



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

“Estudio y optimización de una celda solar basada en perovskita libre de plomo mediante simulaciones con SCAPS-1D”

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

Presentada por:

Ana Cecilia Piñón Reyes # 218570208

Dirigida por:

Dr. Karim Monfil Leyva
Director

Dr. José Alberto Luna López
Co-Director

Dr. Roberto Ambrosio Lázaro (FCE-BUAP)
Co-Director Externo

©BUAP, H. Puebla de Zaragoza a 01 de Junio de 2022.
Todos los derechos reservados.
Beca CONACyT # 88491

AGRADECIMIENTOS

En la realización de este trabajo de investigación agradezco:

A mis directores y supervisores de tesis, el Dr. Karim Monfil Leyva, Dr. Roberto Ambrosio Lázaro y el Dr. José Alberto Luna López, por permitirme realizar este proyecto de investigación, gracias por su confianza y el apoyo incondicional.

Agradezco además al CONACyT por la Beca brindada y a el PDS-BUAP por la oportunidad de conocer a todos los doctores a que aportaron en mi formación académica.

DEDICATORIA

A mis padres Alfredo Piñón Cortes y Esther Reyes Carmona, por ser un ejemplo en mi vida, por enseñarme a cumplir mis metas, y darme siempre todo su apoyo incondicional, ¡Gracias por todo!

A mi hermana Carolina por su apoyo y consejo.

A Javier Flores Méndez por formar parte de mi vida, por alentarme a ser una mejor persona y profesional y estar conmigo siempre en las buenas y malas. Gracias por todo tu amor y confianza.

Gracias a Dios por permitirme cumplir una meta más. Y a todas las personas, amigos y familiares que han estado a lo largo de mi vida.

RESUMEN

Las celdas solares de perovskita actualmente han llamado la atención de los científicos, los cuales han dedicado sus esfuerzos a la optimización de estos dispositivos fotovoltaicos, obteniendo año tras año mejores eficiencias.

En este trabajo de tesis, se realizó la simulación de un dispositivo de celda solar de perovskita (*PSC*), con estructura planar *n-i-p* basada en Sn. La estructura de la celda solar consta de un sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) sobre el que se coloca óxido de titanio (TiO_2); este material actuará como una capa transportadora de electrones (ETL); a continuación, se tiene la capa de perovskita de estaño $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (MASnI_3) que es la capa absorbente, siguiendo con la estructura, se coloca una capa de sulfuro de cobre zinc y estaño (CZTS) que tendrá la función de capa transportadora de huecos (HTL). Este material fue utilizado por su sencillo proceso de síntesis y sintonización de bandas de energía, además de presentar buenas propiedades eléctricas y estabilidad; también es un material inorgánico de bajo costo y no tóxico. Finalmente, se coloca oro (Au) como contacto posterior.

La celda solar de perovskita sin plomo fue simulada utilizando el software de capacitancia de celda solar SCAPS-1D. Las simulaciones se realizaron bajo iluminación de luz AM 1.5G y se enfocaron en obtener la mejor eficiencia de la celda solar propuesta.

Los parámetros que fueron analizados fueron: el espesor de MASnI_3 y CZTS, la brecha de banda de CZTS, la temperatura de operación en un rango entre 250 K y 350 K, la concentración de aceptores y la densidad de defectos de la capa absorbidora fueron los parámetros optimizados en el dispositivo de celda solar.

Los resultados de la simulación indican que los espesores de absorción de 500 nm y 300 nm para CZTS son apropiados para la celda solar. Además, cuando se utilizaron valores óptimos de la densidad de aceptores (N_A) y la densidad del defecto (N_t), 10^{16} cm^{-3} y 10^{14} cm^{-3} , respectivamente, se obtuvieron los mejores valores en los parámetros eléctricos: J_{sc} de 31,66 mA/cm^2 , V_{oc} de 0,96 V, FF de 67% y PCE de 20,28%.

Con los resultados de rendimiento de la celda solar mejorados obtenidos en este trabajo, la estructura del dispositivo podría usarse en aplicaciones para un sistema de recolección de energía solar.

ABSTRACT

Perovskite solar cells have currently caught the attention of scientists, who have dedicated their efforts to optimizing these photovoltaic devices, obtaining better efficiencies year after year.

In this thesis work, a simulation of a perovskite solar cell (PSC) device with a Sn-based *n-i-p* planar structure was performed. The structure of the solar cell consists of a fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate on which titanium oxide (TiO₂) is placed; This material will act as an electron transport layer (ETL); Next, there is the layer of tin perovskite CH₃NH₃SnI₃ (MASnI₃) which is the absorbent layer, continuing with the structure, a layer of copper zinc and tin sulphide (CZTS) is placed that will have the function of a hole-transporting layer (HTL). This material was used for its simple process of synthesis and tuning of energy bands, in addition to presenting good electrical properties and stability; It is also an inexpensive and non-toxic inorganic material. Finally, gold (Au) is placed as a back contact.

The lead-free perovskite solar cell was simulated using the SCAPS-1D solar cell capacitance software. The simulations were performed under 1.5G AM light illumination and focused on obtaining the best efficiency of the proposed solar cell.

The parameters that were analyzed were: the thickness of MASnI₃ and CZTS, the band gap of CZTS, the operating temperature in a range between 250 K and 350 K, the concentration of acceptors and the density of defects of the absorbent layer were as follows. Optimized parameters in the solar cell device.

The simulation results indicate that the absorption thicknesses of 500 nm and 300 nm for CZTS are appropriate for the solar cell. In addition, when optimal values of acceptor density (N_A) and defect density (N_t) were used, 10^{16} cm^{-3} and 10^{14} cm^{-3} , respectively, the best values were obtained in the electrical parameters: J_{sc} of 31, 66 mA / cm², V_{oc} of 0.96 V, FF of 67% and PCE of 20.28%.

With the improved solar cell performance results obtained in this work, the device structure could be used in applications for a solar energy harvesting system.

NOMENCLATURA

Al	Aluminio
Ag	Plata
AM 1.5	Masa de aire 1.5
Au	Oro
CdTe	Teluro de cadmio
Cs ₂ TiBr ₆	Perovskita de bromuro de titanio y cesio
CsGeI ₃	Perovskita de Ioduro de Germanio y Cesio
EQE	Eficiencia cuántica externa (external quantum efficiency)
ETL	Capa transportadora de electrones (electron transporting layer)
E _g	Ancho de banda de energía
FASnI ₃	Perovskita de Ioduro de estaño con FA
<i>FF</i>	Factor de llenado (Fill factor)
FTO	Óxido de estaño dopado con fluor (Fluorine-doped Tin Oxide)
GaAs	Arseniuro de galio
GB	Límites de grano (Grain boundaries)
HTL	Capa transportadora de huecos (hole transporting layer)
<i>I_{sc}</i>	Corriente de corto-circuito (short-circuit current)
<i>IPCE</i>	Eficiencia de conversión de fotón incidente
ITO	Óxido de estaño dopado con indio (Indium-Tin Oxide)
<i>J_{sc}</i>	Corriente de corto circuito (short circuit current)
MA	Metilamonio (CH ₃ NH ₃)
MASnI ₃	Perovskita de Ioduro de estaño con MA
(m _{e,h})	Masa efectiva de electrones y huecos
TCO	Óxido conductor transparente
TFSC	Celdas solares de película delgada
<i>PCE</i>	Potencia de conversión de energía (Power Conversion Efficiency)
PbI ₃	Ioduro de Plomo
PET	Tereftalato de polietileno
PSC	Celda solar de perovskita (Perovskite solar cells)
R _s	Resistencia en serie
R _{sh}	Resistencia en paralelo
SCAPS-1D	Software de simulación
Spiro-OMeTAD	octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine
<i>V_{oc}</i>	Voltaje en circuito abierto
X	Haluro (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻)
λ	Longitud de onda

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectro solar Aire-Masa AM 0.0, AM 1.0 y AM 1.5.....	15
Figura 2. Representación esquemática del efecto fotovoltaico.....	16
Figura 3. Movimiento de electrones y huecos debido a la difusión y campo eléctrico interconstruido.....	18
Figura 4. Representación gráfica del límite Shockley-Queisser en celdas solares.....	20
Figura 5. Ilustración de la característica de corriente-voltaje de una celda fotovoltaica.....	23
Figura 6. Gráficos que muestran el cambio de la curva para una celda con bajo FF	24
Figura 7. Modelo circuital de una celda solar.....	25
Figura 8. Clasificación de celdas solares de película delgada.....	27
Figura 9. Estructuras típicas de dispositivos de película delgada.....	28
Figura 10. Diagrama de bandas de energía para una PSC	29
Figura 11. Funcionamiento de una celda solar de perovskita.....	29
Figura 12. Tipos de recombinación en un dispositivo semiconductor.....	31
Figura 13. Ilustración del valor de E_A dependiente del proceso de recombinación.....	31
Figura 14. Récorde de eficiencias en distintas tecnologías de celdas solares.....	34
Figura 15. Vista lateral de una celda solar de perovskita.....	34
Figura 16. Esquema de las estructuras típicas de las celdas solares de perovskita.....	38
Figura 17. Representación esquemática de la función de las capas en celdas solares de perovskita.....	41
Figura 18. Diagrama de niveles de energía que muestra los niveles mínimos de banda de conducción / LUMO de varios ETL.....	42
Figura 19. Interfaz del panel de inicio del simulador SCAPS-1D.....	47
Figura 20. Interfaz de definición de dispositivo.....	48
Figura 21. Parámetros ópticos y eléctricos del material.....	48
Figura 22. Propiedades de los defectos del material.....	49
Figura 23. Función de trabajo de los contactos.....	50
Figura 24. Interfaces de las capas de la celda solar.....	50
Figura 25. Parámetros del panel de acción para graficar.....	51
Figura 26. Gráfico $I-V$ y recombinación.....	52
Figura 27. Eficiencia cuántica.....	52
Figura 28. Capacitancia y conductancia.....	53
Figura 29. Diagrama de bandas y densidad de corriente.....	53
Figura 30. Agregar coeficiente de absorción a la simulación en SCAPS-1D.....	56
Figura 31. Curva característica $J-V$ con diferentes perovskitas libres de plomo.....	59
Figura 32. Estructura $n-i-p$ de la celda solar de perovskita.....	61
Figura 33. Diagrama de bandas de la celda solar de perovskita en equilibrio.....	62
Figura 34. Curvas características $J-V$ de las celdas solares simuladas.....	63
Figura 35. Eficiencia cuántica externa de las celdas solares simuladas.....	64
Figura 36. Espesor de la capa absorbadora de perovskita vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc}	65
Figura 37. Espesor de la capa de kesterita vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc}	67
Figura 38. Brecha de banda de energía de kesterita vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc}	69
Figura 39. Densidad de defectos N_t en la capa absorbadora vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc}	71

Figura 40. Concentración de aceptores (N_A) en la capa absorbidora vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc}	72
Figura 41. Efecto de la temperatura de trabajo vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc}	74
Figura 42. Coeficiente de absorción de sustrato de FTO.....	76
Figura 43. Coeficiente de absorción de ETL de TiO_2	76
Figura 44. Coeficiente de absorción de Perovskita $MASnI_3$	77
Figura 45. Coeficiente de absorción de HTL de CZTS.....	77
Figura 46. Curva característica J - V de celda solar optimizada con coeficientes de absorción experimentales.....	78
Figura 47. Curva característica EQE de celda solar optimizada con coeficientes de absorción experimentales.....	79

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. Celdas solares reportadas basadas en perovskitas: estructura, método de depósito, ancho de banda energética, y parámetros de la celda (V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE)	35
TABLA 2. Parámetros físicos para modelado numérico en SCAPS-1D.....	46
TABLA 3. Parámetros de celdas solares simuladas utilizando SCAPS-1D.....	54
TABLA 4. Parámetros V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE reportados en celdas solares experimentales y usando simulación con SCAPS-1D.....	60
TABLA 5. Parámetros ópticos y eléctricos de la celda solar de perovskita.....	61
TABLA 6. Parámetros del contacto trasero y frontal.....	62
TABLA 7. Historial de los parámetros obtenidos en las celdas solares simuladas	64

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	2
Dedicatoria.....	3
Resumen.....	4
Abstract.....	5
Nomenclatura.....	6
Índice de Figuras	7
Índice de Tablas	8
Índice General.....	9
Introducción.....	11
Objetivos.....	13
Capítulo 1 Fundamentos de celdas solares.....	14
1.1 Energía solar.....	14
1.2 Espectro solar.....	14
1.3 Efecto fotovoltaico.....	16
1.4 Celdas solares y su funcionamiento.....	17
1.5 Propiedades ópticas de los materiales de celdas solares.....	22
1.6 Parámetros fotovoltaicos de una celda solar.....	23
1.6.1 Voltaje en circuito abierto (V_{oc}).....	23
1.6.2 Densidad de corriente en oscuridad (J_D).....	24
1.6.3 Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}).....	24
1.6.4 Factor de llenado (FF).....	25
1.6.5 Eficiencia de conversión de energía (PCE).....	26
1.6.6 Resistencia en serie y en paralelo.....	26
1.7 Ecuación del diodo.....	27
Capítulo 2 Celdas solares de película delgada.....	28
2.1 Clasificación.....	28
2.2 Estructura de dispositivos fotovoltaicos de película delgada.....	28
2.3 Física de las celdas solares de perovskita.....	29
2.4 Celdas solares de perovskita.....	34
2.5 Perovskita de haluros híbrida.....	36
2.6 Arquitecturas de las celdas solares de perovskitas de haluros híbridas.....	38
2.7 Descripción de las capas en una celda solar de perovskita.....	40
2.7.1 Sustrato.....	40
2.7.2 Óxido conductor transparente.....	40
2.7.3 Capa ventana.....	41
2.7.4 Capa absorbedora.....	41
2.7.5 Capa transportadora de huecos (HTL).....	42
2.7.6 Capa transportadora de electrones (ETL).....	43
2.7.7 Contacto posterior.....	44

Capítulo 3 Simulación de celdas solares	44
3.1 Introducción.....	44
3.2 Interfaz del panel de inicio de SCAPS.....	47
3.3 Interfaz definición de problema.....	48
3.4 Agregar capas al dispositivo de celda solar.....	49
3.5 Obtención de gráficos.....	51
3.6 Celdas solares simuladas mediante SCAPS-1D.....	54
3.7 Coeficientes de absorción en SCAPS-1D.....	55
Capítulo 4 Resultados y discusión	57
4.1 Simulación de celda solar empleando perovskita como capa activa.....	57
4.2 Estructura de celda solar con diferente perovskita libre de plomo.....	58
4.3 Parámetros para la simulación del dispositivo de celda solar.....	59
4.4 Diagrama de bandas de energía, curvas $J-V$ y EQE de la celda solar.....	62
4.5 Análisis del espesor de la capa absorbadora de perovskita.....	65
4.6 Análisis del espesor de la capa transportadora de huecos (HTL).....	66
4.7 Análisis de la brecha de energía en la capa de kesterita (HTL).....	68
4.8 Análisis de la densidad de defectos (N_t) en la capa absorbadora.....	69
4.9 Análisis de la concentración de portadores aceptores (N_A) en la capa absorbadora.....	71
4.10 Efecto de la temperatura de trabajo.....	73
4.11 Coeficiente de absorción experimental de las capas de la celda solar.....	75
Conclusiones	80
Publicaciones	82
Congresos	83
Trabajo futuro	84
Referencias	85

INTRODUCCIÓN

El sector energético es promotor del desarrollo económico y el bienestar social en nuestro país. No obstante, atraviesa una transformación, y es evidente que los esfuerzos que se requieren son cada vez mayores. El interés del desarrollo tecnológico apunta hacia la seguridad y eficiencia energética, el uso de combustibles más limpios y amigables con el medio ambiente, y la diversificación de las fuentes de energía [1], [2].

El sol es la fuente de energía renovable más importante debido a la gran cantidad de energía (irradiancia) que incide diariamente sobre la Tierra, lo cual ha llevado a una intensa investigación para desarrollar dispositivos fotovoltaicos tales como las celdas solares [3].

El crecimiento de la demanda pública sobre el uso y desarrollo de energías limpias favorece la expansión del mercado de bienes y servicios ecológicos en expansión, lo que genera crecimiento, empleo y supone a su vez un incentivo para seguir avanzando por la vía de la inversión e innovación tecnológica [4].

Las celdas solares se encuentran dentro del rubro de tecnologías ecológicas y se clasifican en tres generaciones que indican el orden de importancia y relevancia que han tenido históricamente. Las tecnologías de la primera generación son las mayormente representadas en la producción comercial mundial con el 89.6% de producción al 2017 [5], porcentaje que ha aumentado a un 95% para el 2020 [6].

La gran mayoría de los paneles solares comerciales, el 90% aproximadamente están basados en silicio. Aunque la tecnología fotovoltaica de silicio es una tecnología madura, hoy en día las celdas solares de perovskitas han atraído más atención en los últimos años que todos los otros tipos de tecnologías fotovoltaicas emergentes. A diferencia de otras tecnologías que debutaron con eficiencias muy bajas y crecieron lentamente durante varios años hasta el rango del 10%, la eficiencia de las celdas solares de perovskita aumentó en sólo un par de años a más del 22% [7] [8] [9] [10].

En los últimos años se han realizado investigaciones y estudios de diferentes materiales con un menor costo de producción y mayor potencial. Actualmente, se han desarrollado celdas solares basadas en perovskita que han superado rápidamente la eficiencia de dispositivos emergentes y comerciales, tales como CdTe, GaAs, etc. [11] [12] [13]

El término perovskita se da a todos los compuestos que tienen la fórmula química general ABX_3 , donde A es un catión monovalente $A = \text{Cesio} (\text{Cs}^+)$, metilamonio (CH_3NH_3 , MA) [14] [9]; formamidinio ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, FA), B un metal divalente $B = (\text{Pb}^{2+}; \text{Sn}^{2+})$ [15] [16]; y X un anión haluro $X = (\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-)$ [17].

Recientemente las perovskitas más utilizadas para fines fotovoltaicos son las de MAPbI_3 y sus derivados dopados con otros haluros, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ y $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ [18]; pero también se están estudiando estructuras de perovskita libres de plomo.

Dependiendo de su arquitectura, existen diferentes estructuras de celdas solares, dentro de las cuales encontramos a la estructura planar, donde la capa que absorbe la luz (capa activa) está entre dos electrodos diferentes y está formada por la mezcla de dos materiales, uno que actúa como aceptor y otro que actúa como donante, creándose una heterounión $p-n$. Uno de los electrodos (habitualmente el ánodo) debe de ser semitransparente, para que la luz sea capaz de llegar a la capa orgánica.

Entre los materiales más utilizados para este tipo de electrodo se considera el Óxido de Estaño dopado con Indio (ITO-Indium Tin Oxide) y el Óxido de Estaño dopado con Flúor (FTO-Fluorine-doped Tin Oxide), pero se pueden utilizar otros materiales. Para el otro electrodo (cátodo), los materiales más utilizados son el aluminio (Al), plata (Ag), oro (Au), etc.[19]

Por otra parte, debido a la presente situación mundial derivado de la pandemia, la investigación y desarrollo de celdas solares basados en software para simulaciones, adquirieron un rol fundamental para complementar o suplir el desarrollo experimental de las mismas. Entre los diversos softwares de simulación actuales, destaca el software SCAPS-1D como una relevante alternativa para el estudio y evaluación del desempeño de celdas solares. SCAPS-1D es un software de simulación desarrollado por el departamento de electrónica y sistemas de información (EIS) de la Universidad de Gent, Bélgica, el cual es utilizado para el análisis de células solares unidimensionales[20].

Actualmente se han reportado numerosos trabajos utilizando SCAPS-1D, las simulaciones realizadas muestran diferentes estructuras de dispositivos de celdas solares con sus respectivos parámetros ópticos y eléctricos. SCAPS-1D ha demostrado ser de vital importancia para el modelado y simulación, permitiendo conocer el comportamiento de las celdas solares bajo determinadas condiciones de trabajo.

Hasta el momento no existe una estructura óptima y los diferentes grupos de investigación trabajan para mejorar la eficiencia de estos dispositivos utilizando estas herramientas de software. Por tanto, en este trabajo se propone una estructura de celda solar plana $n-i-p$, para su estudio mediante el software de simulación SCAPS-1D, la cual consta de: contacto posterior/capa transportadora de electrones (ETL)/capa absorbidora (perovskita)/capa transportadora de huecos(HTL)/contacto trasero; con esta estructura fueron analizadas diferentes capas absorbidoras de perovskita libres de plomo como son: MASnI_3 [21], FASnI_3 [22], Cs_2TiBr_6 [23], $(\text{FA})_2\text{BiCuI}_6$ [24] y CsGeI_3 [25], con el propósito de poder seleccionar la que proporcione el mejor rendimiento del dispositivo de celda solar.

Además de estudiar y evaluar el desempeño de estructuras de celdas solares empleando diferentes perovskitas libres de plomo, se analizaron e identificaron los principales parámetros que influyen sobre el desempeño en celdas solares reportadas experimentalmente. Cabe resaltar que, para lograr un análisis más profundo y cercano a celdas solares experimentales, se incluyó en las simulaciones de SCAPS-1D los coeficientes de absorción reportados experimentalmente de cada capa de película delgada de la celda solar, dando como resultado incluso una mejora en el PCE y J_{sc} .

OBJETIVOS

Objetivo General:

- Simular y analizar una celda solar basada en perovskita libre de plomo utilizando el software SCAPS-1D.

Objetivos Específicos:

- Proponer una estructura de celda solar basada en perovskita libre de plomo.
- Analizar y seleccionar los parámetros ópticos y eléctricos para las capas de FTO, ETL, perovskitas libres de plomo y HTL.
- Simular la estructura de celda solar propuesta utilizando diferentes perovskitas libres de plomo mediante SCAPS-1D.
- Obtener las curvas $J-V$ de las celdas solares con diferentes perovskitas libres de plomo.
- Simular una celda solar con estructura superestrato utilizando perovskita libre de plomo ideal mediante software SCAPS-1D.
- Obtener las figuras de mérito de la celda solar.
- Analizar los parámetros que influyen en el desempeño de la celda solar.
- Evaluar y optimizar el desempeño de la celda solar con estructura superestrato utilizando SCAPS-1D.
- Incorporar a la simulación de la celda solar propuesta el coeficiente de absorción experimental de cada capa.

Capítulo 1 Fundamentos de celdas solares

1.1 Energía solar

La energía solar es la emitida por el sol como consecuencia de reacciones nucleares de fusión. Se transmite a la tierra a través del espacio en forma de partículas de energía (fotones), y de radiación. Puede utilizarse por su capacidad para calentar, o transformarse en energía eléctrica mediante dispositivos ópticos o de otro tipo.

La fuerza de la radiación solar recibida en un punto del planeta depende de la latitud, la hora del día y las condiciones climáticas. La radiación se puede utilizar en sus componentes directa y difusa, o en la suma de las dos. La radiación directa es la radiación que proviene directamente del sol, mientras que la radiación difusa es la radiación emitida desde el planeta durante el día a través de la reflexión y refracción del sol en la atmósfera y las nubes [26].

La radiación directa ordinaria o perpendicular a la luz solar fuera de la atmósfera se denomina constante solar, y su valor medio es de 1354 W/m^2 . Sin embargo, sobre la superficie terrestre, este valor es siempre menor, debido a que se pierde algo de energía en su paso por la atmósfera. En buenas condiciones, este valor alcanza más de 1000 W/m^2 en la superficie, lo que se denomina irradiancia [26].

Los fotones que componen este flujo tienen longitudes de onda (λ) que varían desde $0.3 \mu\text{m}$ a $2.5 \mu\text{m}$, en conjunto, son consideradas como radiación de onda corta y se dividen en tres regiones: la primera región pertenece a la ultravioleta, que incluye todos los fotones en que $\lambda < 0.4 \mu\text{m}$ (alrededor del 9% de la irradiancia total). La segunda región, se encuentran los fotones componentes del espectro visible en el intervalo de $0.4 \mu\text{m}$ a $0.7 \mu\text{m}$, que forman el 45% de la irradiancia total. Finalmente, la región de infrarrojo, que comprende los fotones de longitud de onda $\lambda > 0.7 \mu\text{m}$, que forman el 46% de la irradiancia total. La radiación de onda larga está comprendida entre $5 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$, que es remitida en forma de fotones de baja energía al espacio para alcanzar el equilibrio térmico en la tierra, a un ritmo de 1 KW m^{-2} [27].

Las condiciones de prueba estándar utilizadas para la certificación de celdas solares y módulos fotovoltaicos consideran la masa de aire de 1.5 (AM 1.5), lo que significa un ángulo de incidencia de 48° , una potencia de espectro de 1 KW/m^2 y una temperatura de 300 K [28].

1.2 Espectro solar

La energía solar es creada en el interior del Sol, en una región que recibe el nombre de núcleo, donde la temperatura llega a los 15 millones de grados y la presión es extremadamente alta. Las condiciones de presión y temperatura del núcleo suelen permitir que tengan lugar reacciones nucleares. En la principal reacción nuclear que ocurre en el núcleo del Sol, cuatro protones (núcleos de hidrógeno) son transformados en partículas alfa (núcleos de helio) generando también dos positrones, dos neutrinos y dos fotones gamma.

La radiación solar fuera de la atmósfera terrestre se puede aproximar a la radiación de un cuerpo negro a una temperatura de 6000 K (que corresponde a la temperatura superficial del

sol [29]. Aun así, la distribución espectral de la irradiación que llega a la superficie terrestre se ve modificada significativamente debido a la fuerte absorción de la atmósfera en ciertas longitudes de onda.

La distribución espectral de la luz solar varía considerablemente con las condiciones climáticas y con la posición del sol, es decir, la hora del día. Por este motivo es necesario definir una serie de condiciones estándar que permitan calibrar con precisión el funcionamiento de una celda solar. Se introdujo el concepto de Aire -Masa o Air-Mass (AM) que se relaciona con el modo en que la distribución espectral de potencia de la radiación solar resulta afectada por la distancia que los rayos solares tienen que recorrer a través de la atmósfera antes de llegar a la celda solar.

El espectro AM 1.0 es la distribución espectral de potencia característica de la radiación solar a nivel del mar a causa de la absorción de fotones de longitudes de ondas concretas por parte de los diversos componentes de la atmosfera como oxígeno, ozono, vapor de agua, dióxido de carbono, etc. [30]

Estudiando el comportamiento de las celdas solares, es importante obtener resultados que sean reproducibles y comparables con la comunidad fotovoltaica; por esto, se utiliza un espectro de iluminación estándar, definido bajo condiciones específicas de radiación solar para caracterizar las celdas solares. Dentro de las condiciones de prueba estándar utilizadas para la certificación de celdas solares y módulos fotovoltaicos, la masa de aire es de 1.5 (AM 1.5), lo que significa un ángulo de incidencia de 48° , una potencia de espectro de 1 KW/m^2 y una temperatura en la celda de 300 K. En la Figura 1 se muestran todos los espectros Aire-Masa (AM).

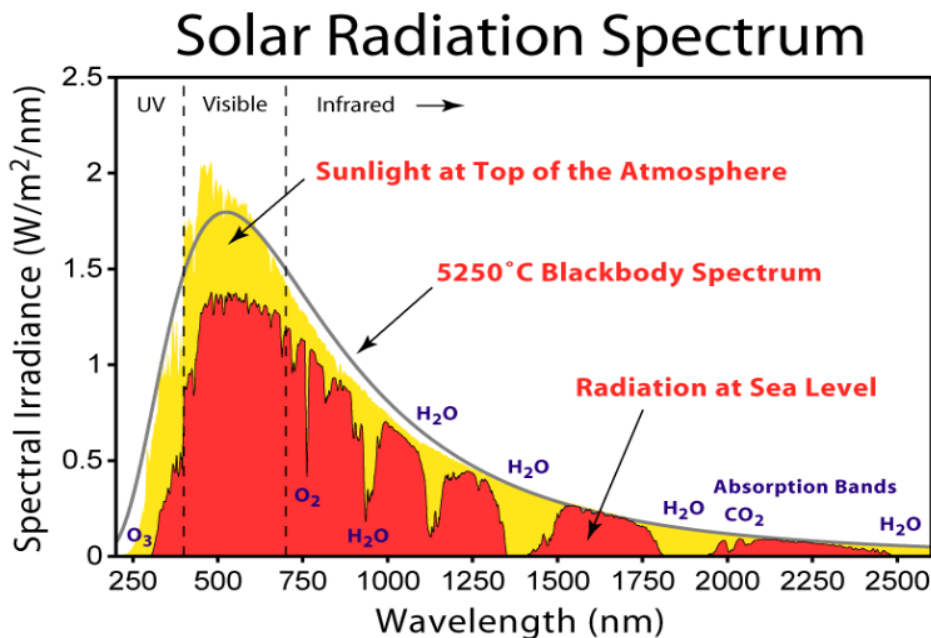


Figura 1. Espectro solar Aire-Masa AM 0.0, AM 1.0 y AM 1.5 [31]

1.3 Efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico se caracteriza por la generación de una corriente eléctrica entre dos piezas distintas de material que entran en contacto y se exponen a la luz o radiación electromagnética en general.

Es decir, convertir la luz solar en energía eléctrica mediante celdas fotovoltaicas. Estas celdas son dispositivos semiconductores hechos de silicio puro con la adición de impurezas de ciertos elementos químicos.

Este efecto constituye el principio de las celdas fotovoltaicas y es, por lo tanto, fundamental para la producción de electricidad mediante energía solar. El efecto fotovoltaico se inicia en el momento en el que un fotón impacta con un electrón de la última órbita de un átomo de silicio. Éste último electrón se llama electrón de valencia y recibe la energía con la que viajaba el fotón.

Si la energía ganada por el electrón excede la atracción gravitatoria del núcleo, dejará la órbita y saldrá del átomo y así podrá viajar a través de la materia. En este punto, parece que el silicio se ha vuelto conductor (banda de conducción), y para ello, la potencia del fotón debe ser de al menos 1.2 eV, ver Figura 2.

Cada electrón liberado deja atrás un hueco, hasta que lo ocupe un electrón que ha saltado de otro átomo. Estos movimientos de los electrones liberados o de los espacios que dejan atrás es lo que se llaman cargas eléctricas.

Esta corriente de carga puede llegar a los contactos y salir del material para realizar un trabajo útil. Para que esto suceda de manera continua y repetida, debe existir un campo eléctrico de polaridad constante. Este campo atrae las partículas y actúa como una bomba que empuja los electrones en una dirección y los huecos en la otra.

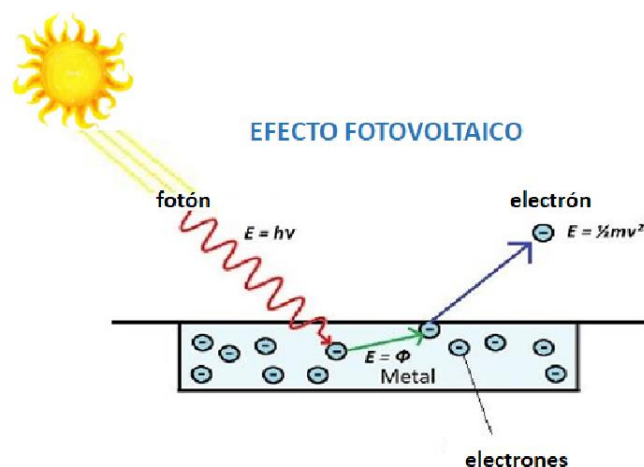


Figura 2. Representación esquemática del efecto fotovoltaico.

En una celda solar convencional, se forma un campo eléctrico (0.5 eV) a través de la unión $p-n$, por lo que cuando se libera un electrón, se dirige a través del material hacia los contactos metálicos, de baja resistividad.

Sin embargo, en el dispositivo fotovoltaico, hay una cierta asimetría que alejará los electrones excitados antes de que puedan volver al estado fundamental y llevarlos al circuito externo.

La energía de los electrones excitados crea una diferencia de potencial o fuerza electromotriz (f.e.m.). Esta fuerza empuja a los electrones a través de la carga en el circuito externo para realizar trabajo eléctrico.

El rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos depende de los materiales elegidos para absorber la luz y de cómo se conectan al circuito externo.

La celda solar puede tomar el lugar de una batería en un circuito eléctrico simple. En la oscuridad, la celda solar no genera energía mientras que cuando se ilumina; proporciona una f.e.m. o un voltaje de la misma manera que lo haría una batería.

El voltaje entregado cuando las terminales son aisladas, es decir que no se encuentran conectadas a una carga (Carga infinita), se denomina: Voltaje de circuito abierto (V_{oc}). La corriente obtenida cuando las terminales de la celda solar se conectan entre sí, es llamada Corriente de corto circuito (I_{sc}).

Para alguna resistencia R_L la celda genera un voltaje (V) entre 0 y V_{oc} y una corriente (I). Los parámetros I , V y R_L son determinados por la celda solar que se encuentra bajo iluminación por ley de ohm, la cual se muestra a continuación:

$$V = IR_L \quad (1)$$

Para generar energía, se debe crear voltaje y corriente. Este efecto ocurre en la unión de semiconductores, que es el ensamblaje de portadores de carga fotogenerados por la unión $p-n$ que provoca el movimiento de electrones desde el lado n y los huecos desde el lado p de la unión. En condiciones de cortocircuito, no se acumula carga porque los portadores de carga abandonan el dispositivo en forma de corriente eléctrica generada por la luz.

Durante la iluminación, cuando los fotones con energías por encima de la banda prohibida son absorbidos, por ejemplo, por un semiconductor, pueden excitar electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Estos electrones están entonces disponibles para transportar corriente en la banda de conducción (o, de manera similar, huecos en la banda de valencia), aumentando así la conductividad del material semiconductor [30].

1.4 Celdas solares y su funcionamiento

Una celda solar es un dispositivo electrónico que captura la luz solar y la convierte directamente en electricidad. La luz está compuesta por fotones que entran en contacto con una celda solar, capturan esos fotones energéticos y los convierten en una corriente de electrones (corriente eléctrica). Cuando la luz del sol incide sobre una celda solar, la energía que transporta puede producir pares electrón-hueco (corriente).

El desempeño de la celda solar está regulado por la absorción de fotones incidentes para formar pares electrón-hueco. Los pares electrón-hueco se generan en las celdas solares cuando el fotón incidente tiene una energía superior a la brecha de energía (band gap). Los electrones (en materiales de tipo p) y los huecos (en materiales de tipo n) existirán durante un período igual al tiempo de vida del portador minoritario antes de la recombinación. Si ocurre esta recombinación, entonces no fluirá corriente en el circuito [30].

Para comprender mejor el funcionamiento de una celda solar convencional (silicio) se explicará de manera breve la física de la misma. En una unión pn , debido al movimiento térmico aleatorio de los electrones libres, los electrones del lado n comienzan a difundirse hacia el lado de tipo p , mientras que los huecos del lado p comienzan a difundirse hacia el lado de tipo n [32].

A medida que los electrones en el material de tipo n se difunden hacia el lado de tipo p , dejan atrás iones cargados positivamente, cerca de la interfaz entre las regiones n y p . De manera similar sucede con los huecos. Estos iones fijos establecen un campo eléctrico justo en la unión entre el material tipo n y tipo p . Este campo eléctrico apunta desde los iones cargados positivamente en el material tipo n hacia los iones cargados negativamente en el material tipo p , ver Figura 3. Los electrones libres y los huecos están influenciados por este campo eléctrico interconstruido. Por lo tanto, este campo eléctrico hace que algunos de los electrones y huecos fluyan en la dirección opuesta al flujo causado por la difusión [32].

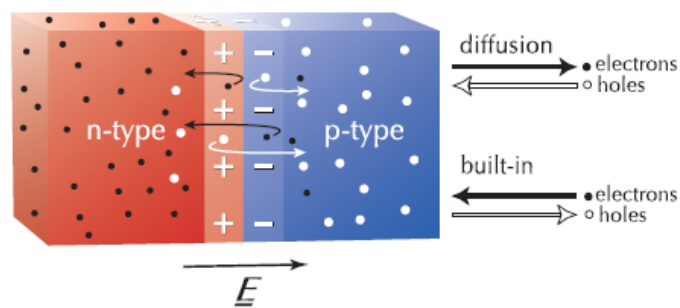


Figura 3. Movimiento de electrones y huecos debido a la difusión y al campo eléctrico interconstruido [32].

Estos flujos opuestos finalmente alcanzan un equilibrio con el número de electrones que fluyen debido a la difusión. El flujo neto de electrones y huecos a través de la unión es cero. Dentro de la región de carga espacial, hay muy pocos electrones móviles y huecos. Está "agotado" de cargas móviles, dejando solo las cargas fijas asociadas con los átomos dopantes. Aunque no hay un flujo neto de corriente a través de la unión, se ha establecido un campo

eléctrico en la unión y es este es la base del funcionamiento de diodos, transistores y celdas solares.

La mayoría de las celdas solares son esencialmente uniones $p-n$ de gran área. Cuando la luz incide sobre ellos, pueden generar corriente y voltaje. La razón por la que sucede esto es por el campo eléctrico interconstruido en la unión del material tipo p y tipo n . En la oscuridad, una celda solar no producirá corriente. Sin embargo, si la luz incide sobre la celda solar, la corriente fluirá desde el lado p hacia el lado n (corriente convencional). Esto sucede porque la luz tiene suficiente energía para romper algunos de los enlaces químicos del cristal de silicio. Los electrones excitados ahora son libres de moverse a través del material. De manera similar, los enlaces rotos creados por la luz actúan como huecos.

Estos electrones y huecos pueden permanecer excitados solo por un corto período de tiempo. Durante el proceso de recombinación, los electrones excitados se desvían demasiado cerca de los huecos y los dos vuelven a caer en posiciones enlazadas. Cuando esto sucede, la energía eléctrica del par se pierde en forma de calor. Si hay demasiada recombinación, la celda solar no será eficiente.

La máxima eficiencia de conversión de luz a energía eléctrica de una celda solar de unión única para un espectro de iluminación dado se conoce como límite de equilibrio detallado o límite de Shockley-Queisser. En 1961, William Shockley y Hans-Joachim Queisser presentaron por primera vez el cálculo de la máxima eficiencia de conversión de una celda solar de unión $p-n$ iluminada cuando el espectro solar se aproximaba mediante la emisión de un cuerpo negro con una temperatura superficial de $T_s = 6000$ K. Ellos asumieron que, en una celda solar ideal, la única ruta de recombinación que no se puede reducir a cero es la recombinación radiativa, que define el límite superior para la vida útil de los portadores minoritarios [33].

Para la generación de pares electrón-hueco se supuso que los fotones con una energía por debajo de la banda prohibida de energía no interactúan con la celda solar, mientras que los fotones con una energía por encima de la banda prohibida se convierten en pares electrón-hueco con una eficiencia cuántica de 100 %. Shockley y Queisser calcularon el límite de eficiencia para una celda solar de unión única a una temperatura de celda de $T_c = 300$ K [33]. De este modo podemos afirmar que las celdas solares convencionales de silicio han llegado a su límite teórico del 25%, mientras que otras celdas solares emergentes de película delgada; como lo son las de perovskita aún no han alcanzado su límite de 30%, ver Figura 4.

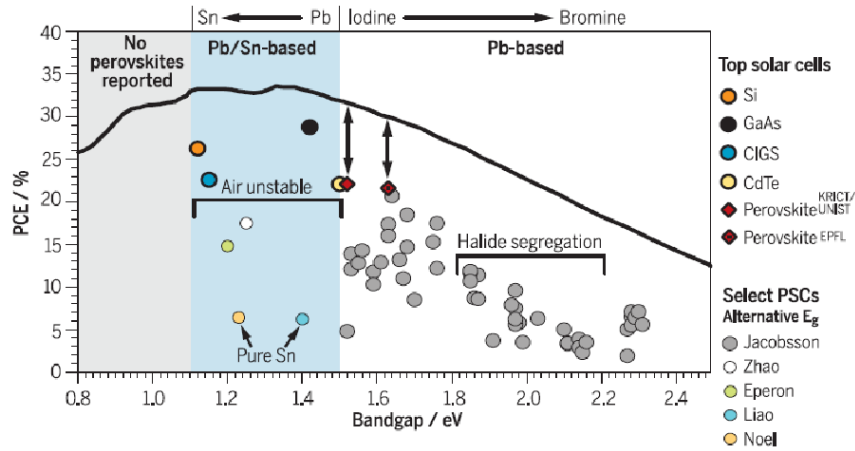


Figura 4. Representación gráfica del límite Shockley-Queisser en celdas solares [33].

Las celdas solares de película delgada se fabrican depositando una o más capas delgadas de materiales fotovoltaicos sobre un sustrato. El rango de espesor de estas capas es muy variado y van desde unos pocos nanómetros hasta decenas de micrómetros, sin embargo, no es el espesor lo que determina la película, sino cómo se crea con los efectos en su microestructura y propiedades. Algunas otras ventajas de las celdas solares de película delgada son: espesores pequeños, alta absorción del material, pequeña longitud de difusión, alta tasa de velocidad de recombinación, posibilidad de usar materiales de bajo costo y abundantes en la tierra, así como métodos de depósito diversos, simples y complejos, muchas estructuras posibles, posibilidad de celdas tándem, compatibilidad con dispositivos solares térmicos, control de diversas propiedades fotovoltaicas (brecha de energía, afinidad electrónica, función de trabajo, etc.)

1.5 Propiedades ópticas de los materiales de celdas solares

Cuando se determina la absorción de la luz de una celda solar se utiliza el parámetro óptico conocido como “absorción” y es el más útil cuando se evalúan materiales semiconductores potenciales para celdas solares, o cuando se optimiza un material.

La absorción puede medirse directamente o puede calcularse usando las propiedades ópticas básicas que son constantes para un material. No toda la absorción en un material de la celda solar crea pares electrón-hueco [34].

Las propiedades ópticas de un material también dependen en el índice de refracción complejo n_c , dada por la relación $n_c = n - ik$, en donde la parte imaginaria de n_c es el coeficiente de extinción k . La parte real de n_c es el índice de refracción n . La ecuación 2 muestra la relación entre el coeficiente de extinción y el coeficiente de absorción.

$$A(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda}, \quad (2)$$

El coeficiente de absorción puede utilizarse para establecer la banda prohibida E_g , del material absorbedor utilizado en la celda solar. La relación entre el coeficiente de absorción y la banda prohibida para materiales de banda prohibida directa se muestra en la ecuación 3:

$$A(e) = C_d \sqrt{e - E_g}, \quad (3)$$

donde $C_d \sim 2 \times 10^4$ cuando A esté dada en cm^{-1} .

La curva de corriente-voltaje de una celda solar es de suma importancia para su caracterización, ya que representa las características eléctricas de salida de la misma.

La característica I - V se describe por la siguiente ecuación:

$$(V) = I_{sc} - I_0 \left[\exp \left[\frac{qV\gamma}{kT} \right] - 1 \right], \quad (4)$$

Donde: γ es el factor de calidad del diodo o el factor ideal. Para un diodo perfecto $\gamma=1$, pero en dispositivos típicos, su valor puede estar en un rango de 1 a 2. I_0 es la corriente de saturación en polarización inversa en la oscuridad. El lado derecho de esta ecuación se conoce como ecuación del diodo, la cual es usada para describir las características eléctricas de un rectificador [34].

1.6 Parámetros fotovoltaicos de una celda solar

1.6.1 Voltaje de circuito abierto (V_{oc})

El voltaje en circuito abierto es el potencial de una celda para una resistencia externa infinita, o bien, para una intensidad de corriente nula. Esta magnitud sólo depende ligeramente de la intensidad de iluminación y decrece linealmente al incrementarse la temperatura. El voltaje a circuito abierto es consecuencia de la polarización directa de la unión p - n y se expresa a continuación mediante la ecuación 5.

$$V_{OC} = \frac{nK_B T}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_S} + 1 \right), \quad (5)$$

donde:

n : es el factor de idealidad

K_B : 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

La densidad de saturación depende fuertemente de los mecanismos de recombinación de los pares electrón-hueco antes de participar en la corriente de conducción. Mientras menos portadores se recombinen, menor será la densidad de saturación, por lo tanto, mayor será el voltaje de circuito abierto. Esta densidad depende de la temperatura, por lo que, si aumenta,

también incrementa la densidad de saturación y con ello disminuye el voltaje de circuito abierto. Por otra parte, entre mayor banda de energía, mayor será el voltaje de circuito abierto.

El voltaje de circuito abierto está en función de las corrientes de luz y oscuridad, así como del factor de calidad del diodo.

La ecuación 6 muestra como $I(V)$ puede modificarse para incluir las pérdidas resistivas debido a las resistencias en serie y paralelo.

$$I(V) = I_{sc} - I_0 \left[\exp \left[\frac{qV - IR_s}{\gamma kT} \right] - 1 \right] - \frac{V - IR_s}{R_p}, \quad (6)$$

La resistencia en serie R_s se debe a la conductividad de los materiales y al espesor de las capas. La resistencia en paralelo R_p se debe a los trayectos de corto circuito que permiten a los portadores de carga recombinarse antes de que puedan ser colectados en los contactos y forzados a realizar trabajo en un circuito externo [34].

1.6.2 Densidad de corriente en oscuridad (J_D)

Cuando se conecta una carga a la celda solar, se origina una diferencia de potencial entre sus terminales. Esta diferencia de potencial genera una corriente que actúa en dirección opuesta a la fotocorriente, y por tanto la corriente neta es reducida en su valor de corriente en corto circuito I_{sc} . Esta corriente en sentido contrario es llamada usualmente corriente en oscuridad (I_D) que fluye a través del dispositivo bajo un voltaje aplicado (V) en oscuridad.

Las celdas solares se comportan como diodos en la oscuridad, generando una mayor corriente bajo una polarización directa ($V > 0$) que en la polarización inversa ($V < 0$), este comportamiento rectificador es una característica de los dispositivos fotovoltaicos. En la ecuación 7 se observa la variación de la corriente J_D en oscuridad para un diodo ideal.

$$J_D(v) = J_0 \left(e^{\left(\frac{qV}{K_B T} - 1 \right)} \right) \quad (7)$$

donde:

J_0 es la densidad de corriente de saturación.

K_B es la constante de Boltzman.

T es la temperatura en grados Kelvin.

V es el voltaje.

En general, el comportamiento de la corriente cuando se le aplica un voltaje a la celda solar se representa con la curva característica de corriente-voltaje $I-V$, y se puede aproximar con la suma de la corriente de corto circuito (I_{sc}) y la corriente en la oscuridad (I_D) este paso se le conoce como la aproximación de superposición.

1.6.3 Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc})

Una falla en el aislamiento en un punto cualquiera de una red produce un brusco aumento de la corriente; este efecto se denomina corriente de cortocircuito.

La densidad de corriente de corto circuito J_{sc} es la que se genera cuando la resistencia externa es nula, y es directamente proporcional a la intensidad de la radiación solar incidente sobre la celda, ver Figura 5 [35].

De igual manera este valor depende de la generación y recolección de los portadores generados por la luz. En una celda solar óptima (sin pérdidas resistivas), la corriente de cortocircuito depende del flujo de fotones incidentes que está determinado por el espectro de la luz [36].

La corriente máxima que puede proporcionar la celda solar viene dada por sus propiedades ópticas, como la absorción y la reflexión, esto depende del área de la celda solar, el espectro de la radiación incidente, el número de fotones que pasan al semiconductor (transmitancia), el número de fotones absorbidos y de cuantos pares electrón-hueco alcanzan la zona de empobrecimiento [30].

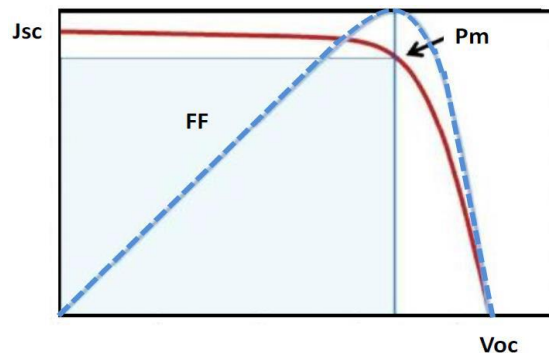


Figura 5. Ilustración de la característica de corriente-voltaje de una celda fotovoltaica. La línea roja muestra la densidad de corriente de cortocircuito (corriente por área de iluminación de celda), voltaje de circuito abierto y punto de máxima potencia. La línea punteada azul representa la densidad de potencia $P=J \cdot V$ del dispositivo. El valor de potencia máxima es el área del rectángulo sombreado, que corresponde al factor de llenado de la celda solar [36].

1.6.4 Factor de llenado (FF)

La corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto son la máxima corriente y tensión, respectivamente, de una celda solar. Sin embargo, en ambos de estos puntos de funcionamiento, la potencia de la celda solar es cero. El factor de llenado (FF), es un parámetro que, en conjunto con V_{oc} y I_{sc} , determina la potencia máxima de una celda solar.

El FF se define como la relación de la potencia máxima de la celda solar para el producto de V_{oc} y I_{sc} . Gráficamente en la Figura 6 se puede observar que el FF es una medida de la

cuadratura de la celda solar y también es el área del rectángulo más grande que se ajuste en la curva I - V .

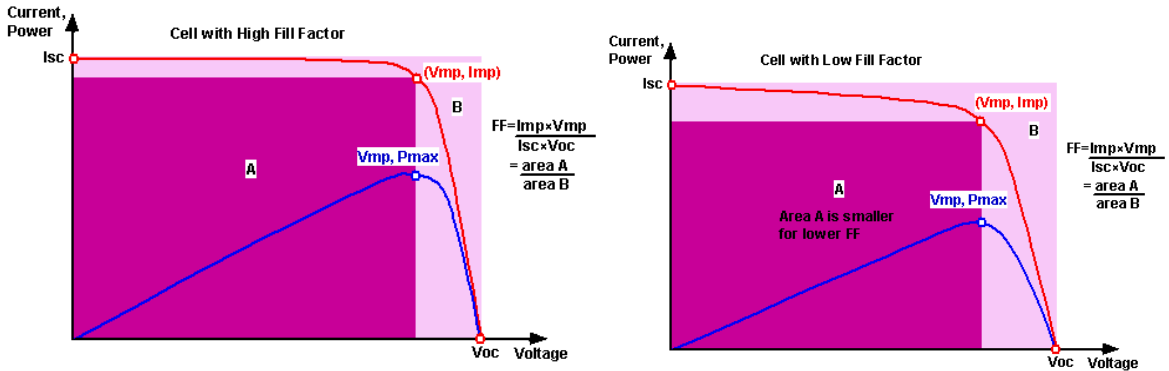


Figura 6. Gráficos que muestran el cambio de la curva para una celda con bajo FF . La línea roja es la corriente producida en la celda y línea azul es la potencia, como función de la tensión. También se muestran los puntos de las corrientes de cortocircuito (I_{sc}) y la tensión en circuito abierto (V_{oc}) así como el punto de máxima potencia (V_{mp} , I_{mp}) [37].

El máximo FF teórico de una celda solar puede ser determinado mediante la diferenciación de la potencia de una celda solar con respecto al voltaje y hallando donde este es igual a cero. La ecuación 8 muestra la relación de los parámetros mencionados anteriormente:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}}, \quad (8)$$

donde:

J_{mp} es la densidad de corriente.

V_{mp} es el voltaje que da una potencia máxima, a este punto se le denomina punto de potencia máxima (mp).

1.6.5 Eficiencia de conversión de energía (PCE)

La eficiencia de conversión de energía o PCE (power conversion efficiency), está definida como la relación de potencia máxima generada (P_m) por el dispositivo y la potencia de luz incidente (P_s), esto es bajo las condiciones AM 1.5 y a temperatura ambiente de 25 °C.

No toda la luz solar que llega a una celda fotovoltaica se convierte en electricidad. Múltiples factores en el diseño juegan un papel en limitar la conversión de la luz solar que recibe [38].

La eficiencia PCE es el cociente de la potencia máxima de entrada y la potencia máxima de salida y está dada por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{P_m}{P_s} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_s}, \quad (9)$$

1.6.6 Resistencia en serie y en paralelo

Cuando analizamos una celda solar real, la potencia es disipada a través de la resistencia de los contactos y a través de las pérdidas de corriente en el dispositivo.

Estos efectos eléctricos equivalen a la resistencia en serie (R_s) y en paralelo (R_p) con la celda. El circuito equivalente real de la celda solar, involucrando ambas resistencias es mostrada en la Figura 7:

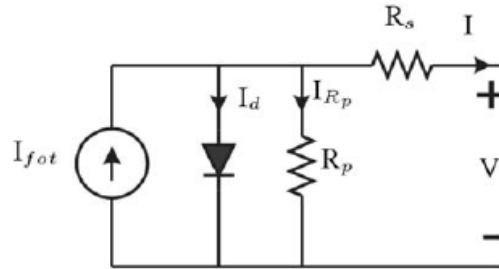


Figura 7. Modelo circuital de una celda solar [39].

La resistencia en serie (R_s) afecta principalmente la corriente en corto circuito (I_{sc}), especialmente a altas densidades de corriente; y se debe a los contactos resistivos de la superficie, además la R_s se incrementa con el espesor del material.

La resistencia en paralelo (R_p) por su parte se incrementa por la falta de corriente en el dispositivo debido a las fronteras de grano y alrededor de los bordes del mismo, además de una mala calidad de la unión $p-n$. La resistencia en paralelo afecta directamente al voltaje de circuito (V_{oc}). Las resistencias en serie y en paralelo afectan el factor de llenado (FF).

Es importante mencionar que, para tener una celda solar eficiente, se requiere que la resistencia en serie (R_s) sea muy pequeña y que la resistencia en paralelo (R_p) sea lo más grande posible, ya que el mejor efecto de ambas incrementa el FF , en caso contrario pueden reducir la eficiencia del dispositivo significativamente.

1.7 Ecuación del diodo

Se sabe que el diodo es un dispositivo semiconductor no lineal, que basa su funcionamiento en el voltaje y la corriente.

La ecuación 10 representa el comportamiento de la corriente de una celda solar.

$$I(V, \Phi e) = I_{ph}(\Phi e) - I_{dark}(V), \quad (10)$$

donde:

$I_{ph}(\Phi e)$ es la fotocorriente en función de la potencia radiante de la iluminación
 $I_{dark}(V)$ es la corriente en oscuridad que depende del voltaje.

Utilizando la ecuación 11 del diodo, la corriente I de la celda solar esta descrita a continuación:

$$I(V, \Phi_e) = I_{ph}(\Phi_e) - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kBT}\right) - 1 \right], \quad (11)$$

donde:

I_0 es una constante de corriente.

e la carga del electrón igual a 1.6×10^{-19} C.

kBT la energía térmica.

Capítulo 2 Celdas solares de película delgada

2.1 Clasificación

Las denominadas celdas solares de película delgada son aquellas que podemos obtener mediante el depósito de una o más capas delgadas de un material fotovoltaico sobre un sustrato, el espesor de este tipo de celdas puede ir desde unos pocos nanómetros hasta algunas micras dependiendo del método de depósito que se utilice o de las características físicas requeridas.

Las celdas solares de película delgada las podemos clasificar de la siguiente manera, ver Figura 8.

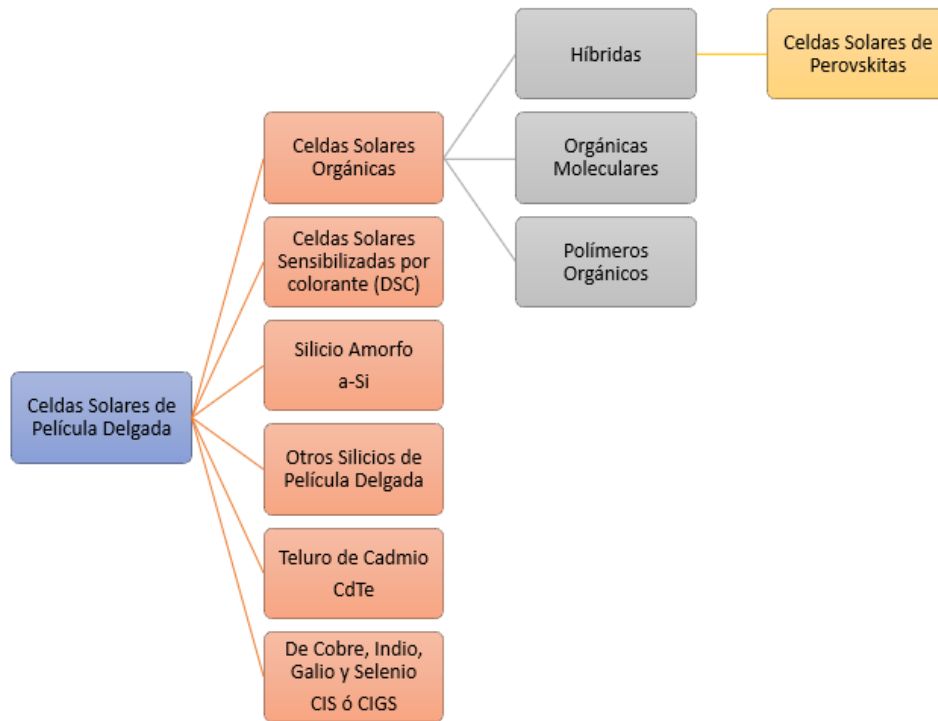


Figura 8. Clasificación de celdas solares de película delgada.

2.2 Estructura de dispositivos fotovoltaicos de película delgada

En el campo de las tecnologías de película delgada, se han explorado estructuras de celda solar basadas en homouniones, heterouniones o barreras Schottky, utilizando dispositivos monocelda o tandem multiunión, con uniones abruptas o graduales y con materiales con conductividades muy distintas. Sin embargo, los dispositivos con mejores eficiencias se han logrado con configuraciones en sustrato o en superestrato como las mostradas en la Figura 9. En la configuración sustrato, las diversas capas que forman la estructura se depositan sobre un sustrato transparente u opaco mientras la luz incide por la cara sobre la que están depositadas las películas; en la configuración en superestrato, la luz incide directamente a través del sustrato utilizado, por lo que requiere que este sea transparente a la radiación.

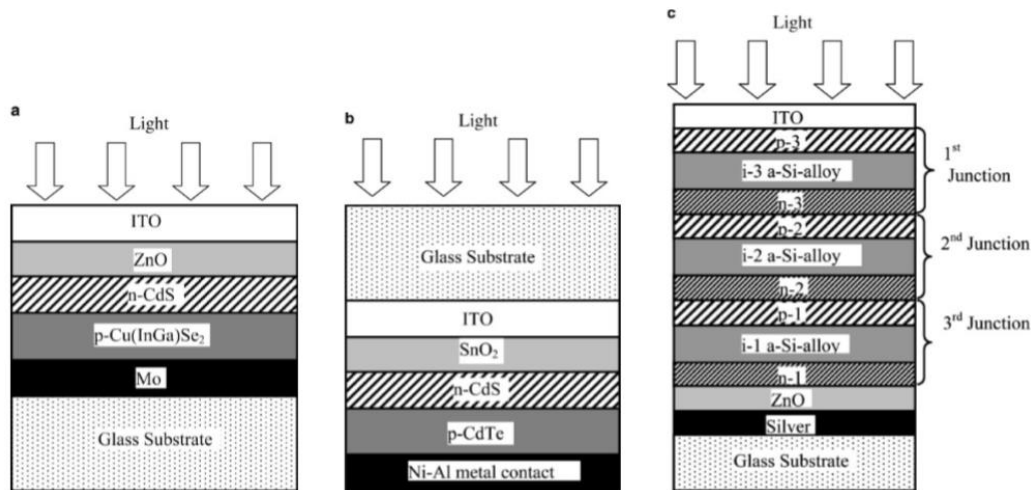


Figura 9. Estructuras típicas de dispositivos de película delgada: a) celda de Cu(In,Ga)Se_2 en configuración sustrato; b) celda de CdTe en configuración superestrato; c) tándem de triple unión de a-Si:H [40].

La Figura 9 muestra estructuras típicas de dispositivos de película delgada. En la estructura de una celda de película delgada, se puede encontrar que habitualmente consta de: un sustrato, el óxido conductor transparente (TCO, que forma el extremo frontal), la capa de ventana, la capa absorbedora y una capa metálica (que sirve para realizar el contacto posterior).

Las tecnologías más importantes en este campo: CdTe, Cu(In,Ga)Se_2 (abreviadamente, CIS y CIGS) y a-Si:H. Comprender el comportamiento de cada capa es importante para el diseño de estas celdas, así como las interfaces y los límites entre las diferentes capas y materiales.

Dado que cada capa puede tener diferentes estructuras cristalinas, constantes de red, movilidades electrónicas, coeficientes de difusión, coeficientes térmicos de dilatación o adhesión, las interfaces pueden causar estrés mecánico y una mayor densidad de centros de recombinación (debido a la presencia de defectos, desplazamiento o recombinación superficial), reacciones químicas, interdifusiones, o modificación de sus propiedades ópticas (reflexión, transmisión y dispersión óptica) [41].

2.3 Física de las celdas solares de perovskita

Las celdas solares de perovskita también se basan en el efecto fotovoltaico, al hacer incidir fotones que interactúan con su configuración electrónica darán lugar a una fotocorriente y/o un foto-voltaje. A continuación, en la Figura 10 se muestra un diagrama de bandas de energía que será de utilidad para la arquitectura de la celda solar que se propone en esta tesis.

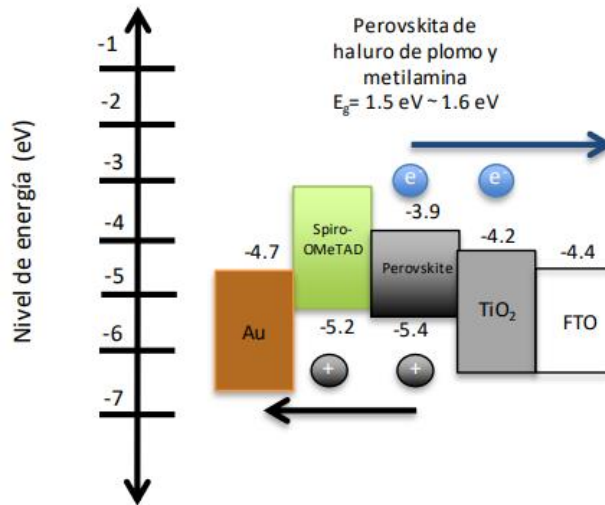


Figura 10. Diagrama de bandas de energía para una PSC con estructura FTO/TiO₂/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au [42].

El funcionamiento básico de una celda solar de perovskita consta de tres fases generales, primero; la generación de pares electrón-hueco tras la absorción de luz por parte de la perovskita, segundo; el transporte de portadores de carga mediante difusión y arrastre, tercero; transferencia del portador de carga a las respectivas capas de transporte y posteriormente a los electrodos para su extracción, ver Figura 11.

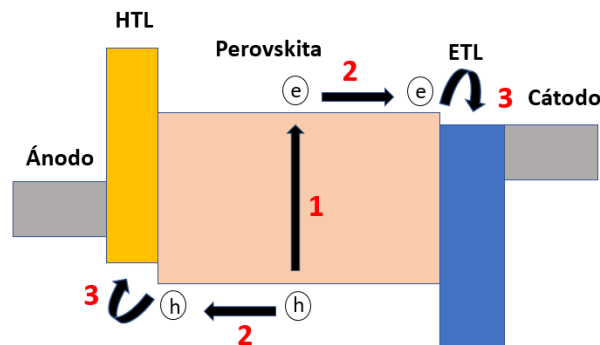


Figura 11. Funcionamiento de una celda solar de perovskita.

La capa de perovskita absorbe la luz para generar portadores de carga, estos electrones y huecos fotogenerados se atraen entre sí electrostáticamente, y se requiere una energía de enlace (E_B) para separarlos en portadores libres. Estas cargas libres son transportadas hacia las respectivas capas de transporte por difusión y arrastre inducidas eléctricamente. El transporte de portadores de carga está directamente relacionado con la estructura de bandas del material a través de sus masas efectivas. Las masas efectivas del electrón y del hueco ($m_{e,h}$) son inversamente proporcionales a la curvatura de las bandas de conducción y valencia respectivamente. Además, las movilidades de los portadores de carga y los coeficientes de difusión, indicativos de la eficiencia de transporte de portadores de un material, son inversamente proporcionales a las masas efectivas de los portadores [32].

La eficiencia de la recolección de portadores de carga depende de la vida útil de los portadores y de las longitudes de difusión. Estas longitudes de difusión son varias veces más largas que la longitud de absorción, lo que ayuda a la recolección eficiente de cargas. Si bien las buenas propiedades de transporte de la perovskita la convierten en un material adecuado para su uso en celdas solares, el rendimiento de la celda solar está fuertemente influenciado por la cantidad de pérdida por recombinación dentro del dispositivo. Se tiene conocimiento que el material de perovskita tiene defectos intrínsecos (de naturaleza iónica) con energías de formación bajas, que pueden migrar durante el funcionamiento de la celda.

Además de la generación y el transporte de carga, la recombinación de los portadores de carga y la migración de iones son los procesos físicos fundamentales que rigen el funcionamiento de las celdas solares de perovskita. La comprensión de la interacción entre estos procesos físicos es crucial para optimizar el rendimiento y la estabilidad de las celdas solares de perovskita.

Los portadores de carga libres en las celdas solares de perovskita pueden recombinarse de dos maneras, de forma radiativa y no radiativa. La recombinación radiativa o biomolecular ocurre cuando un electrón en la banda de conducción se recombina con un hueco en la banda de valencia para liberar un fotón de energía igual a la banda prohibida (E_g) del material. Bajo las fluencias solares, la recombinación radiativa se muestra débil en las celdas solares de perovskita [32].

Debido a la naturaleza policristalina de las películas de perovskita, la recombinación no radiativa puede ocurrir a través de trampas o defectos en el bulto (límites de grano) y/o en las interfaces (con las capas de transporte de carga). La tasa de recombinación asistida por trampa es descrita por las estadísticas de Shockley-Read-Hall (*SRH*).

La recombinación superficial en los electrodos (entre las capas de transporte y los electrodos) es otro tipo de recombinación no radiativa y ocurre cuando un portador de carga llega al electrodo equivocado (ánodo para electrones y cátodo para huecos) y se recombina con el portador de carga mayoritario en ese punto.

La recombinación Auger es una pérdida no radiativa que ocurre cuando un electrón y un hueco se recombinan para transferir su energía y momento a otro electrón (hueco) en la banda de conducción (valencia), en lugar de liberar un fotón. Se trata de tres portadores de carga y se pronuncia a altas densidades de portadores de carga. Bajo irradiación solar (intensidad de 1 sol), la recombinación Auger es insignificante en las celdas solares de perovskita [32]. La Figura 12 muestra los tipos de recombinación en un dispositivo semiconductor.

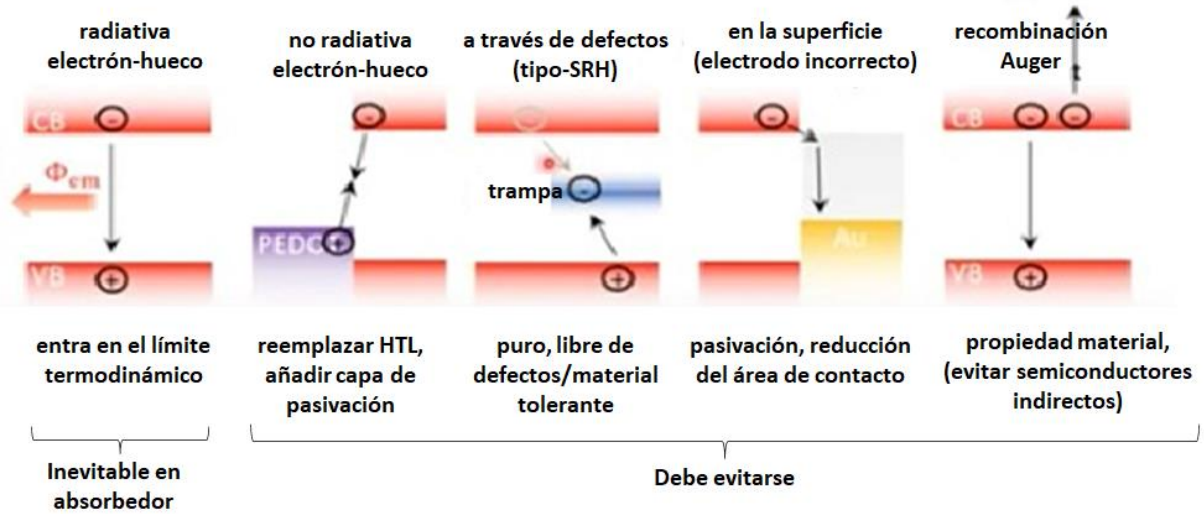


Figura 12. Tipos de recombinación en un dispositivo semiconductor.

Para comprender mejor la recombinación de los diferentes dispositivos se presenta la Figura 13. Considerando E_A la energía de activación, una $E_A < E_g$ se atribuye comúnmente a la recombinación de portadores de carga que no residen en los bordes de la banda del absorbedor, como por ejemplo en interfaces de heterouniones o superficies. Esto se debe a que la energía potencial de los pares electrón-hueco que se recombinan a través de una interfaz de heterounión, puede ser menor que la del absorbedor debido a un borde de banda de conducción (valencia) más bajo (más alto) del material adyacente [32]. Además, los estados de cola y los contactos no selectivos pueden conducir a un E_A reducido, como se ilustra en la Figura 13.

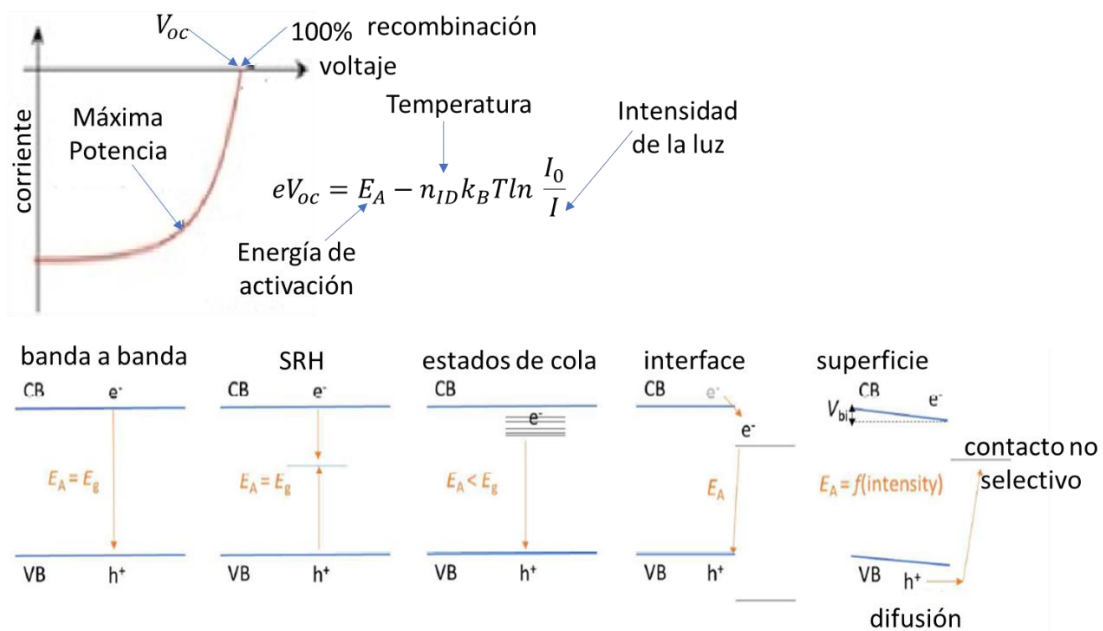


Figura 13. Ilustración del valor de E_A dependiente del proceso de recombinación. En azul se representa la banda de conducción y valencia del absorbedor (perovskita). Un $E_A < E_g$ se debe a la recombinación en las heterouniones, superficies o vía estados de cola.

La microestructura o morfología de la película delgada de perovskita policristalina puede tener un efecto significativo en el rendimiento y la estabilidad de la celda solar. Los límites de grano (*GB*) son omnipresentes en las películas policristalinas y se forman debido a una ruptura en la estructura cristalina del material. Las diferentes orientaciones de los granos de cristales vecinos dan lugar a dislocaciones, átomos fuera de lugar (intersticiales), vacancias, ángulos de enlace distorsionados y distancias de enlace en los *GB*. La microestructura está determinada por el tamaño de los cristalitos y su empaquetamiento (espacio entre ellos). Los cristales (o granos) están relativamente libres de defectos o trampas, pero la interfaz (límites de grano) entre ellos son sitios de acumulación de defectos. Esto queda claro a partir de las mediciones de fotoluminiscencia (*PL*), donde los granos generalmente muestran una emisión brillante y los límites de los granos son comparativamente oscuros, lo que corresponde a densidades de trampa más altas [32].

La baja naturaleza dieléctrica de los materiales empleados como HTL y ETL da como resultado una caída potencial significativa en estas capas de transporte. El campo eléctrico en la capa de perovskita es constante excepto en las interfaces con las capas de transporte donde la función de permitividad, cambia abruptamente.

Como consecuencia de la generación no uniforme de portadores de carga, las densidades de corriente exhiben una dependencia no lineal de la posición a pesar del campo eléctrico constante en la masa de perovskita. Sin embargo, en las capas de transporte, las densidades de corriente son constantes ya que la densidad de portadores mayoritarios (electrones en ETL y huecos en HTL) es significativamente mayor que la densidad de portadores minoritarios (huecos en ETL y electrones en HTL) y la recombinación radiativa es muy baja. Las densidades de carga son altas en los contactos, pero caen rápidamente en las capas delgadas de transporte, debido a la presencia del fuerte campo eléctrico y la baja conductividad de los materiales orgánicos. El perfil de generación no uniforme también da como resultado que la densidad de electrones sea mayor que la densidad de huecos en la masa de perovskita, a pesar de sus movilidades equilibradas.

La influencia de las movilidades de los portadores de carga en el rendimiento del dispositivo es de gran importancia, ya que el aumento de la movilidad da como resultado una extracción más rápida de los portadores, lo que reduce la densidad de portadores en el volumen de perovskita, lo que conduce a una baja recombinación de portadores. Esto se refleja en un *FF* y *J_{sc}* más altos que conducen a una eficiencia de conversión de energía (*PCE*) superior. Como la intensidad del campo eléctrico en la capa de perovskita no cambia, no hay influencia en el *V_{oc}*.

La presencia de barreras energéticas en los contactos para la inyección/extracción de carga también puede tener un papel perjudicial en el rendimiento del dispositivo. La reducción de las barreras energéticas (al modificar las funciones de trabajo de los contactos) da lugar a un aumento del potencial incorporado del dispositivo y esto conduce a un *V_{oc}* más alto. El aumento en la fuerza del campo eléctrico da como resultado una extracción de carga más rápida y un aumento en *FF*. La magnitud (altura) de las barreras energéticas depende de la elección de electrodos y capas de transporte que tengan diferentes funciones de trabajo y bandas prohibidas. La mitigación de estas barreras mediante la elección cuidadosa de los materiales es esencial para aumentar la eficiencia de un dispositivo [32].

2.4 Celdas solares de perovskita

El desarrollo en 2012 de una celda solar de perovskita altamente eficiente con durabilidad a largo plazo, después del primer intento de un sensibilizador de perovskita en 2009 representa un cambio de paradigma en la tecnología de celdas solares. Los haluros de plomo de metilamonio se confirmaron como materiales fotoactivos por primera vez a través de una celda solar sensibilizada por colorantes a base de electrolitos líquidos. El reemplazo del colorante orgánico convencional con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ resultó en eficiencias de conversión de potencia (*PCE*) de 3.1% y 3.8%, respectivamente, en un electrolito líquido a base de triyoduro / yodo [43] [44].

El *PCE* de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ aumentó al 6.5% en 2011 optimizando cuidadosamente el procedimiento de recubrimiento de perovskita y la formulación de electrolitos, pero era inestable. Esta inestabilidad se resolvió eventualmente adaptando conductores sólidos en lugar del electrolito redox líquido. Posteriormente se logró un *PCE* de hasta el 9.7%, incluso con una capa de TiO_2 de espesor submicrométrico [43].

Esta excelente propiedad fotovoltaica se debió principalmente al alto coeficiente de absorción de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, que se estima que es diez veces mayor que un colorante organometálico convencional [45].

El haluro mixto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ se desarrolló y aplicó a una capa de soporte de Al_2O_3 mesoporosa de inyección no electrónica, la llamada celda solar de perovskita de mesosuperestructura, que demostró un *PCE* de 10.9% [15]. Esto aclara aún más el papel bifuncional de los absorbedores de luz de perovskita. En las celdas solares de perovskita mesoscópicas de estado sólido, los poros en la película de óxido se llenaban típicamente con un material de transporte de huecos (HTM); este fue uno de los pasos de fabricación más críticos. El proceso de llenar los huecos con perovskita mejoró aún más el *PCE* al 12%, principalmente debido al mayor contacto entre el HTM y la capa superior de perovskita, junto con la alta concentración de perovskita en bulto [46]. Sobre la base de este concepto estructural, el procedimiento de dos pasos de la intercalación de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ después del depósito de PbI_2 en capas resultó en un *PCE* de 15% y un *PCE* certificado de 14.1% [47]. La estructura de heterounión plana y la capa de perovskita, formada a través de una técnica de coevaporación, propuesta para la meso-superestructura exhibió un *PCE* de 15.4% [48]. Debido a que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ tiene sus propias características de transporte de carga, ya no se requiere la inyección electrónica de un óxido como TiO_2 , según lo confirma el sistema Al_2O_3 [15].

El *PCE* más alto obtenido en celdas solares de perovskitas fue confirmado en 25.7%, de acuerdo con la tabla de registro de eficiencia de celdas solares proporcionada por el Laboratorio Nacional de Investigación Renovable (NREL), ver Figura 14 [49].

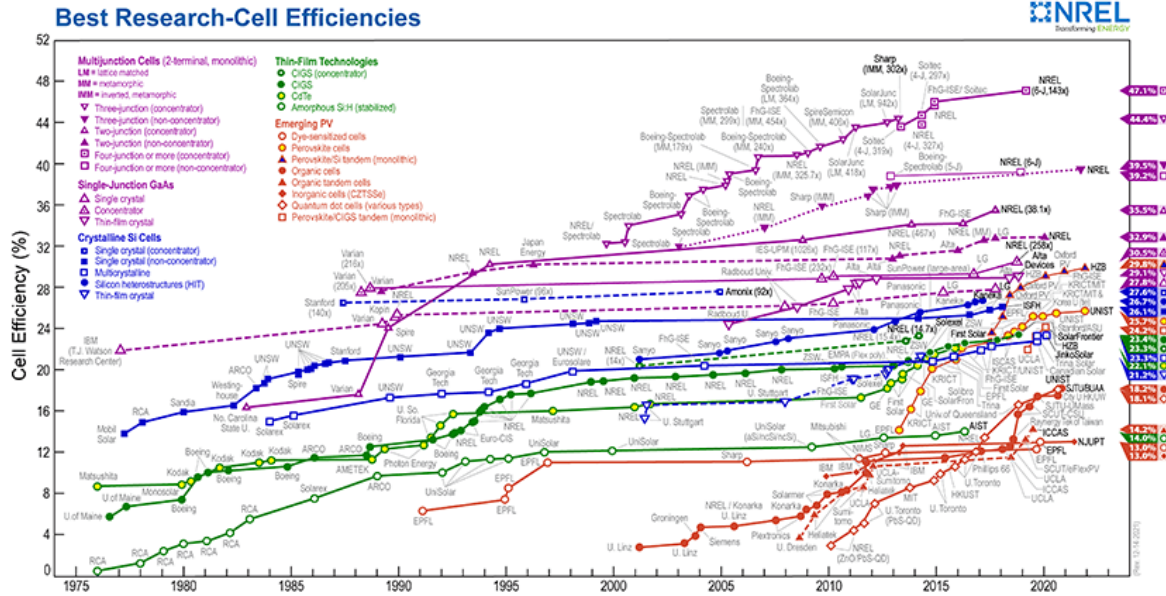


Figura 14. Récords de eficiencias en distintas tecnologías de celdas solares [49].

Los editores de la Revista Science han elegido la tecnología de celdas solares de perovskita como uno de los diez avances científicos más importantes [50].

Las celdas solares de perovskita son prometedoras como una alternativa más económica y eficiente a las celdas solares convencionales. A continuación, en la Figura 15 se muestra una vista lateral de la estructura de una celda solar de perovskita.

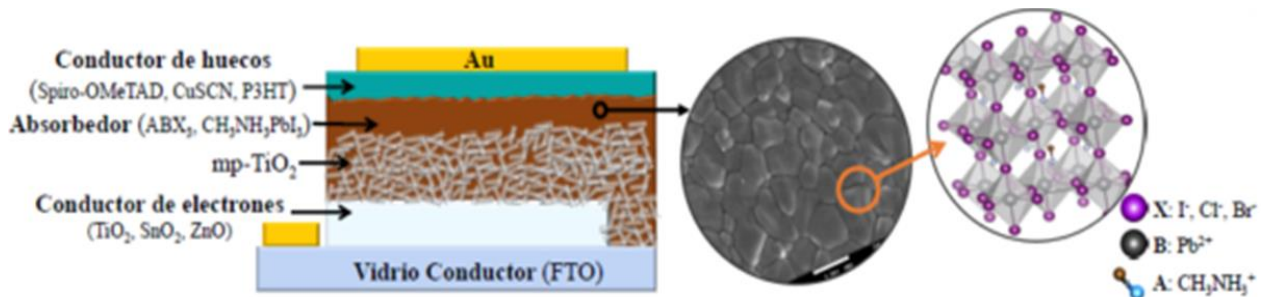


Figura 15. Vista lateral de una celda solar de perovskita [51].

2.5 Perovskita de haluros híbrida

Las celdas solares de perovskita híbridas orgánico-inorgánico han sido objeto de estudio debido a su alta eficiencia y bajo costo de fabricación [52].

Los materiales híbridos de perovskita poseen estructuras cristalinas y configuraciones electrónicas únicas, lo que resulta en sus excelentes propiedades optoelectrónicas, que incluyen un alto coeficiente de absorción, larga vida útil del portador y alta movilidad, estructura de banda sintonizable y alta tolerancia a los defectos. Inicialmente, Miyasaka et al. utilizaron perovskita como recolectores de luz en una celda solar sensibilizada por colorante a base de electrolitos líquidos, lo que proporcionó una eficiencia de conversión de energía (*PCE*) del

3,8%. Posteriormente, Park et al. introdujeron perovskita en celdas solares de perovskita de estado sólido y abrió un nuevo campo de investigación potencial en la comunidad fotovoltaica. En años posteriores, se ha observado una mejora sustancial en estos dispositivos gracias al desarrollo en la fabricación del dispositivo y comprensión de los materiales. Se reconoce que teniendo un control en la calidad de la película de perovskita permitirá obtener dispositivos con un rendimiento superior y una alta reproducibilidad [52].

A continuación, en la Tabla 1 se presentan diferentes estructuras y parámetros de celda solar basadas en perovskita reportadas, se puede notar que las mejores eficiencias (*PCE*) están representadas por aquellas constituidas por elementos como lo son: plomo (Pb) y haluros (Cl, I y Br).

Perovskita	Eg	Estructura del Dispositivo	Método de Depósito	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	REF.
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	1.55	Ag/ spiro-OMeTAD /Perovskite/Al ₂ O ₃ perovskite/TiO ₂ /FTO/Glass	Spin coating	1.02	18.0	0.67	12.3	[53]
MAPb (I _{1-x} Br _x) ₃	1.50	Au/PTAA/ TiO ₂ : MAPbX ₃ /bl-TiO ₂ /FTO	Spin coating	0.91	19.3	70.2	12.3	[17]
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	1.9	FTO/c- TiO ₂ /m-TiO ₂ /Perovskite /spiro-OMeTAD/Au	Spin coating	0.79	12		12.67	[54]
CH ₃ NH ₃ Pb(I _{1-x} Br _x) ₃	1.5	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ :Perovskite / Perovskite /spiro-OMeTAD/PTAA/ Au	Spin coating - tecnología de ingeniería de solventes (tolueno).	1.09	19.5	0.76	16.2	[55]
MAPbBr ₃		FTO/TiO ₂ /mp-TiO ₂ / Perovskite /spiro-OMeTAD/ Au	Spin coating - Evaporación Térmica	1.40	8.93	0.76	9.54	[56]
MASnBr ₂	1.75	FTO/c- TiO ₂ /m-TiO ₂ : perovskite/Spiro-OMeTAD/Au	Spin-coating	0.68	16.30	48	5.73	[16]
MASnI ₃	1.23	FTO/c- TiO ₂ /m-TiO ₂ : perovskite/Spiro-OMeTAD: H-TFSIc:tBP/Au	Spin-coating	0.88	16.8	42	6.4	[57]
FASnI ₃		ITO/PEDOT:PS S/perovskite/C60/BCP/Ag	Spin-coating con adición de polvos de Sn	0.58	17.5	66.3	6.75	[58]
FASnI ₃	1.4	ITO/PEDOT:PS S/perovskite/C60/BCP/Ag	Spin-coating con goteo de éter dietílico y aditivo de SnF ₂	0.465	22.07	60.67	6.22	[59]
CsSnI ₃ QR		ITO/ TiO ₂ /Perovskite /Spiro-MeOTAD/Au	Spin-coating	0.86	23.2	65	12.96	[60]
CsSnBr ₃	-	-	-	0.85	21.23	58	10.46	[60]

$(\text{FA})_{0.75}(\text{MA})_{0.25}\text{SnI}_3$	1.33	ITO/PEDOT:PS S/Perovskite/C6 0/BCP/Al	Spin-coating con adición de SnF2 en goteo de cloro benceno and post recocido	0.55	24.3	67.3	9.06	[61]
$(\text{PEA})_2(\text{FA})_{24}\text{Sn}_{25}\text{I}_{76}$		ITO/PEDOT:PS S/Perovskite/C6 0/BCP/Al	Spin-coating con gotero de éter dietílico y aditivo SnF2	0.525	24.1	71	9.0	[62]
Ag_3BiI_6	1.83	FTO/c- TiO ₂ /m- TiO ₂ /Ag3BiI6/P TAA/Au	Spin-coating	0.63	10.7	64	4.3	[63]
$\text{Ag}_2\text{BiI}_5:\text{BiI}_3$	1.83	FTO/c- TiO ₂ /m- TiO ₂ /Ag2BiI5: BiI ₃ /Spiro- OMeTAD/Au	Spin-coating con goteo de éter	0.614	6.329	59.34	2.31	[64]
$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x}$	2.01	FTO/c- TiO ₂ /m- TiO ₂ /Perovskite /Spiro- OMeTAD/Au	Spin-coating con goteo de tolueno	0.69	5.04	63	2.19	[65]
MASnSI_2	2.03	FTO/c- TiO ₂ /m- TiO ₂ /Perovskite /PCPDTBT/PE DOT:PSS/Au	Spin-coating y recocido	0.65	8.12	58.5	3.08	[66]
Sn4+ substituted $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	1.55	ITO/Cu:NiO/Pe rovskite/ZnO- NPs/Al	Spin-coating con goteo con cloro benceno	0.56	8.32	58	2.7	[67]
$(\text{N-EtPy})[\text{SbBr}_6]$	1.65	TO/c- TiO ₂ /(N- EtPy)[SbBr6]/P 3HT/Au	Spin coating	1.285	5.1	58	3.8	[68]
$\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$		FTO/ TiO ₂ /FA0.85Cs 0.15PbI3/spiro with H3PO4 acid/Ag	Spin-coating	1.06	21.90	0.76	17.6	[69]
MAGeI_3	2	Glass/FTO/m- TiO ₂ : Perovskite / Perovskite /spiro- OMeTAD/ Au	Spin coating	0.15	4		0.11	[70]
CsGeI_3	1.6	Glass/FTO/c- TiO ₂ / Perovskite /spiro- OMeTAD/ Au	Spin coating	0.074	5.7		0.2	[34]
FASnI_3	1.4	ITO/PEDOT:PS S/Perovskite / PCBM/Al	Spin coating	0.465	22.07	60.67	6.22	[70]
CsSnI_3	1.3	ITO/CsSnI3/Au /Ti	Spin coating	0.42	4.80	22	0.88	[70]
CsSnI_3		ITO/NiO _x /Perov skite / PCBM/Al	Spin coating	0.52	10.21	62.5	3.31	[70]
Cs_3BiI_9	2.2	-	Spin coating	0.85	2.15	0.60	1.09	[70]
AgBiI_7	1.87	-	Spin coating	0.56	3.30	67.41	1.22	[70]
$\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$		ITO/PEDOT:PS S/Perovskite/PC BM/Al	Spin coating	0.415	0.342	0.45	0.017	[70]

Tabla 1. Celdas solares reportadas basadas en perovskitas: estructura, método de depósito, ancho de banda energética, y parámetros de la celda (V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE).

2.6 Arquitecturas de las celdas solares de perovskitas de haluros híbridas

Existen dos tipos de arquitectura de celda solar de perovskita (*PSC*) “*n-i-p*” o “*p-i-n*”, según la disposición que se tenga de la capa de transporte de electrones y de la capa de transporte de huecos [34].

La *PSC* de tipo *n-i-p* y *p-i-n* se puede clasificar adicionalmente en configuraciones planas o mesoporosas. Ambas configuraciones de dispositivos, en general, constan de cinco capas diferentes que son:

- El óxido conductor transparente (TCO) como el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) o el óxido de indio-estaño (ITO).
- La capa transportadora de electrones (ETL) planar o mesoporoso.
- La capa de absorción de luz basada en materiales de perovskita.
- El material de transporte de huecos (HTL).
- El electrodo metálico o no metálico como oro (Au), plata (Ag) o carbono (C) [30] [34].

En la Figura 16 se ilustran las arquitecturas de dispositivos de *PSC* más comunes. La estructura mesoporosa convencional *n-i-p* fue la primera en ser probada, en la cual el tinte de captación de luz fue reemplazado por semiconductores de perovskita de haluro de plomo en una arquitectura tradicional de tipo DSSC.

El interés en las celdas solares de perovskita aumentó cuando se formaron las llamadas estructuras de dispositivos mesoporosas, ver Figura 16a, al sustituir el electrolito líquido con un material conductor de huecos en estado sólido. El ensamblaje comienza con un cátodo de vidrio transparente seguido del material de transporte de electrones (ETM), luego en la estructura se colocan en capas un óxido metálico mesoporoso que contiene perovskita, seguido del material de transporte de huecos (HTM), y se finaliza con un ánodo metálico [71].

Este avance inicial en las *PSC* creó un importante campo de interés para los investigadores fotovoltaicos y, en consecuencia, condujo al desarrollo de otras configuraciones de dispositivos *PSC*, ver Figura 16b-d [71].

La arquitectura plana es una evolución de la estructura mesoporosa, donde la capa de captación de luz de perovskita se intercala entre el ETM y el HTM. La ausencia de una capa de óxido de metal mesoporoso conduce a una estructura general más simple.

Es posible lograr una alta eficiencia sin la capa mesoporosa controlando cuidadosamente las interfaces entre las diferentes capas que componen el *PSC* (la capa absorbadora de perovskita, la ETL, la HTL, los electrodos). Con los mismos materiales y enfoque, una *PSC n-i-p* plana muestra un mayor V_{oc} y J_{sc} en relación con un dispositivo *PSC* mesoporoso; sin embargo, se observó que la configuración plana también tuvo una histéresis $J-V$ más severa que pone en duda la precisión de las eficiencias reportadas [71].

Kim et al también observaron que el problema de histéresis $J-V$ depende significativamente de los materiales de transporte de huecos de tipo p y descubrió que el comportamiento de histéresis puede volverse insignificante con una capacidad reducida, que se puede hacer reemplazando Spiro-OMeTAD, con poli (3,4-etilendioxitiofeno) -poli (sulfonato de estireno) (PEDOT: PSS) o cualquier otro material inorgánico que transporte huecos [71].

Sin embargo, el comportamiento de histéresis $J-V$ también depende de la dirección, velocidad de exploración de voltaje, y el rango del mismo. Para contrarrestar este problema, se incorporó una delgada capa mesoporosa dentro de la estructura plana $n-i-p$ PSC [71].

Hasta ahora, el mejor dispositivo mesoporoso $n-i-p$ ha exhibido un PCE 21.6%, mientras que la mayor eficiencia reportada de una celda plana $n-i-p$ es de 20.7%. Aunque el PSC mesoporoso muestra una mejor eficiencia que la estructura plana, se requiere tener una capa mesoporosa más delgada (menor a 300 nm). Además, el dispositivo plano podría fabricarse con un proceso de baja temperatura a diferencia de la estructura mesoporosa. Sin embargo, se requiere un mejor control de la capa absorbidora de perovskita para el sistema de materiales híbridos [71].

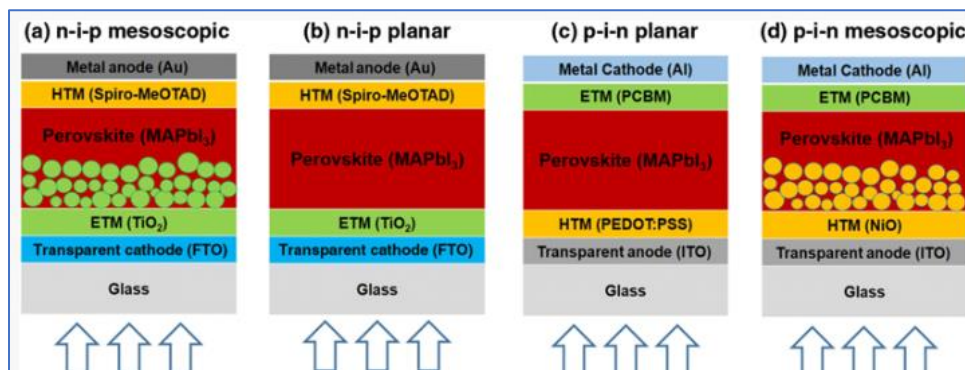


Figura 16. Esquema de las estructuras típicas de las celdas solares de perovskita (a) $n-i-p$ mesoporosa, (b) $n-i-p$ plana, (c) $p-i-n$ plana, y (d) $p-i-n$ mesoporosa [71].

2.7 Descripción de las capas en una celda solar de perovskita

2.7.1 Sustratos

Para la configuración en superestrato, el sustrato debe ser transparente, y el contacto frontal se realiza mediante un óxido conductor transparente depositado sobre el sustrato. Para la configuración en sustrato, éste puede ser un metal o una capa metálica depositada sobre un vidrio o un polímero que actúan como contacto posterior. El sustrato es, en principio, un componente pasivo o inactivo en la estructura y debe ser estable a nivel mecánico, presentar un coeficiente de dilatación similar al de las capas depositadas y ser inerte químicamente durante el proceso de fabricación. Por otro lado, un sustrato que sea conductor eléctrico se puede utilizar como contacto frontal o posterior, mientras que sustratos aislantes permiten realizar celdas que se interconectan de forma monolítica en el mismo proceso de fabricación del módulo. Adicionalmente, un proceso de fabricación o depósito a alta temperatura obliga a utilizar materiales cerámicos o vidrios especiales como sustratos, que suelen resultar caros,

mientras que procesos a baja temperatura permiten el uso de sustratos más baratos, como lo son los flexibles de PET.

2.7.2 Óxido conductor transparente

En general, los óxidos conductores transparentes son semiconductores de tipo-*n* degenerados con buena conductividad eléctrica (lo que permite realizar contactos con baja resistencia de contacto) y alta transparencia en el rango visible del espectro (que asegura que buena parte de la luz incidente alcance la capa absorbidora). En principio, se persigue un incremento de la movilidad en esta capa, pero es preferible mejorar su cristalinidad en lugar de aumentar la concentración de portadores, porque esto reduce su transparencia. Algunos de los óxidos más investigados son el ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), el SnO_2 , o el $\text{ZnO}:\text{In}$, que muestran resistividades del orden de $10^{-4} \Omega\text{cm}$ y transmitancias por encima del 80%. Los TCO permiten el depósito de una capa compuesta doble, formada por una capa de conductividad muy alta (que favorece la baja resistencia de contacto y el flujo lateral de la corriente) y otra de alta resistividad que reduce los efectos de fugas de corriente a través de la capa ventana. Los dispositivos de CdTe y CIGS más eficientes utilizan este tipo de capas dobles. Los TCO (mono y bicapa) admiten además el texturizado, aspecto que se utiliza en celdas de silicio para mejorar la absorción luminosa.

2.7.3 Capa ventana

La capa ventana realiza aproximadamente el papel del emisor en una unión *p-n* de una celda cristalina, pero con el requisito adicional de no absorber radiación para que la luz alcance la zona de la unión y la capa absorbidora. En esta capa, por tanto, no se produce corriente fotogenerada. Así, la banda de energía de esta capa ventana debe ser tan alto como sea posible (para minimizar su absorción óptica) mientras que su espesor debe ser muy delgado para no incrementar la resistencia serie. En cuanto a la unión, es importante que no aparezcan saltos o discontinuidades (o se reduzcan en lo posible) en la banda de conducción al formar una heteroestructura porque mejora las propiedades de transporte de los portadores.

Actualmente se están investigando otro tipo de ventanas para el CIGS y así evitar los problemas derivados de la elevada toxicidad del Cd. El CdS presenta un gap relativamente bajo, lo que empeora la absorción en la región azul del espectro (tanto en el CdTe como en el CIGS) por lo que se recurre a utilizar capas muy delgadas. En el caso del a-Si se utilizan habitualmente estructuras *p-i-n*, formadas por dos regiones de tipo-*p* y de tipo-*n* muy delgadas en torno a una capa intrínseca. Las capas *p* o *n* actúan como ventanas para la capa intrínseca puesto que, gracias a su elevado coeficiente de absorción, es suficiente que las capas dopadas tengan espesores del orden de los 10 nm.

2.7.4 Capa absorbedora

La capa absorbedora corresponde a la región intrínseca en una unión *p-i-n* de una celda cristalina, y es la responsable de la fotogeneración de portadores.

Para una *PSC* la capa de perovskita es la capa fotoactiva en la región visible del espectro electromagnético. Es responsable de absorber fotones y generar cargas libres ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y las perovskitas cúbicas y tetragonales relacionadas son semiconductores de banda prohibida directa).

La forma $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pura tiene un intervalo de banda de 1.57 eV (el inicio de la absorción óptica es de 800 nm) y su coeficiente de absorción ($10 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a $10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) es extremadamente elevado en todo el espectro visible y parte del infrarrojo. de forma similar a la mayoría de otros semiconductores directos de banda prohibida utilizados en energía fotovoltaica [46].

El depósito de capas de perovskita con altas longitudes de difusión es otro aspecto clave para obtener eficiencias de conversión de alta potencia. Aunque el efecto electrónico de los límites de grano aún no está del todo claro, pero es un objetivo general obtener granos de mayor tamaño. La alta cristalinidad y la baja concentración de defectos que potencialmente pueden actuar como centros de estados atrapados y recombinación, también son objetivos usualmente buscados. La mayoría de las perovskitas orgánico-inorgánicas se depositan en solución y no pueden soportar tratamientos a alta temperatura prolongados pues tienden a degradarse o descomponerse, perdiendo de este modo su característica de material absorbedor.

2.7.5 Capa transportadora de huecos (HTL)

Cuando el dispositivo está iluminado por el sol, los excitones se crean en la capa absorbente, los excitones son extraídos por la capa transportadora de electrones/huecos y finalmente se recogen las cargas en los electrodos apropiados como se muestra en la Figura 17. La investigación para fabricar capas activas de calidad superior para lograr una mayor eficiencia todavía está en marcha. Además, se están llevando a cabo esfuerzos adicionales para modificar y mejorar los HTL para mejorar el rendimiento general del dispositivo y lograr una mejor estabilidad a partir de su naturaleza higroscópica. Además, es importante considerar las características fotovoltaicas tales como voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), factor de relleno (FF), eficiencia de conversión de fotón incidente ($IPCE$) y el rango de respuesta de la celda solar para un mejor rendimiento del dispositivo en la tecnología fotovoltaica.

Hasta ahora, existe un gran número de informes sobre diversos HTL orgánicos como espiro-OMeTAD, PEDOT: PSS, PTAA y P₃HT que se han utilizado para proporcionar un mayor voltaje de circuito abierto y lograr mayores eficiencias, sin embargo, el desarrollo industrial y el potencial de mercado de los *PSCs* es restringido debido a su alto costo e inestabilidad en el agua, el calor y la luz. Para superar estos inconvenientes, deben identificarse los HTL alternativos, que son económicos y estables en condiciones favorables. Esto ha llevado a la identificación de transportadores de huecos inorgánicos efectivos tales como NiO, CZTS,

Cu_2O , CuO , CuI , CuCrO_2 , CuGaO_2 , MoOx (como una capa intermedia), que son baratos, abundantes, no tóxicos y energéticos no intensivos.

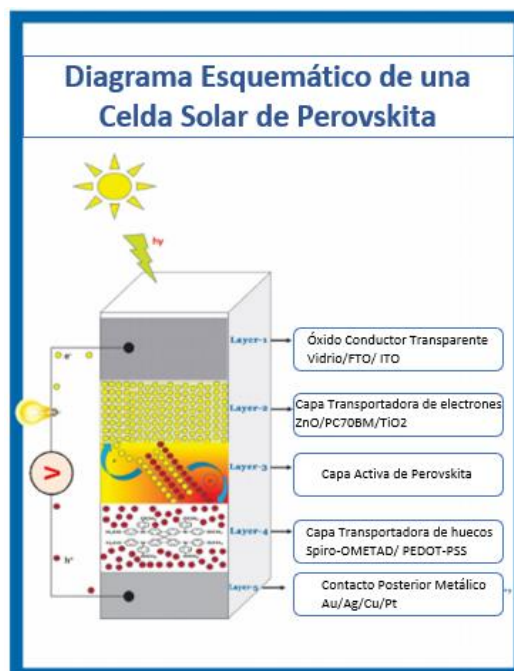


Figura 17. Representación esquemática de la función de las capas en celdas solares de perovskita [72].

2.7.6 Capa transportadora de electrones (ETL)

Hasta ahora los Materiales de transporte de electrones inorgánicos ETL de TiO_2 se han utilizado en las *PSC* con mayor frecuencia. Las tasas de inyección de electrones desde el absorbente de perovskita hasta los ETL de TiO_2 son muy rápidas, pero las tasas de recombinación de electrones también son muy altas debido a la baja movilidad de los electrones y las propiedades de transporte. Por lo tanto, existe la necesidad e interés de intentar investigar algunos ETL alternativos, para obtener *PSC* eficientes. Se sabe que el ZnO tiene mayor movilidad de electrones (movilidad masiva: $205 - 300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), lo que lo convierte en un candidato ideal para un contacto selectivo de electrones. Las películas y nanopartículas de ZnO se han introducido en los *PSC* como ETL, mostrando una *PCE* de 11.13% y 15.7%, respectivamente [73].

Sin embargo, el ZnO sufre el problema de la inestabilidad química. Por lo tanto, algunos investigadores han intentado encontrar otros nuevos materiales funcionales como ETL.

Recientemente, el SnO_2 se ha convertido en otro ETL prometedor con una banda de energía amplia, alta transparencia y gran movilidad de electrones (movilidad de: $240 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Li et al. [74] emplearon con éxito las películas de nanopartículas de SnO_2 como ETL en una *PSC*; combinado con un tratamiento con TiCl_4 , la eficiencia del dispositivo superó el 20%. Dong et al. investigaron más a fondo las *PSC* mesoscópicas basadas en SnO_2 y observaron

que el rendimiento fotovoltaico de las *PSC* era altamente dependiente de los medios de medición. Song et al demostraron que las *PSC* planas a base de una capa compacta de SnO₂ procesadas a baja temperaturas, podrían alcanzar un *PCE* alto de 13.0%, y son altamente duraderas con la exposición al ambiente durante 30 días [73].

También se tienen los materiales de transporte de electrones orgánicos que han evolucionado; los OPV, el fullerenos y sus derivados son los materiales tipo n más utilizados como ETL en *PSC* invertidas. El C₆₀ y sus derivados con diferentes niveles de energía y movilidad de electrones, como PC₆₁BM, ICBA y PC₇₁BM, son candidatos ideales como materiales eficientes de extracción de electrones debido a su fabricación a baja temperatura, alineación adecuada del nivel de energía y movilidad óptima de los electrones. Los niveles de energía de algunos ETL (ETL orgánicos e inorgánicos) utilizados en las *PSC* se muestran en la Figura 18.

Yang et al utilizaron varios derivados de fullerenos como ETL en *PSC* planas invertidas obteniendo la mayor eficiencia del 3.9% [73].

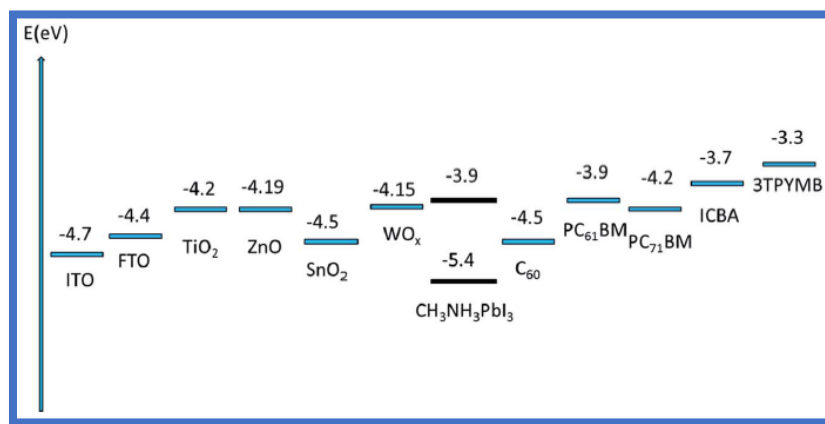


Figura 18. Diagrama de niveles de energía que muestra los niveles mínimos de banda de conducción / LUMO de varios ETL [73].

2.7.7 Contacto posterior

En dispositivos policristalinos el contacto posterior se aplica en el absorbente de tipo-*p* tanto en configuraciones sustrato como en superestrato. Para formar un buen contacto óhmico, se requiere que el metal utilizado tenga una función de trabajo mayor que la del semiconductor tipo-*p*.

En el caso del CIGS en configuración sustrato, se ha utilizado molibdeno debido a su naturaleza inerte en las condiciones corrosivas de depósito del CIGS y al buen contacto óhmico resultado de la formación de una capa intermedia de MoSe₂. En configuraciones superestrato se utilizan películas de Pt o Ti para el contacto. En el caso del CdTe, no existen metales con funciones de trabajo adecuadas (>4.5 eV) y a un bajo costo para realizar estos contactos y suele emplearse Au o Ni. También se ha recurrido a depositar una capa intermedia de ZnTe:Cu entre el CdTe y el metal para mejorar el contacto óhmico.

Para dispositivos de silicio depositado, los contactos se realizan en la capa tipo-*n* mediante Ag o Al. Sin embargo, la interfase a-Si/metal presenta pérdidas ópticas a longitudes de onda largas por lo que se utiliza como contacto posterior una capa doble de ZnO/Ag o ZnO/Al que aumenta la reflectancia interna y permite mejorar la absorción del dispositivo.

Para el depósito de contactos metálicos existen varias técnicas de depósito, comúnmente para las *PSC* se utiliza el método de evaporación térmica en alto vacío, ya que, el depósito es uniforme y no se dañan con parámetros bajos de depósito (corriente y voltaje), de lo contrario la capa transportadora de huecos (HTL) podría presentar problemas ya que es un material orgánico y no resiste altas temperaturas, por lo tanto, se degrada fácilmente en estas condiciones.

Es muy común el uso de un contacto metálico de oro (Au) en celdas solares de perovskita, se depositan entre 80 a 100 nm de oro. El metal para depositar es importante ya que este depende que se forme un buen contacto óhmico y mejore el desempeño del dispositivo fotovoltaico.

Capítulo 3 Simulación de celdas solares

3.1 Introducción

La simulación de un dispositivo como lo pueden ser entre otros una celda solar, permite mostrar el funcionamiento físico, la viabilidad de un modelo físico y es una forma importante de comprender el funcionamiento del dispositivo, así como los parámetros del dispositivo que pueden afectar su funcionamiento y el rendimiento, con la ventaja de que sin la necesidad de esperar mucho tiempo o gastar recursos, puedan obtenerse resultados preliminares y representativos.

Una herramienta de modelado de celdas solares puede ser capaz de resolver las ecuaciones básicas de semiconductores, como lo es la ecuación de Poisson y la ecuación de continuidad.

Para simular celdas solares reales, el software de modelado de dispositivos debe cumplir numerosos requisitos adicionales. Ellos deben poder simular varias capas las cuales conforman a la celda solar. Además, la herramienta de simulación debe ser capaz de dar la respuesta y tratar correctamente el problema de recombinación y defectos de las capas. También, podrá calcular y simular las mediciones electroópticas en condiciones de iluminación y oscuridad, es decir características de $J-V$, capacitancia y respuesta espectral.

Para medir y analizar los diferentes parámetros de las celdas solares, existen numerosas herramientas disponibles y se utilizan de manera eficiente para el modelado de dispositivos.

Los ingenieros e investigadores están utilizando diferentes tipos de software de simulación fotovoltaica. Los programas de software más utilizados se enlistan a continuación [75].

- *SCAPS – 1D* (Solar Cell Capacitance Simulator)
- *AMPS– 1D* (Analysis of Microelectronics and Photonics Structures)
- *SILVACO*
- *TCAD*
- *AFORS – HET* (Automat FOR Simulation of HETerostructures)
- *PC1D*
- *ASA* (Amorphous Semiconductor Analysis)

SCAPS-1D es un programa de simulación de celdas solares unidimensional desarrollado en el departamento de Electrónica y Sistemas de Información (ELIS) de la Universidad de Gent, Bélgica. Varios investigadores han contribuido a su desarrollo como lo son: Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen y Stefaan Degraeve.

SCAPS-1D se desarrolló originalmente para estructuras celulares de las familias CuInSe_2 y CdTe . Sin embargo, se han ido mejorado sus capacidades para que sea igualmente aplicable a celdas solares cristalinas (familia de Si y GaAs de) y celdas amorfas (a-Si y microamorf-Si), y celdas solares de perovskita.

En este trabajo de investigación se utilizó SCAPS-1D debido a la extensa literatura disponible sobre el modelado de dispositivos fotovoltaicos y el análisis del rendimiento de las celdas solares basadas en perovskitas, además de ser un software de acceso libre [75].

Cuando se realiza el modelado de dispositivos, los parámetros de entrada o los parámetros físicos son los requisitos fundamentales que permitirán resolver las ecuaciones básicas de semiconductores, ver Tabla 2.

A continuación, se presenta una descripción general de las principales características de este software:

- Puede simular hasta 7 capas semiconductoras.
- Casi todos los parámetros se pueden graduar (es decir, dependiendo de la composición local o de la profundidad en la celda), ver Tabla 2.
- Mecanismos de recombinación: banda a banda (directa), Auger y tipo SRH.
- Niveles de defectos: en bulto o en la interfaz.
- Niveles de defecto, tipo de carga: sin carga (idealización), monovalente (donante único, aceptor), divalente (doble donante, doble aceptor, anfótero), multivalente (definido por el usuario).
- Niveles de defectos, distribuciones energéticas: un solo nivel, uniforme, Gauss, cola o combinaciones.
- Niveles de defecto, propiedad óptica: posible excitación directa con luz (efecto fotovoltaico de impurezas, IPV).
- Niveles de defectos, transiciones metaestables entre defectos.
- Contactos: función de trabajo o banda plana.
- Tunelización: tunelización dentro de la banda (dentro de una banda de conducción o dentro de una banda de valencia); tunelización hacia y desde los estados de la interfaz.
- Generación: ya sea a partir de un cálculo interno o del archivo proporcionado por el usuario.
- Iluminación: se tiene una variedad de espectros estándar y otros incluidos (AM0, AM1.5D, AM1.5G, AM1.5G edición 2, monocromático, blanco, etc.)
- Iluminación: desde el lado p o desde el lado n ; corte y atenuación del espectro.
- Punto de trabajo para cálculos: tensión, frecuencia y temperatura.
- El programa calcula bandas de energía, concentraciones y corrientes en un punto de trabajo dado.
- Cálculos por lotes posibles; presentación de resultados y ajustes en función de los parámetros del lote.
- Carga y guardado de todas las configuraciones; puesta en marcha de SCAPS-1D en una configuración personalizada; un lenguaje de script que incluye una función de usuario gratuita.
- Interfaz de usuario muy intuitiva.
- Una función de lenguaje de script para ejecutar SCAPS-1D desde un "archivo de script".
- Una función de ajuste de curva incorporada.
- Un panel para la interpretación de medidas de admitancia.

PARÁMETRO	SÍMBOLO	UNIDADES
Espesor de la capa	W	(nm)
Ancho de Banda de energía	E_g	(eV)
(Banda de conducción) Densidad de estados efectiva	N_C	(cm^{-3})
(Banda de Valencia) Densidad de estados efectiva	N_V	(cm^{-3})
Permitividad dieléctrica	ϵ_r	-
Afinidad del electrón	X	(eV)
Movilidad de huecos	μ_p	(cm^2/Vs)
Movilidad del electrón	μ_e	(cm^2/Vs)
Concentración de dopaje de electrones	N	(cm^{-3})
Concentración de dopaje de huecos	P	(cm^{-3})
Coefficiente de absorción	A	(cm^{-1})
Concentración de defectos en bulto	N_T	(cm^{-3})
Captura en la sección transversal	Σ	(cm^2)
Nivel de energía del defecto	E_T	(eV)
Función del metal	Φ_M	(eV)

Tabla 2. Parámetros físicos para el modelado numérico en SCAPS-1D.

La simulación del dispositivo tiene como objetivo número uno la comprensión y verificación del comportamiento del dispositivo, y el segundo mediante el uso de parámetros físicos dados predecir los resultados de la celda solar.

Para el modelado, se recopilan parámetros físicos o de entrada a partir de datos experimentales de dispositivos publicados en la literatura. SCAPS-1D ofrece una única simulación de las curvas características J - V , C - V , C - f y respuesta espectral (QE) [75].

3.2 Interfaz del panel de inicio de SCAPS-1D

A continuación, en la Figura 19 se muestra la interfaz del panel de inicio de SCAPS-1D.

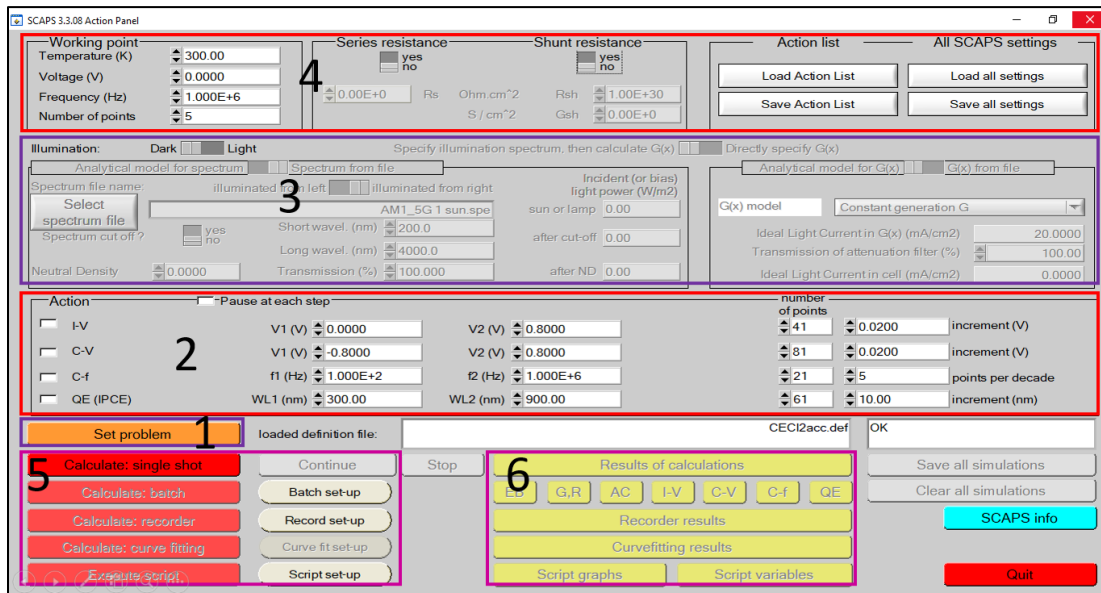


Figura 19. Interfaz del panel de inicio del simulador SCAPS-1D.

La descripción general de estas secciones se describe a continuación:

- La sección 1 es "Establecer problema" para la definición del problema de la estructura de una celda solar. La definición del problema tiene principalmente los detalles sobre las propiedades físicas de las diferentes capas del dispositivo. Al hacer clic en el botón "Establecer problema" se abre otro panel, donde definimos diferentes propiedades físicas de cada una de las capas de la celda solar.
- La sección 2 es el panel "Acción" para diferentes mediciones de simulaciones y configuraciones de escala de lectura. Esta sección incluye ajustes y calibración de la escala de características $I-V$, medidas de eficiencia cuántica (QE), medidas de capacitancia-voltaje ($C-V$) y medidas de frecuencia de capacitancia ($C-f$).
- La sección 3 es "Iluminación" para la selección de condiciones de luz y oscuridad para estándares de simulación y espectro.
- La sección 4 es "Punto de trabajo" para la configuración de los valores de temperatura de trabajo y la adición de resistencias en serie o en derivación si es necesario.
- La sección 5 es para cálculos de un solo disparo, cálculos por lotes y ajuste de curvas para un dispositivo simulado. Aquí también se seleccionan los valores de lote y sus parámetros.
- Sección 6 "Resultado de los cálculos" para la medición y visualización de los resultados del dispositivo simulado, como las características de la banda de energía (EB), $I-V$, QE , $C-V$ y $C-f$ [75].

3.3 Interfaz definición de problema

La definición del problema tiene principalmente los detalles sobre las propiedades físicas de las diferentes capas del dispositivo. Al hacer clic en el botón “Establecer problema” se abre otra interfaz, donde definimos diferentes propiedades físicas de la capa; también se denomina "Interfaz de definición de dispositivo" y se muestra en la Figura 20.

Esta interfaz juega un papel importante en la simulación de dispositivos debido a que define o establece diferentes capas de parámetros físicos y visualización de la estructura del dispositivo.

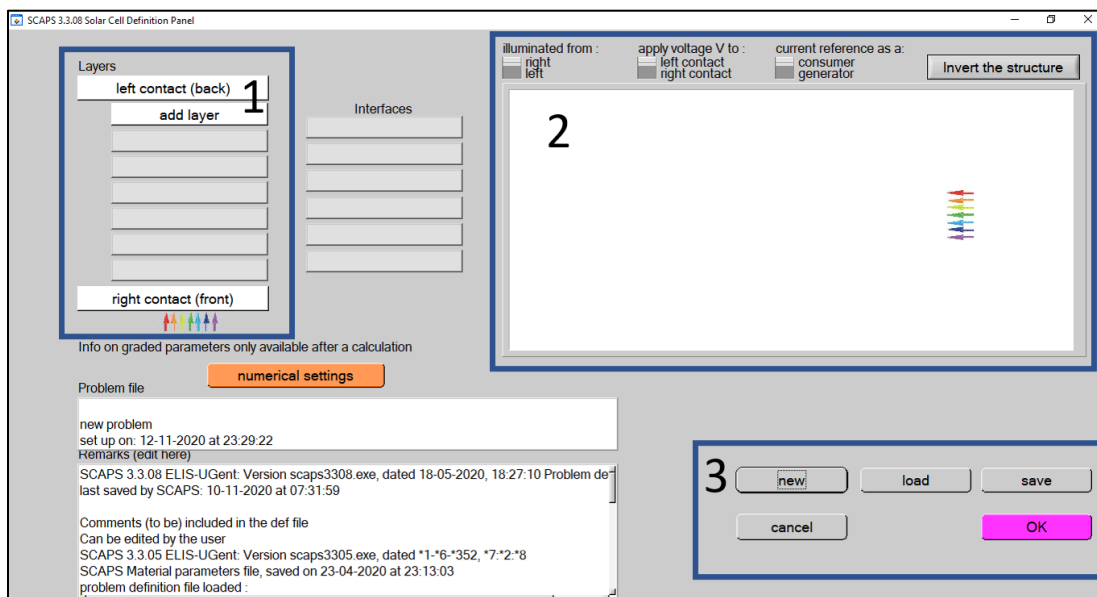


Figura 20. Interfaz de definición de dispositivo.

Hay tres partes importantes en la interfaz de definición de dispositivos y los detalles de estas secciones se muestran a continuación:

- La sección 1 es para la definición de una capa diferente de la estructura del dispositivo con contacto frontal y posterior. Podemos simular un dispositivo estructurado de hasta 7 capas como máximo, al dar clic en “add layer” permitirá ir agregando una nueva capa a la simulación.
- La sección 2 es para mostrar o visualizar la estructura definida del dispositivo fotovoltaico con contacto frontal y posterior. Los botones adicionales son para la selección de iluminar el dispositivo desde el lado del contacto posterior o desde el lado del contacto frontal, el voltaje aplicado a un dispositivo y la referencia de corriente.
- Las secciones 3 tienen botones para guardar el archivo de definición en la biblioteca SCAPS-1D y cargar los archivos de definición de la estructura del dispositivo. Los botones “cancelar” y “aceptar” son para salir o ingresar a la interfaz de definición del dispositivo y regresar al usuario en la interfaz de inicio [38].

3.4 Agregar capas al dispositivo de celda solar.

A continuación, se muestra la ventana que se despliega al dar clic en “add layer”, en donde podemos colocar nombre de la capa a simular, así como todos los parámetros ópticos y eléctricos del material, también se pueden agregar defectos, ver Figuras 21 y 22.

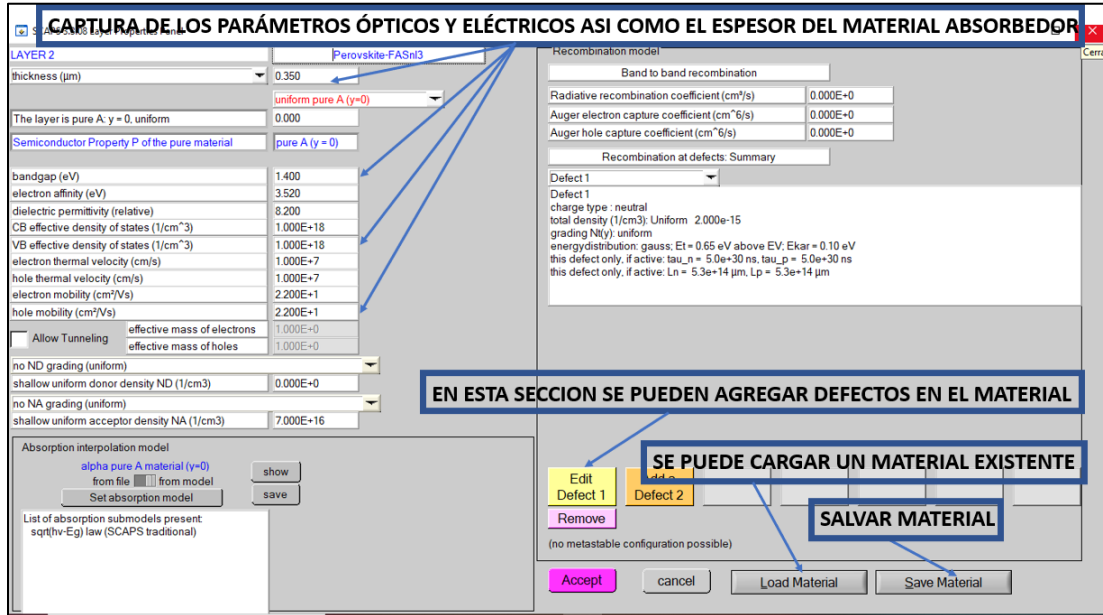


Figura 21. Parámetros ópticos y eléctricos del material.

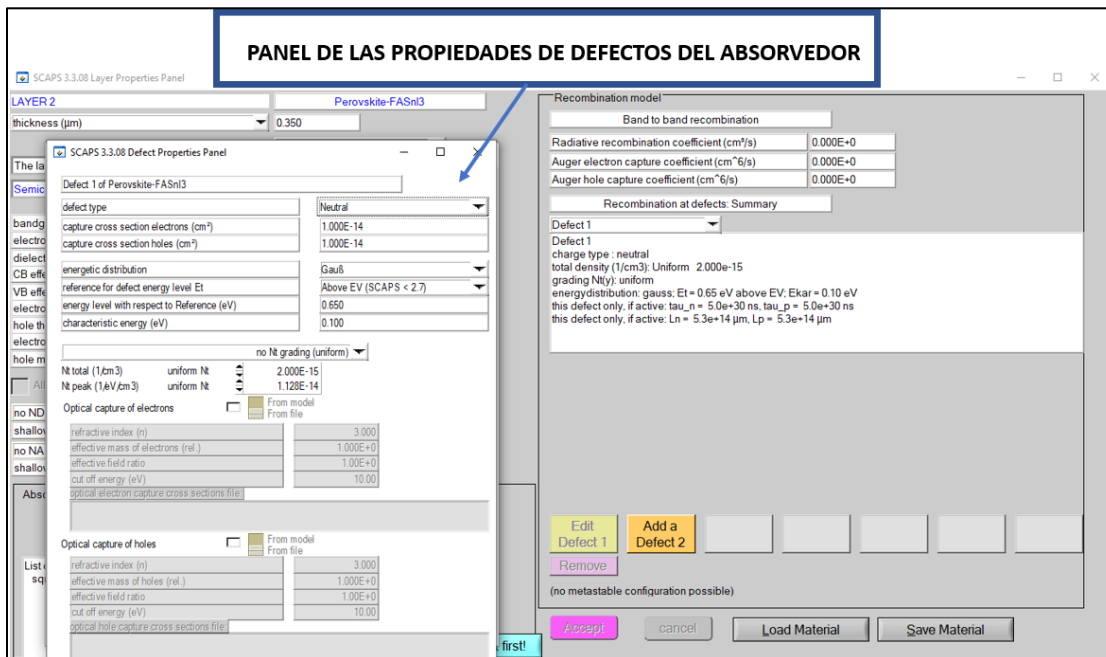


Figura 22. Propiedades de los defectos del material.

Además, es necesario colocar la función de trabajo de los contactos trasero y posterior, como se muestra a continuación, dando clic directamente en “left contact” (back) y “right contact” (front), ver Figura 23.

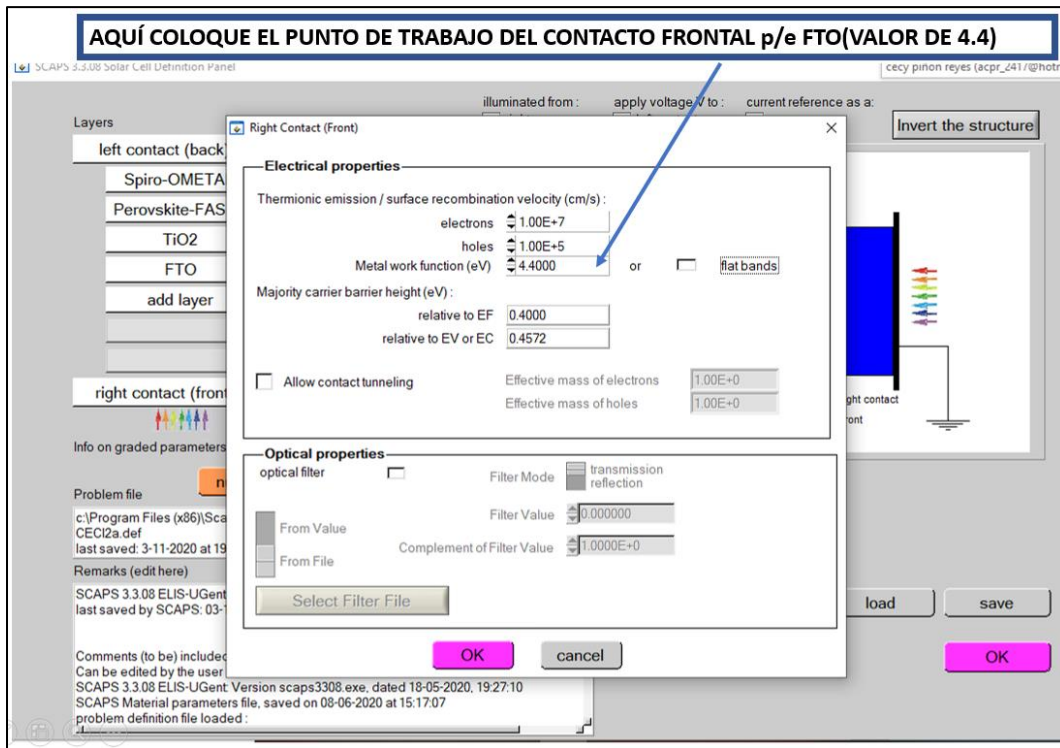


Figura 23. Función de trabajo de los contactos.

Existe la opción de colocar las “interfaces” necesarias en la estructura, al dar clic se indicará automáticamente la interfaz seleccionada, donde se procederá a colocar los valores deseados de esta, ver Figura 24.

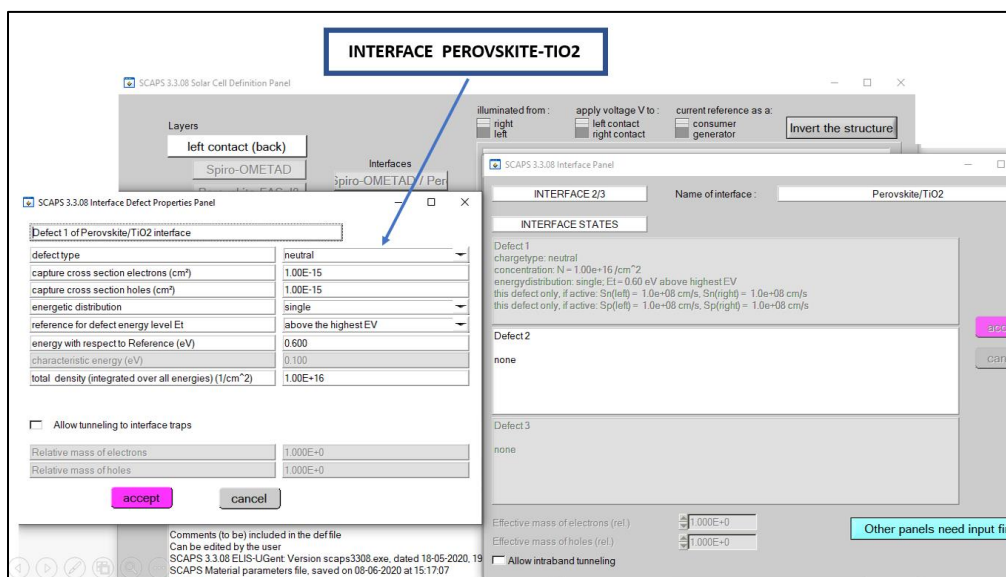


Figura 24. Interfaces de las capas de la celda solar.

3.5 Obtención de gráficos

Para obtener cada una de las gráficas de la práctica fotovoltaica diaria es necesario indicar si se quiere simular en obscuridad o iluminación con el botón “Dark” o “Light” que se encuentran en la sección 1, así también indicar el voltaje, la temperatura de trabajo, en el caso de tener resistencia en Serie o Shunt, esta selección de condiciones se encuentra en el apartado de “Working point”, “Series resistance” y “Shunt resistance”. En seguida se seleccionan del apartado 2 los gráficos que se deseen obtener ($I-V$, $C-V$, $C-f$, QE) y, para finalizar, se da clic en el botón “Calculate” para realizar los cálculos y obtener los gráficos, en la Figura 25 se muestra el esquema de cada uno de los apartados mencionados [75].

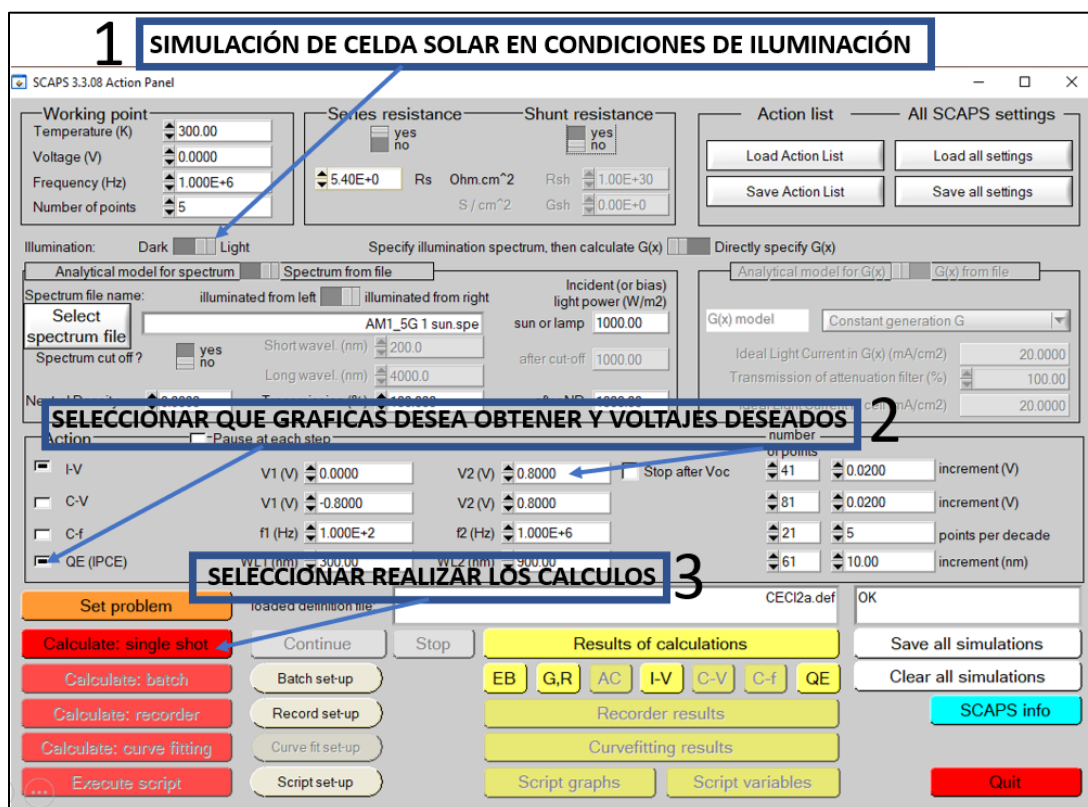


Figura 25. Parámetros del panel de acción para graficar.

A continuación, se muestran algunos ejemplos de los gráficos que se lograron obtener con este simulador, ver Figuras 26 a 29.

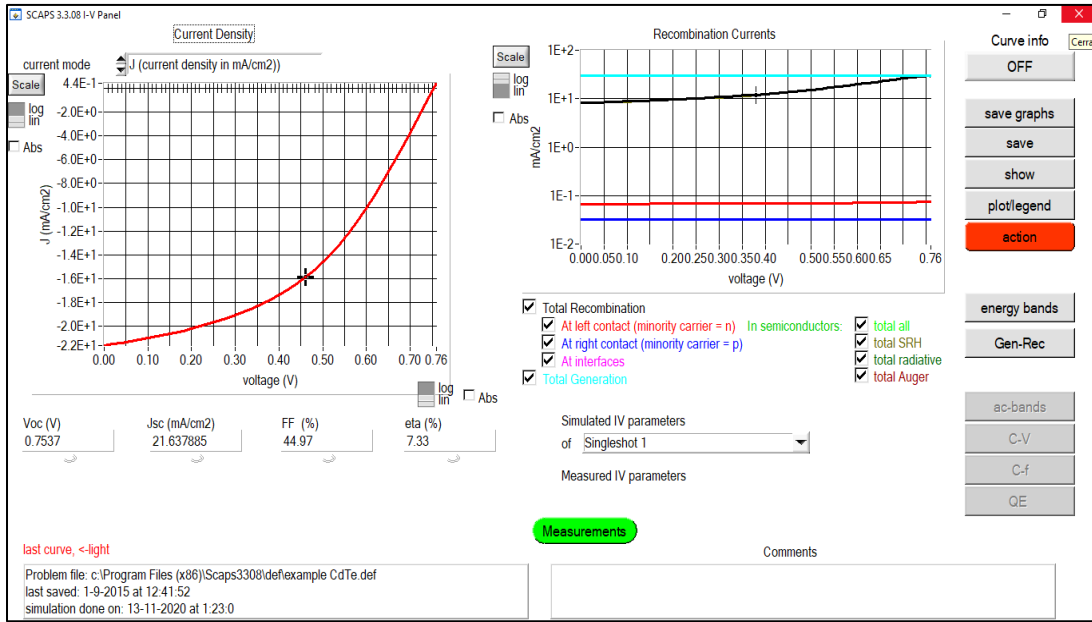


Figura 26. Gráfico I - V y recombinación.

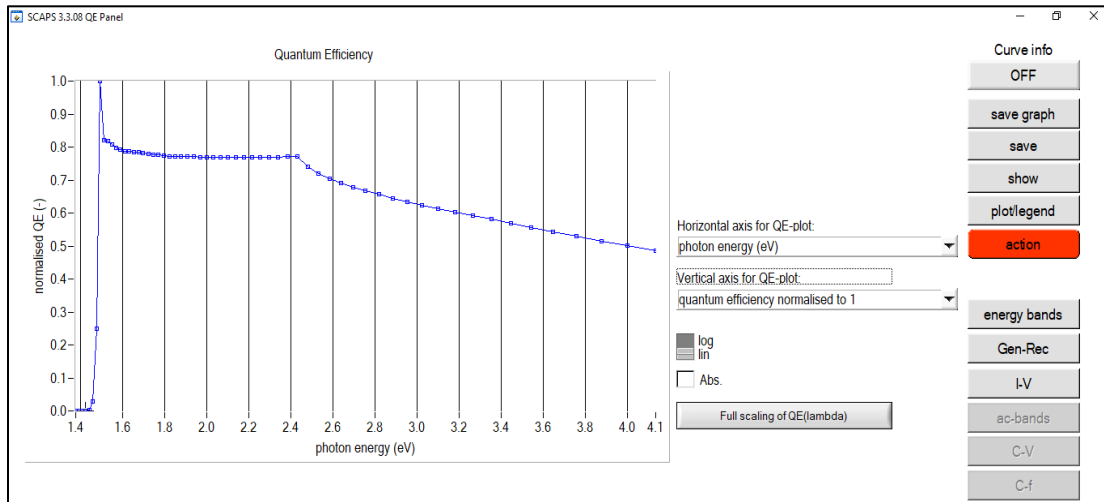


Figura 27. Eficiencia cuántica.

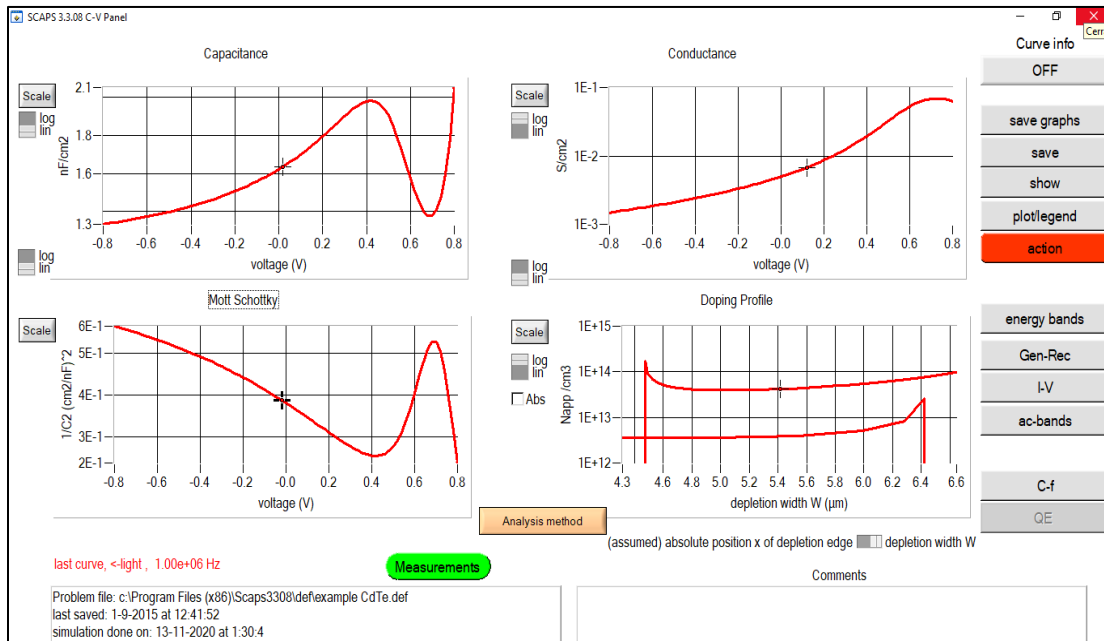


Figura 28. Capacitancia y conductancia.

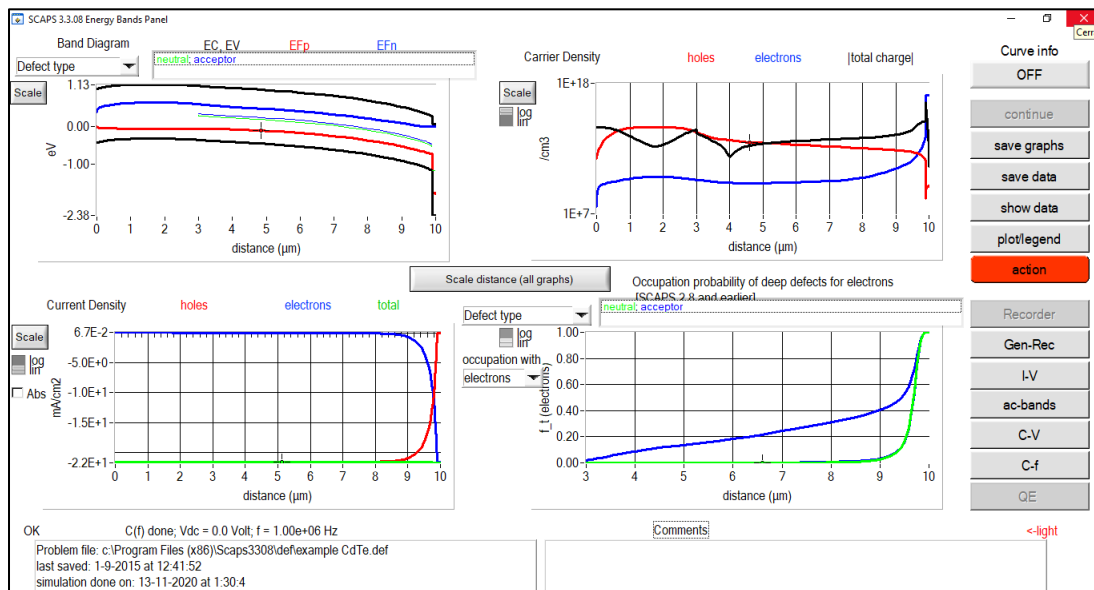


Figura 29. Diagrama de bandas y densidad de corriente.

3.6 Celdas solares simuladas mediante SCAPS-1D

A continuación, se muestran algunos de los resultados más recientes de parámetros de celdas solares reportados en la literatura, todos los resultados se obtuvieron utilizando el software de simulación SCAPS-1D, además se presenta una breve descripción de lo realizado por los autores para lograr la optimización de sus dispositivos, ver Tabla 3.

Arquitectura	Software	Descripción	Parámetros de la Celda Solar	Ref.
Glass/ZnO:Al/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ SnI ₃ /CuI/Au	SCAPS-1D	Se estudió el efecto de la capa absorbente sobre los parámetros fotovoltaicos del modelo diseñado. Además del espesor, densidad del defecto, la banda prohibida de la capa absorbente y la temperatura de funcionamiento del modelo mediante la simulación en diversas condiciones.	PCE=24.82% Jsc=25.67mA/cm ² FF=78.14% Voc=1.0413V	[76]
SnO ₂ :F(FTO)/buffer (ZnO)/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /SpiroOMeTAD/Au.	SCAPS-1D	Se utilizó ZnO observando características similares al TiO ₂ . Con el uso de ZnO se obtuvo alta eficiencia lo que indica una mejor calidad como capa buffer. El análisis de resultados de la celda muestra el efecto y por tanto la importancia del espesor del absorbedor para un rendimiento óptimo.	PCE=22.83 % Jsc=25.001mA/cm ² FF=82 % Voc= 1.112 V	[77]
FTO/PCBM/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PEDOT:PSS/Ag.	SCAPS-1D	Se investigó el espesor de la capa absorbente y la influencia de la densidad del defecto en el rendimiento de la celda solar. El espesor moderado y el absorbedor con un defecto bajo muestran el mejor rendimiento. La concentración de dopaje de HTM, ETM muestran una mejora significativa en los parámetros PV.	PCE= 31.77% Jsc= 25.60mA/cm ² FF= 81.58% Voc= 1.52V	[78]
Glass/TCO/CdS/Perovskite/PEDOT:PSS/Au	SCAPS-1D	El aumento del espesor de la capa absorbente hizo que la eficiencia aumentara rápidamente. Se encontró que el espesor de absorbedor adecuado >400nm y la densidad de defectos de <10 ¹⁴ cm ⁻³ eran óptimos. Se observó que la densidad del defecto tiene un efecto perjudicial sobre las células solares de perovskita, y aumentar el grosor de la capa absorbente hasta cierto punto puede solucionar este problema.	PCE= 25% Jsc= 27mA/cm ² FF= 85% Voc= 1.2 V	[79]
Glass/TCO / SnO ₂ :F / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro-MeTAD/Al.	SCAPS-1D	Las celdas solares de perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ con diferentes parámetros fueron analizadas mediante el uso de simulación (SCAPS-1D). El material TiO ₂ se propone como (ETL). El espesor y el nivel de dopaje de la capa activa se variaron para estudiar el rendimiento optimizado. Los resultados simulados revelan que la eficiencia de esta celda solar es del 30.15%.	PCE= 30.15% Jsc=59.78 mA/cm ² FF= 74.94 % Voc= 0.67V	[20]
Glass/FTO/TiO ₂ /FASnI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	SCAPS-1D	La simulación muestra que la auto oxidación de iones positivos de estaño es el principal problema del bajo rendimiento, ya que conduce a un aumento de la concentración de fondo y alta recombinación. Con menor concentración de dopaje (N _A) mejora el rendimiento. Una película absorbente más densa y uniforme debería reducir la densidad de defectos y mejorar el comportamiento. Se realizaron mejoras en el espesor del absorbedor, la densidad del defecto del absorbedor y la densidad del dopaje. Además, los parámetros ETL y HTL como la afinidad, el dopaje y el grosor se varían para obtener la máxima eficiencia disponible.	PCE= 14.03% Jsc=22.65mA/cm ² FF=76.74% Voc= 0.92V	[22]
Glass/ Mo/ n-type buffer n-CdS/ n-ZnO:Al /	SCAPS-1D	La variación en el espesor de la capa absorbente y de la densidad de defectos en la capa p-CIGS y la capa n-ZnS afectan la eficiencia de conversión, se encontró que el valor optimizado del espesor de la celda es de 2.5 μm para la capa p-CIGS y 50 nm para la capa n-ZnS. La alta densidad de defectos en la capa de p-CIGS conduce a una disminución en los parámetros fotovoltaicos En la capa n-ZnS no observamos ningún efecto de esta densidad de defectos, ya que para la corriente de cortocircuito Jsc se degrada al aumentar la densidad de defectos.	PCE= 19.23 % Jsc= 35.76mA/cm ² FF= 80.48% Voc= 0.668V	[80]
CuSCN / Cs ₂ TiX ₆ / CdS / Si (X --> Br, I, F y Cl)	SCAPS-1D	El rendimiento de los materiales activos depende del espesor y la temperatura del dispositivo. El espesor optimizado resultó ser de 1.0 μm, 1.5 μm, 1.5 μm y 1.5 μm para los materiales activos Cs ₂ TiBr ₆ , Cs ₂ TiI ₆ , Cs ₂ TiF ₆ y Cs ₂ TiCl ₆ , respectivamente. Considerando que, el dispositivo funciona mejor a 80 ° C para Cs ₂ TiBr ₆ , 60 ° C para Cs ₂ TiI ₆ , 75 ° C para Cs ₂ TiF ₆ y 75 ° C para Cs ₂ TiCl ₆ . Se observa que los materiales están activos en la región visible debido a la respuesta espectral. Además, la variación de la resistencia en serie afecta el rendimiento de la celda solar.	PCE= 6.68 % Jsc= 5.75 mA/cm ² FF= 0.54 % Voc= 0.99 V	[23]

Glass/FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro- OMeTAD/Au	SCAPS-1D	El aumento de espesor del absorbedor ha aumentado el PCE. En el caso de HTM y ETM, el rendimiento ha ido disminuyendo con el aumento de espesor. Se ha descubierto que el ZnO como ETM es ligeramente más eficaz que el TiO ₂ mediante el uso de parámetros de referencia similares, las concentraciones de dopantes de ETM y la relación de compensación (ND / NA) de perovskita también han cambiado el rendimiento de los dispositivos debido al aumento de la conductividad y la recombinación / pérdida, respectivamente. ZnO es una buena alternativa de TiO ₂ para las celdas solares de alta eficiencia para reducir el costo y mejorar la movilidad de electrones.	PCE= 22.7 % Jsc= 24.66mA/cm ² FF= 82.1 % Voc= 1.12 V	[81]
Glass/FTO/TiO ₂ /FASnI ₃ /Spiro- OMeTAD/Au	SCAPS-1D	Se estudió el efecto de la variación en el espesor de la capa absorbente, ETL y HTL sobre la eficiencia de conversión de energía y se encontró que el espesor optimizado era ~ 2000 nm, 10 nm y 50 nm, respectivamente. también se estudiaron y optimizaron el efecto de la variación en la concentración de densidad de defectos y dopaje (N _A) del absorbente, la afinidad de ETL y HTL y la concentración de la sección transversal de captura.	PCE= 19.08 % Jsc= 31.20mA/cm ² FF= 33.72 % Voc= 1.81 V	[82]
FTO/ITO/ Perovskita/ PEDOT: PSS / Au	SCAPS-1D	Para mejorar su rendimiento, se sugirieron varios materiales como capas de transporte de electrones y huecos (ETL y HTL). Entre los materiales ETL propuestos se encontró que el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de titanio (TiO ₂) son los materiales más adecuados. Para los materiales HTL, entre los materiales propuestos, el tiocianato de cobre (I) (CuSCN) forma el apropiado. Además, se mejoró el rendimiento de la célula solar optimizando el grosor del absorbedor, que resultó ser de 1 μm. Con estas consideraciones, la eficiencia de conversión de energía alcanzó el 25.02%. Además, también se presenta el efecto perjudicial de los defectos en la interfaz perovskita / TiO ₂ sobre el rendimiento de la celda solar.	PCE= 13.94% Jsc= 21.87mA/cm ² FF= 50.09% Voc= 1.27V	[83]
FTO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / TiO ₂ / C-Si (n)/ C-Si(p)/ c-SiBSF(p+) /Au	SCAPS-1D	El modelo desarrollado de celda solar en tándem de Si-perovskita con y sin TiO ₂ ha presentado mejores prestaciones en comparación con la célula solar de Si. Esos modelos demostraron que las eficiencias se pueden mejorar haciendo el tándem en la incorporación de Si y perovskita. Se determinó que el espesor óptimo de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ era de 300 nm porque se puede demostrar una buena propiedad eléctrica en ese punto. Además, la concentración de dopante donante de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ es el factor de mayor influencia para el tándem de Si-perovskita, además de que el TiO ₂ también mostró cierto potencial para mejorar el rendimiento de las células solares en tándem.	PCE= 27.29% Jsc= 43.55mA/cm ² FF= 76.61% Voc=0.81 V	[84]

Tabla 3. Parámetros de celdas solares simulados utilizando SCAPS-1D.

3.7 Coeficientes de absorción en SCAPS-1D

El coeficiente de absorción determina hasta dónde puede penetrar una determinada longitud de onda de luz en un material antes de ser absorbida. En materiales con bajo coeficiente de absorción, la luz apenas se absorbe, y si el material es lo suficientemente delgado, parecerá transparente a esta longitud de onda [85].

Debido a que la luz con energías por debajo de la banda de valencia no es lo suficientemente fuerte para excitar un electrón a la banda de conductividad desde la banda de valencia, los materiales semiconductores tienen un límite agudo en su coeficiente de absorción, como resultado, esta luz no se absorbe.

Para fotones con energías que superan la banda prohibida, el coeficiente de absorción no es constante, más bien va a depender de la longitud de onda. La probabilidad de que un fotón sea absorbido depende de que exista un fotón y un electrón en la interacción para pasar de una región de energía a otra. Para fotones con energías muy cercanas a la de la banda de valencia, la absorción no es fuerte, ya que solo los electrones directamente en el borde de la banda de valencia pueden interactuar con el fotón para causar la absorción.

La ecuación 12 muestra como el coeficiente de absorción α , está relacionado con el coeficiente de extinción k [85]:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (12)$$

donde λ es la longitud de onda. Si λ está en nm, se debe multiplicar por 10^7 para obtener este parámetro en las unidades de cm^{-1} .

El software de simulación SCAPS-1D tiene la posibilidad de adjuntar gráficos experimentales de un material a una simulación de celda solar, para tener de este modo resultados mejor sustentados.

SCAPS-1D posee una biblioteca limitada de archivos de absorción, este conjunto de archivos.abs se pueden utilizar en trabajos de modelado orientados a teoría. Pero también se pueden agregar a la biblioteca nuevos archivos que posteriormente se pueden mandar a llamar cuando se requiera.

El procedimiento general para incluir los coeficientes de absorción experimentales en el programa fue el siguiente:

- Buscar en la literatura las gráficas de coeficiente de absorción de cada capa de película delgada que componen la celda.
- Extraer el conjunto de datos de la gráfica presente en la literatura utilizando algún programa, por ejemplo “Webplotdigitizer”.
- Se procede a graficar en cualquier programa (Origin Excel, etc.) los pares de datos para verificar que la curva sea correcta y no existan datos parásitos en la gráfica que la pueda modificar.
- Se guardan los datos en un documento, que luego se tiene que incorporar a la carpeta de “Absortion” del programa SCAPS-1D.
- Por último, se abre el programa de celda solar y se agregan los gráficos mandándolos a traer desde el menú que corresponde a cada capa de la celda solar, ver Figura 30.

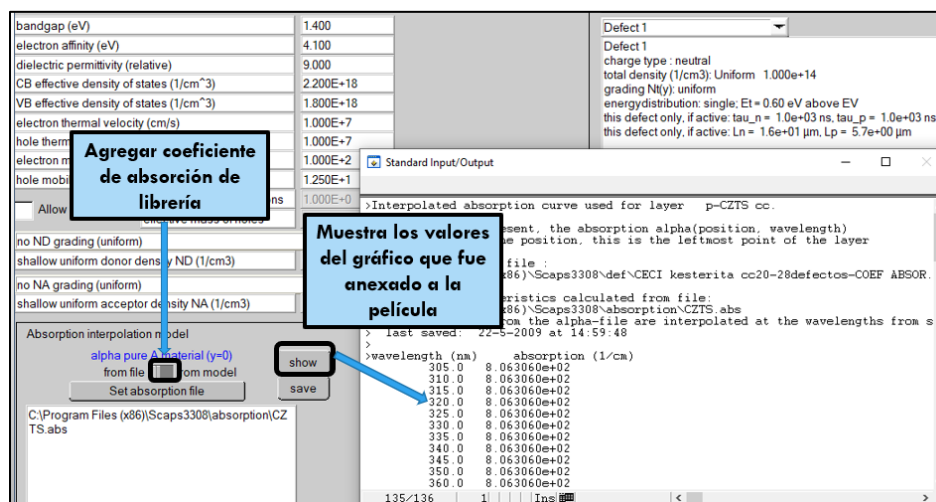


Figura 30. Agregar coeficiente de absorción a la simulación en SCAPS-1D.

Capítulo 4 Resultados y discusión

4.1 Simulación de celda solar empleando perovskita como capa activa

Actualmente se han reportado numerosos trabajos utilizando SCAPS-1D, las simulaciones realizadas muestran diferentes estructuras de dispositivos de celdas solares con sus respectivos parámetros. SCAPS-1D ha demostrado ser de vital importancia para el modelado y simulación, permitiendo conocer el comportamiento de las celdas solares en determinadas condiciones de trabajo.

Se han llevado a cabo un gran número de investigaciones teóricas y experimentales para mejorar el rendimiento de la eficiencia de conversión de energía (*PCE*) en celdas solares de perovskita (*PSC*). C. Devi et al. [86] estudiaron celdas solares de plomo basadas en perovskita, como una estructura MAPbX_3 ($X = \text{I, Cl, Br}$), alcanzando hasta un 24.10%. T. Fujihara et al. [87] desarrollaron un proceso de formación apropiado para películas de perovskita de estaño; obtuvieron capas planas de perovskita con una alta cobertura superficial y un *PCE* de aproximadamente $2.14 \pm 0.35\%$.

Estudios como el de Ying-Chiao Wang et al. [88] han propuesto una nucleación asistida por ETL y un proceso de fabricación de *PSC* estructuradas con heterounión planar *n-i-p* con valores de *PCE* superiores al 20%. Además, introdujeron puntos cuánticos de silicio (SiQD) en *PSC* para lograr una mejora de *PCE* del 18.2% a 19.6% [89]. Faisal Baig [90] e Intekhab Alam et al. [91] desarrollaron estudios experimentales y teóricos sobre perovskitas sin plomo, mostrando que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (MASnI_3) tiene una banda prohibida óptima de 1.3 eV, que cubre el espectro solar del visible. Piyush K. Patel [92] y Sagar Bhattarai et al. [93] realizaron simulaciones con perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ bajo iluminación AM 1.5G; estudiaron el efecto del espesor, la concentración de aceptor y la densidad del defecto en la capa absorbadora, alcanzando una *PCE* de 28.39% y 22%, respectivamente. Además, Teodor Todorov [94] y Yousaf Hameed et al. [21] han trabajado con perovskita y kesterita en sus estructuras de celdas solares, obteniendo una *PCE* del 16% y 19.52%, respectivamente.

A la fecha no existe una estructura óptima y los diferentes grupos de investigación trabajan para mejorar la eficiencia de estos dispositivos utilizando como una importante herramienta los softwares de simulación. Con respecto a la estructura de la celda solar de tercera generación, en la actualidad se está estudiando el uso de materiales diferentes a los típicos de haluros de plomo (MAPbX_3 , $X = \text{I, Cl, Br}$) y de este modo buscar otras alternativas menos tóxicas.

Por otra parte, el sulfuro de cobre, zinc y estaño (CZTS) es un compuesto semiconductor cuaternario inorgánico del grupo I-II-IV-VI que cristaliza en una estructura que puede ser de tipo kesterita o estannita [95] y está compuesto por materiales abundantes en la tierra y de baja toxicidad; este material tendrá la función de HTL en el dispositivo de celda solar propuesto para este trabajo.

El CZTS tiene una energía de banda prohibida directa sintonizable (en el rango de 1.4–1.6 eV) y un gran coeficiente de absorción (alrededor de 10^4 cm^{-1}) que lo convierten en un

material excelente y prometedor para las celdas solares [91,92]. Las películas de CZTS se pueden sintetizar mediante técnicas de depósito como: pulverización catódica, evaporación, pirólisis por pulverización y depósito por láser pulsado (PLD) [93, -94].

En nuestra configuración de celda solar plana, la película de perovskita es la capa absorbadora que está "intercalada" entre las capas transportadora de huecos (HTL) y la capa transportadora de electrones (ETL), que son CZTS y óxido de titanio (TiO_2) respectivamente. Estas capas de transporte de carga juegan un papel importante en el rendimiento de estos dispositivos. Las capas de transporte de carga eficientes aseguran la transferencia de carga en la interfaz del ánodo o cátodo, por lo tanto, guían los portadores de carga a terminales de electrodos análogos. Generalmente, después de la iluminación, la capa absorbadora genera pares electrón-hueco los cuales se difunden a la ETL (electrones) y HTL (huecos) a través de interfaces. Los electrones se difunden en la banda de conducción (CB) del ETL mientras que los huecos se inyectan en la banda de valencia (VB) de la capa HTL. Para concluir, los huecos y los electrones son recogidos por las terminales, que son el contacto frontal de FTO y el contacto posterior de oro (Au).

En el presente capítulo se presenta el análisis del desempeño de una celda solar basada en estructura plana *n-i-p* FTO/ TiO_2 /MASnI₃/CZTS/Au, con el propósito de obtener la mejor eficiencia posible considerando datos experimentales reportados en la literatura. Se realizó la optimización de los parámetros de la celda solar tales como: voltaje de circuito abierto (V_{oc}), corriente de cortocircuito (J_{sc}), factor de llenado (FF) y eficiencia (PCE) utilizando el simulador SCAPS-1D.

4.2 Estructura de celda solar con diferentes perovskitas libres de plomo

Se realizaron simulaciones de celda solar en las que se varió la capa absorbadora de perovskita, pero manteniendo la misma estructura, con la finalidad de poder seleccionar la que mejores parámetros proporcionara.

La Figura 31 muestra las curvas características J - V de diferentes dispositivos de celda solar, las perovskitas sin plomo utilizadas en este gráfico fueron: MASnI₃ [21], FASnI₃ [22], Cs₂TiBr₆ [23], (FA)₂BiCuI₆ [24] y CsGeI₃ [25]. Los parámetros ópticos y eléctricos utilizados en las simulaciones están reportados en la literatura.

Los resultados preliminares mostraron los mejores resultados de J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE en la celda solar con perovskita de MASnI₃, esto respalda la posibilidad de estudiar y realizar una optimización detallada para lograr la mejor eficiencia para este dispositivo fotovoltaico.

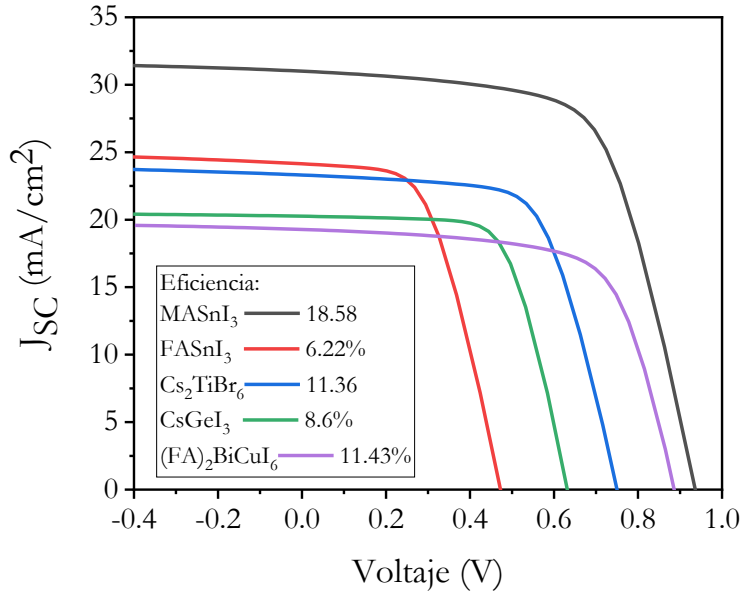


Figura 31. Curva característica J - V con diferentes perovskitas libres de plomo.

4.3 Parámetros para la simulación de la celda solar

La simulación se ha convertido en una herramienta importante para los investigadores porque permite una comprensión del comportamiento de un dispositivo, además de que contribuye a la optimización y el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales.

SCAPS-1D es una herramienta de modelado numérico destinada a la simulación de las propiedades de estructuras semiconductoras. La simulación en SCAPS-1D se basa en la solución de ecuaciones básicas de semiconductores como lo es la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad de electrones y huecos.

La principal funcionalidad de SCAPS-1D es resolver estas ecuaciones unidimensionales, que en forma general están representadas de la ecuación 13 a 18 [83].

La ecuación 13 denominada ecuación de Poisson, muestra la relación entre el campo eléctrico en una unión p - n (E) y la densidad de carga espacial (ρ):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 x} = -\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{\rho}{\epsilon_s} = -\frac{q}{\epsilon_s} [p - n + N_D^+(x) - N_A^-(x) \pm N_{def}(x)], \quad (13)$$

donde:

- ψ potencial electrostático,
- q carga elemental,
- ϵ_s permitividad relativa estática,
- p, n densidad de huecos y electrones,
- N_D^+, N_A^- densidad de donantes y aceptores ionizados,
- N_{def} densidad de defectos (aceptores o donadores).

Las ecuaciones 14 y 13 son las denominadas ecuaciones de continuidad de electrones y huecos en estado estacionario.

$$\frac{\partial j_n}{\partial x} + G - U_n(n, p) = 0, \quad (14)$$

$$-\frac{\partial j_p}{\partial x} + G - U_p(n, p) = 0, \quad (15)$$

donde:

$j_{n(p)}$ densidades de corriente de electrones y huecos,

$U_{n(p)}$ tasas de recombinación,

G tasas de generación de electrones-huecos.

La densidad de corriente de electrones y huecos están expresadas en las ecuaciones 16 y 17:

$$j_n = qn\mu_n E + qD_n \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (16)$$

$$j_p = qn\mu_p E - qD_p \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (17)$$

donde:

q carga elemental,

$\mu_{n(p)}$ movilidad de electrones y huecos,

$D_{n(p)}$ coeficiente de difusión de electrones y huecos.

La Tabla 4 muestra los parámetros PCE , FF , V_{oc} y J_{sc} reportados en celdas solares de diferentes perovskitas ($MASnI_3$, $FASnI_3$ y $NH_3CH_3PbI_3$) y kesterita ($CZTS$ y $CZTSSe$) que fueron simuladas usando SCAPS-1D.

Estructura de Celda Solar	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
$Cu_2ZnSn(S,Se)_4/CdS/ITO/PEDOT:PSS/CH_3NH_3PbI_3/PCBM/Al$	1.40	15.50	73.60	16.00	[94]
FTO/TiO ₂ /MASnI ₃ /CZTSe	0.86	29.45	76.74	19.52	[21]
FTO/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ SnI ₃ /CZTS/Au	1.06	20.54	58.70	12.75	[96]
FTO/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ SnI ₃ /CZTS/Au	0.94	20.31	72.00	13.75	[100]
ITO/CZST/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	0.82	9.70	76.10	6.02	[101]
ITO/NiO/meso-CZTSe: MAPbI ₃ /ZnO/Al	1.05	19.19	83.30	16.80	[102]
FTO/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /CZTS/Ag	0.94	18.75	60.50	10.72	[103]
ITO/LT-CZTS/Perovskite/PCBM/PrCMA/Ag	0.92	20.70	81.00	15.40	[104]
FTO/TiO ₂ /ZnO/CH ₃ NH ₃ Pb _{0.5} Sn _{0.5} I _{3-y} Cl _y /CZTS/Pt-FTO	0.79	19.10	64.00	9.66	[105]
FTO/TiO ₂ /MASnI ₃ /CZTS/Au (este trabajo [E.T.])	0.96	31.66	67.00	20.28	[E.T.]

Tabla 4. Parámetros V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE reportados en celdas solares experimentales y usando simulacion con SCAPS-1D.

La Figura 32 muestra la estructura de celda solar de perovskita libre de plomo propuesta en este trabajo de tesis. El dispositivo refiere una heterounión plana $n-i-p$ (n : capa transportadora de electrones, i : capa intrínseca, p : capa transportadora de huecos).

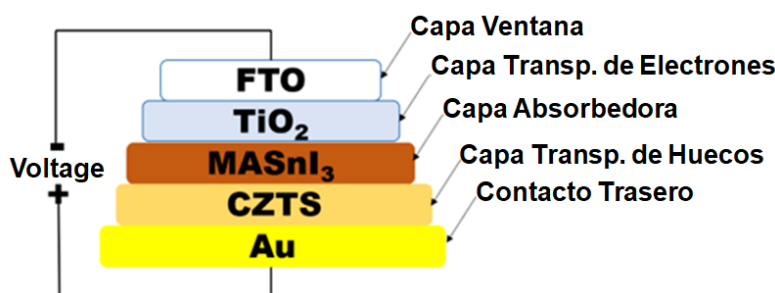


Figura 32. Estructura $n-i-p$ de la celda solar de perovskita.

Cuando un dispositivo de celda solar se expone a la luz, los excitones que provienen principalmente de la capa de perovskita pueden alcanzar, según su longitud de difusión, las regiones n y p . En la interfaz $n-i$, el excitón se disocia y el electrón se mueve hacia la capa n mientras que el hueco restante migra hacia la capa p . De manera similar, en la interfaz $i-p$, el excitón se disocia y el hueco se mueve a la capa p mientras que el electrón restante migra a la capa n . La disociación de excitones y la migración de electrones y huecos se ve favorecida por el campo eléctrico entre las capas n y p .

Los parámetros ópticos y eléctricos utilizados en SCAPS-1D para el modelo de dispositivo se muestran en la Tabla 5; y estos son: espesor de la capa absorbadora, la capa transportadora de electrones y la capa transportadora de huecos; y sus movilidades de electrones/huecos, concentraciones de dopaje de portadores, afinidades de electrones, anchos de banda y densidades de dopaje.

PARÁMETRO	Símbolo	p-CZTS	i-MASnI ₃	n-TiO ₂	n-FTO
Espesor	W (nm)	300	500	50	50
Ancho de Banda	E _g (eV)	1.4	1.3	3.2	3.5
Afinidad del electrón	X (eV)	4.1	4.17	3.9	4.3
Permitividad dieléctrica	ε _r	9	8.2	9	9
(Banda de conducción) Densidad de estados efectiva	N _C (cm ⁻³)	2.20×10 ¹⁸	2.80×10 ¹⁸	1.00×10 ²¹	1.00×10 ¹⁹
(Banda de Valencia) Densidad de estados efectiva	N _V (cm ⁻³)	1.80×10 ¹⁸	3.90×10 ¹⁸	2.00×10 ²⁰	1.00×10 ¹⁹
Movilidad del electrón	μ _e (cm ² /Vs)	1.00×10 ²	1.60×10 ⁻¹	2.50×10	2.50×10
Movilidad de huecos	μ _p (cm ² /Vs)	1.25×10	1.60×10 ⁻¹	1.00×10 ²	1.00×10 ²
Donante superficial uniforme	n (1/cm ³)	/	/	1.00×10 ¹⁹	2.00×10 ¹⁸
Aceptor superficial uniforme	p (1/cm ³)	1.00×10 ¹⁹	1.00×10 ¹⁶	/	/

Tabla 5. Parámetros ópticos y eléctricos de la celda solar de perovskita [21].

La simulación se realizó bajo un espectro solar AM 1.5G con una densidad de potencia incidente de 1000 W/m^2 a temperatura ambiente (300 K).

El objetivo de este trabajo fue obtener los mejores parámetros de la celda solar variando: el espesor de la capa absorbente, el espesor de la capa HTL, la banda prohibida de CZTS, la temperatura de trabajo de la celda solar, la densidad de cargas aceptoras (N_A) y la densidad del defecto de la capa absorbente de perovskita (N_t).

En la Tabla 6 se indican los parámetros de los contactos frontales y traseros. El oro (Au) se eligió como contacto posterior, debido a su buena conductividad, elevada función de trabajo y reflectividad óptica [22].

PARÁMETRO	Símbolo	Au	FTO
Función de trabajo del metal	ϕ (eV)	5.1	4.4

Tabla 6. Parámetros del contacto trasero y frontal.

4.4 Diagrama de bandas, curvas $J-V$ y EQE de la simulación del dispositivo de celda solar

El software SCAPS-1D obtiene las características básicas de la celda solar, como el diagrama de bandas, las tasas de generación y recombinación, las densidades de corriente de la celda y eficiencia cuántica.

El diagrama de bandas del PSC $n-i-p$ en equilibrio se muestra en la Figura 33. Puede verse que la perovskita y la kesterita utilizadas en la simulación de la celda solar presentan una banda prohibida similar de 1.3 y 1.4 eV, respectivamente; esto nos permite una cierta afinidad en la que si bien la capa de kesterita funciona como HTL, también ayuda a obtener un rango de absorción más amplio que si solo tuviéramos perovskita para este fin.

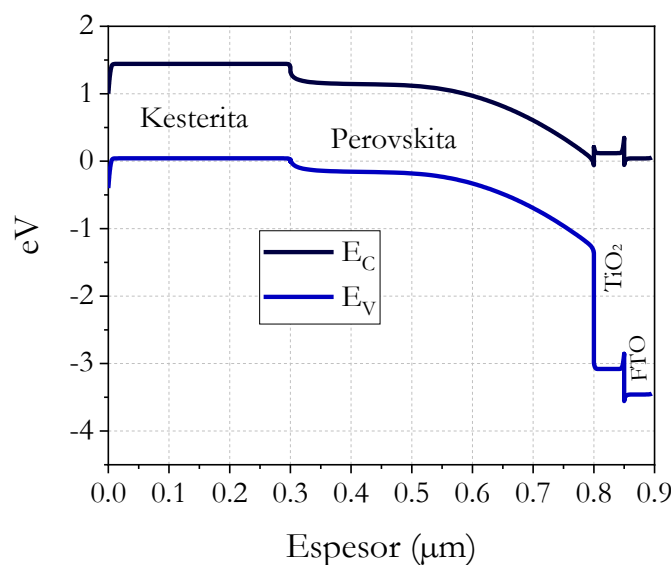


Figura 33. Diagrama de bandas de la celda solar de perovskita en equilibrio.

La alineación de bandas es uno de los parámetros más importantes que influyen en el transporte de corriente a través de la heterounión y el rendimiento de las celdas solares. La medida de la calidad de una celda fotovoltaica se mide a través del factor de llenado (FF). El FF se aprecia equiparando la potencia máxima (P_{max}) con la potencia teórica (P_t) que se produciría tanto a la corriente de cortocircuito (J_{sc}) como a la tensión de circuito abierto (V_{oc}), tal como se indica en la ecuación 18. La relación entre la producción de energía de la celda solar fotovoltaica y la entrada de energía solar es la eficiencia de conversión de energía (PCE) y se expresa matemáticamente en la ecuación 19 [106].

$$FF = \frac{P_{max}}{P_t} = \frac{V_{max}I_{max}}{V_{oc}J_{sc}}, \quad (18)$$

$$PCE = \frac{V_{oc}J_{sc}FF}{P_{in}}. \quad (19)$$

Las curvas características J - V obtenidas y los parámetros de salida extraídos se resumen y se muestran en la Figura 34 y Tabla 7. Ésta última muestra los cambios que se realizaron para obtener los parámetros de la celda.

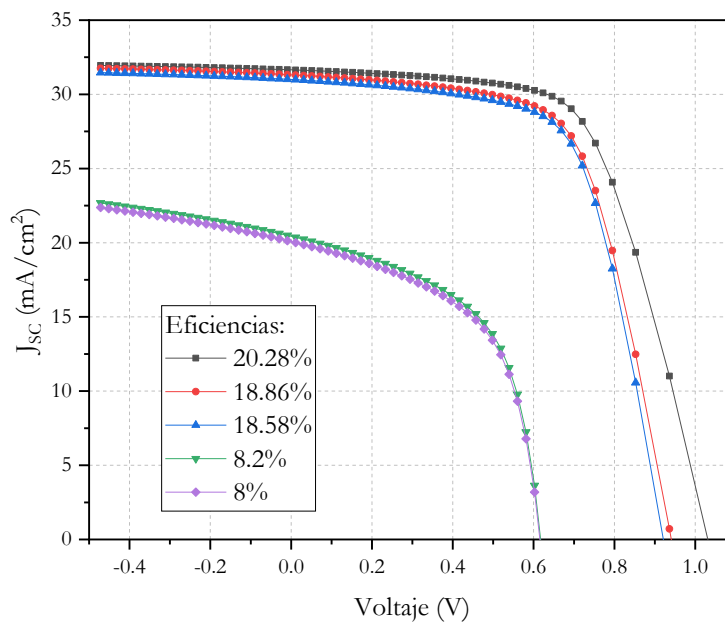


Figura 34. Curvas características J - V de las celdas solares simuladas.

V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s	Perovs. (nm)	Perovs. N_A	Kesterita (nm)
0.77	20.45	51	8.00	5.4	500	1.00E+16	100
0.77	20.78	51	8.20	5.4	500	1.00E+19	100
0.94	31.00	64	18.58	5.4	500	1.00E+16	100
0.94	31.31	64	18.86	5.4	500	1.00E+16	150
0.96	31.66	67	20.28	5.0	500	1.00E+16	300

Tabla 7. Historial de los parámetros obtenidos en las celdas solares simulada.

En la Figura 35 se muestran todas las simulaciones de eficiencia cuántica externa (EQE), se puede apreciar una excelente $EQE > 90\%$, donde cubrimos todo el rango del espectro visible y esto se relaciona con una buena densidad de corriente que se obtiene de $J_{sc} = 31.66$ mA/cm².

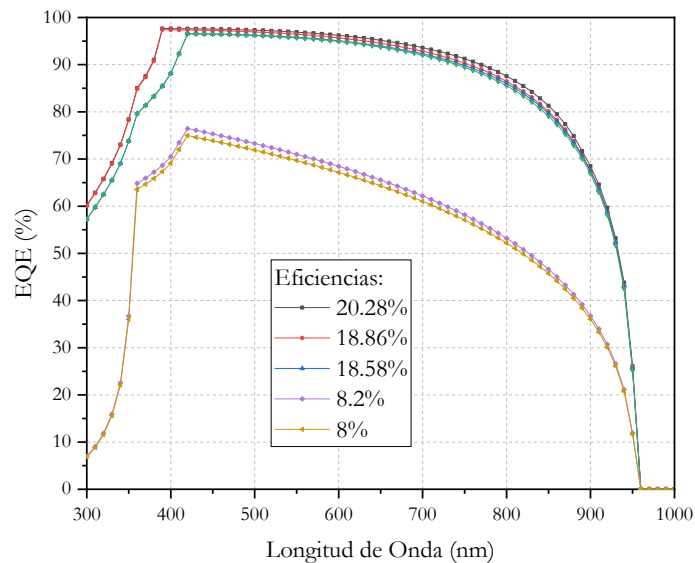


Figura 35. Eficiencia cuántica externa de las celdas solares simuladas.

Para las celdas solares es importante el efecto de la resistencia en serie (R_s), y en este estudio, los valores de R_s se variaron para ver el efecto sobre la eficiencia; de esta forma, se decidió utilizar $5 \Omega\text{-cm}^2$ que está reportado en algunos trabajos, esto con la finalidad de obtener un resultado más ajustado al funcionamiento real de una celda solar [107].

Como menciona Nandi Wu et al. [108], uno de los parámetros de la celda solar que es más difícil de optimizar es el FF , ya que es sensible a los mecanismos de pérdida parásita y que generalmente tiene un impacto menor en V_{oc} y I_{sc} . Se sabe que la presencia de defectos en la capa absorbadora limita el FF por debajo del valor teórico alcanzable.

Algunos mecanismos que provocan la pérdida de FF en el rendimiento de una celda solar son la desalineación de la banda de conducción (CB) entre ETL y la capa absorbadora y la desalineación de VB entre HTL y la capa absorbadora. Sin embargo, otra causa de reducción del FF es principalmente la resistencia en serie, y una fracción significativa es contribuida por la resistencia al transporte dentro del absorbador.

En un modelo simple de celdas solares de heterounión, estas resistencias son elementos óhmicos cuya presencia se puede detectar con cambios específicos en la curva I - V .

Los resultados demuestran que se obtuvo un factor de llenado FF adecuado empleando la capa de CZTS como HTL, y podría estar relacionado con la baja resistencia en serie (R_s) de $5 \Omega\text{-cm}^2$. Una densidad de dopaje de 10^{19}cm^{-3} de CZTS condujo a una región de agotamiento reducida en el HTL del dispositivo, que es una capa delgada con 300 nm de espesor. Este fenómeno reduce la resistencia del bulbo del material de tipo p y la resistencia de contacto interfacial entre el contacto posterior y la capa de tipo p .

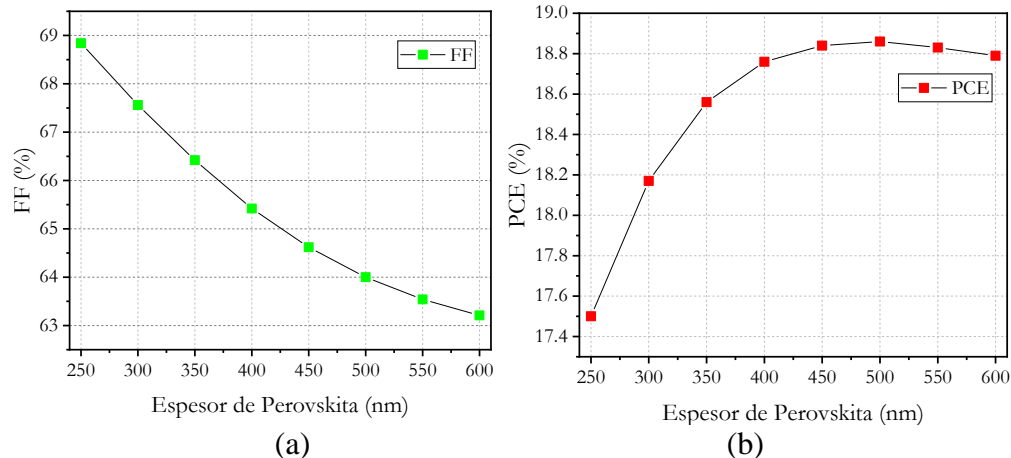
4.5 Análisis del espesor de la capa absorbadora de perovskita

Los parámetros fotovoltaicos J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE están fuertemente influenciados por el espesor de la capa absorbadora (perovskita). Para obtener el valor óptimo de la capa de perovskita en la simulación, se varió el espesor de 250 a 1000 nm.

En los resultados de la Figura 36, se observa que J_{sc} aumenta abruptamente hasta 500 nm y luego varía poco con el aumento de espesor. El mejor valor de J_{sc} que se obtuvo fue 31.74 mA/cm^2 con un espesor óptimo de 700 nm y luego disminuyó ligeramente; esto se atribuye principalmente al gran coeficiente de absorción.

El V_{oc} tuvo una pequeña disminución de 0.013 voltios, que se puede atribuir a la recombinación de los portadores de carga libre en el absorbador con mayor espesor. En el FF se muestra un comportamiento similar, disminuyendo al aumentar el espesor, y este efecto puede deberse al aumento de la resistencia en serie (R_s). En capas absorbadoras con espesores mayores, el agotamiento de la potencia interna aumenta y provoca una reducción de FF .

El PCE alcanza un valor máximo de 18.86% a 500 nm, y este parámetro disminuye con un aumento adicional del espesor. Este comportamiento se debe al hecho de que el espesor de la capa absorbadora es menor que la longitud de difusión de los portadores de carga; por lo tanto, la mayoría de los portadores de carga llegan a los electrodos y de este modo aumentan el PCE . Por otro lado, la recombinación se produce en una capa absorbadora gruesa, lo que hace que el PCE disminuya con un aumento adicional de espesor.



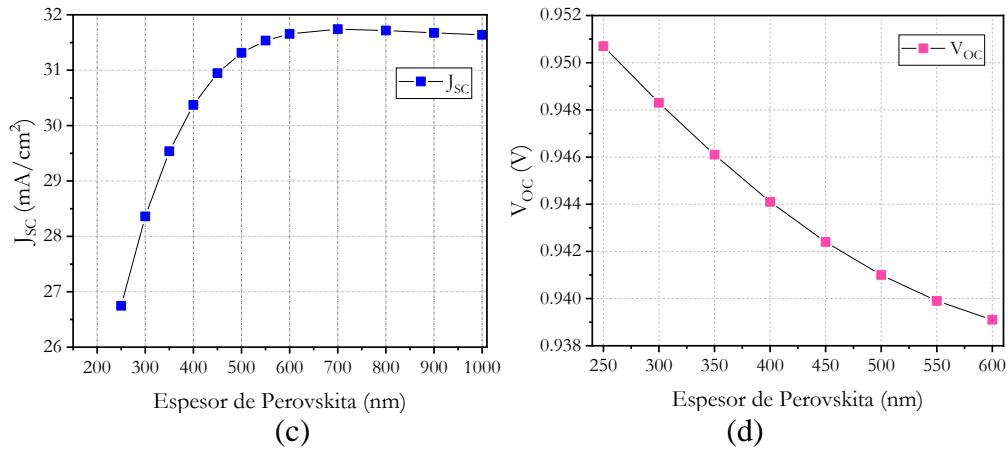


Figura 36. Espesor de la capa absorbidora de perovskita vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc} .

4.6 Análisis del espesor de la capa transportadora de huecos (HTL)

El material Spiro-OMeTAD se ha utilizado principalmente como capa transportadora de huecos (HTL) en celdas solares de perovskita. Sin embargo, el pristino de Spiro-OMeTAD tiene una baja movilidad de huecos y una baja concentración de aceptores; la resistencia en serie en circuito abierto está por tanto, limitada por una conducción de huecos insuficiente [109].

Como la conductividad de Spiro-OMeTAD pristino es demasiado baja para lograr un alto rendimiento en celdas solares de perovskita, por este motivo los investigadores han encontrado necesario dopar este material para mejorar la conductividad y evitar la recombinación de carga en la interfaz Spiro-OMeTAD/perovskita.

Se han desarrollado algunas técnicas para mejorar la conductividad y extracción de huecos en el Spiro-OMeTAD, y esto se ha logrado dopando el material con peróxido de benzoilo (BPO) que está disponible comercialmente. De esta forma, se puede mejorar la transferencia de carga y, por tanto, la eficiencia de conversión de energía [110].

El material $[\text{In}_{0.5}\text{K}(\text{3-qlc})\text{Cl}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_2\text{n}$ (también llamado como In10) se ha incorporado exitosamente al Spiro-OMeTAD, logrando así la oxidación a Spiro-OMeTAD⁺, y de esta manera, se incrementa la conductividad, mejora el transporte de carga y se suprime la recombinación de carga en PSC [111].

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, la relevancia de este trabajo se basa en el uso de CZTS, en lugar de Spiro-OMeTAD, que es además bastante caro. El CZTS tiene la ventaja de tener ancho de banda similar al de la perovskita, 1.3 eV para MASnI_3 y 1.4 eV para CZTS, y una excelente afinidad en su interfaz perovskita/kesterita.

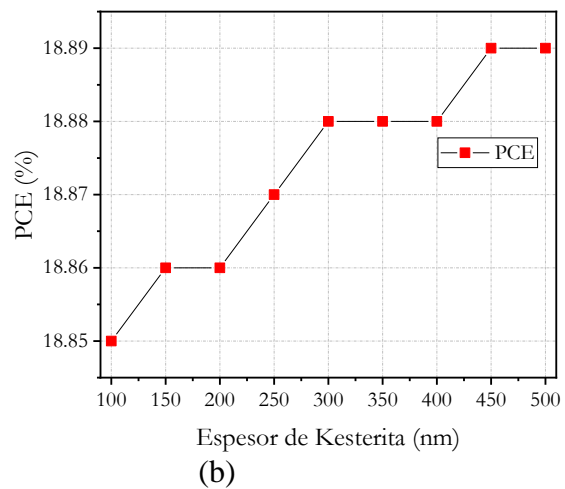
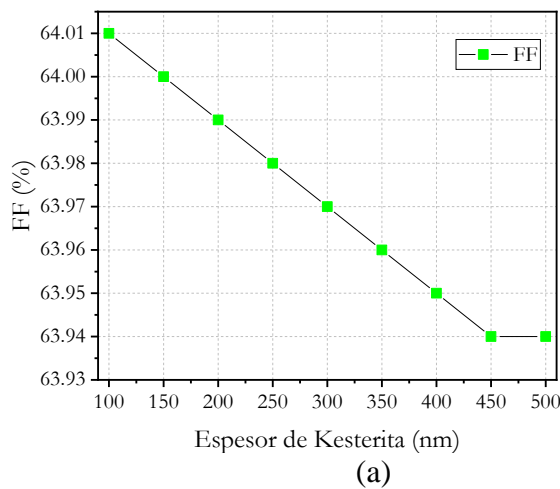
Se podría pensar que si aumenta el espesor, se absorben más fotones y, como resultado, se generan más pares electron-hueco, pero la simulación muestra que no hay cambios

importantes en los valores de PCE , FF , J_{sc} y V_{oc} con el cambio en el espesor de CZTS; ver Figura 37.

Cuando el espesor de la kesterita aumenta por encima de 300 nm hasta 500 nm, se observa un aumento del 0.01% para el PCE (Figura 37b), una disminución del 0.03% para el FF (Figura 37a), un aumento de 0.04 mA/cm^2 para el J_{sc} y un aumento de 0.0001 Voltios para el V_{oc} . Para mostrar los pequeños cambios en V_{oc} y J_{sc} , se utilizó una escala ampliada para el eje Y en las Figuras 37c, 37d, y es posible observar que no hay cambios significativos.

El comportamiento presentado en la kesterita, permitió verificar que un valor superior a 300 nm no proporciona una mejora en los parámetros de la celda solar especialmente en el PCE . Esto se debe a que a mayor espesor de kesterita habría mayor recorrido en los portadores de carga, y tendría una mayor probabilidad de recombinación, además de que las resistencias en serie crezcan y el agotamiento de la potencia interna provoque una reducción en el FF .

El uso de una capa CZTS permite que la curva EQE tenga una mayor amplitud, llegando hasta los 950 nm; a pesar de que en otras estructuras la capa transportadora de huecos utilizada en este trabajo funciona como capa absorbente, en nuestro caso no podemos afirmar que ayude a la perovskita en la absorción de fotones. De esta manera, lo que si se puede afirmar es que la mayor absorción se atribuye a la perovskita.



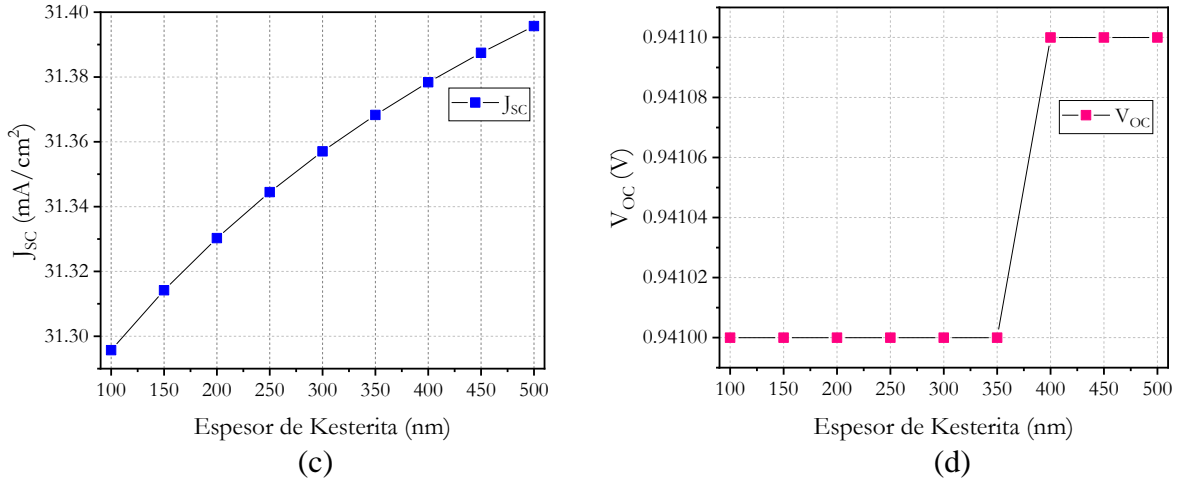


Figura 37. Espesor de la capa de kesterita vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc} .

4.7 Análisis de la brecha de energía en la capa de kesterita (HTL)

El material puro Spiro-OMeTAD es el más utilizado hoy en día para células solares como HTL; tiene baja movilidad de orificios y baja densidad de aceptadores, lo que provoca una alta resistencia en serie (R_s), lo que restringe la corriente en el dispositivo y conduce a un rendimiento no deseado [112].

Un material absorbente prometedor es el CZTS debido a su alto coeficiente de absorción de más de 10^4 cm^{-1} , su banda prohibida directa y óptima de aproximadamente 1,4 eV junto con el hecho de la fácil adaptación de sus propiedades físicas [91],[97].

Sin embargo, la eficiencia récord de alrededor del 10% obtenida para una celda solar CZTS de unión única es todavía muy baja en comparación con su eficiencia teórica del 28% [113].

Las excelentes propiedades del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) lo convierten en un material tan prometedor como la capa absorbidora para celdas solares de película delgada (TFSC).

En este trabajo de simulación, también se analiza la influencia de la banda prohibida de energía de CZTS en el rendimiento de la celda. Se mantuvo sin cambios el espesor de CZTS y se varió la banda prohibida de 1.4 a 1.49 eV, y los resultados de la simulación se muestran en la Figura 40 se puede ver que al aumentar la banda prohibida de CZTS, V_{oc} y J_{sc} permanecen constantes con 0.94 V y 31.3 mA/cm², respectivamente. Se observaron algunos cambios relevantes en el PCE y el FF , en los que el mejor valor se presenta en 18.88% y 64%.

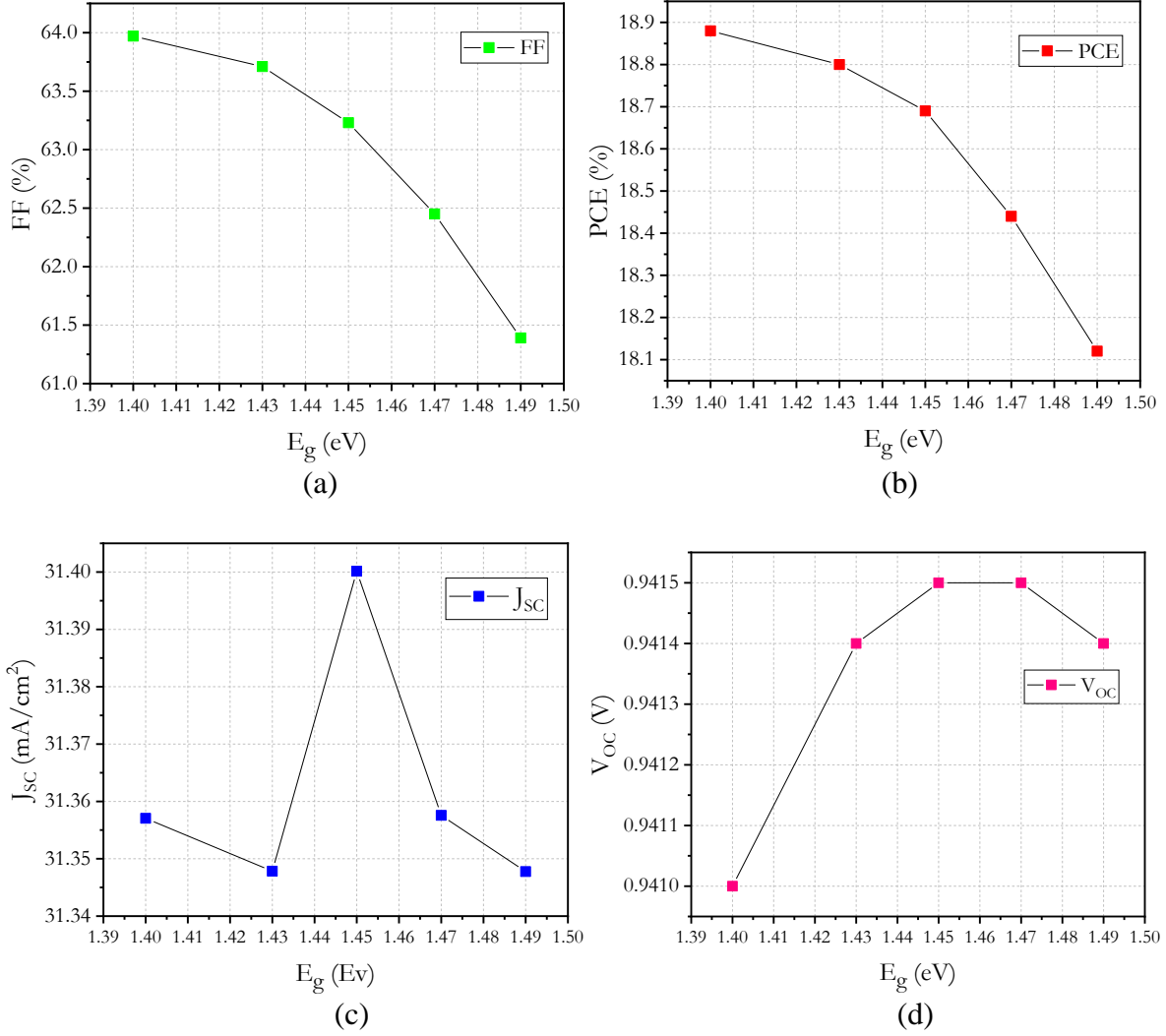


Figura 38. Brecha de banda de energía de kesterita vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc} .

4.8 Análisis de la densidad de defectos (N_t) en la capa absorbadora

La densidad de defectos N_t es un parámetro muy importante que afecta el rendimiento de la celda solar. En la ecuación 20 se representa la densidad de defectos que se basa en el modelo Shockley-Read-Hall [86].

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + N_c e^{(E_g - E_t)/kT}) + \tau_n(p + N_v e^{(E_t)/kT})}, \quad (20)$$

Donde n y p representan la concentración de electrones y huecos, que se obtienen mediante la solución de la ecuación de continuidad de Poisson; el término n_i^2 se desprecia porque $qV > 3kT$ para una polarización directa.

Existe una razón por la cual una celda solar no puede alcanzar la máxima eficiencia de conversión teórica; y es debido a la dependencia del parámetro N_t de la capa absorbente, estos

defectos provocan un efecto negativo sobre la longitud de difusión de los portadores fotogenerados y por tanto afectan la vida útil del dispositivo. El efecto antes mencionado se expresa en las ecuaciones 21 y 22.

En la ecuación 21, se muestra la relación entre la longitud de difusión, la movilidad y la vida útil del dispositivo [67].

$$L_D = \sqrt{\frac{kT\mu_{(e,h)}}{q}} \tau_{lifetime} , \quad (21)$$

Donde L_D es la longitud de difusión, $\mu_{(h,e)}$ son la movilidad de electrones y huecos, y $\tau_{lifetime}$ es la vida útil del portador minoritario. $\tau_{lifetime}$ depende de la densidad de la trampa de defectos y del área de la sección transversal de captura para electrones y huecos.

La relación entre el tiempo de vida $\tau_{lifetime}$ y la densidad de defectos aparentes se muestra en la ecuación 22 [90].

$$\tau_{lifetime} = \frac{1}{N_t \delta v_{th}} , \quad (22)$$

Donde δ representa el área de la sección transversal de captura de electrones y huecos, v_{th} representa la velocidad térmica de los portadores y N_t es la densidad de las trampas.

De las ecuaciones anteriores, podemos ver que, al aumentar la densidad de las trampas, la longitud de difusión del portador será limitada, lo que provocará una menor probabilidad de que los portadores alcancen contacto. La longitud de difusión puede afectar el rendimiento de la celda solar y limitar el espesor de la capa absorbadora.

Con referencia a los resultados mostrados en la Figura 36, se puede concluir que el espesor óptimo de la capa absorbadora estará limitada por la longitud de difusión de los portadores minoritarios y la densidad de defectos en la capa absorbadora.

Los gráficos de la Figura 39 muestran que la densidad de defectos (N_t) de la capa absorbadora fue variada de 10^{13} a 10^{18} cm^{-3} . Con el aumento de N_t de la capa absorbadora, el PCE , FF , V_{oc} y J_{sc} de la celda solar disminuyeron notablemente. Sin embargo, al disminuir el N_t , se observa que todos los parámetros de la celda mejoran en gran medida; se tomó 10^{14} cm^{-3} como la mejor densidad de defectos de la capa absorbadora. Cabe mencionar que dicha densidad de defectos seleccionada está reportada en la literatura revisada.

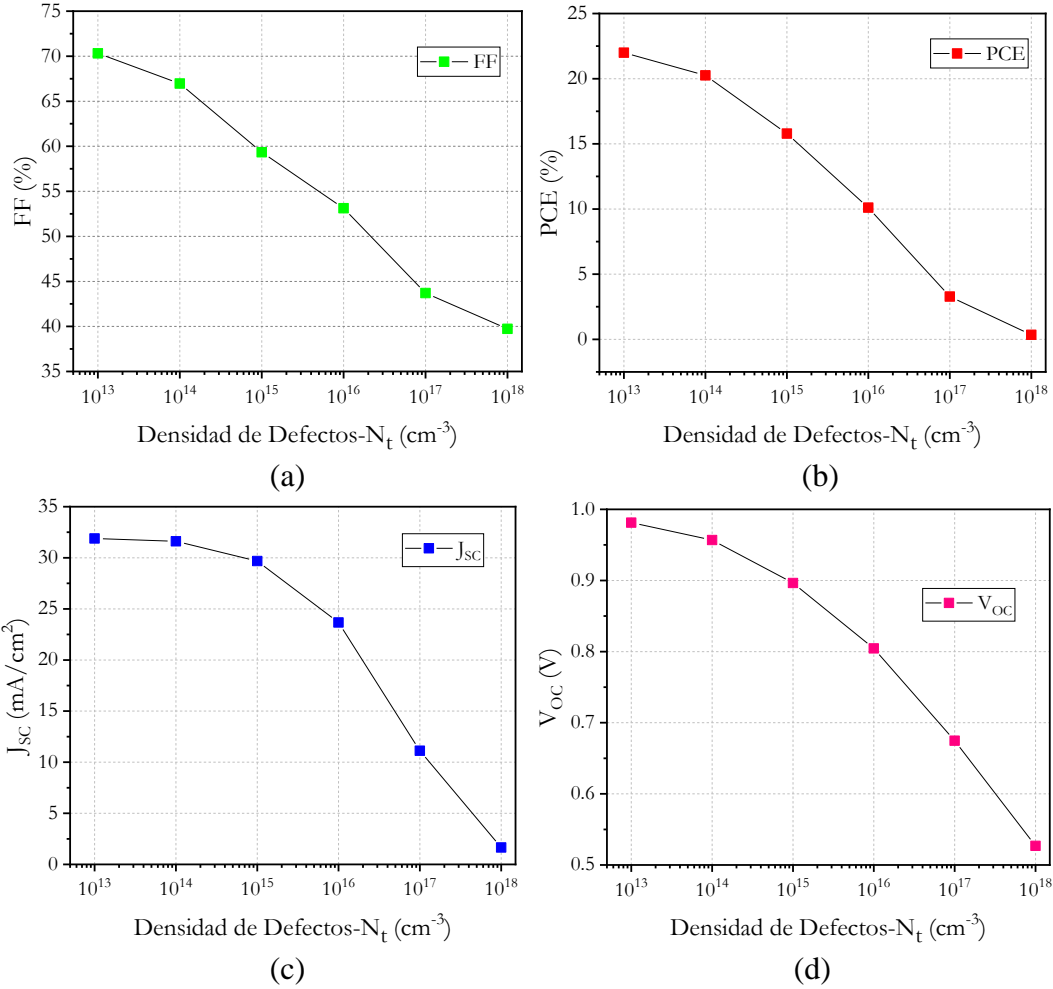


Figura 39. Densidad de defectos N_t en la capa absorbadora vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc} .

4.9 Análisis de la concentración de portador aceptor (N_A) en la capa absorbadora

Los resultados se obtuvieron variando la concentración de portador aceptor N_A de la capa activa de perovskita de estaño. La Figura 40 muestra el comportamiento de los parámetros de la celda cuando se modifica la densidad de aceptores en la capa absorbadora.

Cuando la N_A aumenta de 10^{14} a 10^{19} cm^{-3} , se perciben pequeños incrementos del FF hasta llegar a 10^{18} cm^{-3} , a partir de ese punto comienza a observarse una caída notable; esta disminución se debe a que cuando aumenta la concentración de dopaje aumenta la movilidad y disminuye la vida útil, lo que se traduce en una disminución en la duración de la difusión.

Cuando aumentamos la concentración del portador aceptor, el nivel de energía de Fermi de los huecos disminuye y, en consecuencia, se puede observar un ligero aumento en V_{oc} , como se muestra en la Figura 40. Otro efecto es que el potencial aumenta con la concentración creciente del portadores aceptores; debido a este hecho, se promueve la separación de cargas y, por lo tanto, se aumenta el V_{oc} . Sin embargo, el J_{sc} inicialmente aumenta ligeramente a $31.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ con 10^{15} cm^{-3} y luego cae dramáticamente a $21.63 \text{ mA}/\text{cm}^2$ con 10^{19} cm^{-3} .

Este efecto puede atribuirse al aumento de la tasa de recombinación de los portadores de carga dentro de la capa absorbadora de perovskita.

Además, cuando N_A excede 10^{16} cm^{-3} , se observa una caída en la *PCE*. El estado de defectos de la capa absorbadora conduce a una caída considerable en la eficiencia de conversión de energía, como se muestra en la Figura 40. El comportamiento de la *PCE* de la celda es convincente, y el mejor resultado del 18.9% se obtiene con una concentración de portador aceptor de 10^{16} cm^{-3} .

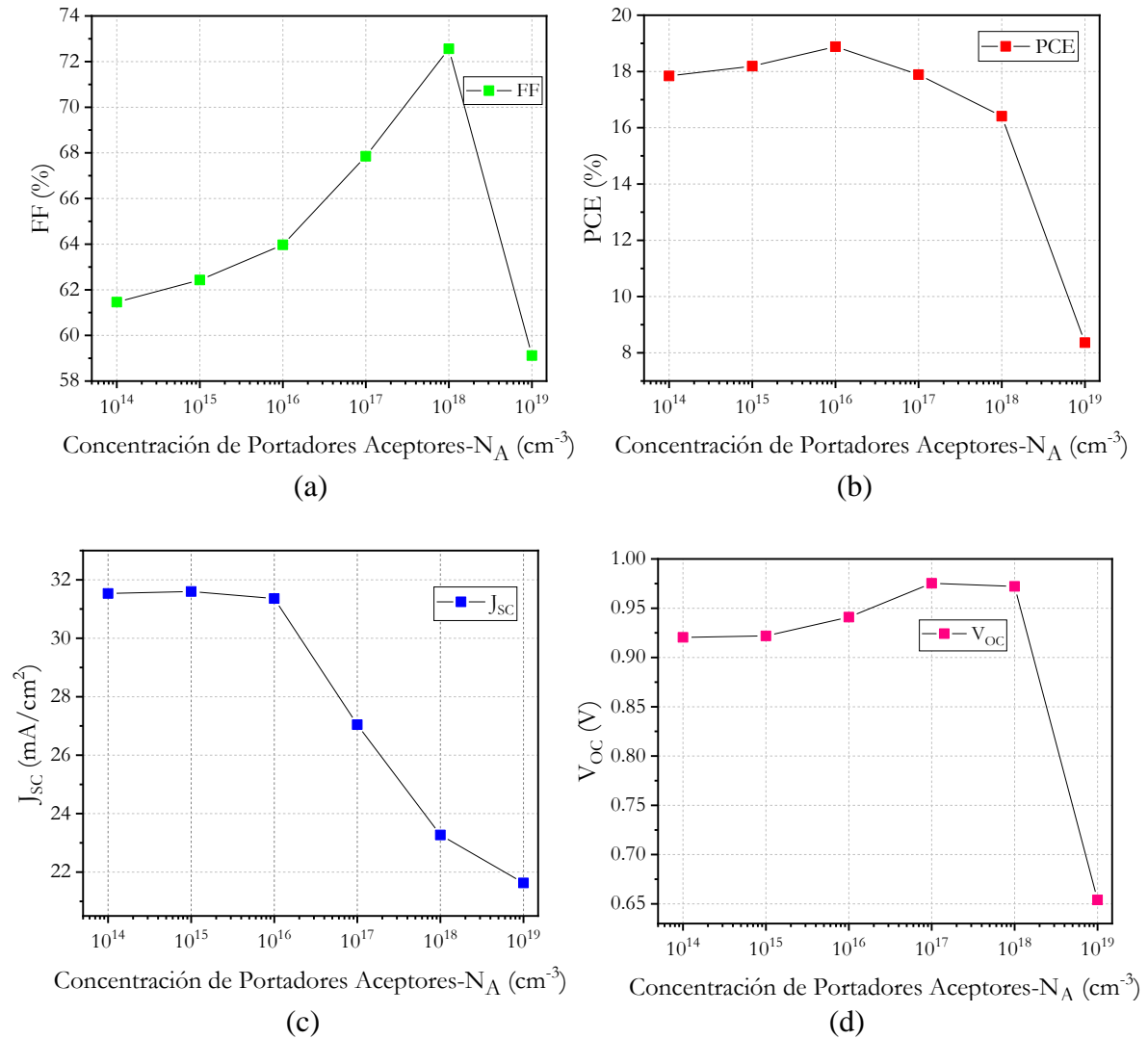


Figura 40. Concentración de aceptores (N_A) en la capa absorbadora vs: (a) *FF*, (b) *PCE*, (c) J_{sc} and (d) V_{oc} .

4.10 Efecto de la temperatura de trabajo

La temperatura de trabajo tiene un impacto importante en el rendimiento de una celda solar. Normalmente, la temperatura de funcionamiento estándar para una celda solar se considera 300 K; sin embargo, durante la operación, la celda se somete a una temperatura más alta.

El PCE , V_{oc} , J_{sc} y FF de la celda solar disminuyeron debido a que las concentraciones de portadores, la movilidad de los portadores de carga, la resistencia y la banda prohibida de los materiales se alteran a una temperatura más alta [91].

Para el análisis de la celda solar propuesta se varió la temperatura de funcionamiento de 250 a 350 K. Las capas de transporte son responsables de recoger los portadores de carga hacia los contactos.

Los diversos materiales exhiben un comportamiento variable en las fluctuaciones de temperatura porque todos varían en conductividad, calor específico y densidad [113].

Los resultados del efecto de la temperatura sobre V_{oc} , FF , J_{sc} y PCE se representan en la Figura 41, con el aumento de temperatura, la pérdida de V_{oc} es mayor; esos fenómenos ocurren de manera similar para FF , J_{sc} y PCE .

La ecuación 23 que se presenta a continuación, permite comprender cómo influye la temperatura en el rendimiento de una celda solar[114].

$$V_{oc} = \frac{E_A}{q} - \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{sc}} \right), \quad (23)$$

Donde V_{oc} es el voltaje de circuito abierto, E_A es la energía de activación, n es el factor de idealidad del diodo, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en Kelvin, J_{00} es el prefactor de corriente y J_{sc} es la corriente de cortocircuito.

En la ecuación 23 se puede observar que, con el aumento de temperatura, el V_{oc} disminuirá significativamente. Esto sugiere que el aumento de la corriente de saturación inversa es la razón detrás de la disminución de V_{oc} al aumentar la temperatura de trabajo.

Por tanto, se puede concluir que la temperatura es un factor importante debido a que cuando la temperatura ambiente aumenta, la potencia de salida es menor en un módulo fotovoltaico. En otras palabras, un panel solar funciona de manera más eficiente cuando se somete a una temperatura más baja; de esta forma, la celda solar convierte una mayor proporción de la radiación solar que recibe en electricidad.

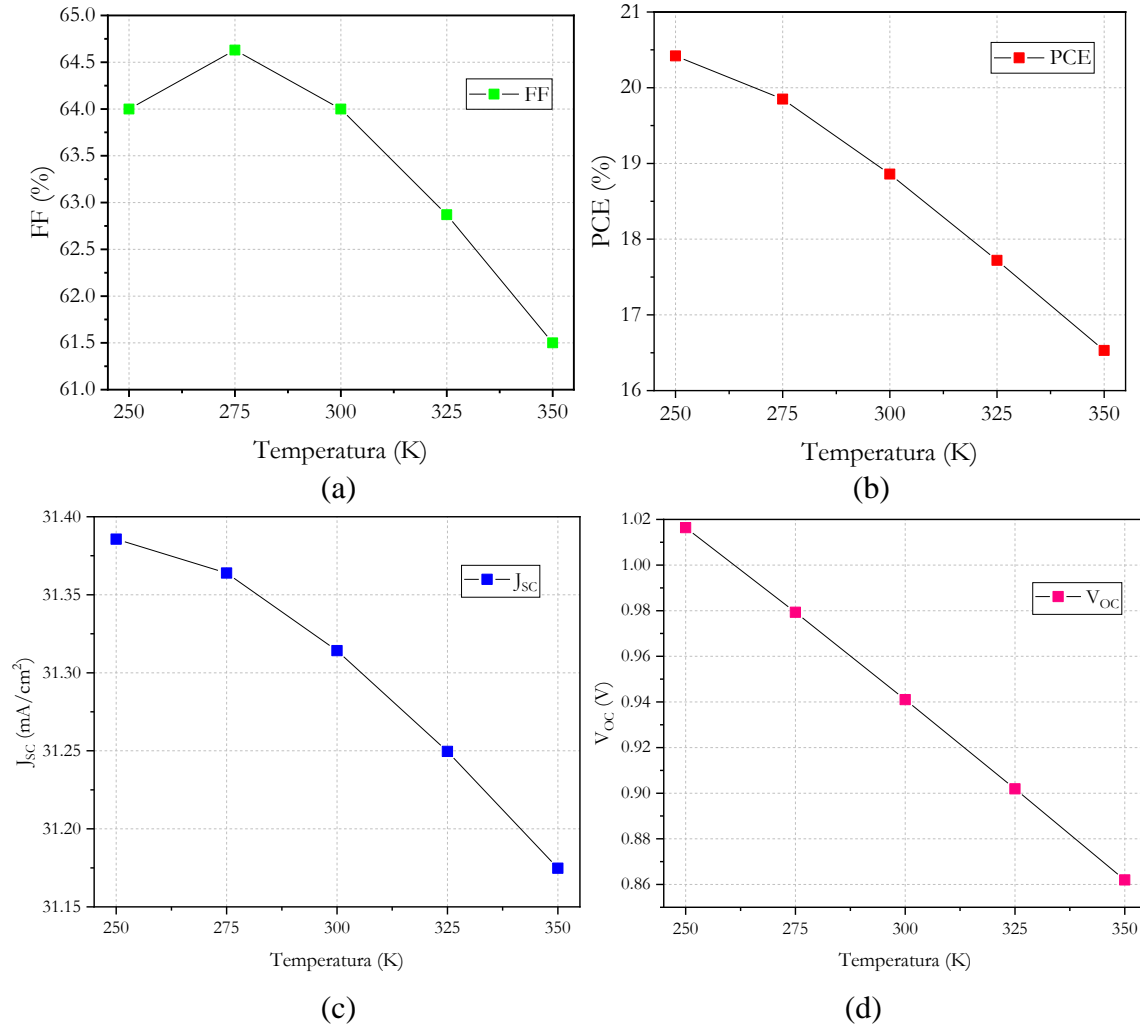


Figura 41. Efecto de la temperatura de trabajo vs: (a) FF , (b) PCE , (c) J_{sc} and (d) V_{oc} .

Comparando los resultados obtenidos en la literatura para la arquitectura de una heterounión simple de perovskita/kesterita, se logró mejorar la eficiencia de la celda solar reportada en un 4%, obteniendo con nuestros esfuerzos en simulación una eficiencia (PCE) de 20.28%.

Ciertamente, el estudio de simulación puede generalizarse si se trata de la misma estructura, ya que si se trata de una estructura diferente cambiarían los parámetros ópticos y eléctricos, los mecanismos de transporte y la física del dispositivo. Por tanto, el análisis de los resultados obtenidos permitirá conocer cómo se comportará la celda solar y, de esta forma, mejorar el rendimiento del dispositivo y ofrecer una aproximación a lo que es posible obtener en el laboratorio bajo determinadas condiciones de trabajo.

4.11 Coeficiente de absorción experimental de las capas de la celda solar

Los parámetros ópticos y eléctricos de MASnI_3 , FASnI_3 , Cs_2TiBr_6 , $(\text{FA})_2\text{BiCuI}_6$ y CsGeI_3 fueron extraídos de artículos revisados en la literatura [21], [22], [23], [24], [25].

En la Figura 33 se puede identificar que, para la estructura propuesta en este trabajo, la perovskita de MASnI_3 es la que nos permitirá obtener los mejores resultados en los parámetros de la celda solar.

Anteriormente se realizaron y mostraron los estudios respecto a cómo contribuyen ciertos factores al desempeño de la celda solar, tales como el espesor de la capa absorbadora de perovskita y de la capa transportadora de electrones de kesterita, la banda prohibida de CZTS, la concentración del portador aceptor N_A y la densidad de defecto N_t de la capa absorbadora, además de la temperatura de trabajo del dispositivo.

El espesor de la capa de perovskita MASnI_3 fue optimizado a 500 nm para mejorar su *PCE*, en la capa absorbente el N_A y N_t ideales fueron 10^{16} y 10^{14} cm^{-3} respectivamente, el espesor optimizado de la capa CZTS fue de 300 nm y con un ancho de banda de 1.4 eV.

La celda optimizada proporcionó los siguientes valores finales: J_{sc} de 31.66 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.960 V , *FF* de 67% y *PCE* de 20.28%.

Después de obtener la simulación optimizada de la celda solar en SCAPS-1D, se procedió a incluir las gráficas de absorción experimentales de FTO, TiO_2 , MASnI_3 y CZTS de cada capa de película delgada del dispositivo, con la finalidad de obtener parámetros de celda más cercanos a lo real.

El procedimiento general que se realizó para incluir las gráficas de absorción en el programa SCAPS-1D es el descrito en la sección 3.7 de este trabajo.

De la Figura 42 a la 45 se muestran las gráficas de absorción experimentales, las cuales fueron extraídas de la literatura, para posteriormente ser graficadas en el programa Origin y de este modo ser incluidos en la simulación de celda solar optimizada.

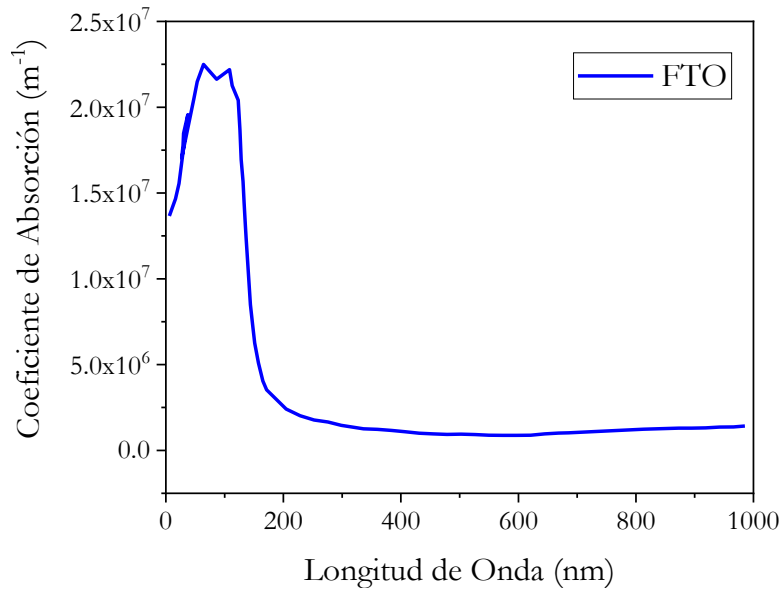


Figura 42. Coeficiente de absorción de sustrato de FTO [115].

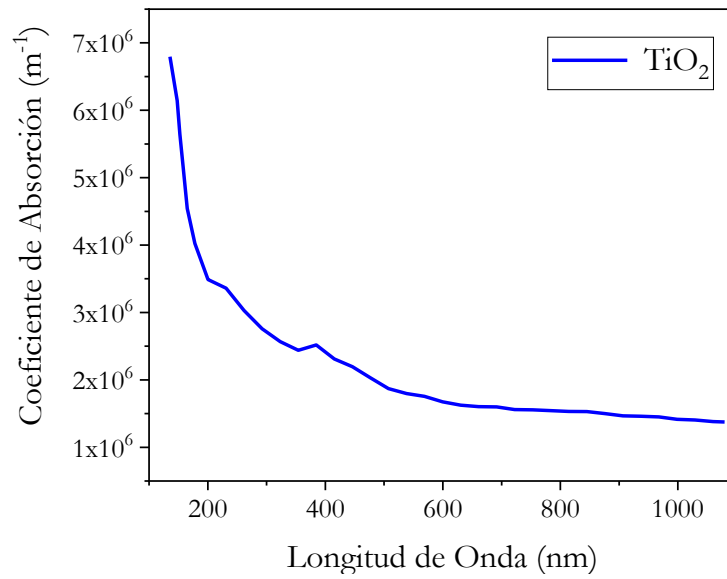


Figura 43. Coeficiente de absorción de ETL de TiO_2 [116].

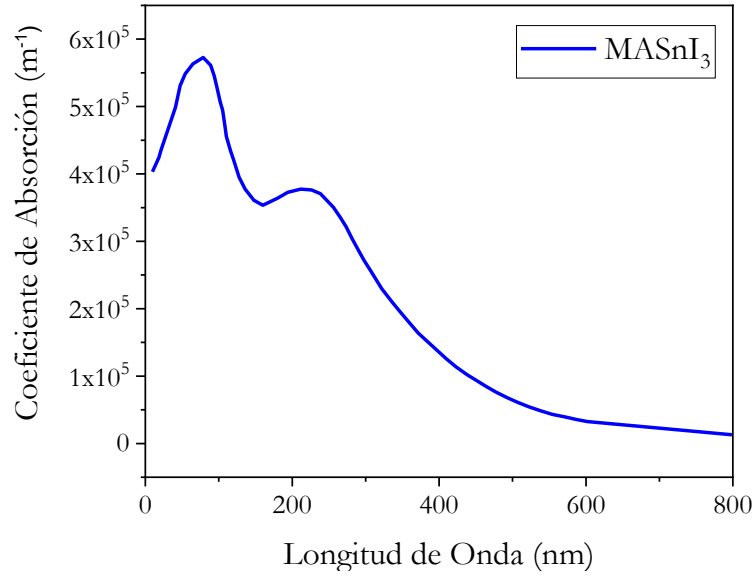


Figura 44. Coeficiente de absorción de Perovskita MASnI₃ [117].

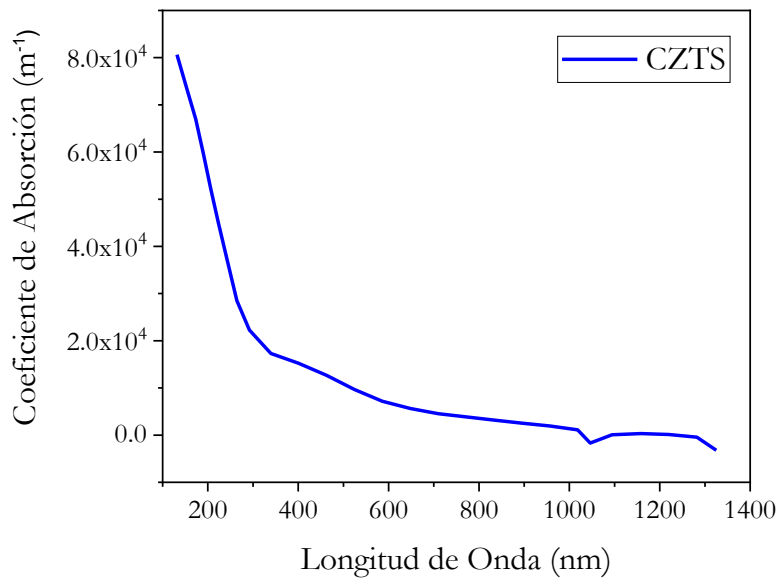


Figura 45. Coeficiente de absorción de HTL de CZTS [118].

En la Figura 46 se muestra la curva característica J - V de la celda solar propuesta optimizada con los coeficientes de absorción del FTO, TiO_2 , MASnI_3 y CZTS, dentro de esta figura también puede observarse la gráfica original proporcionada por el software SCAPS-1D.

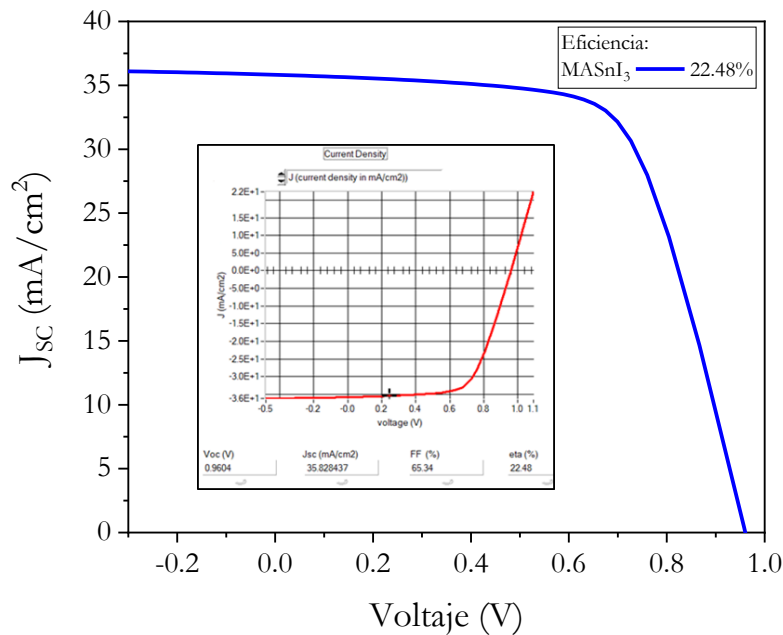


Figura 46. Curva característica J - V de celda solar optimizada con coeficientes de absorción experimentales.

En la Figura 46 se puede observar que, el hecho de incluir en las simulaciones el coeficiente de absorción en cada capa del dispositivo ayuda a mejorar la eficiencia PCE de 20.28% a un 22.48%, también se mejora la densidad de corriente J_{sc} de 31.66 mA/cm^2 a 35.8 mA/cm^2 .

Por otro lado, el FF disminuye en 1.6% y el V_{oc} no se ve afectado permaneciendo constante en 0.960 V.

Finalmente, en la Figura 47 se muestra la curva característica EQE de la celda solar con los coeficientes de absorción. Se puede observar que el dispositivo absorbe desde los 300 nm hasta los 800 nm, alcanzando un valor máximo alrededor de 85% en el rango de los 600 a 700 nm.

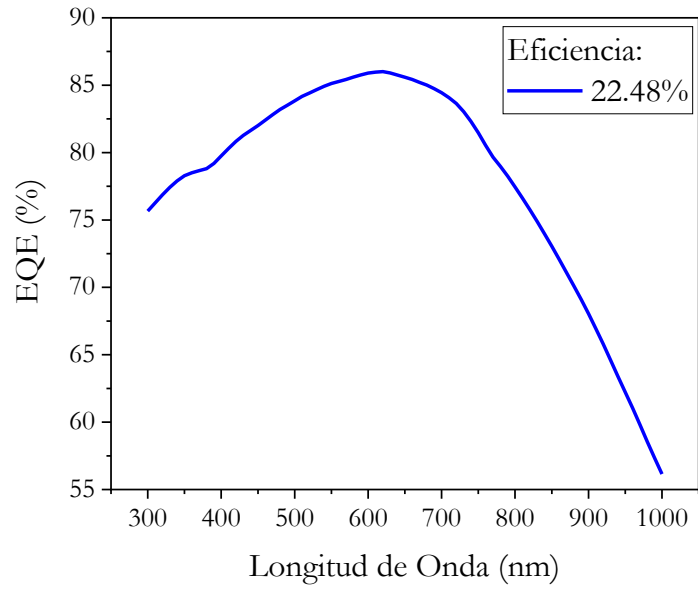


Figura 47. Curva característica *EQE* de celda solar optimizada con coeficientes de absorción experimentales.

CONCLUSIONES

Este estudio de simulación de celda solar se puede generalizar únicamente si se conserva la estructura propuesta, ya que si es una estructura diferente, los parámetros óptimos y eléctricos, los mecanismos de transporte y la física del dispositivo cambiarían. Por tanto, el análisis de los resultados obtenidos permitirá conocer cómo se comportará la celda solar y, de esta forma, mejorar el rendimiento del dispositivo y ofrecer un acercamiento a lo que es posible obtener en el laboratorio en determinadas condiciones de trabajo.

En este trabajo, se realizaron simulaciones con diferentes perovskitas libres de plomo. Los resultados obtenidos permitieron seleccionar la perovskita de MASnI_3 como la óptima para la estructura propuesta $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Perovskita}/\text{CZTS}/\text{Au}$. Siendo de este modo $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MASnI}_3/\text{CZTS}/\text{Au}$ la estructura estudiada utilizando software de simulación SCAPS-1D.

Los parámetros fotovoltaicos se optimizaron variando el espesor de la capa absorbente de perovskita y kesterita (HTL), la banda prohibida CZTS, la concentración de portador aceptor N_A , la densidad de defecto N_t y la temperatura de trabajo del dispositivo.

El espesor de la capa de perovskita MASnI_3 y la capa de kesterita CZTS se optimizaron a 500 nm y 300 nm respectivamente y obteniendo así una mejora en el PCE . Para la capa absorbente, los N_A y N_t ideales fueron 10^{16} y 10^{14} cm^{-3} respectivamente; la banda prohibida de kesterita CZTS se optimizó a 1.4 eV y se utilizó una resistencia en serie (R_s) de 5 Ohm-cm^2 .

Además, se puede observar que el aumento en la temperatura de trabajo tiene un efecto negativo en los parámetros de la celda solar, por lo que, a pesar de obtener mejores resultados a temperaturas más bajas, se decidió que una temperatura de 300 K produciría resultados más representativos.

Los resultados indican que la densidad de defectos N_t adecuada mejora el rendimiento de la celda; sin embargo, una concentración excesiva conduce a una tasa de recombinación más alta de portadores de carga y un rendimiento deficiente de nuestra celda solar.

Los mejores parámetros que se lograron obtener después de la optimización de la celda solar fueron $J_{sc} = 31.66 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.96 \text{ V}$, $FF = 67\%$ y $PCE = 20.28\%$. Este último resultado (PCE) es un 4% mejor que el reportado y revisado en la literatura para esta estructura de celda solar.

Los parámetros de coeficiente de absorción de las capas FTO, TiO_2 , MASnI_3 y CZTS fueron incluidos en la simulación y ayudaron a dar un acercamiento a lo que se puede obtener en una celda solar real.

Por otra parte, se puede observar que el incluir los coeficientes de absorción de las capas de la celda solar propuesta ayudó a mejorar el PCE y la corriente de corto circuito J_{sc} .

Finalmente, los resultados logrados resultan ser más representativos cuando son incorporados los coeficientes de absorción, los parámetros de la cela solar optimizada fueron: J_{sc} de 35.82 mA/cm², V_{oc} de 0.960 V, FF de 65.34% y PCE de 22.48%.

A partir del estudio realizado se puede considerar que la perovskita de MASnI₃ proporciona un camino viable para lograr una *PSC* que no tenga la toxicidad del plomo, así como un bajo costo y alta eficiencia que podría aplicarse en el campo de los sistemas de recolección de energía.



Article

Study of a Lead-Free Perovskite Solar Cell Using CZTS as HTL to Achieve a 20% PCE by SCAPS-1D Simulation

Ana C. Piñón Reyes ^{1,*}, Roberto C. Ambrosio Lázaro ^{2,*}, Karim Monfil Leyva ¹, José A. Luna López¹, Javier Flores Méndez ², Aurelio H. Heredia Jiménez ³, Ana L. Muñoz Zurita ², Francisco Severiano Carrillo ⁴ and Esteban Ojeda Durán¹

¹ Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores (CIDS-ICUAP), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Av. San Claudio y 14 sur, Edif. ICS C.U., Col. San Manuel, C.P. 72570, Puebla, México; karim.monfil@correo.buap.mx (K.M.L.); jose.luna@correo.buap.mx (J.A.L.L.); esteban.ojeda@alumno.buap.mx (E.O.D.)

² Facultad de Electrónica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)-Ciudad Universitaria, Blvd. Valsequillo y Esquina, Av. San Claudio s/n, Col. San Manuel, Puebla 72570, México; javier.floresme@correo.buap.mx (J.F.M.); analuz.munoz@correo.buap.mx (A.L.M.Z.)

³ Facultad de Electrónica, UPAP, 21 sur No. 1103, Barrio de Santiago, C.P. 72410, Puebla, México; aurelioheradio@upap.mx (A.H.H.J.)

⁴ Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada Unidad Tlaxcala, Carretera a Santa Inés Tecuexcomac, a 1.5 km, Ex-Hacienda San Juan Molino, C.P. 90700, Tlaxcala, México; severiano@conacyt.mx (F.S.C.)

* Correspondence: ana.pinion@alumno.buap.mx (A.C.P.R.); roberto.ambrosio@correo.buap.mx (R.C.A.L.); Tel.: +52-2221867540 (A.C.P.R.); +52-2225103462 (R.C.A.L.)

Citation: Piñón, R.A.C.; Ambrosio, R.C.; Monfil, L.K.; Luna, J.A.; Flores, M.J.; Heredia J.A.H.; Muñoz, Z.A.L.; Severiano, C.F.; Ojeda, D.E. Study of a Lead-Free Perovskite Solar Cell Using CZTS as HTL to Achieve a 20% PCE by SCAPS-1D Simulation. *Micromachines* 2021, 12, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>


Academic Editor: Javier Martínez Rodrigo

Received: 7 October 2021

Accepted: 27 November 2021

Abstract: In this paper, a *n-i-p* planar heterojunction simulation of Sn-based iodide perovskite solar cell (PSC) is proposed. The solar cell structure consists of a Fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate on which titanium oxide (TiO₂) is placed; this material will act as an electron transporting layer (ETL); then, we have the tin perovskite CH₃NH₃SnI₃ (MASnI₃) which is the absorber layer and next a copper zinc and tin sulfide (CZTS) that will have the function of a hole transporting layer (HTL). This material is used due to its simple synthesis process and band tuning, in addition to presenting good electrical properties and stability; it is also a low-cost and non-toxic inorganic material. Finally, gold (Au) is placed as a back contact. The lead-free perovskite solar cell was simulated using a Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS-1D). The simulations were performed under AM 1.5G light illumination and focused on getting the best efficiency of the solar cell proposed. The thickness of MASnI₃ and CZTS, band gap of CZTS, operating temperature in the range between 250 K and 350 K, acceptor concentration and defect density of absorber layer were the parameters optimized in the solar cell device. The simulation results indicate that absorber thicknesses of 500 nm and 300 nm for CZTS are appropriate for the solar cell. Further, when optimum values of the acceptor density (*N_A*) and defect density (*N_i*), 10¹⁶ cm⁻³ and 10¹⁴ cm⁻³, respectively, were used, the best electrical val-

CONGRESOS



**Science and Technology
of Materials, Interfaces, and Processing**

Topical Areas
 Biomaterials
 Environmental S&T
 Magnetic Materials
 Manufacturing S&T
 Materials Characterization
 Materials Processing
 MEMS
 Microelectronic Materials
 Nanoscale S&T
 Plasma S&T
 Quantum Science
 Surface Engineering
 Surface Science
 Thin Films
 Vacuum Technology

Contacts
 Managing Director
 212-248-0200, ext. 222
 Exhibition
 212-248-0200, ext. 229
 Finance
 212-248-0200, ext. 234
 Marketing/Meetings
 530-896-0477
 Member Services
 212-248-0200, 221
 Publications
 919-361-2787
 Short Course
 530-896-0477
 WebIT
 212-248-0200, ext. 223

Officers

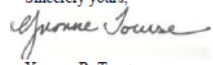
To: Ana Cecilia Piñón Reyes
BUAP, Mexico

Date: November 11, 2021


Subject: Participation Confirmation

This verifies that the above-named person presented "Study and Evaluation of a MASnI₃ Perovskite/CZTS Solar Cell using Numerical Simulation (SCAPS-1D)," in the Thin Film Contributed on Demand Poster Session at the AVS 67 Virtual Symposium, October 25-28, 2021.

Thank you.

Sincerely yours,

 Yvonne R. Towse
 Managing Director

209/21 1234



2021 MRS FALL MEETING & EXHIBIT & Hybrid Event
 November 20-December 7, 2021 | Boston, Massachusetts
 December 6-8, 2021 | Virtual

A Meeting of the
Materials Research Society
Advancing materials. Improving the quality of life.

Friday, 17-Sep-2021

Ana Cecilia Piñón Reyes
 Puebla, Mexico

Dear Ana Cecilia Piñón Reyes,

Please scroll down to accept this invitation to present your **Poster Presentation** virtually December 6 - 8, 2021. Below you will find your presentation details:

Control ID: 3640886
Title: Late News: Evaluation of Defect Density (Nt) and Acceptor Carrier Concentration (NA) in Perovskite Lead-Free/Kesterite Solar Cell Using Numerical Simulation (SCAPS-1D)
Presenter: Ana Cecilia Piñón Reyes
Session Date: December 7, 2021
Session Time: 4:00 PM - 5:30 PM ET
Presentation Time: 4:54 PM to 4:57 PM ET

The Materials Research Society (MRS) was established in 1973 by a visionary group of scientists who shared the belief that a new interdisciplinary organization was needed.

Today MRS is a growing, vibrant member-driven organization of over 11,500 materials researchers from academia, industry, and government, and a recognized leader in the advancement of interdisciplinary materials research. Headquartered in Warrendale, Pennsylvania (USA), MRS membership now spans over 80 countries. The 2021 MRS Fall Meeting attracts nearly 6,500 attendees.

For more information on the Materials Research Society visit our website at www.mrs.org. We look forward to working with you at the 2021 MRS Fall Meeting and trust it will prove to be a scientifically stimulating experience.

TRABAJO FUTURO

Como trabajo futuro se contempla desarrollar de manera experimental las estructuras de algunas de las celdas solares propuesta en este trabajo de tesis, para poder verificar que los resultados de la simulación sean representativos.

Se contempla realizar una comparación de resultados obtenidos experimentalmente por diversos autores con simulaciones de estructuras de celdas solares basadas en perovskitas, tal que se pueda identificar los principales defectos que intervienen en la disminución de su eficiencia.

Además, se planea realizar otras simulaciones de celda solar con estructuras más complejas como son las celdas solares tipo tándem y utilizar diferentes capas de perovskita libres de plomo.

REFERENCIAS

- [1] Francisco Leonardo Fabio Beltrán Rodríguez, “Subsecretaria de Planeación y Transición Energética, Fondo de Sustentabilidad Energética informe dos,” SENER, 2015.
- [2] Leonardo Beltrán Rodríguez, “Prospectiva de Energías Renovables 2013-2027,” 2013.
- [3] C. and J. L. Iga. Leal Iga, “Radiación solar en proyectos urbanos.,” vol. 18, pp. 12–18, 2015.
- [4] Comisión Europea Dirección General de Prensa y Comunicación Publicaciones B-1049 Brussel/Bruxelles, “Por un futuro más verde La Unión Europea y el medio ambiente,” 2002.
- [5] Peláez B. M. M., “Nanocristales de silicio: para mejorar la eficiencia de las celdas solares.,” *Nanocristales de silicio*, pp. 9–18, 2010.
- [6] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems I. with support of P. P. G. “Photovoltaics Report,” Germany, 2022.
- [7] Shen, P. S., Chiang, Y. H., Li, M. H., Guo, T. F., & Chen, P., “Research Update: Hybrid organic-inorganic perovskite (HOIP) thin films and solar cells by vapor phase reaction,” *APL Materials*, vol. 4, no. 9, p. 091509, 2016.
- [8] Jayawardena, K. I., Rozanski, L. J., Mills, C. A., Beliatis, M. J., Nismy, N. A., & Silva, S. R. P., “Inorganics-in-Organics’: recent developments and outlook for 4G polymer solar cells,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, pp. 8411–8427, 2013.
- [9] Saliba, M., Matsui, T., Seo, J. Y., Domanski, K., Correa-Baena, J. P., Nazeeruddin, M. K., ... & Grätzel, “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency,” *Energy Environ Sci*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, 2016.
- [10] Green, M. A., Emery, K., King, D., & Igari, S., “Solar cell efficiency tables,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 1, pp. 25–29, 1993.
- [11] Bi, D., Tress, W., Dar, M. I., Gao, P., Luo, J., Renevier, C., ... & Hagfeldt, A., “Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites,” *Sci Adv*, vol. 2, no. 1, p. 1501170, 2016.
- [12] Tress, W., Correa Baena, J. P., Saliba, M., Abate, A., & Graetzel, M., “Inverted current–voltage hysteresis in mixed perovskite solar cells: polarization, energy barriers, and defect recombination,” *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 19, p. 1600396, 2016.
- [13] Christians, J. A., Schulz, P., Tinkham, J. S., Schloemer, T. H., Harvey, S. P., Tremolet de Villers, B. J., ... & Luther, J. M., “Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for > 1,000 hour operational stability,” *Nature Energy*, vol. 3, no. 1, pp. 68–74, 2018.
- [14] Pellet, N., Gao, P., Gregori, G., Yang, T. Y., Nazeeruddin, M. K., Maier, J., & Grätzel, M., “Mixed-organic-cation Perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting,” *Angewandte chemie*, vol. 126, no. 12, pp. 3215–3221, 2014.

- [15] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J., “Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites,” *Science (1979)*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, 2012.
- [16] Hao, F., Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Chang, R. P., & Kanatzidis, M. G., “Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells,” *Nat Photonics*, vol. 8, no. 6, pp. 489–494, 2014.
- [17] Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., & Seok, S. I., “Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells,” *Nano Lett*, vol. 13, no. 4, pp. 1764–1769, 2013.
- [18] Hodes, G., & Cahen, D., “Perovskite cells roll forward,” *Nature Photonics*, pp. 87–88, 2014.
- [19] Burroughes, J. H., Bradley, D. D., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., ... & Holmes, A. B., “Light-emitting diodes based on conjugated polymers. nature,” *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [20] Slami, A., Bouchaour, M., & Merad, L., “Numerical Study of Based Perovskite Solar Cells by SCAPS-1D,” *Int. J. Energy Environ.*, vol. 13, pp. 17–21, 2019.
- [21] Khattak, Y. H., Baig, F., Toura, H., Beg, S., & Soucase, B. M., “CZTSe Kesterite as an Alternative Hole Transport Layer for MASnI₃ Perovskite Solar Cells,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, no. 9, pp. 5723–5733, Sep. 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07374-5.
- [22] Abdelaziz, S., Zekry, A., Shaker, A., & Abouelatta, M., “Investigating the performance of formamidinium tin-based perovskite solar cell by SCAPS device simulation,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 101, p. 109738, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.109738.
- [23] Chakraborty, K., Choudhury, M. G., & Paul, S., “Numerical study of Cs₂TiX₆ (X = Br⁻, I⁻, F⁻ and Cl⁻) based perovskite solar cell using SCAPS-1D device simulation,” *Solar Energy*, vol. 194, pp. 886–892, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.11.005.
- [24] Hussain, S. S., Riaz, S., Nowsherwan, G. A., Jahangir, K., Raza, A., Iqbal, M. J., ... & Naseem, S., “Numerical Modeling and Optimization of Lead-Free Hybrid Double Perovskite Solar Cell by Using SCAPS-1D,” *Journal of Renewable Energy*, vol. 2021, pp. 1–12, Jul. 2021, doi: 10.1155/2021/6668687.
- [25] Raj, A., Kumar, M., Bherwani, H., Gupta, A., & Anshul, A., “Evidence of improved power conversion efficiency in lead-free CsGeI₃ based perovskite solar cell heterostructure via scaps simulation,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 39, no. 1, p. 012401, Jan. 2021, doi: 10.1116/6.0000718.
- [26] <http://meteo.navarra.es/energiasrenovables/energiasolar.cfm>, “Energía solar.”
- [27] <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/2-propiedades-de-la-luz-del-sol/energ%C3%ADa-del-fot%C3%B3n>, “Energía del fotón.”

- [28] Norma Rosario Flores Rivera y Miguel Ángel Domínguez Ramírez, “Medición de la eficiencia energética de los paneles solares de silicio,” 2016.
- [29] Costa, A., García, B., & Moreno, R., “Espectro Solar Y Manchas Solares,” 2018, 94.
- [30] Nelson J. A., “The physics of solar cells,” *World Scientific Publishing Company.*, 2003.
- [31] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png, “Solar Spectrum.”
- [32] Sproul A., “Understanding the pn Junction,” *Solar Cells: Resource for the Secondary Science Teacher.*, 2003.
- [33] Correa-Baena, J. P., Saliba, M., Buonassisi, T., Grätzel, M., Abate, A., Tress, W., & Hagfeldt, A., “Promises and challenges of perovskite solar cells,” *Science (1979)*, vol. 358, no. 6364, pp. 739-744., 2017.
- [34] Huerta-Mascotte, E., Mata-Chavez, R. I., Estudillo-Ayala, J. M., Sierra-Hernández, J. M., Guryev, I., & Lizarraga-Morales, R. A., “Estudio de las características de una celda fotovoltaica para el uso eficiente de la energía solar,” *Acta Universitaria*, vol. 26, pp. 30–34, 2016.
- [35] Wuerfel, P., & Wuerfel, U., *Physics of solar cells. From basic principles to advanced concepts. 2. upd. and enl.* Germany, 2009.
- [36] Alonso, S. S., “Flash Infrared Annealing for Solution Processed Perovskite Solar Cells,” Switzerland, 2019.
- [37] <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/4-operaci%C3%B3n-de-c%C3%A9lulas-solar/factor-de-llenado>, “Factor de llenado.”
- [38] Saliba, M., Matsui, T., Domanski, K., Seo, J. Y., Ummadisingu, A., Zakeeruddin, S. M., ... & Grätzel, M., “Incorporation of Rubidium Cations Into Perovskite Solar Cells Improves Photovoltaic Performance,” *Science (1979)*, vol. 354, no. 6309, pp. 206–209, 2016.
- [39] Fernández, H., Martínez, A., Guzmán, V. M., & Giménez, M. I., “Modelo Genérico de Celdas Fotovoltaicas,” *Universidad, Ciencia y Tecnología*, vol. 12, no. 48, pp. 157–162, 2008.
- [40] Javier Antonio Llopart Sánchez, “Instalación de láminas fotovoltaicas en bloque de viviendas,” Sevilla, 2014.
- [41] J. L. B. Manzanares, “Tecnología de células solares de silicio cristalino,” 2007.
- [42] Luévanos, A. M., Salazar, L. F. C., & Guia, T. E. F., “Estado actual de los sistemas fotovoltaicos basados en perovskitas,” *CienciaCierta*, vol. 61, 2020.
- [43] Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., ... & Park, N. G., “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%,” *Sci Rep*, vol. 2, no. 1, pp. 1–7, 2012.

- [44] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T., “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J Am Chem Soc*, pp. 6050–6051, 2009.
- [45] Im, J. H., Lee, C. R., Lee, J. W., Park, S. W., & Park, N. G., “6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4088–4093, 2011.
- [46] Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C. S., Chang, J. A., ... & Seok, S. I., “Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors,” *Nat Photonics*, vol. 7, no. 6, pp. 486–491, 2013.
- [47] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M., “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,” *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, 2013.
- [48] Liu, M., Johnston, M. B., & Snaith, H. J., “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,” *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, 2013.
- [49] “Best Research-Cell Efficiency Chart,” <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2020.
- [50] American Association for the Advancement of Science, “Newcomer juices up the race to harness sunlight,” *Science (1979)*, vol. 342, no. 6165, pp. 1438–1439, 2013.
- [51] Hailin Hu, “Celdas Solares de Perovskita en la Universidad Nacional Autónoma de México,” 2019. <https://www.pv-magazine-mexico.com/2019/03/07/celdas-solares-de-perovskita-en-la-universidad-nacional-autonoma-de-mexico/> (accessed May 07, 2022).
- [52] Li, L., Chen, Y., Liu, Z., Chen, Q., Wang, X., & Zhou, H. “The Additive Coordination Effect on Hybrids Perovskite Crystallization and High-Performance Solar Cell,” *Advanced materials*, vol. 28, no. 44, pp. 9862–9868, 2016.
- [53] Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A., & Snaith, H. J., “Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 6, pp. 1739–143, 2013.
- [54] Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A., & Snaith, H. J., “CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x in Planar or Mesoporous Perovskite Solar Cells: Comprehensive Insight into the Dependence of Performance on Architecture,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 28, pp. 15868–15873, 2015.
- [55] Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S., & Seok, S. I., “Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells,” *Nature Materials*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, 2014.
- [56] Subhani, W. S., Wang, K., Du, M., Wang, X., Yuan, N., Ding, J., & Liu, S. F., “Anti-solvent engineering for efficient semitransparent CH₃NH₃PbBr₃ perovskite solar cells for greenhouse applications,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 34, pp. 12–19, 2019.

- [57] Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A. A., ... & Snaith, H. J., "Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 9, pp. 3061–3068, 2014.
- [58] Gu, F., Ye, S., Zhao, Z., Rao, H., Liu, Z., Bian, Z., & Huang, C., "Improving Performance of Lead-Free Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells by Tin Source Purification," *Solar RRL*, vol. 2, no. 10, p. 1800136, 2018.
- [59] Liao, W., Zhao, D., Yu, Y., Grice, C. R., Wang, C., Cimaroli, A. J., ... & Yan, Y., "Lead-free inverted planar formamidinium tin triiodide perovskite solar cells achieving power conversion efficiencies up to 6.22%," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 42, pp. 9333–9340, 2016.
- [60] Chen, L. J., Lee, C. R., Chuang, Y. J., Wu, Z. H., & Chen, C., "Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite quantum rods with high-performance solar cell application," *J Phys Chem Lett*, vol. 7, no. 24, pp. 5028–5035, 2016.
- [61] Liu, X., Yan, K., Tan, D., Liang, X., Zhang, H., & Huang, W., "Solvent engineering improves efficiency of lead-free tin-based hybrid perovskite solar cells beyond 9%," *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 11, pp. 2701–2707, 2018.
- [62] Shao, S., Liu, J., Portale, G., Fang, H. H., Blake, G. R., ten Brink, G. H., ... & Loi, M. A., "Highly reproducible Sn-based hybrid perovskite solar cells with 9% efficiency," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 4, p. 1702019, 2018.
- [63] Turkevych, I., Kazaoui, S., Ito, E., Urano, T., Yamada, K., Tomiyasu, H., ... & Aramaki, S., "Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3754–3759, 2017.
- [64] Jung, K. W., Sohn, M. R., Lee, H. M., Yang, I. S., Do Sung, S., Kim, J., & ... Lee, W. I., "Silver bismuth iodides in various compositions as potential Pb-free light absorbers for hybrid solar cells," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 2, no. 1, pp. 294–302, 2018.
- [65] Jiang, F., Yang, D., Jiang, Y., Liu, T., Zhao, X., Ming, Y., ... & Zhou, Y., "Chlorine-incorporation-induced formation of the layered phase for antimony-based lead-free perovskite solar cells," *J Am Chem Soc*, vol. 140, no. 3, pp. 1019–1027, 2018.
- [66] Nie, R., Mehta, A., Park, B. W., Kwon, H. W., Im, J., & Seok, S. I., "Mixed sulfur and iodide-based lead-free perovskite solar cells," *J Am Chem Soc*, vol. 140, no. 3, pp. 872–875, 2018.
- [67] Chatterjee, S., & Pal, A. J., "Tin (IV) substitution in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$: toward low-band-gap defect-ordered hybrid perovskite solar cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 41, pp. 35194–35205, 2018.
- [68] Adonin, S. A., Frolova, L. A., Sokolov, M. N., Shilov, G. V., Korchagin, D. V., Fedin, V. P., ... & Troshin, P. A., "Antimony (V) complex halides: lead-free perovskite-like materials for hybrid solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 6, p. 1701140, 2018.

- [69] Lee, U. H., Azmi, R., Sinaga, S., Hwang, S., Eom, S. H., Kim, T. W., ... & Jung, I. H., "Diphenyl-2-pyridylamine-Substituted Porphyrins as Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3780-3787., 2017.
- [70] Shi, Z., Guo, J., Chen, Y., Li, Q., Pan, Y., Zhang, H., ... & Huang, W., "Lead-free organic–inorganic hybrid perovskites for photovoltaic applications: recent advances and perspectives," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 16, p. 1605005, 2017.
- [71] Hussain, I., Tran, H. P., Jaksik, J., Moore, J., Islam, N., & Uddin, M. J., "Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell," *Emergent Materials*, vol. 1, no. 3, pp. 133–154, 2018.
- [72] Selvakumar, P., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., Asokan, V., Akila, Y., Venkatraman, M. R., ...& Velauthapillai, D., "A Review on the Classifications of Organic/Inorganic/Carbonaceous Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cell Application," *Arabian Journal of Chemistry*, 2018.
- [73] Yang, G., Tao, H., Qin, P., Ke, W., & Fang, G., "Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 11, pp. 3970–3990, 2016.
- [74] Li, D., Li, Y., Liu, Z., Wang, D., & Liu, S. F., "Room-temperature sputtered-SnO₂ modified anode toward efficient TiO₂-based planar perovskite solar Cells," *Science China Technological Sciences*, vol. 64, no. 9, pp.1995-2002.
- [75] Burgelman, M., Decock, K., Niemegeers, A., Verschraegen, J., & Degraeve, S., "SCAPS manual," *University of Gent. Belgium*, pp. 1–147, 2021.
- [76] Mandadapu, U., Vedanayakam, S. V., Thyagarajan, K., Reddy, M. R., & Babu, B. J., "Design and simulation of high efficiency tin halide perovskite solar cell," *Int. J. Renew. Energy Res.*, vol. 7, no. 4, 2017.
- [77] Hossain, M. F., Faisal, M., & Okada, H., "Device modeling and performance analysis of perovskite solar cells based on similarity with inorganic thin film solar cells structure," *2nd International Conference on Electrical, Computer & Telecommunication Engineering (ICECTE), IEEE*, pp. 1–4, 2016.
- [78] Mandadapu, U., Vedanayakam, S. V., & Thyagarajan, K., "Simulation and analysis of lead based perovskite solar cell using SCAPS-1D," *Indian Journal of Science and Technology*, vol. 10, no. 11, pp. 65–72, 2017.
- [79] Chowdhury, M. S., Shahahmadi, S. A., Chelvanathan, P., Tiong, S. K., Amin, N., Techato, K. A., ... & Suklueng, M., "Effect of deep-level defect density of the absorber layer and n/i interface in perovskite solar cells by SCAPS-1D," *Results in Physics*, vol. 16, p. 102839, 2020.

- [80] Mostefaoui, M., Mazari, H., Khelifi, S., Bouraiou, A., & Dabou, R., "Simulation of high efficiency CIGS solar cells with SCAPS-1D software," *Energy Procedia*, vol. 74, pp. 736–744, 2015.
- [81] MariSoucase, B., Pradas, I. G., & Adhikari, K. R., "Numerical Simulations on Perovskite Photovoltaic Devices, Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications," *InTech*, vol. 10, p. 61751, 2016.
- [82] Kumar, M., Raj, A., Kumar, A., & Anshul, A., "An optimized lead-free formamidinium Sn-based perovskite solar cell design for high power conversion efficiency by SCAPS simulation," *Opt Mater (Amst)*, vol. 108, p. 110213, 2020.
- [83] Azri, F., Meftah, A., Sengouga, N., & Meftah, A., "Electron and hole transport layers optimization by numerical simulation of a perovskite solar cell," *Solar Energy*, vol. 181, pp. 372–378, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.02.017.
- [84] Ramli, N. F., Sepeai, S., Rostan, N. F. M., Ludin, N. A., Ibrahim, M. A., Teridi, M. A. M., & Zaidi, S. H., "Model development of monolithic tandem silicon-perovskite solar cell by SCAPS simulation," *In AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC*, vol. 1838, no. 1, p. 020006, 2017.
- [85] <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaiica/dispositivos-semiconductores/coeficiente-de-absorci%C3%B3n>, "Coeficiente de absorción."
- [86] C. Devi and R. Mehra, "Device simulation of lead-free MASnI₃ solar cell with CuSbS₂ (copper antimony sulfide)," *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 7, pp. 5615–5624, Apr. 2019, doi: 10.1007/s10853-018-03265-y.
- [87] Fujihara, T., Terakawa, S., Matsushima, T., Qin, C., Yahiro, M., & Adachi, C., "Fabrication of high coverage MASnI₃ perovskite films for stable, planar heterojunction solar cells," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 5, pp. 1121–1127, 2017, doi: 10.1039/c6tc05069g.
- [88] Wang, Y. C., Chang, J., Zhu, L., Li, X., Song, C., & Fang, J., "Electron-Transport-Layer-Assisted Crystallization of Perovskite Films for High-Efficiency Planar Heterojunction Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 9, p. 1706317, Feb. 2018, doi: 10.1002/adfm.201706317.
- [89] Wang, Y. C., Huang, S. K., Nakamura, T., Kao, Y. T., Chiang, C. H., Wang, D. Y., ... & Tsukagoshi, K., "Quantum-assisted photoelectric gain effects in perovskite solar cells," *NPG Asia Materials*, vol. 12, no. 1, p. 54, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41427-020-00236-1.
- [90] Baig, F., Khattak, Y. H., Mari, B., Beg, S., Gillani, S. R., & Ahmed, A., "Mitigation of interface recombination by careful selection of ETL for efficiency enhancement of MASnI₃ solar cell," *Optik (Stuttg)*, vol. 170, pp. 463–474, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.05.135.
- [91] I. Alam and M. A. Ashraf, "Effect of different device parameters on tin-based perovskite solar cell coupled with In₂S₃ electron transport layer and CuSCN and Spiro-OMeTAD

alternative hole transport layers for high-efficiency performance,” *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, p. 3082, 2020, doi: 10.1080/15567036.2020.1820628.

- [92] Patel P. K., “Device simulation of highly efficient eco-friendly CH₃NH₃SnI₃ perovskite solar cell,” *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-82817-w.
- [93] Bhattarai, S., & Das, T. D., “Optimization of the perovskite solar cell design to achieve a highly improved efficiency,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 111, p. 110661, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110661.
- [94] Todorov, T., Gershon, T., Gunawan, O., Sturdevant, C., & Guha, S., “Perovskite-kesterite monolithic tandem solar cells with high open-circuit voltage,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 17, p. 173902, Oct. 2014, doi: 10.1063/1.4899275.
- [95] Chen, S., Walsh, A., Luo, Y., Yang, J. H., Gong, X. G., & Wei, S. H., “Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 82, no. 19, p. 195203, Nov. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.195203.
- [96] Wu, Q., Xue, C., Li, Y., Zhou, P., Liu, W., Zhu, J., ... & Yang, S., “Kesterite Cu₂ZnSnS₄ as a Low-Cost Inorganic Hole-Transporting Material for High-Efficiency Perovskite Solar Cells,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, no. 51, pp. 28466–28473, Dec. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b09572.
- [97] Mebarkia, C., Dib, D., Zerfaoui, H., & Belghit, R., “Energy efficiency of a photovoltaic cell based thin films CZTS by SCAPS,” *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, vol. 8, no. 2, p. 363, Apr. 2016, doi: 10.4314/jfas.v8i2.13.
- [98] Nguyen, T. H., Kawaguchi, T., Chantana, J., Minemoto, T., Harada, T., Nakanishi, S., & Ikeda, S., “Structural and Solar Cell Properties of a Ag-Containing Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Derived from Spray Pyrolysis,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, no. 6, pp. 5455–5463, Feb. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b14929.
- [99] Elhmaidi, Z. O., Pandiyan, R., Abd-Lefdil, M., Saucedo, E., & El Khakani, M. A., “In-situ tuning of the zinc content of pulsed-laser-deposited CZTS films and its effect on the photoconversion efficiency of p-CZTS/n-Si heterojunction photovoltaic devices,” *Applied Surface Science*, vol. 507, p. 145003, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145003.
- [100] Li, X., Zhao, X., Gu, Y., Yin, X., Nan, H., Tai, M., & Lin, H., “Solution-processed kesterite Cu₂ZnSnS₄ as efficient hole extraction layer for inverted perovskite solar cells,” *Chemistry Letters*, vol. 47, no. 6, pp. 817–820, 2018, doi: 10.1246/cl.180219.
- [101] Ashebir, G. Y., Dong, C., Wan, Z., Qi, J., Chen, J., Zhao, Q., ... & Wang, M., “Solution-processed Cu₂ZnSnS₄ nanoparticle film as efficient hole transporting layer for stable perovskite solar cells,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 129, pp. 204–208, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jpics.2019.01.008.

- [102] Ghahremanirad, E., Olyaei, S., Nejand, B. A., Nazari, P., Ahmadi, V., & Abedi, K., “Improving the performance of perovskite solar cells using kesterite mesostructure and plasmonic network,” *Solar Energy*, vol. 169, pp. 498–504, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.05.012.
- [103] Yuan, M., Zhang, X., Kong, J., Zhou, W., Zhou, Z., Tian, Q., ... & Kou, D., “Controlling the Band Gap to Improve Open-Circuit Voltage in Metal Chalcogenide based Perovskite Solar Cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 215, pp. 374–379, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.130.
- [104] Khanzada, L. S., Levchuk, I., Hou, Y., Azimi, H., Osvet, A., Ahmad, R., ... & Brabec, C. J., “Effective Ligand Engineering of the Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystal Surface for Increasing Hole Transport Efficiency in Perovskite Solar Cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 45, pp. 8300–8306, Dec. 2016, doi: 10.1002/adfm.201603441.
- [105] Patel, S. B., Patel, A. H., & Gohel, J. V., “A novel and cost effective CZTS hole transport material applied in perovskite solar cells,” *CrystEngComm*, vol. 20, no. 47, pp. 7677–7687, 2018, doi: 10.1039/c8ce01337c.
- [106] Sahu, M., Reddy, V. R. M., Park, C., & Sharma, P., “Review article on the lattice defect and interface loss mechanisms in kesterite materials and their impact on solar cell performance,” *Solar Energy*, vol. 230, pp. 13–58, 2021.
- [107] Khattak, Y. H., Baig, F., Toura, H., Ullah, S., Marí, B., Beg, S., & Ullah, H., “Effect of CZTSe BSF and minority carrier life time on the efficiency enhancement of CZTS kesterite solar cell,” *Current Applied Physics*, vol. 18, no. 6, pp. 633–641, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.cap.2018.03.013.
- [108] Wu, N., Wu, Y., Walter, D., Shen, H., Duong, T., Grant, D., ... & Weber, K., “Identifying the Cause of Voltage and Fill Factor Losses in Perovskite Solar Cells by Using Luminescence Measurements,” *Energy Technology*, vol. 5, no. 10, pp. 1827–1835, Oct. 2017, doi: 10.1002/ente.201700374.
- [109] Liu, F., Zhu, J., Wei, J., Li, Y., Lv, M., Yang, S., ... & Dai, S., “Numerical simulation: Toward the design of high-efficiency planar perovskite solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 25, p. 253508, Jun. 2014, doi: 10.1063/1.4885367.
- [110] Liu, Q., Fan, L., Zhang, Q. E., Zhou, A. A., Wang, B., Bai, H., ... & Zhang, T., “Benzoyl Peroxide as an Efficient Dopant for Spiro-OMeTAD in Perovskite Solar Cells,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 15, pp. 3098–3104, Aug. 2017, doi: 10.1002/cssc.201700872.
- [111] Li, M., Wang, J., Jiang, A., Xia, D., Du, X., Dong, Y., ... & Yang, Y., “Metal organic framework doped Spiro-OMeTAD with increased conductivity for improving perovskite solar cell performance,” *Solar Energy*, vol. 188, pp. 380–385, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.05.078.

- [112] Tan, K., Lin, P., Wang, G., Liu, Y., Xu, Z., & Lin, Y., “Controllable design of solid-state perovskite solar cells by SCAPS device simulation,” *Solid-State Electronics*, vol. 126, pp. 75–80, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.sse.2016.09.012.
- [113] Adewoyin, A. D., Olopade, M. A., Oyebola, O. O., & Chendo, M. A., “Development of CZTGS/CZTS tandem thin film solar cell using SCAPS-1D,” *Optik (Stuttg)*, vol. 176, pp. 132–142, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.09.033.
- [114] Roy, P., Sinha, N. K., & Khare, A., “An investigation on the impact of temperature variation over the performance of tin-based perovskite solar cell: A numerical simulation approach,” in *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 39, pp. 2022–2026. doi: 10.1016/j.matpr.2020.09.281.
- [115] Vinutha, K. V., KB, N. K., Tejas, M. K., Kumar, J., Kumar, S., & Mahesh, H. M., “Natural Dye Sensitized Solar Cells Using Anthocyanin Pigment Of Strawberry As Sensitizers,” *Imp. J. Interdiscip. Res*, vol. 2, p. 1011, 2016.
- [116] Obeid, B. G., Hameed, A. S., & Alaaraji, H. H., “Structural and optical properties of TiO₂:MgO thin films preparing at 373K,” *Dig J Nanomater Biostruct*, vol. 12, no. 4, pp. 1239–1246, 2017.
- [117] Bhattarai, S., & Das, T. D., “Optimization of carrier transport materials for the performance enhancement of the MAgE13 based perovskite solar cell,” *Solar Energy*, vol. 217, pp. 200–207, 2021.
- [118] Mohammadnejad, S., & Baghban Parashkouh, A., “CZTSSe solar cell efficiency improvement using a new band-gap grading model in absorber layer,” *Applied Physics A*, vol. 123, no. 12, pp. 1–9, 2017.