene una banda prohibida directa de ~1.0 - 1.65 eV [87]. Además, tiene una estructura cristalina ortorrómbica. Posee propiedades muy importantes, tales como, un alto coeficiente de absorción 10^4 cm^{-1} , conductividad tipo p [88], una concentración de portadores de $10^{14} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, una movilidad de huecos de $90 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ [89].

2.10.5 Spiro-MeOTAD

El Spiro-MeOTAD es un material semiconductor orgánico con naturaleza amorfa que tiene una amplia banda de energía (2.95 eV) [90]. En 1998, Udo Bach fue el primero en introducir al Spiro-MeOTAD [2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluorene] en celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC, por sus siglas en inglés) utilizándolo en una heterounión sensibilizada con colorante de películas mesoporosas de TiO_2 y Spiro como material de transporte de huecos (HTM, por sus siglas en inglés) que proporcionaba una alta corriente eléctrica inducida por fotones [91]. Después de esta aplicación, muchos grupos de investigación siguieron utilizando

ampliamente este material como capa transportadora de huecos (HTL, por sus siglas en inglés) en DSSC. Posteriormente, en el 2012 se utilizó el Spiro-MeOTAD como capa transportadora de huecos alcanzando una eficiencia de 9.7%, obteniendo un cambio favorable para el rendimiento de la celda [84]. Actualmente, Spiro es el HTM que ha logrado avances superiores para el rendimiento de la celda superando así el 25.5% de eficiencia, así como una estabilidad mejorada ya que presenta poca estabilidad a largo plazo debido a que sus estados de oxidación no son muy accesibles [21]. En su forma neutral absorbe la luz en la región UV del espectro (~390 nm), sin embargo, en su forma oxidada tiene una absorción más amplia en la región visible (~500 nm) extendiéndose hacia el infrarrojo cercano (NIR, ~700 - 900 nm) [92].

Spiro tiene favorables propiedades arquitectónicas y electrónicas como: alta movilidad del hueco ($8.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$) [93], alta temperatura de transición vítrea ($T_g = 121 \text{ }^\circ\text{C}$), alta temperatura de fusión ($240 \text{ }^\circ\text{C}$), mayor coeficiente de absorción, buena conductividad eléctrica y posee niveles de energía adecuados con el absorbedor [94]. Estas propiedades, mejoran la capacidad de formación de vidrio y evitan la cristalización de la película HTM, ya que perjudicaría la formación de un buen contacto entre el ETL y el conductor de hueco. [81].

La principal función de Spiro es recolectar huecos de la capa absorbente y transportarlos hacia el cátodo bloqueando los electrones. Se considera que tiene su orbital molecular más ocupado (HOMO = -5.13 eV) que el de la perovskita [84]. La temperatura máxima reportada para Spiro-MeOTAD es de 85°C para las celdas solares ya que con mayor temperatura la celda podría degradarse presentando una deformación morfológica o recombinación afectando su rendimiento [95]. Además, la película de Spiro se encarga de mejorar la densidad de carga de los huecos y que los niveles de energía coincidan con los del absorbente (perovskita) y de los ETL (TiO_2) [96]. Por otra parte, muchos investigadores estudian otros posibles HTM como: NiO, CuO, CuI, Cu₂O, PTAA, etc. A continuación, se presenta la estructura química de Spiro-MeOTAD.

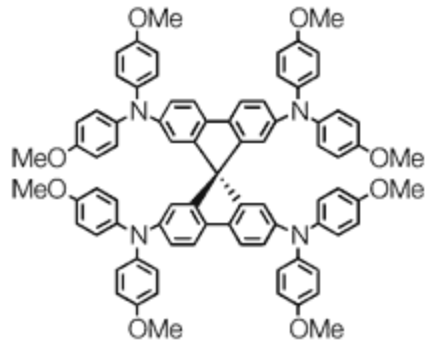


Figura 2.18 Estructura química de Spiro-MeOTAD [90]

2.11 Técnicas de caracterización

La caracterización de las celdas solares pertenece al funcionamiento dentro de la estructura de la celda (vida útil del portador de carga) y también establece el rendimiento de la celda (potencia máxima de salida, respuesta espectral). Esta información analítica se obtiene de las diferentes técnicas de caracterización en función de la señal emitida por el material, radiación electromagnética (fotones) o partículas cargadas (electrones e iones) [2].

Existen diversos métodos y equipos para medir las características específicas de la celda que permiten a los investigadores evaluar el rendimiento del dispositivo, así como, comprender los factores que afectan el rendimiento y el conocimiento de las propiedades del material del dispositivo. Por ello, estas técnicas permiten modular las condiciones de crecimiento de las películas de perovskita, y permite conocer sus propiedades ópticas y eléctricas [97].

Para caracterizar la celda se basa en tres técnicas básicas, estas son, I-V en iluminación donde la celda se ilumina con potencia de un sol y se miden parámetros básicos de la celda. También, I-V en oscuridad donde se traza la curva IV de la celda en oscuridad. Asimismo, el J_{SC} y V_{OC} se obtiene a diferentes niveles de iluminación [98]. Estas características incluyen parámetros adicionales como factor de llenado, resistencia en serie, resistencia en paralelo, coeficiente de temperatura, respuesta espectral y eficiencia cuántica. Cabe mencionar, que el conocimiento de estos parámetros es útil y ayudan a desarrollar un nuevo diseño de la celda solar [99].

2.11.1 Característica J-V

Las mediciones de las curvas J-V proporciona la información de los parámetros obtenidos de la celda solar como la corriente de cortocircuito (J_{SC}), el voltaje en circuito abierto (V_{OC}), factor de llenado (FF), eficiencia de conversión de energía (η), resistencia en serie (R_s) y la resistencia en paralelo (R_{sh}). Estos parámetros se obtienen a través de la curva I-V cuando se somete la iluminación solar de 1000 W/m^2 con espectro estándar AM1.5 [100]. Actualmente, esta caracterización se realiza con el simulador solar clase AAA (Oriel 94043A) que utiliza una lámpara de Xenón y un filtro. Cuenta con un software basado en Labview que registra los parámetros en una PC, asimismo, se estudiaron dispositivos de perovskita bajo iluminación (1 sol y espectro AM1.5) [101].



Figura 2.19 Simulador Solar [101]

2.11.2 Eficiencia cuántica externa (EQE)

La eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés) también es conocida como “respuesta espectral”, en esta técnica de medición se observa el rendimiento de la celda solar en cortocircuito como una función de la longitud de onda de la luz incidente [102]. Para la medición de EQE se requiere un sistema con luz de amplio espectro que pase a través de un monocromador e ilumine el dispositivo. También se utiliza un interruptor para permitir que los circuitos de medición distinguan la corriente generada por la luz monocromática de la luz generada por la polarización, la luz parasita y el ruido. Los circuitos de detección de señales mantienen el dispositivo a un voltaje fijo y miden la corriente generada [103].

El modelo QEPVSI-b para medir la eficiencia cuántica cuantifica la intensidad de la luz monocromática incidente en un dispositivo y la medición de la cantidad de corriente que se produce. La luz de la lámpara de xenón pasa por filtros y por un monocromador para generar un haz definido. De esta forma la luz que penetra la celda es absorbida, generando una corriente de corto circuito. Posteriormente, una computadora compara la corriente generada con el flujo de fotones incidentes para calcular la eficiencia de conversión [97].



Figura 2.20 Simulador Solar [102]

2.11.3 Espectroscopía de UV-Vis

La espectroscopía ultravioleta - visible (UV/Vis) es una técnica de emisión de fotones, la cual utiliza radiación electromagnética con una longitud de onda entre 190 y 3200 nm [104]. Abarca las regiones como, ultravioleta cercana (UV) visible (Vis) e infrarrojo cercano (NIR). Mediante esta técnica se permite observar las regiones del espectro donde los materiales absorben la radiación o luz que provoca transiciones electrónicas que son cuantificadas en una longitud de onda entre 380 y 780 nm [105]. Asimismo, el espectrofotómetro mide la intensidad de luz después de pasar por una muestra (I) que lo compara con la intensidad de la luz antes de que pase a través de la muestra (I_0). La transmitancia es I/I_0 y se expresa en porcentaje ($T\%$). Utilizando la ley de Beer-Lambert se tiene que la absorbancia se basa en la transmitancia:

$$A = -\log \frac{T \%}{100\%} \quad (23)$$

Donde

A es la absorbancia y T es la transmitancia.

Por otra parte, también se puede medir la reflectancia midiendo la intensidad de la luz reflejada de la muestra (I) y lo compara con la intensidad de luz reflejada de la muestra de referencia (I_0). Entonces la reflectancia ($R\%$) es I/I_0 [106].

El sistema de medición de espectroscopía es un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR (Figura 2.21) con relación directa de doble haz, que realiza análisis de películas, polvos, recubrimientos, plásticos y líquidos [107]. Los datos se obtienen a través del escaneo de la longitud de onda, escaneo cuantitativo y de tiempo, y mediante el software que permite la adquisición de datos de los parámetros y de los formatos de almacenamiento. El equipo cuenta con una esfera integrada ISR-260 que se utiliza para medir la reflexión y la transmitancia en un amplio rango de longitud de onda de 240 a 800 nm [108].

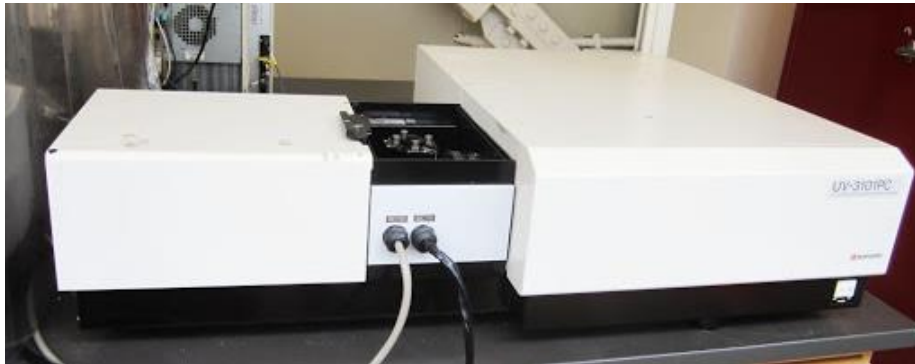


Figura 2.21 Espectrofotómetro UV-visible [107]

Capítulo 3 Proceso experimental

Se presenta la fabricación de la celda solar con la siguiente configuración FTO/cTiO₂/Mp-TiO₂/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au como se muestra en la Figura 3.1

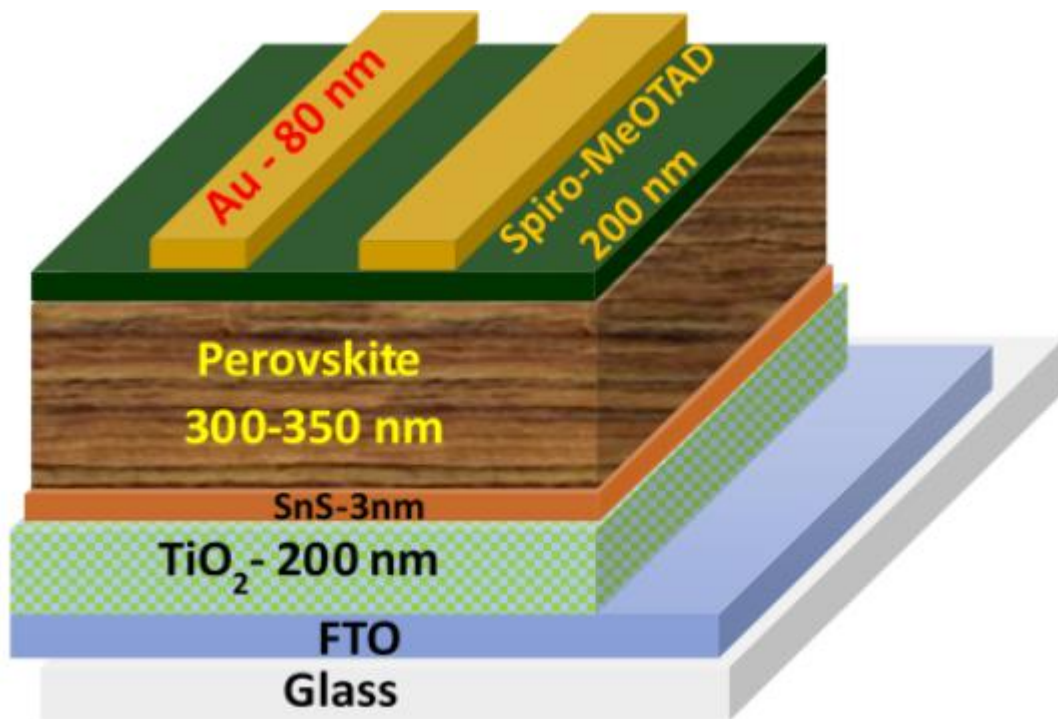


Figura 3.1 Estructura de la celda solar de perovskita

A continuación, se describe la fabricación de cada capa depositada para la construcción de la celda solar.

3.1 Limpieza de vidrio/FTO

El proceso de depósito se inicia con la limpieza de los vidrios, ya que este paso es primordial para la buena adherencia de las películas. El vidrio conductor FTO se lava cuidadosamente de la siguiente manera:

1. Realizar un grabado en el vidrio con ácido diluido en agua, de manera que de un lado inferior del vidrio se pueda eliminar el FTO del vidrio, permitiendo que pueda hacer un buen contacto para las mediciones de caracterización.
2. Lavar los vidrios con una esponja y jabón, tallándolos de manera suave y enseguida enjuagar con suficiente agua destilada.
3. Depositarlos en un vaso cubriendo los vidrios con acetona y llevarlos a baño ultrasónico por 15 minutos.
4. Depositar Isopropanol en el vaso y cubrirlos con la cantidad necesaria y enseguida llevarlos a baño ultrasónico por 15 minutos.
5. Secar los vidrios con hidrógeno y llevarlos a plasma.
6. Colocar los vidrios FTO en plasma por 20 min.
7. Utilizar los vidrios para depositar la película de TiO_2 o mantener los vidrios en vacío hasta que se utilicen.



Figura 3.2 Procedimiento de limpieza de vidrios FTO

3.2 Depósito de óxido de Titanio (TiO₂)

Depósito de la película de TiO₂ compacta

Es la capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés) aproximadamente de 30 nm de espesor. Se deposita usando la técnica de Spin-coating a 3000 rpm sobre un sustrato de vidrio con óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés). Se mantiene a 100°C durante 10 min en una parrilla. Posteriormente, tiene un tratamiento térmico a 500°C en aire durante 30 min.

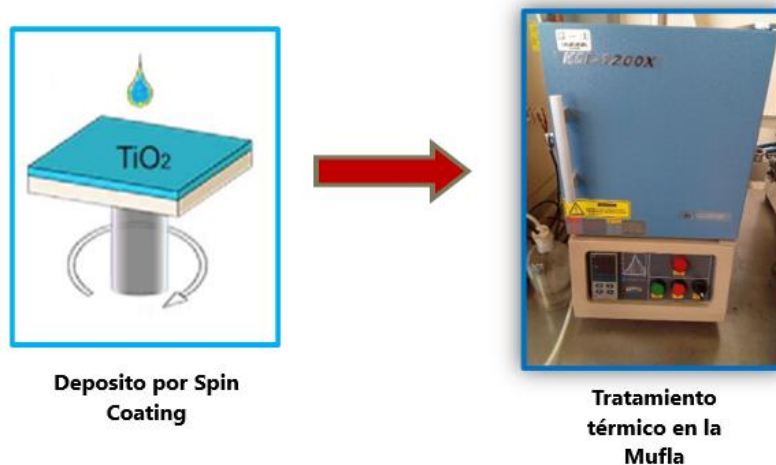


Figura 3.3 Depósito de la película de TiO₂ compacta

Depósito de la película de TiO₂ mesoporosa

Se deposita con 200 nm de espesor por Spin Coating, 1 g de pasta de TiO₂ (DSL 18NR-T) en 5 g de etanol a 4000 rpm durante 30 s. Se mantiene a 100°C durante 10 min en una parrilla, y finalmente se ingresa a un tratamiento térmico a 500 °C dentro de una mufla en ambiente de aire durante 30 min.



Figura 3.4 Depósito de la película de TiO₂ mesoporosa

3.3 Depósito de la película Sulfuro de estaño (SnS)

Se deposita la capa de SnS de 3 nm sobre la película de TiO₂ mesoporosa mediante evaporación térmica con una presión de 10⁻⁵ Torr. Se utilizó polvo de SnS (99.99% de pureza) como fuente de evaporación en un sistema de vacío acoplado a una bomba turbo molecular.

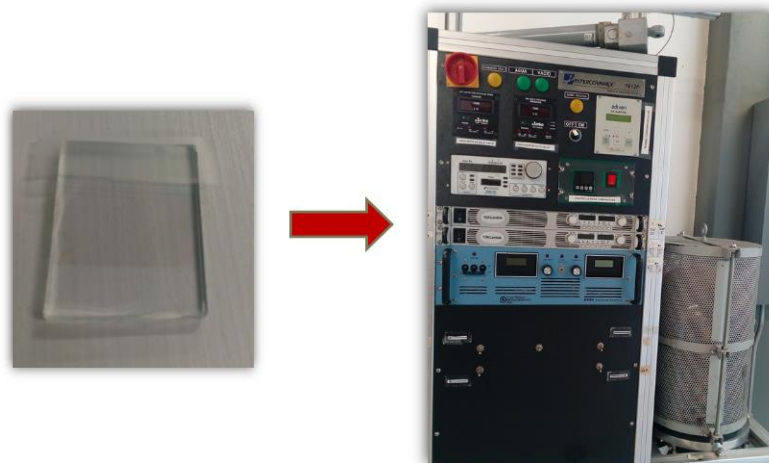


Figura 3.5 Depósito de la capa de SnS

3.4 Depósito de la película de perovskita (método de 1 paso)

Se prepara una solución de CH_3NH_3 (0.159 g), PbI_2 (0.41 g) y 78 mg de N-dimetilsulfóxido en 600 mg de N-dimetilformamida (DMF); los precursores preparados se obtienen de la marca de Sigma-Aldrich. Posteriormente, se deposita por Spin Coating a 4000 rpm durante 20 s sobre vidrio FTO recubierto de mp- TiO_2 . Finalmente, para cristalizar la película se le incorpora 200 μl de clorobenceno después de 10 s. finalmente, se coloca en una parrilla a 100 °C durante 2 min.

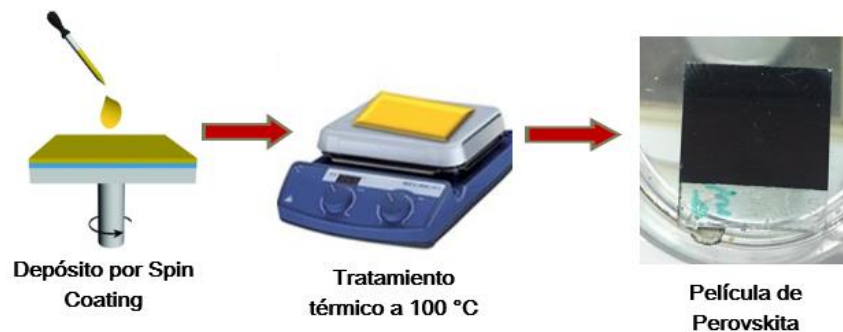


Figura 3.6 Depósito de la película de perovskita (método de 1 paso)

3.5 Depósito de la película de Spiro-MeOTAD

Se preparo agregando una mezcla de 60mg de Spiro-MeOTAD, se añade 520 mg de trifluorometanosulfonil en 1 ml de acetonitrilo, 28.4 μ de 4-tercbutilpiridina (TBP), finalmente, se agitó durante 30 min. El depósito fue por Spin Coating a 2500 rpm durante 30 s (200 nm de espesor), posteriormente, se coloca en un ambiente controlado a 30% de humedad relativa durante 12 horas.

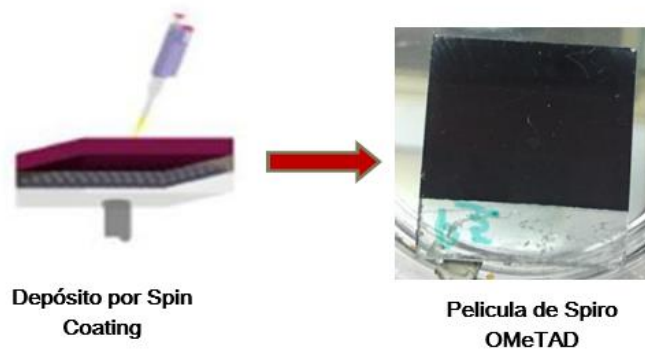


Figura 3.7 Depósito de la película de Spiro-MeOTAD

3.6 Depósito de contacto Au

Se deposita la capa de Oro (Au) de 80 nm como contacto metálico mediante evaporación térmica con una presión de 2×10^{-5} mbar.



Figura 3.8 Depósito de contacto Au

Capítulo 4 Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos mediante la fabricación de celdas solares de perovskita MAPbI_3 , así como el análisis de la caracterización óptica, eléctrica y morfológica de las mismas.

Inicialmente se muestra la caracterización de la película de perovskita, quien funciona como película absorbente en la estructura NIP de la Celda Solar. Las caracterizaciones realizadas a la película de perovskita son: difracción por rayos x, para conocer su composición; SEM, para mostrar su morfología y absorbancia, que es necesaria para obtener el ancho de banda. Posteriormente, se caracterizaron las curvas J-V y la EQE de las celdas solares obtenidas. Finalmente, con apoyo del simulador SCAPS se realizaron comparaciones teórico-experimental, esto es, con el fin de conocer los parámetros que influyen en el desempeño de las CSP.

4.1 Síntesis y caracterización de las películas de perovskita MAPbI₃

4.1.1 Análisis de difracción de rayos X (XRD)

Para investigar la estructura de la perovskita MAPbI₃, con y sin la capa de acople SnS depositada entre TiO₂ y perovskita, se obtuvo el patrón de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) de las películas como se muestra en la Figura 4.1. En esta figura se muestra para las películas sin capa de SnS con el espectro obtenido al momento de obtener la película (semana cero Figura 4.1 (a)) y posterior de las 4 semanas con un pico presente de PbI₂ que está asociado a la degradación de la película de perovskita y disminución de su propiedad fotoactiva [109] (Figura 4.1 (b)). Del mismo modo, el mismo patrón de difracción se observa en la película Perovskita/SnS medido a cero semanas (Figura 4.1 (c)) y después de 4 semanas con patrones idénticos (Figura 4.1 (d)). Los espectros presentan picos a $2\theta = 14.06^\circ$, 19.99° , 24.46° , 28.42° , 31.88° , 40.72° y 43.09° correspondientes a los planos (110), (112), (220), (312), (224) y (314) de la perovskita con fase tetragonal [110][111]. En general, se observa que, en el lapso de 4 semanas de medición, no se observa un cambio en la estructura de las películas, es decir, la composición es la misma y la película de SnS tampoco cambia su estructura, por lo tanto, es posible su empleo en la interfaz TiO₂/Perovskita.

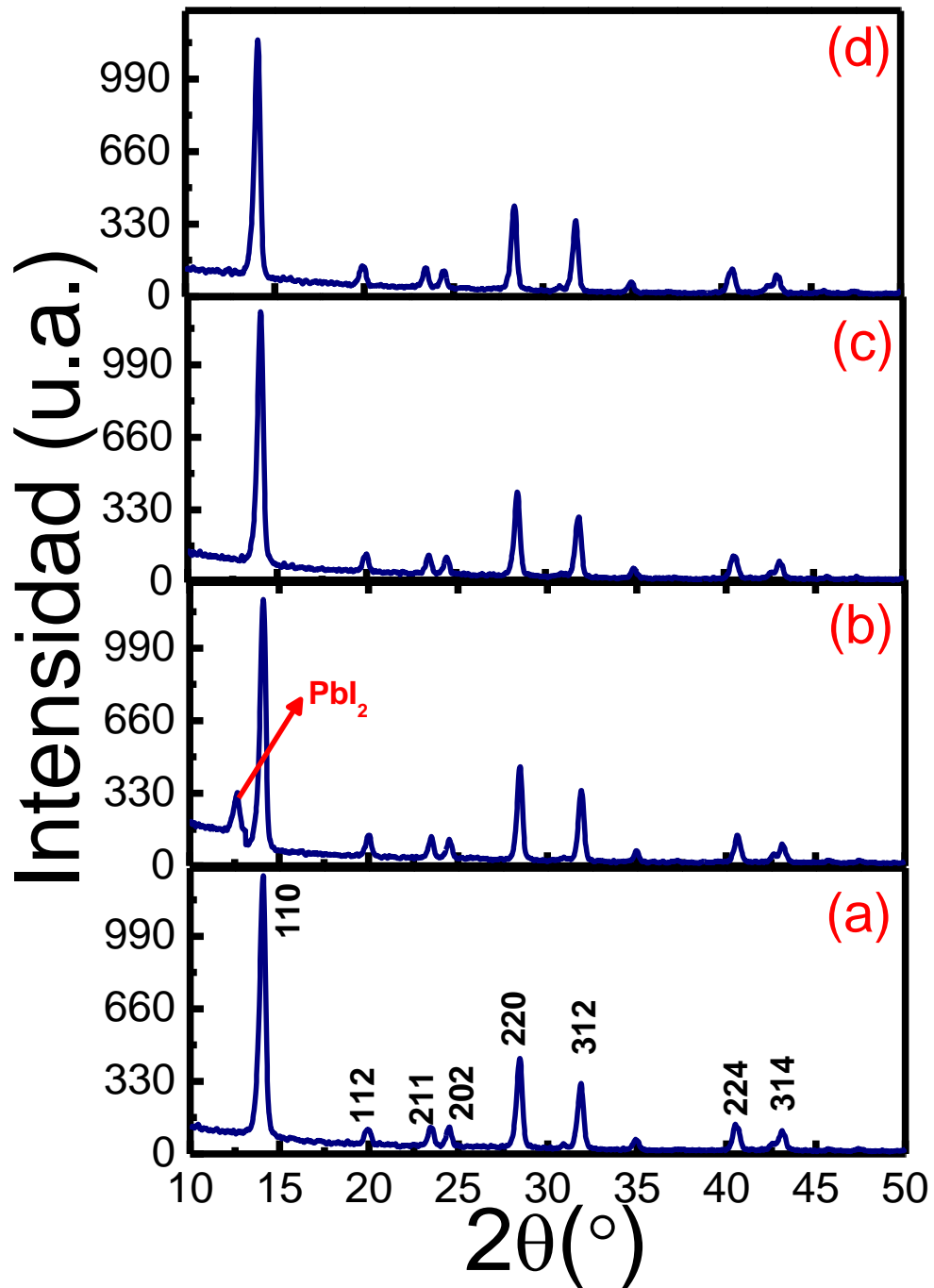


Figura 4.1 Patrón de XRD de películas de perovskita a) y b) con TiO_2 para la semana 0 y 4, respectivamente; c) y d) con TiO_2/SnS y para la semana 0 y 4 respectivamente.

4.1.2 Análisis morfológico de SEM

En la Figura 4.2 se muestra la medición de microscopía electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés) de la película de perovskita sin y con capa de SnS (Figura 4.2 (a) y (b), respectivamente). De acuerdo con la literatura, los tamaños de los granos superficiales oscilan entre 200 y 500nm, pudiendo aumentar con el empleo de potasio [112]. En nuestros depósitos de perovskita se obtuvieron tamaños de grano de entre 200 y 300 nm lo cual es muy satisfactorio para las perovskita sin y con película de SnS [113]. Los tamaños de grano fueron de 270 y 320 nm, sin y con SnS. Además, se muestra que las películas están formadas por granos cuboides distribuidos homogéneamente y lo que es muy importante, los límites de grano están muy bien conectados, es decir, no se presentan regiones sin película o espacios entre granos. Este resultado es muy satisfactorio y que evitan cortos eléctricos en la celda solar. Asimismo, los valores de movilidad serían mayor a la unidad, aunque menores de una media centena, además, presenta valores correspondientes de la película policristalina y con frontera de grano conectadas. En general, es posible decir que la película de SnS tiene un efecto en la morfología de la película de perovskita.

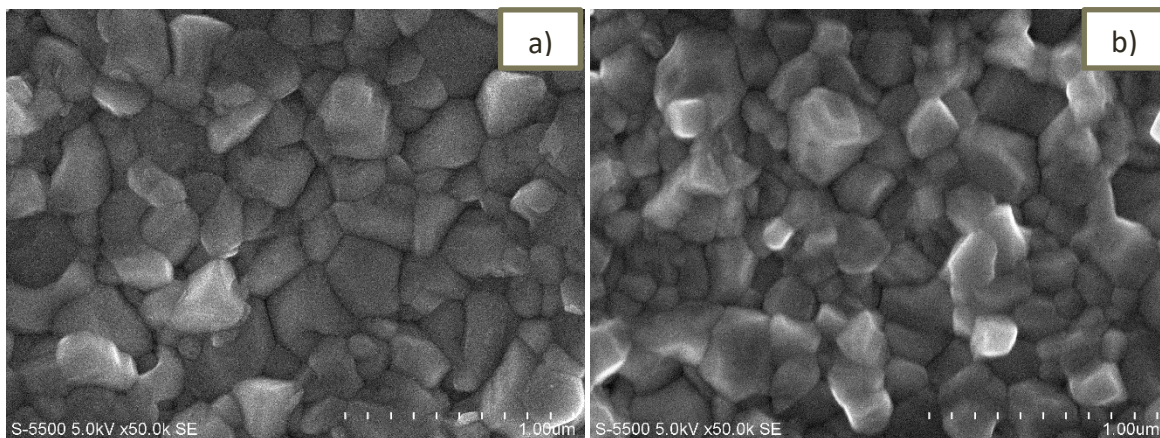


Figura 4.2 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de vista superior (SEM) de la capa de perovskita representativa depositada en (a) FTO/TiO₂ y (b) FTO/TiO₂/ SnS.

4.1.3 Caracterización óptica (Absorbancia)

En la Figura 4.3 se muestran los espectros de absorbancia de la película MAPbI_3 con y sin capa de SnS. La perovskita con la incorporación de SnS muestra un ligero aumento de la absorbancia en la región visible de 530 a 730 nm en comparación con la que no tiene la capa de SnS, esto puede ser debido a que la capa SnS mejora el acoplamiento óptico al pasar de un sistema aire/perovskita a aire/SnS/perovskita, aumentando la transmitancia y con ello la absorbancia. Jie. Li et al. predijo teóricamente que la absorbancia se puede mejorar de manera efectiva mediante el acoplamiento de la película con una monocapa o con algunas capas de SnS [114]. Sin embargo, creemos que en el momento de la medición de la celda solar la luz tiene que pasar antes por las películas de FTO y Perovskita, por lo que pudiera ser que no existiera cambio alguno en la cantidad de fotones que llegan a la película absorbadora o perovskita. Se obtuvieron los espectros de absorbancia posterior a un período de 4 semanas y se encontró que para la capa de perovskita acoplada con la capa SnS se conserva la absorbancia, tal vez con solo una ligera disminución. En contraste, para la película de perovskita sin capa de SnS se presenta un decremento sustancial de 400 a 600 nm, correspondiente a la región de máxima intensidad solar, esta disminución puede asociarse con la degradación de la película.

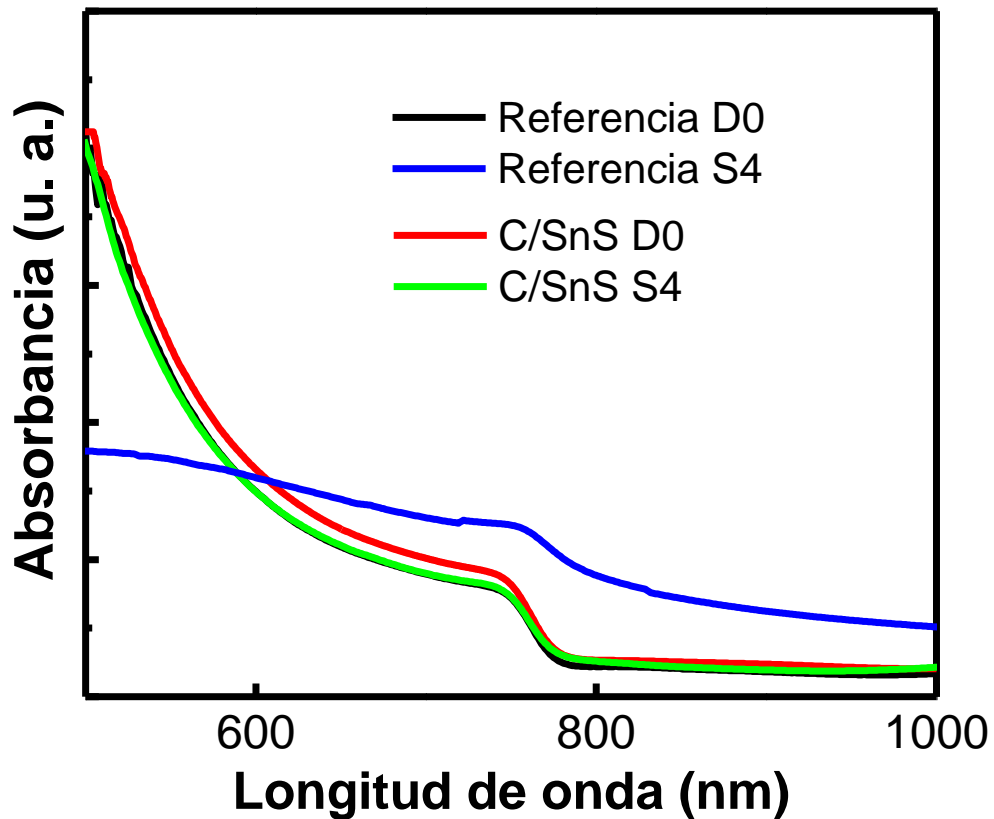


Figura 4.3 Espectros de absorción de las películas de perovskita con y sin SnS para el día 0 (línea roja y negra, respectivamente); con y sin SnS después de 4 semanas (línea verde y azul, respectivamente).

Brecha de Energía E_g

La energía de banda prohibida o brecha de energía (E_g , por sus siglas en inglés) del semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Se utilizó el modelo de Kubelka-Munk (K-M) para el cálculo de E_g ya que es muy precisa.

Para la estructura de banda parabólica, la banda prohibida (E_g) y el coeficiente de absorción (α) de un semiconductor de banda prohibida directa, están relacionados a través de la ecuación:

$$[F(R\omega)\alpha h]^2 = C_2 (h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

Donde

$F(R)\omega$ es la función K-M

$h\nu$ es la energía del fotón

C_2 es la constante de proporcionalidad

Obteniendo $F(R\omega)$ ((4.1), se grafica $[F(R\omega)\alpha h]^2$ contra $h\nu$, se puede extraer el valor de la banda prohibida. En la *Figura 4.4* se presenta la relación $[F(R\omega)\alpha h]^2$ contra $h\nu$, donde se obtiene el valor de E_g del valor de la abscisa al origen de la recta que pasa mayormente por la curva. El valor de E_g característico fue de 1.59 eV, valor reportado para este tipo de perovskita [4].

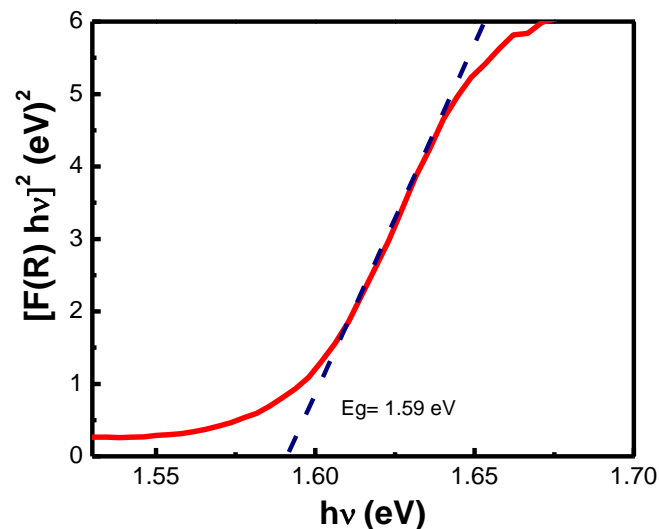


Figura 4.4 Curva $[F(R\omega)\alpha h]^2$ vs $h\nu$ para obtener E_g

4.2 Caracterización de la Celda Solar de perovskita con y sin capa de acople de SnS

Curvas J-V

En la Figura 4.5 se presentan las características J-V de las mejores CSP (a) sin y (b) con películas de SnS con las mediciones desde cero a cuatro semanas. Se nota claramente que los valores de J_{sc} , FF y PCE son mayores para la CSP con película de SnS que sin película, excepto el valor de V_{oc} que es similar. Los valores obtenidos para las eficiencias fueron de 13.5 y 10 para CSP con y sin SnS, respectivamente. Estos valores muestran la importancia en el funcionamiento de la CS al aumentar la eficiencia un 17%. De la misma manera, en la figura se observa el degradamiento en los parámetros de las CSP sin la película de SnS.

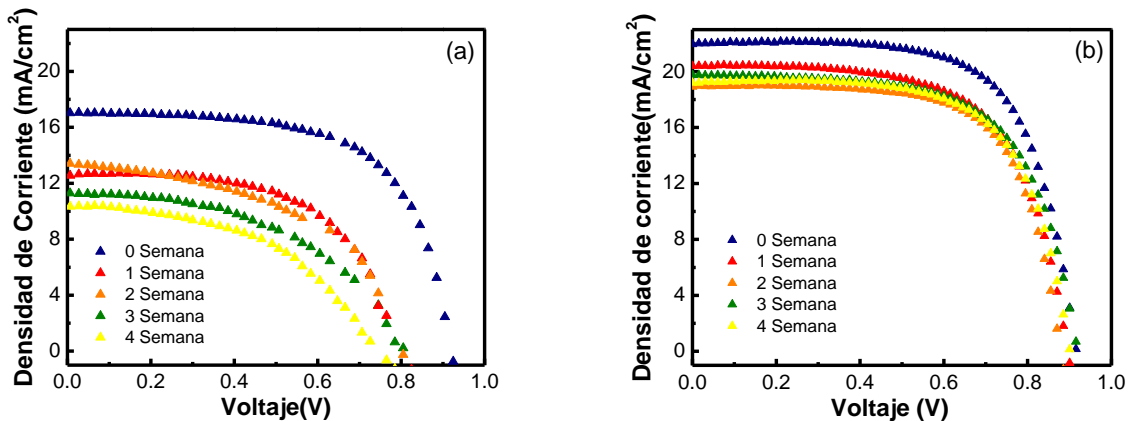


Figura 4.5 Curva de J-V para las mejores celdas solares de perovskita a) sin y b) con capa de SnS bajo condiciones de iluminación de un sol AM1.5G (100 mWcm⁻²).

Para más información de las propiedades de conversión fotoeléctrica de las CSP se muestran los resultados en las Figura 4.6 y Figura 4.7 , sin película y con película de SnS. Con respecto a las CSP sin película de SnS (Figura 4.6), se observa que la

eficiencia de conversión de rendimiento (PCE) se deteriora rápidamente con el tiempo relativo a la CSP. El promedio de PCE disminuyó en casi un 55% durante el período de 4^a semanas, es decir, 9.60% a 4.28% (Figura 4.6 (d)). Otros parámetros como voltaje promedio de circuito abierto (V_{oc} promedio) fueron alrededor de 898 mV en el día 0 y cayeron a 763 mV al final de la 4^a semana, una reducción del 14% (Figura 4.6 (b)). De forma similar, la corriente de cortocircuito y el factor de llenado presentaron una reducción del 30% (17.69 a 12.40 mA/cm²) y del 21% (64 a 53%) respectivamente (Figura 4.6 (a, c)).

Por el contrario, el PCE de las CSP con la adición de SnS en la interfaz entre TiO₂/perovskita conducen en general a mejores valores en estos cuatro parámetros importantes de la CSP. Se observó un cambio importante en la corriente de cortocircuito promedio, que aumentó a 20,38 mA/cm² (mejor dispositivo 21.97 mA/cm²) en el día 0 (Figura 4.7(a)), un aumento del 17% en comparación con los dispositivos sin SnS. El promedio de PCE (Figura 4.6 (d) y Figura 4.7(d)) aumenta casi 25 %, de 9.6% a 12.07% (mejor dispositivo 36%). Del mismo modo, el voltaje medio de circuito abierto aumenta de 898 mV a 915 mV (mejor dispositivo 920mV) (Figura 4.6 (b) y Figura 4.7 (b)). Estas mejoras podrían atribuirse a la menor recombinación de carga debido a la presencia de la fina capa de SnS de 3 nm en la interfaz de TiO₂ y la capa absorbente. Otra razón podría ser una absorción mejorada en la región visible de 530 a 730 nm. An-Na Cho et al., ha predicho que la interacción de SnS con MAPbI₃ conduce a una mejora de las propiedades ópticas y electrónicas de la película [115].

Para investigar más, se controló la estabilidad de estos dispositivos durante el lapso de 4^a semanas en presencia de la capa SnS y se observó que los dispositivos mantuvieron parámetros de rendimiento estables en todas partes. La eficiencia de conversión de energía retiene el 85% de su eficiencia original (el mejor dispositivo) y el 84% como promedio. Esto podría deberse al hecho de que la presencia de SnS en la interfaz de la capa de transporte de electrones (TiO₂) y la capa de perovskita ayudaron a reducir la descomposición, debido a que no había interacción directa de los electrones de TiO₂ con la capa absorbente de perovskita explicada por Seigo Ito et al. donde se usó una capa Sb₂S₃ [116].

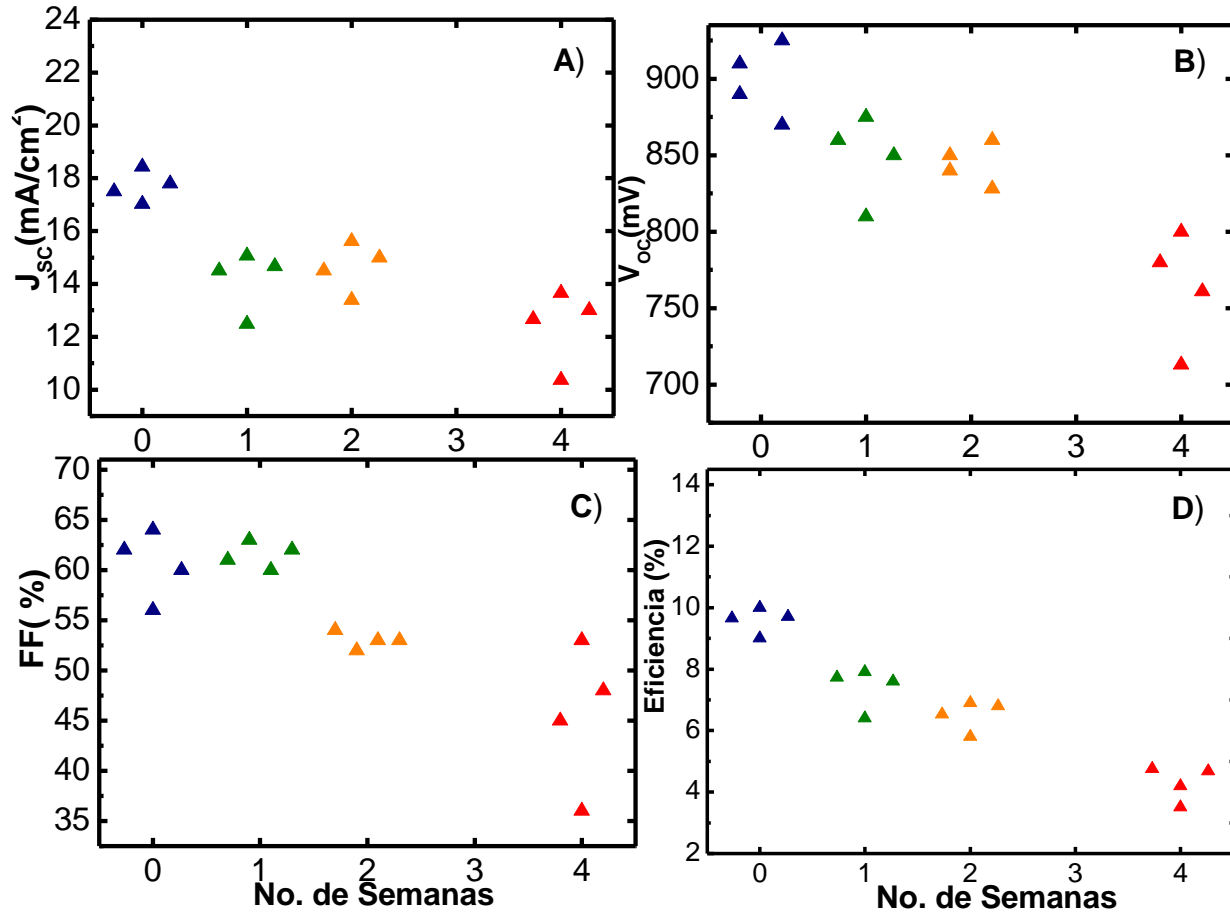


Figura 4.6 Rendimiento fotovoltaico que muestra celdas solares de perovskita a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF y d) PCE sin capa de SnS.

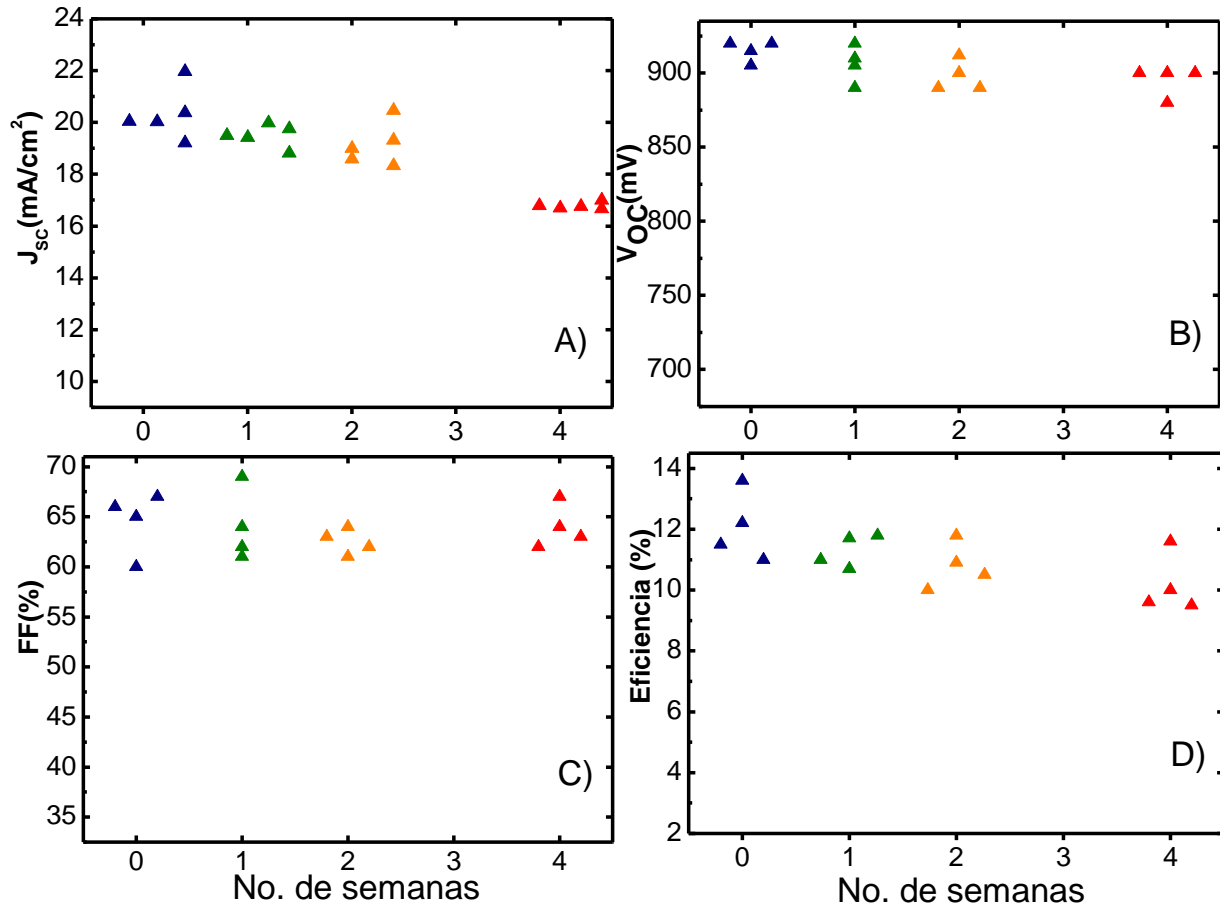


Figura 4.7 Rendimiento fotovoltaico que muestra celdas solares de perovskita a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF y d) PCE con capa de SnS

En la Tabla 4.1 se exhiben los parámetros que caracterizan el rendimiento de las CSP sin y con película SnS, obtenidos en la semana cero.

Tabla 4.1 Parámetros característicos de las celdas solares fabricadas.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
Sin SnS	920	18.3	63.5	10
	910	17.8	62.0	9.8
	890	17.3	59.8	9.6
	870	17.0	56.1	9.0
Con SnS	922	22.0	67	13.6
	921	21.1	66	12.2
	915	20.3	63	11.5
	905	19.3	60	11.0

Curvas EQE

La Figura 4.8 muestra los espectros EQE medidos de las CSP con y sin una capa de acople de SnS. El EQE de todas las celdas recién fabricadas fueron superior al 80% y después de 4 semanas presento una caída alrededor del 4-6% para el mejor dispositivo SnS y del 22-25% para el mejor dispositivo de referencia (sin una capa SnS). En general, los espectros EQE revelaron una eficiencia superior de recolección de portadores en el rango de longitud de onda de 470 a 770 nm para un dispositivo de perovskita con una capa SnS, lo que sugiere bajas densidades de estado de trampa creadas en la interfaz de TiO₂/SnS/perovskita. Después de 4 semanas, los dispositivos con la capa SnS revelan mejores perspectivas de estabilidad a largo plazo que el dispositivo de referencia, lo que puede deberse a la menor difusión entre el TiO₂ y la capa de perovskita. Después de 4 semanas, el J_{sc} integrado de las curvas EQE fue de aproximadamente 16.4 mA/cm² (19.26 mA/cm² de datos JV) y 10.6 mA/cm² (12.4 mA/cm² de datos JV), para dispositivos de perovskita con y sin capa SnS, respectivamente.

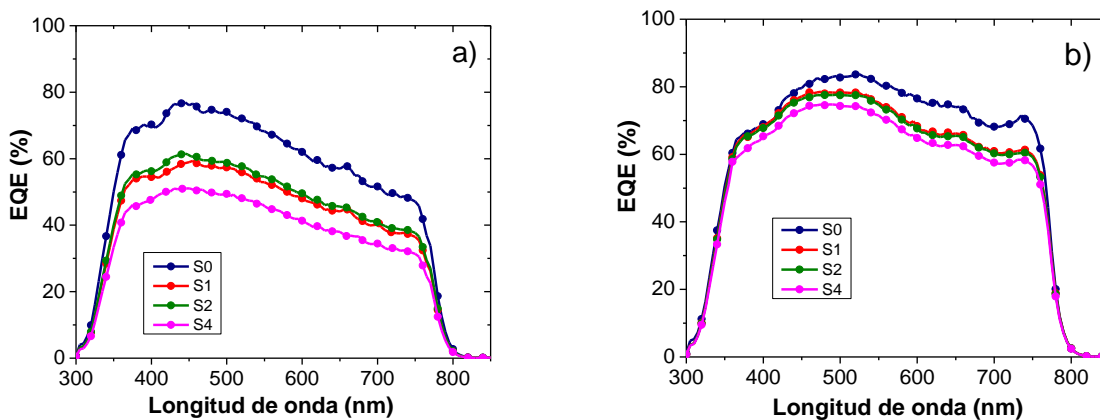


Figura 4.8 EQE medidas a partir de celdas solares de perovskita con y sin capa acopladora SnS (a) y (b) respectivamente, obtenidas en 0,1,2 y 4 semanas en condiciones de baja humedad (30% de HR).

4.3 Análisis comparativo experimental-simulación usando el programa SCAPS

Para realizar la simulación de la celda solar, es necesario partir de ciertos valores para cada película, estos, se investigaron en la literatura y se presentan en la Tabla 4.2

Tabla 4.2 Valores establecidos de cada película para la simulación de la CSP.

Parámetros	Unidades	FTO	TiO ₂	SnS	Perovskita	Spiro-OMeTAD
Espesor	nm	500 [117]	30	3	350	150
Brecha de energía	eV	3.5 [117]	3.2[118]	1.3[88]	1.59[2]	2.88[119]
Afinidad e ⁻	eV	4[120]	4[121]	4[122]	3.52[123]	2.05[118]
Permitividad dieléctrica		9[120]	9[124]	9[122]	8.2[125]	3[126]
Densidad efectiva de estados en la BC	cm ⁻³	2.2 x 10 ¹⁸ [127]	2 x 10 ¹⁸ [128]	1.2 x 10 ¹⁵ [88]	1 x 10 ¹⁸ [129]	2.2 x 10 ¹⁸ [128]
Densidad efectiva de estados en la BV	cm ⁻³	1.8 x 10 ¹⁹ [127]	1.8 x 10 ¹⁹ [128]	1 x 10 ¹⁸ [88]	1 x 10 ¹⁸ [129]	1.8 x 10 ¹⁹ [128]
Movilidad de e ⁻	cm ² v ⁻¹ s ⁻¹	20[130]	20[118]	1 x 10 ⁶ [131]	22[132]	2 x 10 ⁻⁴ [133]
Movilidad de h ⁺	cm ² v ⁻¹ s ⁻¹	10[130]	10[118]	1 x 10 ³ [131]	22[132]	2 x 10 ⁻⁴ [133]
Densidad de dopado tipo n	cm ⁻³	2 x 10 ¹⁹ [117]	1 x 10 ¹⁶			
Densidad de dopado tipo p	cm ⁻³			1 x 10 ¹⁵	1 x 10 ¹⁶	1 x 10 ¹⁹

4.3.1 Variaciones de espesores de TiO₂, Perovskita y Spiro

Inicialmente se variaron los espesores de las películas que componen la CSP; TiO₂, Perovskita y Spiro. Esto es con la finalidad de conocer la relación que tienen con la eficiencia de la CSP.

En la Figura 4.9 se presenta el comportamiento de la eficiencia de la CSP en función de los espesores de las películas. En relación con el espesor del TiO₂, se observa que a medida que disminuye el espesor la eficiencia aumenta. Esto puede ser debido a que una mayor cantidad de fotones incidirán en la película absorbente y con ello aumentar los valores de V_{oc} y J_{sc} , asimismo, al disminuir el espesor tendrá que disminuir la resistencia en serie y aumentar el valor de FF y J_{sc} y con ello el valor de la eficiencia aumenta. Se elige un espesor de 20 nm para las posteriores simulaciones ya que es un valor cercano al experimental, debido a que por el depósito de spin coating no es posible obtener 1 nm de espesor.

Por otra parte, en la Figura 4.9 (b) la eficiencia va aumentando con el incremento del espesor de la perovskita, hasta que tiende a la saturación en un valor aprox. de 600 nm. El aumento de la eficiencia se asocia al aumento de fotones absorbidos en la capa de perovskita. Por consecuencia, aumenta el V_{oc} , I_{sc} y por lo tanto la eficiencia. Finalmente, para la Figura 4.9 (c) el espesor del Spiro modifica ligeramente el valor de la eficiencia. Se considera un valor óptimo de 200 nm de espesor para las simulaciones posteriores, valor cercano al experimental.

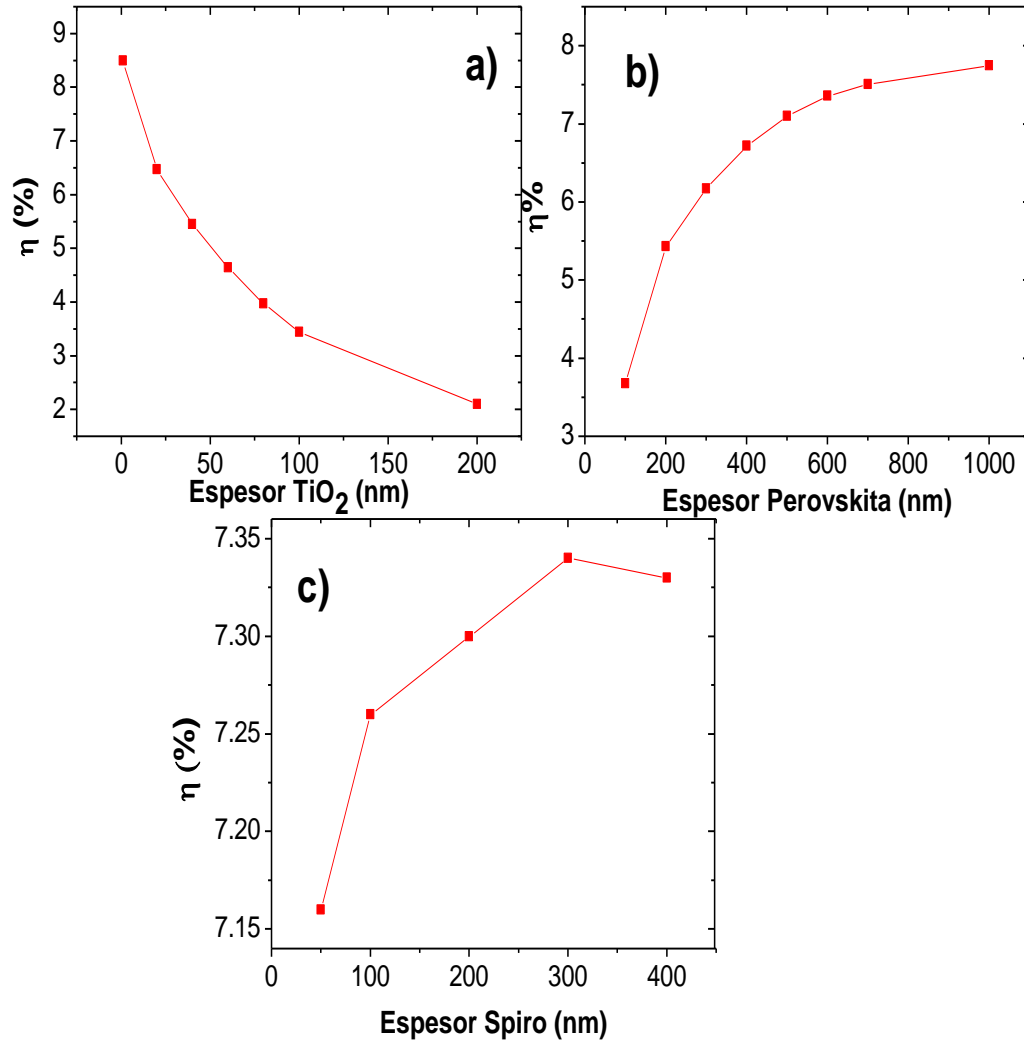


Figura 4.9 Variaciones de espesores de TiO₂, Perovskita y Spiro

4.3.2 Variación de concentraciones de dopado de TiO₂, Perovskita y Spiro

Partiendo de los valores de espesores elegidos de la sección anterior (20/600/200 nm) se realizan las simulaciones variando la cantidad de dopado de cada película. En la Figura 4.10 (a) se observa que se inicia con un valor de $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, esto debido a que se conoce que para el método de depósito por sol-gel los valores de N_D pueden estar entre 10^{16} y 10^{17} cm^{-3} . Experimentalmente se puede aumentar el valor de N_D , agregando átomos de óxido de nitrógeno (N_2), por lo que el valor máximo de N_D para la simulación fue de 10^{20} cm^{-3} . En esta figura se observa claramente como la eficiencia aumenta sustancialmente a partir de $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, llegando a un valor mayor de 10.9% de eficiencia. Este aumento se asocia a la disminución de la resistencia en serie, y al aumento del campo E en la perovskita. Para el caso de la perovskita, se sabe según la literatura que existen niveles aceptores con valores estimados de 10^{14} a 10^{16} cm^{-3} a pesar de que la perovskita funciona como un material intrínseco en la estructura NIP de la CSP. En la figura se observa que la máxima eficiencia se obtiene para valores N_A entre 10^{14} y 10^{16} cm^{-3} , siendo un error intentar aumentar la concentración de N_A , esto es, dopar la perovskita.

Para la película de Spiro iniciamos con valores de $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ hasta 10^{20} cm^{-3} , valores reales experimentales, ya que el Spiro se puede dopar con complejos que contienen Cobalto (Co) o Hierro (Fe). Es claro que a mayor concentración de N_A mayor será la eficiencia de la CSP. El motivo es semejante al caso del TiO₂, es decir, disminuye la resistencia en serie y aumenta el E en la perovskita, aumentando así la EQE.

Los valores elegidos de dopado para las posteriores simulaciones son 10^{19} , 10^{15} y 10^{19} cm^{-3} , para el TiO₂, Perovskita y Spiro respectivamente

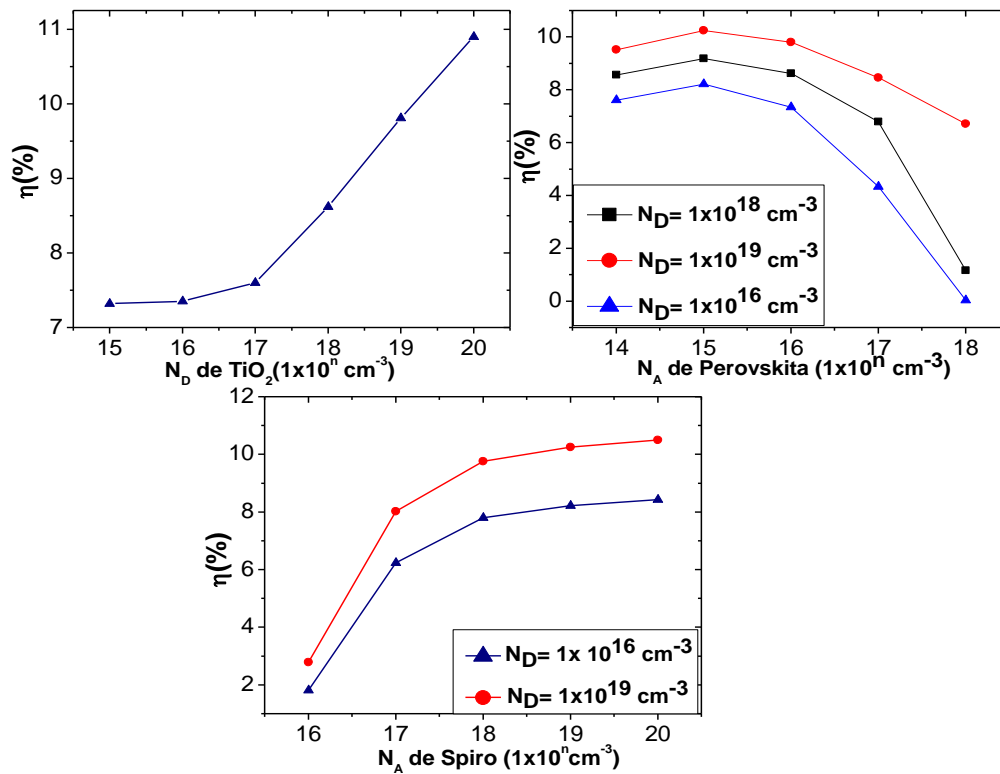


Figura 4.10 Variación de concentraciones de defecto N_D de TiO_2 , N_A de perovskita y Spiro

En la Tabla 4.3 Comparación Experimental-Teórica de los parámetros FV sin SnS se exhiben los valores de las concentraciones de N_D y N_A que se acercan a los valores de eficiencia experimentales que se obtuvieron para la CSP sin la película de acople

Tabla 4.3 Eficiencia en relación de la Densidad de dopado (cm^{-3}) de las CSP simuladas

No.	η (%)	$N_D \text{ TiO}_2$ ($1 \times 10^E \text{ cm}^{-3}$)	$N_A \text{ PK}$ ($1 \times 10^E \text{ cm}^{-3}$)	$N_A \text{ Spiro}$ ($1 \times 10^E \text{ cm}^{-3}$)
1	8.62	18	16	19
2	9.81	19	16	19
3	10.9	20	16	19
4	8.57	18	14	19
5	9.18	18	15	19
6	8.62	18	16	19
7	9.52	19	14	19
8	10.25	19	15	19
9	9.81	19	16	19
10	8.22	16	15	19
11	8.6	17	15	19
12	9	16	15	20
13	8.43	19	15	20
14	9.72	19	15	18
15	10.25	19	15	19
16	10.5	19	15	20

4.3.3. Análisis comparativo experimental-simulación J-V de la CSP

Se realiza el análisis experimental-simulación de las curvas J-V con la finalidad de conocer y/o comparar principalmente los espesores y densidades de dopado experimentales, con respecto a los valores teóricos empleados en la simulación. En la figura 4.12 se presentan las curvas J-V en iluminación experimentales y simuladas para la CSP con y sin película de acople de SnS. Para ello, se seleccionó las celdas experimentales con mayor valor de eficiencia. En ellas como se mencionó, se observa un mejor rendimiento de la celda solar con SnS.

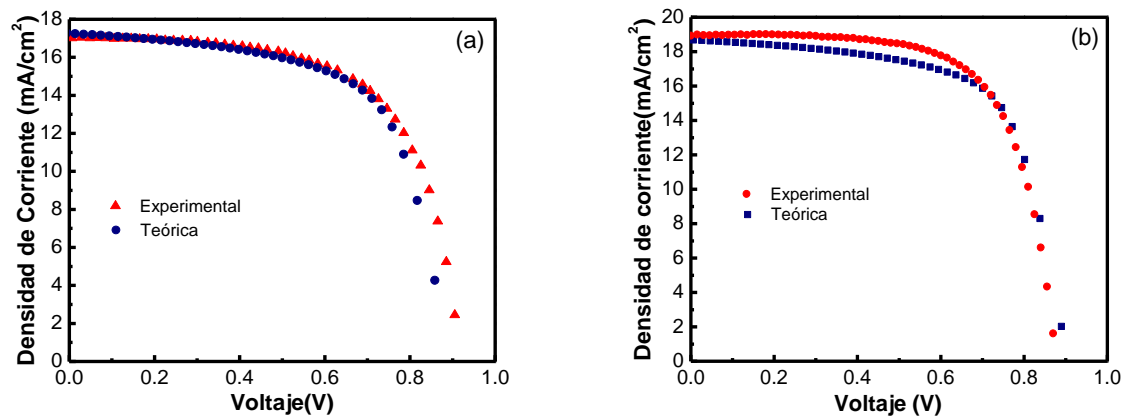


Figura 4.11 Curva J-V comparación Experimental-Teórica a) sin SnS y b) con SnS

Los valores de los parámetros que hacen posible la aproximación de las curva J-V sin la película de SnS se presentan en la Tabla 4.3 Comparación Experimental-Teórica de los parámetros FV sin SnS y los valores de los espesores y densidad de dopado en la Tabla 4.4.

Con respecto a los parámetros que caracterizan a la CSP se observa una ligera desviación entre los valores experimentales y teóricos, por lo que es posible usando SCAPS obtener una buena aproximación a la curva J-V experimental. Se tenía un

conocimiento no exacto del espesor de las películas que componen la CSP, los resultados de la simulación arrojan valores más cercanos a la realidad, por ejemplo; para la perovskita, un valor con mayor precisión del espesor sería de 350 nm, (experimentalmente se suponía en el rango de 300 a 350 nm). En cuanto a las concentraciones de dopado, no se conocían sus valores y mediante la simulación podremos decir que estarían cercanos a los valores de $1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $1.9 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ y $2.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ para el TiO_2 , Perovskita y Spiro, respectivamente.

Tabla 4.3 Comparación Experimental-Teórica de los parámetros FV sin SnS

Sin SnS	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Experimental	0.91	17.8	62	9.8
Teórica	0.89	17.26	63.87	9.85

Tabla 4.4 Variación experimental-simulada de espesor y densidad de dopado de TiO_2 /perovskita/Spiro

Parámetros		TiO_2	Perovskita	Spiro
Espesor (nm)	Experimental	200 ± 50	300 ± 50	200 ± 50
	Simulada	150	350	200
N_A (cm ⁻³)	Experimental		X	X
	Simulada		$1.9 \text{ E}14$	$2.5 \text{ E}19$
N_D (cm ⁻³)	Experimental	X		
	Simulada	$1.8 \text{ E}18$		

Para la simulación de la película CSP con SnS, se incorporó la película de SnS con un espesor de 3 nm y el valor final de la densidad de estados superficiales en la interfaz de TiO_2 /Perovskita se redujo de 10^{16}cm^{-2} a 10^{12}cm^{-2} . El resultado de la comparación teórica-experimental de las curvas J-V se presentan en la Figura 4.11 (b), y los parámetros que caracterizan la CSP en la Tabla 4.6. En esta tabla se observa que los

valores experimentales y simulados son muy próximos, es decir, comprobando una vez más que es posible usando SCAPS realizar simulaciones de CSP obteniendo valores muy próximos a los experimentales.

Tabla 4.5 Comparación Experimental-Teórica de los parámetros FV con SnS

Con SnS	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Experimental	0.9	19.3	60	11
Teórica	0.9	18.67	65.95	11.14

Finalmente, se obtuvieron los valores de las resistencias serie R_s y paralelo R_{sh} (ohms x cm²). Se muestra que los valores de las resistencias son semejantes para la CSP sin y con película de acople SnS (Tabla 4.6), esto confirma aún más el hecho de poder realizar simulaciones eligiendo parámetros adecuados y poder obtener parámetros experimentales desconocidos.

Tabla 4.6 Variación experimental-simulada de la resistencia en serie y paralelo de la celda solar.

Sin SnS	R_s (Ω x cm ²)	R_{sh} (Ω x cm ²)
Experimental	8	217
Simulada	9.5	370
Con SnS		
Experimental	5.7	1237
Simulada	4.78	1267

Conclusiones

A partir del análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis, las conclusiones fueron las siguientes:

Se obtuvieron películas de perovskita MAPbI_3 por el método de un paso y se depositaron por spin coating. Asimismo, se analizó la difracción de rayos X mostrando que las películas presentan una fase tetragonal, también llamada fotoactiva, donde los picos correspondientes a PbI_2 fueron de muy baja intensidad, por lo que se demuestra que las películas fabricadas fueron de buena calidad. De la misma manera, se encontró que sin película de SnS, el espectro de absorbancia de las perovskitas disminuía notablemente con el tiempo, es decir, el tiempo de estabilidad de la película fue notablemente mayor al agregar la capa de SnS.

Por otra parte, se obtuvieron celdas solares de perovskita, basadas en la estructura $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-MeOTAD}$, con eficiencias cercanas al 10%. Sin embargo, existe una disminución notable en la eficiencia respecto con el tiempo, reduciendo su valor en un 55% en cuatro semanas, este comportamiento está asociado con la degradación de la perovskita. Asimismo, con la finalidad de mejorar la estabilidad de las CSP, se agregó una capa de acople de SnS entre el TiO_2 y la Perovskita. Se encontró que la eficiencia fue mayor en un 25% en comparación de la CSP sin SnS, esto posiblemente fue debido a una mejor transferencia de carga, y de la misma manera, también fue debido a un valor mayor de absorbancia.

La película de SnS permitió una mayor estabilidad de la CSP posterior a 4 semanas, conservando el 85% de su conversión de energía con respecto a su medición inicial. El valor de la EQE mostró una mayor degradación de la CSP sin la capa de acople de SnS, reduciéndose en un 25% al cabo de 4 semanas, una gran diferencia si se compara con la disminución presentada del 4 al 6% para CSP con SnS.

Por otra parte, se empleó el programa SCAPS para la realización de la simulación de las CSP, partiendo de parámetros experimentales de cada película que compone la

celdas solar. Se observó que es posible reproducir las curvas experimentales J-V por lo que fue posible proponer algunos valores experimentales que no fueron medidos, por ejemplo, los espesores y/o concentraciones de dopado. Asimismo, se analizaron las curvas J-V experimentales-simuladas, que presentaron valores cercanos aproximados. Para la celda simulada con SnS se obtuvo un PCE de 11.14% y para experimental de 11%. En comparación, para la celda simulada sin SnS se mostró un PCE de 9.85% y 9.8% para la experimental. Finalmente, se obtuvieron valores semejantes para la CSP sin y con SnS experimental-simulación para la resistencia en serie y paralelo.

Referencias

- [1] “25.5% Efficiency For Perovskite-Si Tandem PV Cells | TaiyangNews.” [Online]. Available: <http://taiyangnews.info/technology/25-5-efficiency-for-perovskite-si-tandem-pv-cells/>.
- [2] M. J. Wolf, D. Ghosh, J. Kullgren, and M. Pazoki, *Characterizing MAPbI₃ with the aid of first principles calculations*. Elsevier Inc., 2019.
- [3] D. Y. Torres-Martínez, M. Millán, B. Aguilar, and O. Navarro, “Synthesis and characterization of CH₃NH₃PbI₃ perovskite thin films obtained in one step,” *Phys. B Condens. Matter*, 2020, doi: 10.1016/j.physb.2020.412081.
- [4] Y. Kumar, K. C. Sanal, T. Diaz, N. R. Mathews, and X. Mathew, “Band off set studies in MAPbI₃ perovskite solar cells using X-ray photoelectron spectroscopy,” vol. 92, no. February, pp. 425–431, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.05.015.
- [5] “Perovskite Solar Cell - Clean Energy Institute.” [Online]. Available: <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/perovskite-solar-cell/>.

- [6] A. K. Jena, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Role of spiro-OMeTAD in performance deterioration of perovskite solar cells at high temperature and reuse of the perovskite films to avoid Pb-waste," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 5, pp. 2219–2230, Jan. 2018, doi: 10.1039/c7ta07674f.
- [7] A. Matsushita, M. Yanagida, Y. Shirai, and K. Miyano, "Solar Energy Materials and Solar Cells Degradation of perovskite solar cells by the doping level decrease of HTL revealed by capacitance spectroscopy," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 220, no. July 2020, p. 110854, 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110854.
- [8] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, and H. Nishino, "Effects of Surface Blocking Layer of Sb₂S₃ on Nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 16995–17000, 2014.
- [9] K. Schwanitz, U. Weiler, R. Hunger, T. Mayer, and W. Jaegermann, "Synchrotron-induced photoelectron spectroscopy of the dye-sensitized nanocrystalline TiO₂/electrolyte interface: Band gap states and their interaction with dye and solvent molecules," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 2, pp. 849–854, 2007, doi: 10.1021/jp064689r.
- [10] B. Bharti, S. Kumar, H. N. Lee, and R. Kumar, "Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. May, pp. 1–12, 2016, doi: 10.1038/srep32355.
- [11] A. Miyata *et al.*, "Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites," *Nat. Phys.*, vol. 11, no. 7, pp. 582–587, 2015, doi: 10.1038/nphys3357.
- [12] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan, "Organic-inorganic electronics," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, no. 1, pp. 29–45, 2001, doi: 10.1147/rd.451.0029.
- [13] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park, and N. G. Park, "6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4088–4093, 2011, doi: 10.1039/c1nr10867k.

- [14] H. S. Kim *et al.*, “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%,” *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1038/srep00591.
- [15] J. Burschka *et al.*, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,” *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, 2013, doi: 10.1038/nature12340.
- [16] J. H. Im, I. H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, and N. G. Park, “Growth of CH₃ NH₃ PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 11, pp. 927–932, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.181.
- [17] F. Giordano *et al.*, “Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 7, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1038/ncomms10379.
- [18] D. Bi *et al.*, “Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%,” *Nat. Energy*, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.142.
- [19] H. S. Kim, A. Hagfeldt, and N. G. Park, “Morphological and compositional progress in halide perovskite solar cells,” *Chem. Commun.*, 2019, doi: 10.1039/c8cc08653b.
- [20] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, and A. Khare, “A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status,” *Solar Energy*. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.01.080.
- [21] “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [22] K. I. fuer Technologie, “KIT - Das KIT - Medien - Presseinformationen - Hocheffiziente Solarzellen dank solidem Fundament,” 2020.
- [23] “German researchers achieve 25.5% efficiency for perovskite tandem solar cells – pv magazine International.” <https://www.pv-magazine.com/2018/11/20/german->

researchers-achieve-25-5-efficiency-for-perovskite-tandem-solar-cells/ (accessed Jun. 23, 2021).

- [24] “The recording efficiency of perovskite cell is 25.5%! Multiple solar cell record efficiency updates - Knowledge - Xi’An Yuanfar International Trade Company.” [Online]. Available: <http://m.ht-solalife.com/info/the-recording-efficiency-of-perovskite-cell-is-50068580.html>.
- [25] “best-research-cell-efficiencies.20200104.png (825x434).” <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/best-research-cell-efficiencies.20200104.png> (accessed Jun. 23, 2021).
- [26] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, “Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 982–988, 2014, doi: 10.1039/c3ee43822h.
- [27] N. J. Jeon *et al.*, “Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells,” *Nature*, vol. 517, no. 7535, pp. 476–480, 2015, doi: 10.1038/nature14133.
- [28] S. Sundaram, K. Shanks, and H. Upadhyaya, *18 - Thin Film Photovoltaics*. Elsevier Inc., 2018.
- [29] “Solar Radiation Spectrum | SpringerLink.” https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-1-4419-0851-3_445 (accessed Apr. 06, 2021).
- [30] “AGGA TECHNICAL FACT SHEET,” no. February, p. 8669, 2012.
- [31] “Solar Spectrum.” <http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/characteristics.php> (accessed Apr. 06, 2021).
- [32] “Solar spectrum | Article about solar spectrum by The Free Dictionary.” <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/solar+spectrum> (accessed Apr. 06,

2021).

- [33] “Masa de aire | PVEducation.” [Online]. Available: <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/2-propiedades-de-la-luz-del-sol/masa-de-aire>.
- [34] “Solar Spectrum - an overview | ScienceDirect Topics.” [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/solar-spectrum>.
- [35] D. A. Neamen, “Basic Principles Semiconductor Physics and Devices Basic Principles.”
- [36] “Semiconductores - Qué son, tipos, aplicaciones y ejemplos.” <https://concepto.de/semiconductores/> (accessed Mar. 14, 2021).
- [37] “Semiconductor - an overview | ScienceDirect Topics.” <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/semiconductor> (accessed Mar. 14, 2021).
- [38] “What is Conduction and Valence Band in Semiconductors - Definition.” <https://www.radiation-dosimetry.org/what-is-conduction-and-valence-band-in-semiconductors-definition/> (accessed Mar. 12, 2021).
- [39] “Difference Between Valence Band and Conduction Band (with Comparison Chart) - Circuit Globe.” <https://circuitglobe.com/difference-between-valence-band-and-conduction-band.html> (accessed Mar. 12, 2021).
- [40] “What is Conduction and Valence Band in Semiconductors - Definition.” [Online]. Available: <https://www.radiation-dosimetry.org/what-is-conduction-and-valence-band-in-semiconductors-definition/>.
- [41] “Conduction Band - Definition, Valence Band vs Conduction Band.” [Online]. Available: <https://byjus.com/jee/conduction-band/>.
- [42] “¿Qué es Band Gap? - Energy Gap in Semiconductors - Definition.” [Online]. Available: <https://www.radiation-dosimetry.org/es/que-es-band-gap-energy-gap>

in-semiconductors-definition/.

- [43] “Bandgap | Definición de Bandgap de Merriam-Webster.” [Online]. Available: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/bandgap>.
- [44] “RP Photonics Encyclopedia - band gap, dielectrics, semiconductors, metals, energy, electronic levels, band gap wavelength, absorption, emission, fluorescence.” [Online]. Available: https://www.rp-photonics.com/band_gap.html.
- [45] “Band Gap - Brecha de energía en semiconductores | nuclear-power.net.” [Online]. Available: <https://www.nuclear-power.net/nuclear-engineering/radiation-detection/semiconductor-detectors/what-are-semiconductors-properties-of-semiconductors/band-gap-energy-gap/>.
- [46] “Band Gap Energy - an overview | ScienceDirect Topics.” [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/band-gap-energy>.
- [47] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
- [48] J. Torrent and V. Barrón, “Diffuse Reflectance Spectroscopy,” no. 5, pp. 367–385, 2015, doi: 10.2136/sssabookser5.5.c13.
- [49] “P-N Junction Diodes | PVEducation.” [Online]. Available: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/p-n-junction-diodes>.
- [50] “Formation of a PN-Junction | PVEducation.” <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/formation-of-a-pn-junction> (accessed Mar. 20, 2021).
- [51] “10.6: Semiconductor p-n Junctions - Chemistry LibreTexts.” [Online]. Available: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Introduction_to_Inorganic_Chemistry/10%3A_Electronic_Properties_of_Materials_-_Superconductors_and_Semiconductors/10.06%3A_Semiconductor_p-

n_Junctions.

- [52] “solar cell | Definition, Working Principle, & Development | Britannica.” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/technology/solar-cell>.
- [53] “Solar Photovoltaic Cell Basics | Department of Energy.” [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/solar/solar-photovoltaic-cell-basics>.
- [54] “Solar Cell Structure | PVEducation.” [Online]. Available: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-structure>.
- [55] “Solar Cell Parameters | PVEducation.” <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-parameters> (accessed Feb. 06, 2021).
- [56] “Solar Cell I-V Characteristic.” [Online]. Available: <https://www.alternative-energy-tutorials.com/energy-articles/solar-cell-i-v-characteristic.html>.
- [57] “IV Curve | PVEducation.” <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/iv-curve> (accessed Feb. 06, 2021).
- [58] “Short-Circuit Current | PVEducation.” <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/short-circuit-current> (accessed Feb. 06, 2021).
- [59] “Open-circuit voltage - Wikipedia.” [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Open-circuit_voltage.
- [60] “Open-Circuit Voltage | PVEducation.” <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/open-circuit-voltage> (accessed Feb. 06, 2021).
- [61] “Fill Factor | PVEducation.” <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/fill-factor> (accessed Feb. 06, 2021).
- [62] “What is the PV Fill Factor? | Seaward.” [Online]. Available: <https://www.seaward.com/gb/support/solar/faqs/31170-what-is-the-pv-fill-factor/>.

- [63] M. A. Green, "Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions," *Solid State Electron.*, vol. 24, no. 8, pp. 788–789, 1981, doi: 10.1016/0038-1101(81)90062-9.
- [64] D. Kiermasch, L. Gil-Escrig, H. J. Bolink, and K. Tvingstedt, "Effects of Masking on Open-Circuit Voltage and Fill Factor in Solar Cells," *Joule*, vol. 3, no. 1, pp. 16–26, 2019, doi: 10.1016/j.joule.2018.10.016.
- [65] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, 2003.
- [66] "Solar Cell Efficiency | PVEducation." <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-efficiency> (accessed Mar. 20, 2021).
- [67] "Solar cell efficiency - Energy Education." https://energyeducation.ca/encyclopedia/Solar_cell_efficiency (accessed Mar. 20, 2021).
- [68] "Eficiencia cuántica | PVEducación." <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/quantum-efficiency> (accessed Feb. 02, 2021).
- [69] "Eficiencia cuántica – HiSoUR Arte Cultura Historia." <https://www.hisour.com/es/quantum-efficiency-39509/> (accessed Feb. 02, 2021).
- [70] "Theory of solar cells - Wikipedia." [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Theory_of_solar_cells.
- [71] K. Ramalingam and C. Indulkar, *Solar Energy and Photovoltaic Technology*. Elsevier Inc., 2017.
- [72] K. Rajkanan and J. Shewchun, "A better approach to the evaluation of the series resistance of solar cells," *Solid State Electron.*, vol. 22, no. 2, pp. 193–197, 1979, doi: 10.1016/0038-1101(79)90112-6.
- [73] M. Wolf and H. Rauschenbach, "Resistance effects on measurements," *Adv. Energy Convers.*, vol. 3, pp. 455–479, 1963.
- [74] "Series Resistance | PVEducation." [Online]. Available:

<https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/series-resistance>.

- [75] “Shunt Resistance - an overview | ScienceDirect Topics.” <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/shunt-resistance> (accessed Feb. 22, 2021).
- [76] “Shunt Resistance - an overview | ScienceDirect Topics.” [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/shunt-resistance>.
- [77] “Shunt Resistance | PVEducation.” [Online]. Available: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/shunt-resistance>.
- [78] “What is a Perovskite material? | Perovskite-Info.” [Online]. Available: <https://www.perovskite-info.com/perovskite-introduction>.
- [79] “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL.” <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed Apr. 29, 2021).
- [80] A. K. Mishra and R. K. Shukla, “Fabrication and characterization of perovskite (CH₃NH₃PbI₃) solar cells,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2054-3.
- [81] Z. Hawash, L. K. Ono, and Y. Qi, “Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, no. 1. Wiley-VCH Verlag, 2018, doi: 10.1002/admi.201700623.
- [82] Y. Zhao, Q. Ye, Z. Chu, F. Gao, X. Zhang, and J. You, “Recent Progress in High-efficiency Planar-structure Perovskite Solar Cells,” *Energy Environ. Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 93–106, 2019, doi: 10.1002/eem2.12042.
- [83] Z. Shi and A. H. Jayatissa, “Perovskites-based solar cells: A review of recent progress, materials and processing methods,” *Materials*. 2018, doi: 10.3390/ma11050729.
- [84] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, and A. Khare, “A review on perovskite solar

- cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status,” *Sol. Energy*, vol. 198, no. December 2019, pp. 665–688, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.01.080.
- [85] Q. Wali, F. J. Iftikhar, M. E. Khan, A. Ullah, Y. Iqbal, and R. Jose, “Advances in stability of perovskite solar cells,” *Organic Electronics*. 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2019.105590.
- [86] M. Parenteau and C. Carlone, “Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 8, pp. 5227–5234, 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.5227.
- [87] J. R. Brent *et al.*, “Tin(II) Sulfide (SnS) Nanosheets by Liquid-Phase Exfoliation of Herzenbergite: IV-VI Main Group Two-Dimensional Atomic Crystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 39, pp. 12689–12696, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b08236.
- [88] J. A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, and O. Vigil-Galán, “SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015 267, vol. 26, no. 7, pp. 4541–4556, Apr. 2015, doi: 10.1007/S10854-015-3050-Z.
- [89] J. Vidal *et al.*, “Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 3, p. 32104, 2012, doi: 10.1063/1.3675880.
- [90] “Spiro-OMeTAD (Spiro-MeOTAD) | CAS 207739-72-8 | Ossila.” [Online]. Available: <https://www.ossila.com/products/spiro-ometad?variant=23115455681>.
- [91] U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weisso, and M. Gra, “letters to nature,” vol. 395, no. October, pp. 583–585, 1998.
- [92] S. Fantacci, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Electronic and optical properties of the spiro-MeOTAD hole conductor in its neutral and oxidized forms: A DFT/TDDFT investigation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 46, pp. 23126–23133, Nov. 2011, doi: 10.1021/jp207968b.

- [93] “Hole transport materials | Dyenamo.” [Online]. Available: https://dyenamo.se/dyenamo_hole_transport_materials.php.
- [94] “Electronic, Magnetic, and Optical Materials - Pradeep Fulay, Jung-Kun Lee - Google Libros.” [https://books.google.com.mx/books?id=EB0NDgAAQBAJ&pg=PA401&lpg=PA401&dq=Electronic+and+optical+properties+of+Spiro-OMeTAD&source=bl&ots=zy9LSXdp3-&sig=ACfU3U1-Fc-sLchl_cm3kZWdJXIOcgZvyQ&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwj2IKnr5YDwAhVHPK0KHQmFC_UQ6AEwBXoECAQQA#w=v=onepage&q=Electronic and optical properties of Spiro-OMeTAD&f=false](https://books.google.com.mx/books?id=EB0NDgAAQBAJ&pg=PA401&lpg=PA401&dq=Electronic+and+optical+properties+of+Spiro-OMeTAD&source=bl&ots=zy9LSXdp3-&sig=ACfU3U1-Fc-sLchl_cm3kZWdJXIOcgZvyQ&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwj2IKnr5YDwAhVHPK0KHQmFC_UQ6AEwBXoECAQQA#w=v=onepage&q=Electronic+and+optical+properties+of+Spiro-OMeTAD&f=false) (accessed Apr. 15, 2021).
- [95] Y. Ren *et al.*, “Nano Energy A spiro-OMeTAD based semiconductor composite with over 100 ° C glass transition temperature for durable perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 81, p. 105655, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105655.
- [96] D. Shi *et al.*, “Spiro-OMeTAD single crystals: Remarkably enhanced charge-carrier transport via mesoscale ordering,” *Sci. Adv.*, vol. 2, no. 4, p. e1501491, Apr. 2016, doi: 10.1126/sciadv.1501491.
- [97] H. Field, T. Trupke, A. Rockett, G. S. Kingsey, and H. Kampwerth, “Characterization and measurement methods,” *Photovolt. Sol. energy From Fundam. concepts to Appl.*, pp. 303–369, 2017.
- [98] “Introduction | PVEducation.” <https://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/introduction> (accessed Apr. 08, 2021).
- [99] B. H. Hamadani and B. Dougherty, “Solar cell characterization,” *Semicond. Mater. Sol. Photovolt. Cells*, pp. 229–245, 2015, doi: 10.1007/978-3-319-20331-7_8.
- [100] “Measurement of Solar Cell Efficiency | PVEducation.” <https://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/measurement-of-solar-cell-efficiency> (accessed Apr. 08, 2021).

- [101] “94043A Solar Simulator.” <https://www.newport.com/p/94043A> (accessed Apr. 09, 2021).
- [102] “External Quantum Efficiency - an overview | ScienceDirect Topics.” <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/external-quantum-efficiency> (accessed Apr. 10, 2021).
- [103] “Quantum Efficiency - an overview | ScienceDirect Topics.” <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/quantum-efficiency> (accessed Apr. 10, 2021).
- [104] “UV/VIS Spectroscopy - an overview | ScienceDirect Topics.” <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/uv-vis-spectroscopy> (accessed Apr. 12, 2021).
- [105] M. S. H. Akash, K. Rehman, M. S. H. Akash, and K. Rehman, “Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy,” in *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, Springer Singapore, 2020, pp. 29–56.
- [106] “Theory of UV-Visible Spectroscopy (The Basics) | JASCO.” <https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/> (accessed Apr. 12, 2021).
- [107] “Shimadzu UV-3101PC UV-VIS- NIR Spectrophotometer.” [Online]. Available: <https://www.wotol.com/product/shimadzu-uv-3101pc-uv-vis-nir-spectrophotometer/2055911>.
- [108] “SHIMADZU UV-3101 PC Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR Spectrophotometer.” [Online]. Available: <http://triadscientific.com/en/products/uv-vis-nir-systems/1122/shimadzu-uv-3101-pc-shimadzu-uv-3101pc-uv-vis-nir/261877>.
- [109] X. Qin, Z. Zhao, Y. Wang, J. Wu, Q. Jiang, and J. You, “Recent progress in stability of perovskite solar cells,” *Journal of Semiconductors*. 2017, doi: 10.1088/1674-4926/38/1/011002.

- [110] Y. Kumar, E. Regalado-Pérez, A. M. Ayala, N. R. Mathews, and X. Mathew, "Effect of heat treatment on the electrical properties of perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 157, pp. 10–17, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.04.055.
- [111] Y. Kumar, K. C. Sanal, T. D. Perez, N. R. Mathews, and X. Mathew, "Band offset studies in MAPbI₃ perovskite solar cells using X-ray photoelectron spectroscopy," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 92, no. April, pp. 425–431, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.05.015.
- [112] F. Zheng *et al.*, "Triggering the Passivation Effect of Potassium Doping in Mixed-Cation Mixed-Halide Perovskite by Light Illumination," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 24, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1002/aenm.201901016.
- [113] M. Hou, H. Zhang, Z. Wang, Y. Xia, Y. Chen, and W. Huang, "Enhancing Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells via a Self-Assembled Dopamine Interfacial Layer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 36, pp. 30607–30613, 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.8B10332.
- [114] J. Li, M. Saberian, and B. T. Nguyen, "Effect of crumb rubber on the mechanical properties of crushed recycled pavement materials," *J. Environ. Manage.*, vol. 218, pp. 291–299, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.062.
- [115] A.-N. Cho and N.-G. Park, "Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3687–3704, 2017, doi: 10.1002/CSSC.201701095.
- [116] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, and H. Nishino, "Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 16995–17000, 2014, doi: 10.1021/jp500449z.
- [117] T. Bendib, H. Bencherif, M. A. Abdi, F. Meddour, L. Dehimi, and M. Chahdi, "Combined optical-electrical modeling of perovskite solar cell with an optimized design," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 109, no. August, p. 110259, 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110259.

- [118] H.-J. Du, 杜会静, W.-C. Wang, 王伟超, J.-Z. Zhu, and 朱键卓, "Device simulation of lead-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite solar cells with high efficiency*," *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 10, p. 108802, Aug. 2016, doi: 10.1088/1674-1056/25/10/108802.
- [119] D. Shi *et al.*, "Spiro-OMeTAD single crystals: Remarkably enhanced charge-carrier transport via mesoscale ordering," *Sci. Adv.*, vol. 2, no. 4, 2016, doi: 10.1126/sciadv.1501491.
- [120] A. Husainat, W. Ali, P. Cofie, J. Attia, and J. Fuller, "Simulation and Analysis of Methylammonium Lead Iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) Perovskite Solar Cell with Au Contact Using SCAPS 1D Simulator," *Am. J. Opt. Photonics*, vol. 7, no. 2, p. 33, 2019, doi: 10.11648/j.ajop.20190702.12.
- [121] A. Niemegeers and M. Burgelman, "MODELLING OF ac-CHARACTERISTICS SOLAR CELLS," *IEEE Photovoltaics Spec. Conf.*, no. april, pp. 901–904, 1996.
- [122] P. Jain and P. Arun, "Influence of grain size on the band-gap of annealed SnS thin films," *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 241–246, 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.09.089.
- [123] Z. Zhao *et al.*, "Mixed-Organic-Cation Tin Iodide for Lead-Free Perovskite Solar Cells with an Efficiency of 8.12%," *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 11, 2017, doi: 10.1002/advs.201700204.
- [124] M. D. Stamate, "On the dielectric properties of dc magnetron TiO_2 thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 218, no. 1–4, pp. 318–323, 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00624-X.
- [125] C. Kim, T. D. Huan, S. Krishnan, and R. Ramprasad, "A hybrid organic-inorganic perovskite dataset," *Sci. Data*, vol. 4, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1038/sdata.2017.57.
- [126] D. Poplavskyy and J. Nelson, "Nondispersive hole transport in amorphous films of methoxy-spirofluorene-arylamine organic compound," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no.

1, pp. 341–346, 2003, doi: 10.1063/1.1525866.

- [127] S. Zandi and M. Razaghi, “Finite element simulation of perovskite solar cell: A study on efficiency improvement based on structural and material modification,” *Sol. Energy*, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2018.12.032.
- [128] S. Karthick, S. Velumani, and J. Bouclé, “Experimental and SCAPS simulated formamidinium perovskite solar cells: A comparison of device performance,” *Sol. Energy*, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.041.
- [129] I. Montoya De Los Santos *et al.*, “Optimization of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: A theoretical and experimental study,” *Sol. Energy*, vol. 199, no. November 2019, pp. 198–205, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.02.026.
- [130] K. Tan, P. Lin, G. Wang, Y. Liu, Z. Xu, and Y. Lin, “Controllable design of solid-state perovskite solar cells by SCAPS device simulation,” *Solid. State. Electron.*, 2016, doi: 10.1016/j.sse.2016.09.012.
- [131] Y. Kumar *et al.*, “Effects of inorganic surface blocking layer of SnS on the performance and stability of perovskite solar cells,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 119, no. March, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105224.
- [132] L. M. Herz, “Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 7, pp. 1539–1548, 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00276.
- [133] D. Liu and T. L. Kelly, “Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 133–138, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2013.342.

Anexo A Programa SCAPS

El programa SCAPS (es un Simulador de capacitancia de celdas solares) es un programa de simulación de celdas solares unidimensionales desarrollado en el Departamento de Electrónica y Sistemas de Información (ELIS, por sus siglas en inglés) de la Universidad de Gent, Bélgica. El simulador de dispositivo SCAPS se utiliza para analizar y discutir el mecanismo operativo de la Celda solar de perovskita de estado sólido.

El programa SCAPS utiliza ciertos parámetros extraídos por la literatura para poder realizar simulaciones de la celda solar, tales como:

- I. Afinidad electrónica
- II. Permitividad
- III. Densidad efectiva de estados
- IV. Movilidad de carga
- V. Velocidades térmicas
- VI. Densidades de dopaje

