



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

Estudio de la incorporación de iones de K en perovskita híbrida y su impacto en las
propiedades fotovoltaicas en celdas solares.

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

Presentada por:
Gabriela Stephania Anaya González
Matrícula: 218570210

Dirigida por:

Dr. Héctor Juárez Santiesteban
Dr. Mauricio Pacio Castillo
Dr. Silver Hamil Turren Cruz

BUAP, a 24 de octubre de 2022.
Todos los derechos reservados.

Resumen

Las perovskitas de haluro con cationes mixtos ABX_3 se consideran actualmente uno de los materiales más prometedores en tecnología fotovoltaica, el uso de este semiconductor como capa absorbente en celdas solares ha atraído considerable interés debido a sus excelentes propiedades. Estas características generan celdas solares con altos valores de eficiencia de conversión, no obstante problemas como inestabilidad operacional, degradación e histéresis limitan su uso y aplicabilidad. En este contexto se ha comprobado que la incorporación del ion potasio (K^+) es una poderosa estrategia para modificar las propiedades de las perovskitas, y con ello mejorar tanto la estabilidad como la eficiencia. Sin embargo ha existido cierto desacuerdo en cuanto al papel de este metal alcalino dentro de la estructura y el mecanismo en la mejora de las propiedades. A pesar de los efectos favorables observados por la adición del ion K^+ , esta metodología se ha aplicado mayormente a perovskitas basadas en metilamonio (MA), aun no hay suficiente discusión sobre el efecto del ión K^+ en perovskitas basadas en formamidinio (FA).

En este trabajo se reporta la incorporación de yoduro de potasio (KI) en la solución precursora de perovskita de doble catión $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$. Se investigó el impacto del ion K^+ en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de la perovskita para determinar cómo la evolución de éstas respecto al contenido de potasio influyen en el desempeño de celdas solares con una capa activa de $(K_x(Cs_{0.1}FA_{0.9})_{100-x}PbI_3)$ donde $x = 0\%, 3\%, 5\% \text{ y } 10\%$. Los resultados muestran que el ion K^+ interviene en el proceso de cristalización, provocando la coalescencia del subproducto PbI_2 cerca de la superficie de la película, permitiendo un mayor crecimiento de grano. Se observó que la adición de 3% del ion K^+ a la perovskita de doble catión reduce la recombinación no radiativa en la película, la cual presentó un aumento en el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en relación a la demás concentraciones. Los dispositivos fabricados con esta concentración exhibieron un aumento en los valores promedio del voltaje en circuito abierto y corriente en corto circuito. Las

películas con con 5% y 10% K presentaron tamaños de grano superficial arriba de 600 nm, sin embargo sus características de fotoluminiscencia disminuyeron, lo cual se le atribuye a un aumento en la tasa de recombinación no radiativa generado por la presencia de un compuesto K-PbI en la superficie, provocando vías de recombinación y reduciendo los valores de los parámetros fotovoltáicos para los dispositivos fabricados con esas concentraciones.

Introducción

Desde el primer estudio publicado en 2009 por Akihiro Kojima y colaboradores surgió un creciente interés en el uso de perovskitas híbridas de haluros en aplicaciones fotovoltaicas [1]. Kojima descubrió que nanocristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MABr) y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) ensamblados en TiO_2 mesoporoso funcionan como excelentes materiales absorbentes en una celda solar electroquímica, obteniendo una eficiencia de conversión de energía (PCE) de 3.8%. A partir de este resultado se ha producido un desarrollo sin precedentes en el estudio de las propiedades y aplicaciones de las perovskitas. Esta constante investigación ha llevado a los grupos de investigación a desarrollar celdas solares de perovskita (PSC) de muy alta eficiencia superando las de otras tecnologías fotovoltaicas como la de telururo de cadmio (CdTe) y la generada por la celda solar a partir de Cobre, Indio, Galio y Selenio (CIGS), en solo una década, siendo actualmente 25.6% el récord obtenido por investigadores del EPFL (École polytechnique fédérale de Lausanne) en dispositivos de una sola unión [2]. Las razones por las cuales las perovskitas híbridas han sido de gran interés son diversas, entre ellas destacan su bajo costo de producción, esto debido a que su obtención es mediante procesos basados en soluciones a bajas temperaturas, lo que involucra un gasto energético mucho menor en comparación al silicio, incluso se reporta que el costo para la obtención de una celda solar de perovskita es $\frac{1}{20}$ el de una celda de silicio con similar eficiencia [3]. Además de representar una disminución en el costo de producción, el interés hacia este semiconductor se debe a sus excelentes propiedades como capa absorbente, entre ellas destacan; longitudes de difusión mayores a $1\mu\text{m}$, tanto para electrones como para huecos, capacidad de modificar su ancho de banda en el rango de 1.1eV - 3eV a través de intercambios composicionales, mediante la incorporación de dopantes o aditivos en el proceso de fabricación [4–6]. Otra característica importante de las perovskitas es su alta tolerancia a defectos, se ha reportado que los niveles de energía de los defectos puntuales residen cerca de las bandas, debido a lo cual la eficiencia de conversión de energía es relativamente insensible a imperfecciones, como vacancias o defectos intersticiales, en relación con otros materiales foto-absorbentes [7–10]. Hasta la fecha, a pesar de los recientes desarrollos en el campo, persisten problemas que frenan la aplicación a gran escala de las celdas solares de perovskita. Aspectos

fundamentales como la inestabilidad operacional de la celda solar, degradación, histéresis y la alta sensibilidad a factores externos como aire, luz UV, cambios de temperatura etc. permanecen todavía sin resolver [11–15]. El tiempo de vida de una celda solar de perovskita solo ha llegado a un máximo de un año bajo condiciones estándar [16], lo cual está muy por debajo de los requerimientos para una celda regular comercial, con tiempos de vida de más de 20 años. Tanto los problemas aun sin resolver como las características observadas en este semiconductor incentivan su investigación desde diversas perspectivas. Una de las técnicas más utilizadas para impulsar el desempeño de las celdas solares de perovskita son los intercambios composicionales. Esta técnica consiste en incorporar un elemento o compuesto a la perovskita ya sea ocupando un lugar dentro de la estructura ABX_3 , o bien en sitios intersticiales, fronteras de grano o interfaces con la finalidad de modificar una o varias propiedades dentro del material [17, 18]. La incorporación de cationes pequeños como el Rb^+ y Cs^+ en las perovskitas $MAPbI_3$ y $FAPbI_3$ han demostrado resultados positivos en cuanto al desempeño de la celda solar, aumentando su eficiencia y estabilidad [19–21]. Recientemente la adición del ion potasio K^+ ha cobrado interés debido a que su incorporación genera cambios en las propiedades fotoluminiscentes de la perovskita de perovskita. Estos cambios están asociados a una reducción en los mecanismos de recombinación no radiativa, provocando un aumento no solo en la eficiencia sino también en la estabilidad operacional [22, 23]. Existen diversas investigaciones que reportan que la adición del ion K^+ a la solución precursora de perovskita interviene en el proceso cristalización, no obstante aun persiste controversia acerca del rol que desempeña, así como la posición que ocupa a nivel estructural en la perovskita [24, 25]. En consecuencia un amplio campo de estudio continua abierto para optimizar el uso del ion K^+ a partir de un mejor entendimiento de su interacción con la perovskita. A partir de lo anterior, en la presente tesis se estudió el efecto de la adición del ion K^+ en las propiedades de la perovskita de doble catión $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ y en el desempeño de una celda solar de estructura plana. Para ello se incorporó 3%, 5% y 10% de solución KI a la solución precursora de perovskita formando el compuesto $K_x(Cs_{0.1}FA_{0.9})_{100-x}PbI_3$. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas ópticas, estructurales y morfológicas y las celdas solares que utilizaron como capa absorbente $K_x(Cs_{0.1}FA_{0.9})_{100-x}PbI_3$ fueron caracterizadas con mediciones de corriente contra voltaje e impedancia. Los resultados demostraron que la estructura

cristalina se ve modificada de manera proporcional a la cantidad de KI, en los difractogramas se observó un aumento en la intensidad de las reflexiones asociadas a la fase cúbica de perovskita, en relación a las reflexiones correspondientes a yoduro de plomo PbI_2 , el cual se presenta como subproducto en las perovskitas cuyo principal catión es FA. La particular evolución del difractograma se debe a la formación de un compuesto K-PbI sobre la superficie, esta extracción de PbI_2 del material y de fronteras de grano permite el crecimiento de granos de perovskita de mayor tamaño, como se observó en las imágenes SEM. Un resultado importante fue el aumento en el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en la película con 3% K respecto a las demás concentraciones, el cual se atribuye a una disminución en la tasa de recombinación no radiativa [26]. El aumento en el rendimiento cuántico en la película se vio reflejado en un mayor voltaje en circuito abierto y corriente en corto circuito para los dispositivos cuya capa absorbente poseen esta concentración. Las implicaciones de estos resultados son discutidos a lo largo de este trabajo. En el primer capítulo se describe los antecedentes de la generación de energía sustentable y la situación actual mundial en este rubro. En el capítulo dos se presenta la teoría básica de celdas solares y los conceptos fundamentales del material perovskita. A partir del capítulo tres se describe el desarrollo experimental que se llevo a cabo para la elaboración de las celdas solares de perovskita, seguido por la discusión de resultados. Finalmente en el capítulo cinco se presentan las conclusiones del trabajo.

Agradecimientos

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y al Posgrado en Dispositivos semiconductores por brindarme la oportunidad de prepararme académicamente en la realización de mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

Al Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) por permitirme realizar una estancia de investigación en sus instalaciones donde realizó el proceso experimental de la tesis.

A mi familia y amigos por acompañarme en mi camino académico y de vida.

Justificación

Las celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en electricidad mediante el efecto fotovoltaico. Son candidatos prometedores para compensar las emisiones de carbono en el consumo de energía basada en combustibles fósiles y proporcionan una alternativa a las crecientes demandas en el consumo de energía. En las últimas décadas se han propuesto y utilizado varias tecnologías fotovoltaicas, la más empleada corresponde a la basada en silicio cristalino de alta pureza, logrando eficiencias de conversión de potencia de más del 26% y durabilidad a largo plazo, por lo que es un producto ideal para la comercialización. Sin embargo, las tecnologías fotovoltaicas emergentes basadas en películas delgadas con métodos de deposición simples prometen reducir el costo de producción y obtener semiconductores de alta calidad para celdas solares, compitiendo con los semiconductores típicos como Si, CdTe o GaAs. Entre las nuevas tecnologías propuestas las perovskitas de haluro han cobrado especial interés debido a su versatilidad en aplicaciones y su bajo costo de obtención. La primer eficiencia reportada de una celda solar de perovskita fue de 3.9% en el año 2009 llegando a un valor de casi 26% en 2022. Sin embargo, su estabilidad a largo plazo es baja y la sensibilidad a las condiciones externas aun no es controlada. Respecto a lo anterior y con la finalidad de contribuir a la investigación en celdas solares de perovskita se propone el presente trabajo. En este trabajo se estudia el impacto de la incorporación del ion K^+ en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de la perovskita $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$. También se estudia la evolución de los valores del voltaje en circuito abierto, corriente en corto circuito, factor de llenado y eficiencia de conversión de celdas solares con estructura ITO | SnO_2 | perovskita | Spiro-OmETad | Oro, donde la capa activa o intrínseca son las perovskitas obtenidas $K_x(Cs_{0.1}FA_{0.9})_{100-x}PbI_3$ donde $x = 0\%, 3\%, 5\%$ y 10% .

Objetivos

Objetivo General

Se propone obtener celdas solares de perovskitas híbridas de alta eficiencia basadas en perovskitas de doble catión $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ con incorporación del ion K^+ , analizando su impacto en los valores fotovoltaicos de la celda en relación al contenido de potasio.

Objetivo específicos

- Obtención de películas de perovskita de doble catión con incorporación de iones de K^+ ($\text{K}_x(\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9})_{100\%-x}\text{PbI}_3$) en concentraciones de 0%, 3%, 5% y 10%.
- Caracterización estructural, morfológica y óptica de las películas $\text{K}_x(\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9})_{100\%-x}\text{PbI}_3$.
- Fabricación de celdas solares con estructura $\text{ITO} | \text{SnO}_2 | \text{K}_x(\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9})_{100\%-x}\text{PbI}_3 | \text{Spiro-OmeTad} | \text{Au}$.
- Análisis de las celdas solares mediante curvas I-V e impedancia.

Índice

Introducción	iii
Agradecimientos	vi
Justificación	vii
Objetivos	viii
1 Antecedentes y situación actual de la energía fotovoltaica	1
1.1 Reducción de las emisiones de carbono	2
1.2 Sector energético	3
1.3 Energía eléctrica	5
1.4 Energía solar	7
1.4.1 Fotovoltaicos	7
1.4.2 Energía fotovoltaica en México	8
2 Física de celdas solares	11
2.1 Unión pn	11
2.1.1 Unión pn en estado de equilibrio	11
2.1.2 Polarización directa e inversa de la unión pn	13
2.2 Celdas solares	16
2.2.1 Absorción de la luz y respuesta espectral	16
Irradiancia	17
Espectro estándar de radiación solar	18
Generación de carga	19
Recombinación	19
Recombinación banda a banda	20
Recombinación asistida por trampas	21
Recombinación Auger	21
2.2.2 Efecto fotovoltaico en una unión pn	22

Corriente de corto circuito I_{sc}	23
Voltaje de circuito abierto V_{oc}	24
Factor de llenado	24
Eficiencia	25
Efectos resistivos en la celda solar	26
Eficiencia cuántica externa	27
2.3 Celdas solares de perovskita	28
2.3.1 Estructura	29
Fases	31
Consideraciones geométricas	33
Intercambios composicionales	34
2.3.2 Componentes de una celda solar de perovskita	35
Capa de transporte de electrones	36
Capa de transporte de huecos	37
3 Procedimiento experimental	39
3.1 Limpieza de sustratos	39
3.2 Depósito de ETL	40
3.3 Obtención de la solución de perovskita	41
3.3.1 Depósito de la solución perovskita: Método de un paso con antisolvente	43
3.4 Depósito de HTL	44
3.5 Depósito de contactos metálicos	45
4 Resultados y discusiones	47
4.1 Caracterización estructural	47
4.1.1 Difracción de rayos X en materiales cristalinos	47
4.1.2 Análisis de estructura cristalina	48
4.2 Caracterización morfológica	53
4.3 Caracterización por Uv-Vis	57
4.4 Caracterizaciones ópticas	58
4.4.1 Fotoluminiscencia	59
4.4.2 PLQY y QFLS	60
4.5 Caracterizaciones eléctricas	60
4.5.1 Mediciones corriente-voltaje	61

4.5.2	Fenómenos Resistivos	64
4.5.3	Pérdida de voltaje	65
4.5.4	Eficiencia cuántica externa	67
4.5.5	Espectroscopia de Impedancia	68
	Resistencias	70
	Capacitancias	71
5	Conclusiones	73
A	Estructuras cristalinas	76
B	Imágenes SEM	77
C	Curvas JV	81
D	Trabajo a futuro	84

Lista de figuras

1.1	Cambios globales en la generación de electricidad, 2015-2024	2
1.2	Historial de emisiones globales gases que contribuyen al efecto invernadero	4
1.3	Disminución del uso de carbón y gas para alcanzar el escenario "cero neto"	6
1.4	Capacidad total de instalaciones energéticas	7
1.5	Esquema de un panel solar	8
1.6	Historial de la generación de energía fotovoltaica y su proyección para alcanzar el "cero neto"	9
1.7	Porcentaje del suministro nacional total de energía por fuente de producción 1990-2020	10
2.1	Unión PN	12
2.2	Nivel de Fermi en una unión pn en equilibrio	13
2.3	Diagrama de los dos tipos de polarización en una unión pn	14
2.4	Curva corriente contra voltaje del diodo	15
2.5	Quasiniveles de Fermi	16
2.6	Irradiancia espectral	18
2.7	Transición directa	19
2.8	Transición indirecta	19
2.9	Transiciones en la generación de carga	19
2.10	Procesos de recombinación	20
2.11	Curva I-V y curva de potencia	23
2.12	Curvas I-V con diferentes valores de factor de llenado	25
2.13	Comparación de dos curvas I-V con diferentes valores de resistencia en serie y paralelo	27
2.14	Espectros de eficiencia cuántica externa	28
2.15	Esquema de una celda solar tipo NIP	30

2.16 Estructura cristalina del material perovskita ABX_3	30
2.17 Fases cristalográficas en las perovskitas de haluros	31
2.18 Fases cúbica y hexagonal de $FAPbI_3$	32
2.19 Factor de tolerancia para diferentes tipos de perovskitas	33
2.20 Moléculas orgánicas utilizadas en ABX_3	34
2.21 Estructura de la perovskita de doble catión	35
2.22 Enlaces H-I en la perovskita $FAPbI_3$ y $CsFAPbI_3$	36
2.23 Esquema de la banda de conducción y banda de valencia de varios óxidos metálicos y de la perovskita	37
2.24 Esquema de la banda de conducción y banda de valencia de materiales utilizados como HTL y perovskita	38
3.1 Estructura de la celda solar fabricada en el proceso experimental. . . .	39
3.2 Imagen de los sustratos con después del depósito SnO_2 durante el recocido.	41
3.3 Estructura cristalina de FAI , PbI , CsI y KI	42
3.4 Esquema del depósito de la película de perovskita.	44
3.5 Películas de perovskita después del recocido.	44
3.6 Películas después del depósito de Spiro-OmeTAd.	45
3.7 Imágenes del dispositivo	46
4.1 Esquema de la ley de Bragg	48
4.2 Imágenes de las fases cúbica, tetragonal y hexagonal.	49
4.3 Difractograma de la película control	50
4.4 Patrones de difracción de las películas $K_x(Cs_{10}FA_{90})_{100\%-x}PbI_3$ con $x =$ 0% , 3% , 5% y 10%	51
4.5 Acercamiento a bajos ángulos de los difractogramas	51
4.6 Molécula FA y átomo de Cs	52
4.7 Reflexión principal del patrón de difracción del material perovskita . .	53
4.8 Micrografías de las películas (A)Control, (B) $3\%K$, (C) $5\%K$ y (D) $10\% K$. .	54
4.9 Histogramas de la distribución del tamaño de grano	55
4.10 Vista transversal SEM	56
4.11 Esquema del crecimiento de grano	57
4.12 Espectros de absorción de las cuatro concentraciones	58
4.13 Espectros de fotoluminiscencia de las cuatro concentraciones utilizadas. .	59

4.15 (A) Esquema de la estructura de los dispositivos y vista de la sección transversal (SEM)	61
4.16 (A) Curvas J-V de los dispositivos que presentaron eficiencias más altas de cada concentración (B) sus respectivas curvas de potencia. . .	62
4.17 Curvas JV de los mejores dispositivos	63
4.18 Estadística de los valores de eficiencia	64
4.19 Gráfica comparativa del Voc y QFLS para cada concentración.	66
4.20 Espectros cuántica externa	67
4.21 Respuesta de impedancia para las celdas solares de perovskita.	68
4.22 Espectros de impedancia y circuito equivalente	69
4.23 Resistencias características.	71
4.24 Capacitancias y tiempos característicos	72
5.1 Diagrama de la incorporación del ion K^+ en el material	74
A.1 Imágenes de las fases cúbica, tetragonal y hexagonal.	76
A.2 Ilustración de los planos [100] y [002].	76
B.1 Curva de distribución del tamaño de grano	77
B.2 Imagen SEM de la película control.	78
B.3 Imágene SEM maximizada 3K	78
B.4 Imágene SEM maximizada película 5K	79
B.5 Imágene SEM maximizada película 10K	79
B.6 Micrografías de las películas con 10% y 15%	80
C.2 (A) Diagrama de cajas los parámetros fotovoltaicos (A) J_{sc} , (B) Voc y (C) FF.	82
D.1 Estructura cristalina de la perovskita 2D-3D	84
D.2 Curvas JV de los dispositivos con capa absorbente 2D-3D	85
D.3 Estadística de los valores de corriente en corto circuito	86
D.4 Estadística de los valores del factor de llenado	86
D.5 Estadística de los valores de el voltaje en circuito abierto	87
D.6 Estadística de los valores de la eficiencia	87

Lista de tablas

2.1	Temperaturas de cambios de fase para la perovskita MAPbX_3 .	32
2.2	Radios efectivos de moléculas utilizadas como cationes A en ABX_3 .	34
4.1	Parámetros extraídos de los patrones de difracción	52
4.2	Factor de tolerancia para las perovskitas con FA^+ , Cs^+ y K^+	53
4.3	Tamaño promedio de grano de las partículas luminosas PbI_2 y partículas oscuras asociadas a CsFAPbI_3	54
4.4	Parámetros eléctricos de los dispositivos con valores de eficiencias de conversión más altas de cada concentración.	61
4.5	Valores promedio de resistencia en serie y paralelo	65
4.6	Tabla de pérdidas de V_{oc}	66
4.7	Tabla de los valores de resistencia y capacitancia obtenidos	70
B.1	Estadísticas del tamaño de grano de cada película.	77
C.1	Valores estadísticos del factor de llenado	83
C.2	Valores estadísticos de la eficiencia	83
C.3	Valores estadísticos de V_{oc}	83
C.4	Valores estadísticos de J_{sc}	83

Lista de abreviaciones

IEA	Agencia Internacional de Energía
SENER	Secretaría de Energía
PSC	Perovskite Solar Cell (Celdas solares de perovskita)
ETM	Electron Transport Material (Capa transportadora de electrones)
HTM	Hole Transport Material (Capa transportadora de huecos)
BEP	Barril Equivalente de Petroleo
toe	Tons Oil Equivalent (Tonelada equivalente de petroleo)
BRICS	Brazil, Rusia, India,China y Sudáfrica
OECD	Organización para la Economía Cooperación y Desarrollo.
Jsc	Densidad de corriente en corto circuito
Voc	Voltaje en circuito abierto
XRD	Difracción por rayos X
PI	Fotoluminiscencia
MA	Metilamonio
FA	Formamidio
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopia electrónica de barrido)
GB	Grain Boundary (Fronteras de grano)
PV	Fotovoltaics (Fotovoltaicos)
QFLS	QuasiFermi Level Splitting (Sparación de los cuasiniveles de Fermi)
PLQY	Photoluminiscense Quantum Yield (Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia)

Página en blanco

Capítulo 1

Antecedentes y situación actual de la energía fotovoltaica

Desde inicios de la revolución industrial a mediados de 1700 en Inglaterra, la generación de energía se convirtió en piedra angular del desarrollo tecnológico. A partir de este acontecimiento la demanda energética ha ido en considerable aumento, no solo por la creciente explosión demográfica sino también por el uso exagerado e indebido de las fuentes de energía en los países industrializados. Estas fuentes de energía no renovable provienen de combustibles fósiles, por lo tanto solo existe una cantidad finita de ellas. A los efectos en el clima causado por actividades humanas, principalmente la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) se le denomina calentamiento global. El nombre se debe a que en este proceso existe una generación de grandes cantidades de gases de efecto invernadero, tales como CO_2 , CH_4 , NO_2 entre otros en menor proporción [27][28]. Estos gases cuando están presentes en la atmósfera absorben radiación infrarroja generada por la superficie de la tierra y como consecuencia se presenta un aumento de la temperatura global[29][30]. Si bien este fenómeno y sus repercusiones han sido estudiados, esto no ha evitado que la generación de gases de efecto invernadero crezca a la par de la necesidad de consumo y producción de energía [31], representando un problema gigantesco, debido a que los combustibles fósiles como petróleo, carbón y gas natural son los generadores de la mayoría de los procesos industriales que se desarrollan en la actualidad. Por lo tanto es necesario tomar medidas para mitigar su impacto reduciendo gradualmente la dependencia a los combustibles fósiles. Una alternativa es el uso de energías derivadas de fuentes naturales inagotables como el aire, el agua o la energía solar [32]. Estos recursos deben sustituir al petróleo, carbón y gas natural de manera eficiente ya que el aumento en la demanda de energía

crece de manera acelerada. De acuerdo a datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés) el fuerte crecimiento económico combinado con inviernos más fríos y veranos más cálidos impulsó la demanda mundial de electricidad en 2021 en más de 6 veces, el mayor aumento desde el año 2010. El rápido repunte de la demanda general de energía creó problemas en el suministro de carbón y gas natural, empujando a la alza los precios mayoristas de la electricidad. A pesar del impresionante crecimiento de la energía renovable, la generación de electricidad a partir del carbón y el gas alcanzó niveles récord, como se muestra en la imagen 1.1, en esta gráfica se observa las fuentes de generación de energía eléctrica entre el 2015 al 2019, y una predicción del año 2020 al 2024.

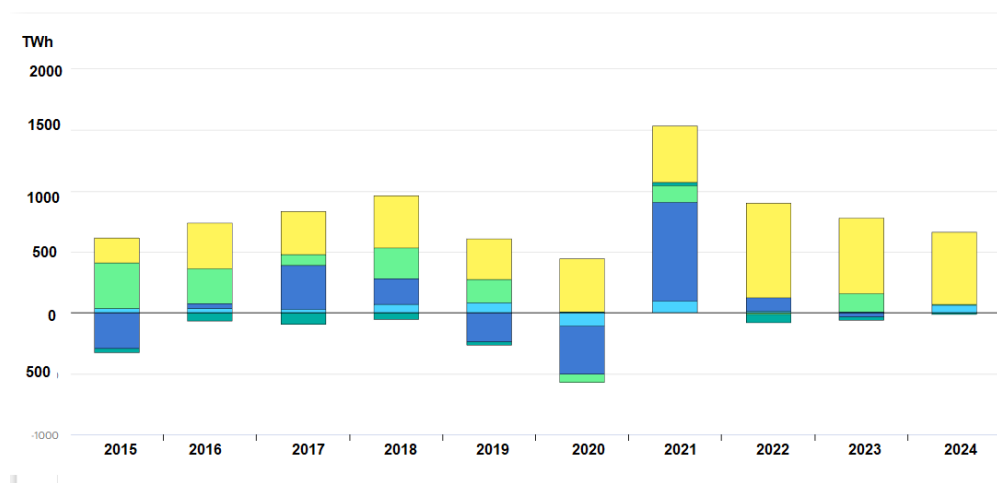


FIGURA 1.1: Cambios globales en la generación de electricidad 2015-2024 en Terawatt por hora, donde el color azul claro indica energía nuclear, azul oscuro carbón, verde claro gas, azul oscuro otras energías no renovables y amarillo energías renovables [33].

1.1 Reducción de las emisiones de carbono

Unos de los principales retos en la actualidad es disminuir el impacto en el cambio climático global, para esto el aumento de la temperatura necesita limitarse a no más de 1.5°C por encima de los niveles preindustriales. Sin embargo, según análisis de temperatura realizados por investigadores del GISS (NASA Goddard Institute for Space Studies), la temperatura promedio en la Tierra ha aumentado al menos 1.1°C desde 1880. La mayor parte del calentamiento ha ocurrido desde 1975, a una tasa de aproximadamente 0.15 a 0.20 °C por década [34][35][36]. Debido a esta problemática en el Acuerdo de París en 2015 se exigió necesario que las emisiones

se reduzcan alrededor del 45% para 2030 y que se alcance el "cero neto" hacia 2050. El "cero neto" según la Organización de las Naciones Unidas (ONU) indica recortar las emisiones de gases de efecto invernadero hasta dejarlas lo más cerca posible de emisiones nulas, con algunas emisiones residuales que sean reabsorbidas desde la atmósfera mediante, por ejemplo, el océano y los bosques [37][38][39]. Debido a esto, la población mundial se enfrenta a una problemática cuya única solución es una transformación total del modo de producir, consumir y trasladarse. Se requiere sobretodo disposición de las regiones con mayores emisiones. China, la Unión Europea y los Estados Unidos son los tres principales emisores de gases de efecto invernadero los cuales contribuyen con el 41.5 % de las emisiones globales totales, mientras que los 100 países con la parte inferior solo representan el 3.6%. Colectivamente los 10 principales emisores representan más de dos tercios de las emisiones globales. En este contexto una coalición de países, ciudades, industrias y otras instituciones se comprometen a alcanzar cero emisiones. Hasta la fecha las acciones gubernamentales para alcanzar el "cero neto" son aun insuficientes, los planes nacionales actuales de las 93 partes adheridas al Acuerdo de París llevarían a un aumento considerable de casi el 14% en las emisiones globales de gases de efecto invernadero para 2030, en comparación con los niveles de 2010. Lograr el cero neto hace necesario que los gobiernos de los mayores emisores refuercen significativamente sus contribuciones a nivel nacional y que emprendan acciones enérgicas inmediatas para la reducción de las emisiones actuales. Se espera que las adiciones anuales a la capacidad global de electricidad renovable promedien alrededor de 305 GW por año entre 2021 y 2026 de acuerdo a los pronóstico. Sin embargo, la brecha entre los pronósticos y la trayectoria necesaria para cumplir con el objetivo planteado para 2050 sigue siendo significativa. El crecimiento anual de la capacidad energética bajo el escenario cero neto de la AIE durante 2021-2026 debe ser un 80% más rápido que las proyecciones, lo que implica que los gobiernos deben no solo abordar los desafíos de políticas e implementación, sino también proponer acciones más drásticas.

1.2 Sector energético

El sector energético involucra al conjunto de actividades destinadas a la producción, transportación, innovación, manejo y venta de los productos energéticos. No solo

juega un papel crucial en el crecimiento económico de cada país sino también impacta de manera devastadora la calidad del medio ambiente. Este sector constituye la fuente de casi tres cuartos de las emisiones totales de gases de efecto invernadero. En la imagen 1.2 se observa la distribución en las emisiones totales globales de CH₄, CO₂, O₂ y F-gases (gases fluorados) desde 1990 hasta 2018, divididos en el sector de energía, agricultura, procesos industriales, del uso de la tierra y de residuos. Las emisiones de energía han aumentado un 56% desde 1990, sin embargo, el crecimiento de las emisiones de energía se ha ralentizado desde 2013, aumentando solo un 3.5 % en los últimos 5 años. Reducir gradualmente el impacto climático requerirá revertir la tendencia al alza en todos los sectores y reducir las emisiones de manera significativa. La sustitución de generadores de contaminación,

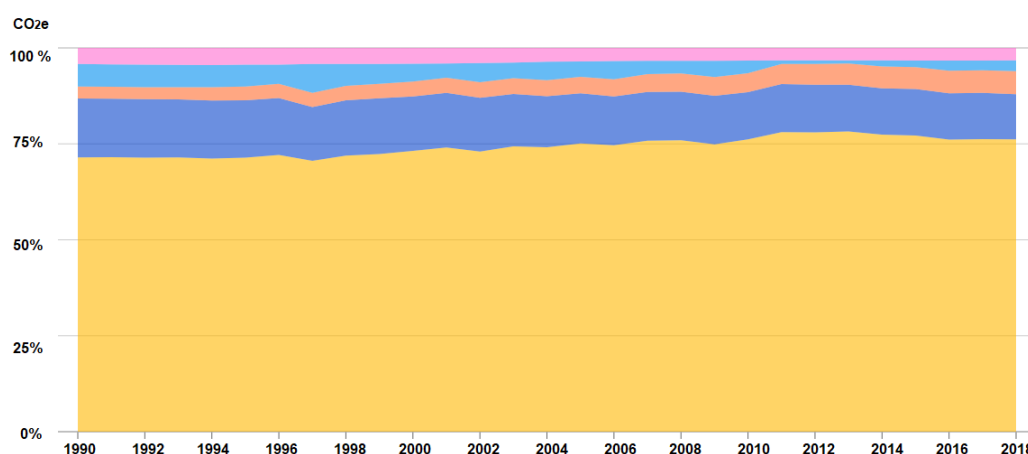


FIGURA 1.2: Historial por sector de emisiones totales de gases que contribuyen al efecto invernadero. Sector de energía (amarillo), agricultura (azul), procesos industriales (naranja), del uso de la tierra (azul claro) y sector de residuos (rosa) [33].

como la producción de energía mediante el carbón, el petróleo o el gas, por fuentes de energía renovables como la energía solar o eólica, reducirían drásticamente las emisiones de carbono [40]. El consumo de energía mundial creció exponencialmente de 8,588.9 Mtoe a 13,147.3 Mtoe en el lapso de 1995 a 2015 [41], siendo Asia la región que presenta el crecimiento más fuerte esto debido a que países que la integran, como India, China Y Japón poseen una fuerte actividad industrial.

1.3 Energía eléctrica

Es el tipo de energía más utilizada tanto a nivel industrial como doméstico, debido a la versatilidad de su obtención comúnmente es transformada en otras formas de energía como térmica, lumínica, etc. Puede obtenerse a partir de fuentes de energía renovable y no renovable como,

- Carbón, gas natural, petróleo y la energía nuclear.
- Energía hidroeléctrica, biomasa, eólica, geotérmica, solar y marina.

En la actualidad las principales fuentes para la generación de energía eléctrica son la energía térmica, principalmente usando carbón y gas natural, las centrales hidroeléctricas y la energía nuclear. El resto de las fuentes de energía proviene del uso de petróleo, biomasa, viento, calor y luz solar las cuales tienen un impacto significativo solo en unos pocos países. Los procesos para obtener energía se describen brevemente de la siguiente forma;

- *Planta Termoeléctrica:* La energía es liberada a partir de la quema de carbón, diésel o gas natural. Este proceso eleva la temperatura de un tanque con agua almacenada que es convertida a vapor, posteriormente el vapor enciende una turbina, el movimiento de ésta genera electricidad por medio de un alternador, finalmente el vapor pasa a través de un condensador empezando de nuevo el ciclo.
- *Planta Nuclear* El calor liberado por una fisión nuclear usualmente de uranio es usado para elevar la temperatura de grandes cantidades de agua, el vapor obtenido es enviado a una turbina conectado a un generador que produce electricidad.
- *Planta Hidroeléctrica:* A diferencia de las anteriores no requiere calor, lo que se utiliza es la caída de enormes cantidades de agua para mover una turbina hidráulica.
- *Parques eólicos:* En este caso, es el viento el que impulsa una turbina para obtener electricidad.
- *Energía Solar:* Por medio de dispositivos llamados celdas solares se transforma energía solar en energía eléctrica directamente.

Actualmente, el mayor porcentaje de energía eléctrica es generada a partir de fuentes no renovables, sin embargo desde hace algunos años se ha introducido el uso de energías más limpias, las cuales tienen menor impacto en el medio ambiente, estas utilizan recursos como la radiación solar, el viento o grandes cantidades de agua. El uso de energías limpias ha ido incrementando en los últimos años, no obstante para alcanzar el escenario "cero neto" éstas tienen que sustituir el uso de los combustibles fósiles casi en su totalidad. Lo anterior se observa claramente en la figura 1.3, donde se muestra el ritmo de disminución del uso carbón y gas en la generación de energía con la finalidad de reducir a casi cero sus emisiones de CO₂. Según

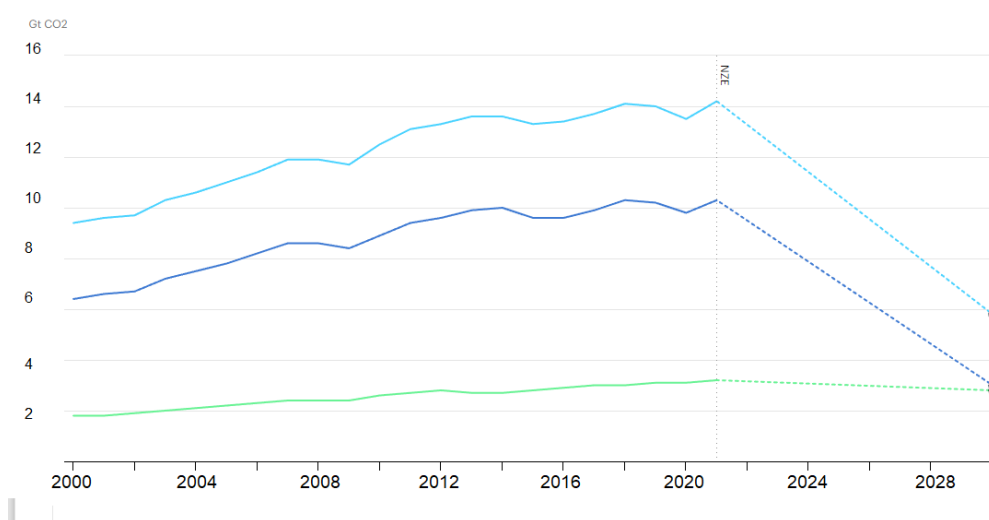


FIGURA 1.3: Disminución del uso de carbón y gas a partir del año 2022 para alcanzar el escenario "cero neto". El color verde corresponde a gas y azul a carbón [33].

la Agencia Internacional de Energía la generación de energía a partir de fuentes renovables incrementará alrededor de un 50 por ciento en los siguientes cinco años (Fig. 1.4), casi 9745 TWh, que equivale a la demanda energética en China y la unión Europea. Para el 2025 el porcentaje de electricidad aportado por las energías renovables será 33 por ciento, sobrepasando al generado por el carbón [33]. La crisis de salud del año 2020 estableció nuevos retos para la energía renovable, en mayor medida debido a que los presupuestos gubernamentales fueron redirigidos hacia áreas más prioritarias, no obstante las legislaciones relacionadas a las energías limpias permanecen sin cambios y se espera que las reducciones de costos y el apoyo a las políticas sustentables impulsen un fuerte crecimiento después de 2022 [33].

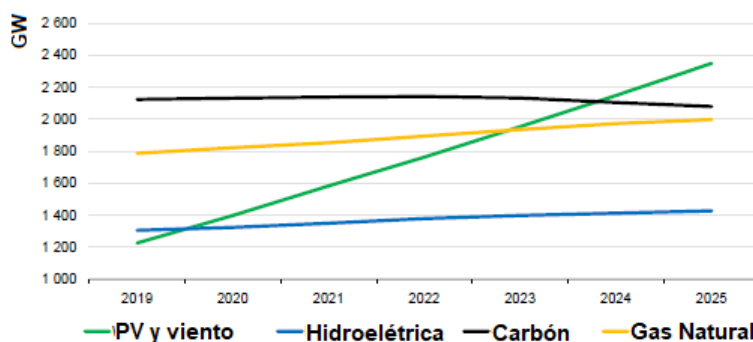


FIGURA 1.4: Capacidad total de las instalaciones de las diversas tecnologías y su proyección a 2025 [33].

1.4 Energía solar

La energía solar es la conversión de luz solar en cualquier otra forma de energía utilizable para el ser humano. Ejemplo de esto son la energía solar fotovoltaica (PV), la electricidad solar térmica, la calefacción y refrigeración solares. Continuamente la superficie terrestre es cubierta por radiación electromagnética proveniente del sol, el aprovechamiento de este recurso natural mediante su conversión en otros tipos de energía o su almacenamiento representan la mejor alternativa al uso de energías no renovables. Debido a que su fuente de obtención es natural e ilimitada, tiene menor repercusión ambiental y su producción puede llegar a satisfacer los requerimientos energéticos de la actualidad [40][42].

1.4.1 Fotovoltaicos

Un método para el aprovechamiento de la radiación solar es mediante su conversión a energía eléctrica a través de dispositivos fotovoltaicos. Estos generan una corriente eléctrica a partir de la colección de fotones incidentes. Los también llamados celdas solares están fabricados de materiales semiconductores y poseen un espesor del orden de micrómetros. Para su uso en exteriores la celdas son cubiertas con materiales protectores de vidrio y plástico. El material más empleado actualmente para la construcción de celdas solares es el silicio (Si), las características de este material como el ancho de banda, coeficiente de absorción, longitud de difusión, además de ser un elemento abundante en la corteza terrestre hacen del silicio la piedra angular de la tecnología fotovoltaica [43]. Los módulos fotovoltaicos son un arreglo de celdas solares (Fig.1.5), su instalación debe poseer una correcta inclinación

y orientación con respecto a la luz solar para optimizar su colección de energía, para ello se colocan en estructuras de soporte específicas. La vida media útil de un módulo fotovoltaico es de aproximadamente 30 años. El silicio policristalino es la tecnología dominante en la fabricación de módulos, abarcando un 95% del mercado, aunque el uso de obleas monocristalinas más eficientes se aceleró en 2021. China fue responsable de aproximadamente el 38 % del crecimiento de la generación de energía solar fotovoltaica en 2021, gracias a las grandes adiciones en 2020 y 2021. El segundo mayor crecimiento de generación (17 % de participación del total) se registró en los Estados Unidos, y el tercero más grande en el Unión Europea (10%). El uso de módulos solares es cada vez más frecuente como sustituto a fuentes convencionales de generación de electricidad. La energía fotovoltaica se ha convertido en una de las opciones de menor costo para la generación de energía en todo el mundo. Sin embargo se necesita un crecimiento anual de 25% por ciento en el período 2022-2030 para alcanzar el escenario de cero emisiones netas para 2050. Esto corresponde a un aumento de más del triple en el despliegue de la capacidad anual hasta 2030, lo que requiere una ambición política mucho mayor particularmente en los países emergentes y en desarrollo.

1.4.2 Energía fotovoltaica en México

La población actual del país es de aproximadamente 127 millones y se calcula que para 2050 aumente a 150 millones. Esto conllevará aumentos significativos en la producción en todo los rubros económicos, principalmente el energético. Hoy en día la generación de energía en México proviene mayormente de recursos no renovables como gas y petróleo, con éste ultimo representando casi la mitad del total

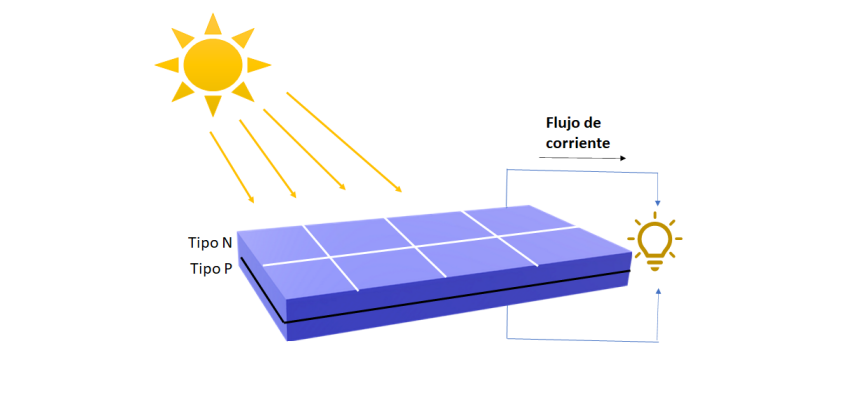


FIGURA 1.5: Esquema de un panel solar.

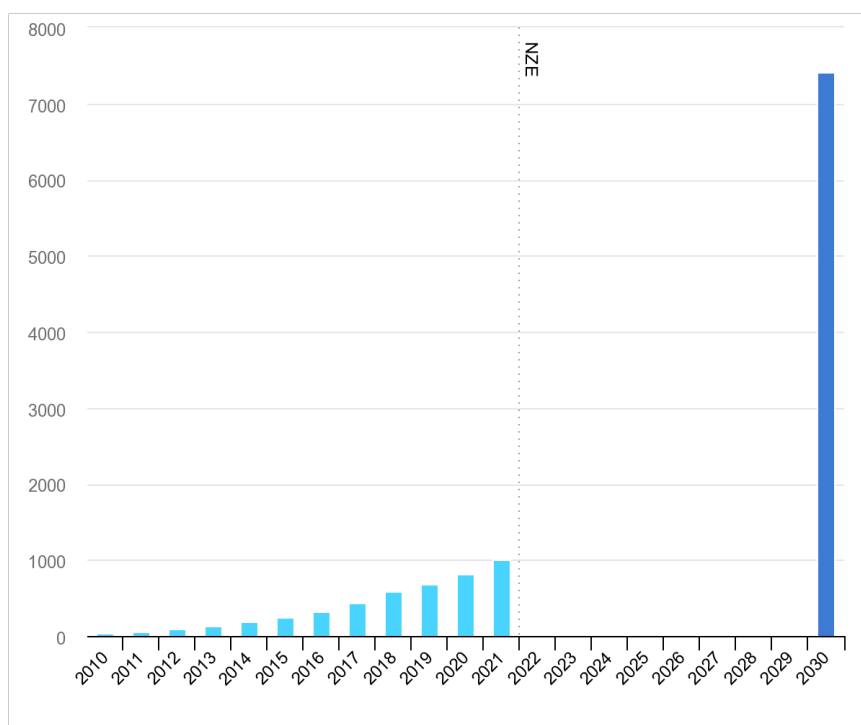


FIGURA 1.6: Historial de la generación de energía fotovoltaica y su proyección en 2030 para alcanzar el "cero neto" [33].

Fig.1.7. México tiene un sector eléctrico de rápido crecimiento, con una demanda que aumenta en promedio un 1.6% anual desde 2000. El gas natural es la principal fuente de electricidad, en gran parte importado de Estados Unidos. De acuerdo a reportes de la IEA la generación de energías a partir de fuentes renovables está aumentando significativamente, a su vez el uso de petróleo para la generación de electricidad ha disminuido drásticamente en los últimos 15 años. Con el 98.7% de la población con acceso a la electricidad, el desafío consiste en conectar las áreas remotas restantes. Las ganancias de eficiencia en México desde 2000 han reducido las importaciones de carbón y gas en un 2% evitando emisiones considerables de dióxido de carbono. Más de la mitad de estos ahorros se han conseguido en el sector residencial, seguido del sector de transporte. La opción más viable como fuente de energía estable y de largo plazo es la basada en la radiación solar, en pocos años la energía fotovoltaica se convertirá en un elemento indispensable para realizar todos los procesos que conocemos hoy en día. Debido a esto la investigación en este campo es indispensable para sentar los fundamentos de esta nueva tecnología y futuros desarrollos. A pesar del progreso en el uso de energías sustentables en el país el crecimiento en la producción de energía fotovoltaica se

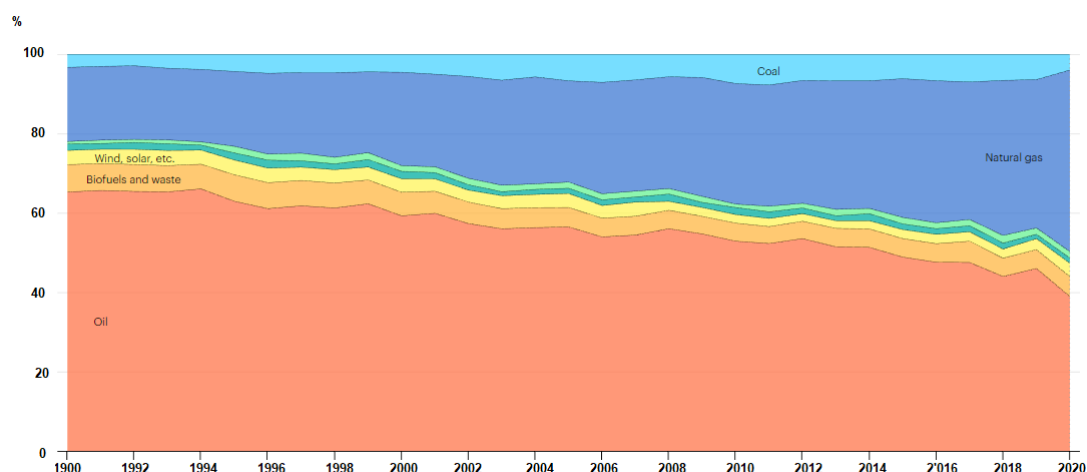


FIGURA 1.7: Suministro total de energía dividido por fuentes de producción, donde azul claro corresponde a carbón, azul oscuro a gas natural, verde claro a energía nuclear, azul celeste a hidroeléctrica, amarillo a solar y viento, amarillo oscuro a biocombustible y rosa a petróleo [33].

redujo casi un 40 por ciento el año 2020, esta disminución resulta principalmente debido a los cambios en la demanda energética originados durante la crisis del Covid-19. Aún así, México tiene una sólida lista de proyectos en desarrollo (más de 3,5 GW) que se espera que estén en línea en los próximos años. El gobierno de México apunta que para el 2024 un 35% de la energía total generada será mediante energías limpias. No obstante, el entorno político actual y la posibilidad de nuevos cambios regulatorios crean incertidumbre para los desarrolladores, lo que reduce las expectativas de adiciones anuales promedio por debajo de los niveles de años anteriores. Uno de los programas de la SENER (Secretaría de Energía) para incentivar el uso de energía solar es el de Apoyo a la Generación Distribuida, que consiste en otorgar financiamiento para la instalación de paneles solares en casas y empresas. Al generar su propia electricidad los usuarios que antes consumían en promedio unos 14 Megawatts por hora cada año (MWh/Año), ahora consumen sólo 3 (MWh/Año), lo que implica un ahorro significativo de hasta el 76% en su gasto económico [44]. Existen diversos programas enfocados en promover el uso de tecnologías más limpias, entre sus objetivos prioritarios se encuentran alcanzar y mantener la autosuficiencia energética sostenible para satisfacer la demanda energética de la población con producción nacional así como también organizar las capacidades científicas, tecnológicas e industriales que sean necesarias para la transición energética del país. [45].

Capítulo 2

Física de celdas solares

2.1 Unión pn

Una celda solar es un dispositivo que convierte radiación solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. La celda solar más convencional es la formada por una unión pn (Fig.2.1), ésta consiste en crecer una capa delgada de un semiconductor tipo p sobre una capa aun más delgada de un material tipo n , esta estructura con contactos metálicos a los extremos forman una celda solar. El principio fundamental de un dispositivo fotovoltaico se basa en la descripción de una unión pn fuera del equilibrio, es decir, con perturbaciones externas involucradas, tales como campos magnéticos o eléctricos, gradientes de temperatura o iluminación.

2.1.1 Unión pn en estado de equilibrio

En una unión pn sin perturbaciones externas se establece un flujo de electrones del semiconductor tipo n al semiconductor tipo p y de igual forma un flujo de huecos del lado p al n , con el fin de establecer un equilibrio de cargas en toda la unión. A este tipo de corriente generada por portadores mayoritarios que se desplazan hacia el otro lado de la unión como consecuencia de un desequilibrio de cargas se le llama corriente de difusión (J_{diff}). Una vez establecidas ambas corrientes aparecen cargas fijas en ambos lados de la interfase entre ambos materiales, a esta región se le denomina zona de agotamiento de carga. Conforme la corriente de difusión continúa, la región de agotamiento va incrementando su anchura en ambos lados de la unión, debido al aumento de iones fijos. A la zona formada por iones o cargas fijas también se le llama región de depleción o región de carga espacial. Los iones de carga positiva en el lado n y negativa en el lado p generan un campo eléctrico $\vec{E}$ a lo largo de la región de agotamiento de carga. A su vez $\vec{E}$ ejerce una fuerza

$\vec{F} = q\vec{E}$ sobre los portadores de cada lado de la unión, oponiéndose a la corriente de difusión y creando una corriente de arrastre J_{drift} que se debe al flujo de portadores minoritarios debido al campo eléctrico. Eventualmente se establecerá una igualdad entre las corrientes de difusión y arrastre, bajo esta condición se dice que la unión pn se encuentra en equilibrio. Debido a la presencia del campo eléctrico en la zona de agotamiento, existirá una diferencia de potencial entre ambas regiones de la unión cuya magnitud se denomina potencial de contacto (V_{bi}) o interconstruido y depende de la cantidad de dopaje en ambos semiconductores, como se observa en la Ec. 2.1

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_D N_A}{n_i^2} \right). \quad (2.1)$$

- N_D - Concentración de átomos donadores.
- N_A - Concentración de átomos aceptores.
- n_i - Concentración intrínseca.
- T - Temperatura.
- q - Carga elemental.

Si un semiconductor se encuentra en equilibrio la función de distribución de los electrones con nivel de energía E está dada por la distribución de Fermi-Dirac. Se define el nivel de Fermi (E_F) como el nivel de energía donde la probabilidad de ocupación es $1/2$. En un sistema fuera del equilibrio debido a la generación de electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia respectivamente se definen los quasiniveles de Fermi para describir el exceso de portadores en las bandas debido a una perturbación. Por lo tanto, en el estado de equilibrio (E_F) es constante a lo largo de la unión, como se muestra en la imagen 2.2. Para sistemas no

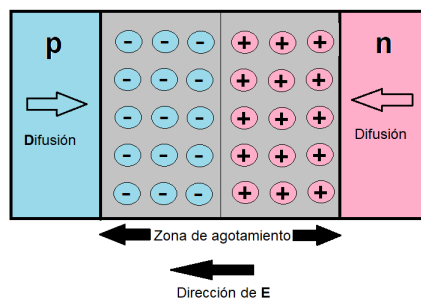


FIGURA 2.1: Ilustración de una unión pn.

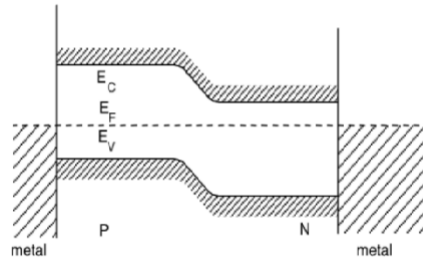


FIGURA 2.2: Nivel de Fermi en una unión pn en equilibrio.

degenerados la concentración de portadores está dada por;

$$n = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad (2.2)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Donde N_C y N_V son la funciones de densidad de estados en la banda de conducción y de valencia respectivamente. Es posible determinar la longitud de la región de carga espacial, tanto en la región p como n, esta longitud depende de la concentración de electrones y huecos en ambos lados de la unión, y se expresa de la siguiente forma

$$x_n = \left\{ \frac{2\epsilon_s V_{bi}}{e} \left[\frac{N_a}{N_d} \left[\frac{1}{N_a + N_d} \right] \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

$$x_p = \left\{ \frac{2\epsilon_s V_{bi}}{e} \left[\frac{N_d}{N_a} \left[\frac{1}{N_a + N_d} \right] \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

De las expresiones anteriores se observa que la longitud de la región de carga espacial es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de portadores mayoritarios en cada lado de la unión, es decir, para el caso donde $N_a > N_d$ la región que se extiende en el lado n tendrá mayor longitud que la del lado p.

2.1.2 Polarización directa e inversa de la unión pn

En la figura se muestra un diagrama de una unión pn en polarización inversa, en ésta se aplica un potencial positivo V_R a la región n con respecto a la región p. El sistema no se encuentra más en equilibrio y la barrera de potencial aumenta en magnitud, los huecos en p y los electrones en n permanecen en su respectiva región debido a que el campo eléctrico en la región de carga espacial aumenta respecto al

estado en equilibrio, por lo tanto bajo polarización inversa no hay flujo de corriente a través de la unión generado por los portadores mayoritarios. El caso contrario es la polarización directa, cuando un voltaje positivo V_a es aplicado a la región p con respecto a la n. Bajo este estado de polarización la magnitud del campo eléctrico total en la región de carga espacial será menor a la del estado en equilibrio, permitiendo a los electrones en n atravesar a la región p y a los huecos a la región n. Suponiendo las corrientes de difusión de huecos y electrones son funciones constantes a través de la región de carga espacial y que la corriente total es la suma de las corrientes individuales a través de toda la unión se llega a la siguiente expresión para la magnitud de la corriente total J ,

$$J = J_n + J_p \quad (2.6)$$

$$J = \left[\frac{eD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{eD_n n_{p0}}{L_n} \right] \left[\exp \left(\frac{eV_a}{kT} - 1 \right) \right], \quad (2.7)$$

$$J = J_s \left[\exp \left(\frac{eV_a}{kT} \right) - 1 \right] \quad (2.8)$$

donde al factor J_s se le llama corriente de saturación. A la expresión anterior se le llama ecuación ideal del diodo, la cual describe las características de corriente voltaje de de la unión pn. Si el voltaje aplicado V_a disminuye hasta volverse negativo, entonces la corriente de saturación se vuelve independiente de V_R .

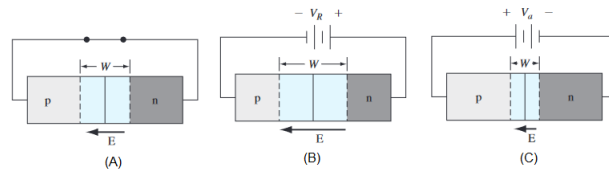


FIGURA 2.3: Unión pn en polarización inversa y directa [46].

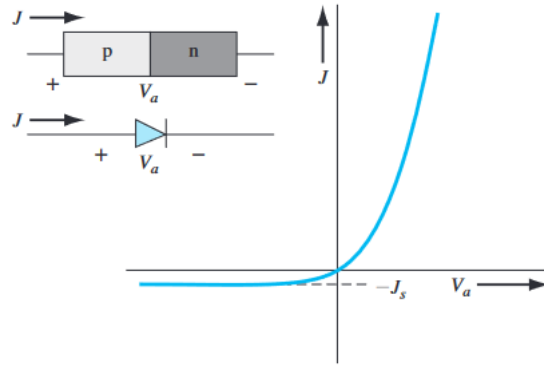


FIGURA 2.4: Curva corriente contra voltaje del diodo ideal [46].

Cuando un voltaje es aplicado sobre la unión pn o es iluminada, el concepto de nivel de Fermi ya no es suficiente para describir la cantidad de electrones y huecos. Debido a que ocurre una perturbación de una situación de equilibrio, las poblaciones de electrones en la banda de conducción y la banda de valencia cambian. Si la perturbación no es demasiado grande o no cambia demasiado rápido, cada una de las bandas se relaja hasta un estado de cuasi equilibrio térmico. Debido a que el tiempo de relajación de los electrones dentro de la banda de conducción es mucho menor que a través de la banda prohibida se considera que los electrones están en equilibrio térmico en la banda de conducción. Esto también es aplicable a los huecos en la banda de valencia. Por lo tanto, bajo condiciones fuera de equilibrio se define a los cuasiniveles de energía de Fermi E_{FP} y E_{FN} para describir a la concentración de electrones y huecos en la banda de valencia y conducción mediante las ecuaciones 2.9, 2.10 y 2.11.

$$n = N_C \exp\left(\frac{E_{FN} - E_C}{kT}\right), \quad (2.9)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_{FP}}{kT}\right), \quad (2.10)$$

$$np = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FP}}{kT}\right). \quad (2.11)$$

La última ecuación sugiere que los niveles de Fermi son una medida de la perturbación de portadores de carga fuera del equilibrio, ya que $n * p \neq n_i^2$. En la Figura 2.5 se muestra los niveles de energía para las tres condiciones, se observa que en el estado de equilibrio el nivel de Fermi es constante a lo largo de la unión, mientras que cuando un voltaje es aplicado, existe una separación de los niveles de Fermi en ambos lados de la unión.

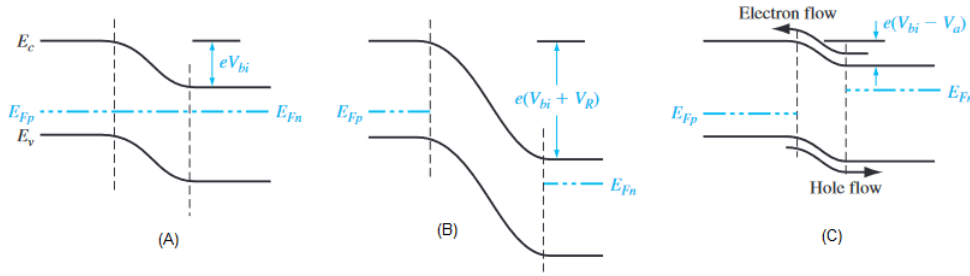


FIGURA 2.5: Diagrama de bandas de energía asociados a una unión pn ; (A) En equilibrio, (B) Polarización inversa y (B) Polarización directa [46].

2.2 Celdas solares

En la actualidad se utilizan diversas estructuras para la elaboración de una celda solar. Para cada tecnología existen diferencias en la descripción del mecanismo de funcionamiento, sin embargo el modelo tradicional está basado en la teoría de una unión pn . En las siguientes secciones se abordarán los temas relacionados a la teoría de celdas solares, iniciando con la absorción de la luz [47].

2.2.1 Absorción de la luz y respuesta espectral

Una descripción física completa de las propiedades de la interacción de la luz con la materia debe ser abordada desde la perspectiva de las leyes de la mecánica cuántica, debido a que la luz además de ser una onda, puede estudiarse como un conjunto de partículas llamadas fotones. Sin embargo, usualmente para aplicaciones fotovoltaicas no se necesita ese nivel de rigor para describir los fenómenos presentes en una celda solar. Cuando un semiconductor es iluminado con luz cuya longitud de onda λ es mayor a su ancho banda los electrones que se encuentran en las órbitas exteriores de los átomos ganan suficiente energía para pasar a un estado en la banda de conducción, la ausencia del electrón en la banda de valencia se le llama "hueco" y se considera como un fermión con propiedades de espín, carga y masa opuestas al electrón. Antes que al par electrón-hueco se le considere como partículas independientes estas se encuentran en un estado ligado llamado excitón, el cuál está dominado por fuerzas de tipo Coulomb. Para obtener portadores de carga libre, el par electrón-hueco debe superar la fuerza de enlace causado por ser partículas con cargas eléctricas opuestas. Matemáticamente el problema del par

electrón-hueco es similar al átomo de hidrógeno, donde el hueco toma el lugar del protón. La ecuación de Schrödinger correspondiente es conocida como ecuación de Wannier y las soluciones son los excitones de Wannier. Al contrario de la fuerte energía de enlace en el átomo de hidrógeno (13.6 eV) para el exciton de Wannier se obtiene una energía de enlace en el orden de un microelectrón volt. Esta reducción es observada debido a que la masa efectiva del electrón y hueco es mucho menor que la del electrón y protón. Por lo tanto la constante dieléctrica del semiconductor reduce la interacción electrostática en comparación al átomo de hidrógeno. Para determinar la capacidad de una celda solar es importante cuantificar la luz solar incidente por unidad de área. El flujo de fotones ϕ es una medida del número de estas partículas por unidad de tiempo, por unidad de área [48]. El flujo no proporciona información acerca de las longitudes de onda de los fotones generados por una fuente luminosa, por lo tanto debe ser especificado. La combinación de la energía del fotón y el flujo a una longitud de onda determinada o un intervalo $\Delta\lambda$ da información de la densidad de potencia generado. La densidad de potencia es calculada mediante el producto del flujo de fotones por la energía de un solo fotón, este producto es equivalente a la energía por unidad de tiempo sobre el área de incidencia del flujo. Para obtener la densidad de potencia (H) en unidades de $\frac{W}{m^2}$ la energía de los fotones debe estar en Joules,

$$H \left(\frac{W}{m^2} \right) = \phi \times \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Usando unidades del SI.} \quad (2.12)$$

Irradiancia

La irradiancia espectral es una función que describe la densidad de potencia con respecto a la longitud de onda y es una de las características más importantes de una fuente luminosa. La radiación solar es la fuente de energía utilizada en los paneles solares para generar electricidad. Esta transferencia de energía se da a través de un conjunto de ondas electromagnéticas cuyo espectro está distribuido desde la radiación ultravioleta hasta el infrarojo. La irradiancia espectral del sol sobre la superficie de la tierra puede ser dividida en varias regiones dependiendo la longitud de onda de sus fotones, como se observa en la figura 2.6 los valores de mayor irradiancia se presentan en la región visible del espectro, que se extiende de los 400 nm a 700 nm. Por esta razón la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos se enfocan en maximizar la recolección de radiación en el rango visible. Sin embargo muchos

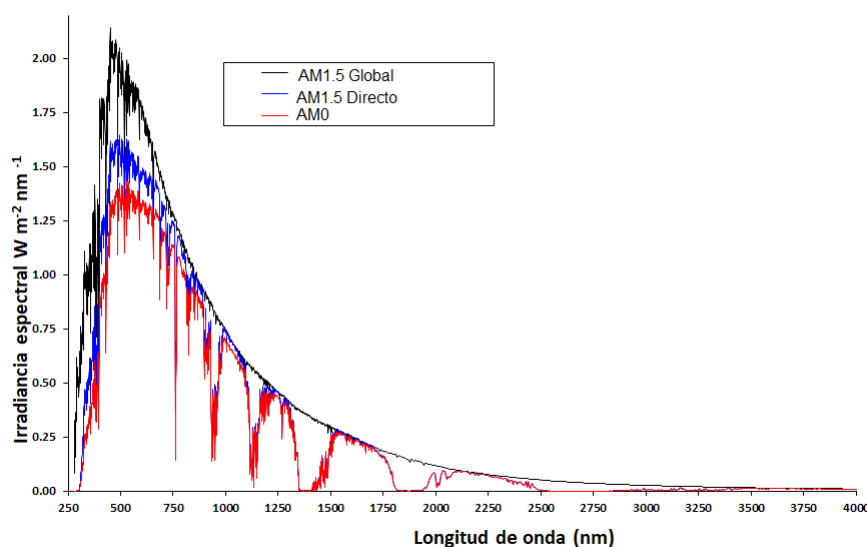


FIGURA 2.6: Irradiancia espectral en diferentes condiciones [49].

de las estructuras de las celdas solares están diseñadas para absorber longitudes de onda más amplias, tanto en el infrarrojo como en el ultravioleta.

Espectro estándar de radiación solar

En la superficie del sol, la densidad de potencia incidente es igual a la de un cuerpo negro a 6,000K, sin embargo, a cierta distancia la potencia total es distribuida sobre una superficie mayor, por lo tanto la irradiancia solar sobre un objeto en el espacio disminuye en proporción a la distancia que se encuentra del sol. La radiación solar en la superficie terrestre no es constante, sino que depende de muchos factores atmosféricos. A la longitud de camino que la luz solar recorre a través de la atmósfera se le llama masa de aire, es una cantidad normalizada con la longitud más corta pasible que recorre la luz. La masa de aire cuantifica la reducción de potencia de la luz al pasar por la atmósfera y es absorbida por aire y polvo. Para facilitar la comparación de celdas solares medidas en diferente horario y ubicación, se establece un espectro estándar con una densidad de potencia definida. El espectro estándar en la superficie de la tierra es AM1.5G, (G significa global e incluye radiación directa y difusa), o AM1.5D (solo incluye radiación directa). La densidad de potencia para el AM1.5G es aproximadamente 970 W/m^2 , pero ha sido normalizada a 1 kW/m^2 [48].

Generación de carga

Como se mencionó en secciones anteriores la generación de cargas libres en una celda solar inicia con la absorción de fotones incidentes. El proceso de generación de carga puede dividirse en dos tipos, la transición banda a banda y la transición mediante defectos. La primera ocurre cuando un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción debido a la absorción de un fotón con energía $E_{pb} = h\nu$ mayor a la energía del ancho de banda, el exceso de energía es disipado en forma de energía térmica durante la interacción del electrón con la red (Fig. 2.7). Cuando la energía del fotón es menor a la energía del ancho de banda la transición puede darse mediante estados de energía debido a defectos que se ubican dentro de la banda prohibida, ya sea en estados ubicados en el centro de la región prohibida o cerca de las bandas (Fig. 2.8).

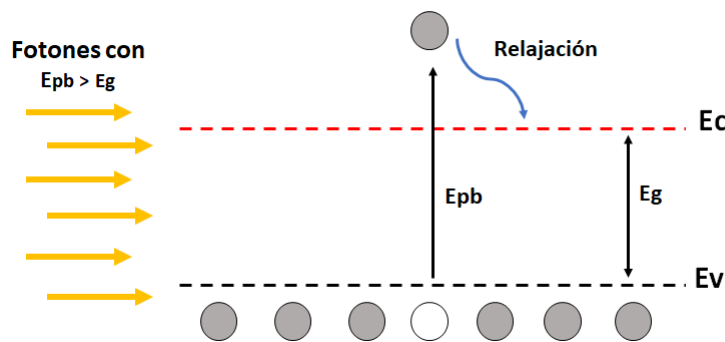


FIGURA 2.7: Transición directa.

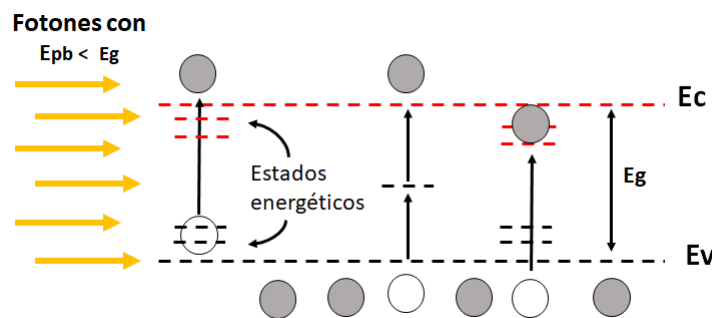


FIGURA 2.8: Transición indirecta.

FIGURA 2.9: Transiciones en la generación de carga.

Recombinación

En un semiconductor los electrones y huecos tienden a regresar a su estado de equilibrio, este proceso llamado recombinación es el inverso al de generación, en

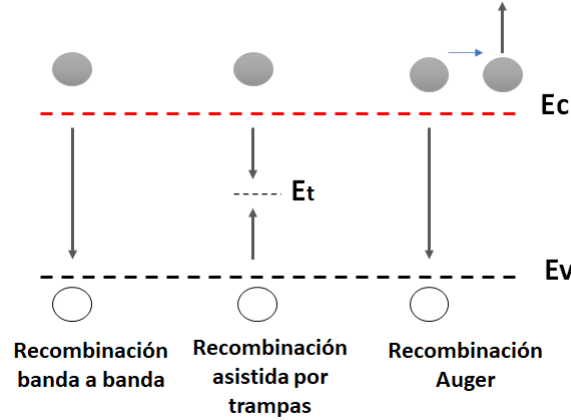


FIGURA 2.10: Esquema de los tres procesos de recombinación.

él el electrón cae de la banda de conducción a la banda de valencia liberando energía en forma de fotones cuando la recombinación es radiativa, o en forma de fonones cuando la recombinación es no-radiativa. Generalmente los mecanismos de recombinación se clasifican en tres diferentes tipos, la recombinación banda a banda, la asistida por trampas y la tipo Auger [50]. En la figura 2.10 se muestra un esquema de los tres tipos de recombinación

Recombinación banda a banda

En este caso un electrón en la banda de conducción cae directamente hacia un estado en la banda de valencia generando un fotón con energía igual a la diferencia energética entre los estados inicial y final. Este fenómeno es común en los semiconductores con ancho de banda directo. La tasa de recombinación está descrita la ecuación 2.13.

$$R = C_B (np - n_i^2). \quad (2.13)$$

Donde C_B es el coeficiente de recombinación. Para un semiconductor tipo n , en condiciones de bajo nivel de inyección ($\Delta p \ll n$ y $\Delta p \ll n$) la tasa de recombinación está dada por la ecuación 2.14.

$$R = C_B n \Delta p = \frac{\Delta p}{\tau_B}. \quad (2.14)$$

Donde $\tau_B = (C_B n)^{-1}$ se le denomina tiempo de vida del exceso de carga de portadores minoritarios.

Recombinación asistida por trampas

También llamada recombinación de Shockley-Read-Hall (SRH). Usualmente dentro de la banda prohibida se encuentran estados de energía disponibles que actúan como centros de recombinación, estos estados son generados por defectos dentro de la red, capturando tanto a electrones como huecos con la misma probabilidad, esto puede ocurrir tanto dentro del material como en su superficie. La tasa de recombinación en este caso está dada por la ecuación 2.15.

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p (n + n_1) + \tau_n (p + p_1)}. \quad (2.15)$$

Donde $\tau_p = \frac{1}{C_p N_t}$ y $\tau_n = \frac{1}{C_n N_t}$, con C_p y C_n constantes proporcionales a la captura transversal de electrones y huecos respectivamente, y N_t la concentración total de centros de recombinación. Además $n_1 = N_c \exp\left(-\frac{(E_c - E_t)}{kT}\right)$ y $p_1 = N_v \exp\left(-\frac{(E_t - E_v)}{kT}\right)$. Cuando el dispositivo se encuentra bajo niveles de inyección la ecuación anterior puede ser simplificada (ecuación 2.16 y ecuación 2.17).

$$R = \frac{\Delta n}{\tau_n} = c_n \Delta n N_T \quad \text{Tipo } p, \quad (2.16)$$

$$R = \frac{\Delta p}{\tau_p} = c_p \Delta p N_T \quad \text{Tipo } n \quad (2.17)$$

Recombinación Auger

Este es un proceso de recombinación no radiativo donde el exceso de energía debido a recombinación de un par electrón hueco se transfiere a otros electrones que son excitados a niveles de energía más altos en la misma banda. La tasa de recombinación es proporcional al cubo de la concentración n como se muestra en las ecuaciones 2.18 y 2.19

$$R = C_A n (np - n_i^2) \quad \text{Tipo } n, \quad (2.18)$$

$$R = C_A p (np - n_i^2) \quad \text{Tipo } p. \quad (2.19)$$

Debido a que R es proporcional al cubo de la densidad de carga, este es el mecanismo dominante para materiales con alta concentración n . Para semiconductores tipo n

con bajo nivel de inyección la tasa de recombinación puede ser simplificada (Ec. 2.20)

$$R = C_A n_o^2 \Delta p = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (2.20)$$

En un semiconductor comúnmente coexisten los 3 tipos de recombinación discutidos anteriormente, por lo tanto se define el tiempo de vida total de los portadores minoritarios como la suma de las contribuciones de cada proceso (Ec. 2.21).

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_A}. \quad (2.21)$$

Donde τ_B , τ_T y τ_A son los tiempos de vida de los procesos de recombinación banda a banda, asistido por trampas y Auger respectivamente.

2.2.2 Efecto fotovoltaico en una unión pn

En la generación de corriente eléctrica en una celda solar intervienen dos procesos, primero la absorción de fotones incidentes que generan pares electron-hueco. El segundo es la separación del par electrón-hueco, debido a que estos se encuentran en un estado fuera del equilibrio si no son separados eventualmente se recombinarán y la energía no podrá ser colectada. Por lo tanto ambos portadores de carga tienen que ser separados y colectados para prevenir su recombinación, esto se logra con la presencia del campo eléctrico en celdas solares de unión pn. Cuando la unión se encuentra bajo iluminación, se generan pares electrón-hueco en ambas regiones, en este exceso de carga algunos portadores minoritarios se difundirán hasta llegar al borde de la región de agotamiento y serán arrastrados por el campo eléctrico hacia el lado contrario donde se convertirán en portadores mayoritarios. En condiciones de circuito abierto se creará una carga neta negativa en el lado n y una carga neta positiva en el lado p que provocará una disminución en la barrera de potencial, de un valor inicial en equilibrio V_{bi} a un valor $V_{bi}-V_o$. A este fenómeno se le llama efecto fotovoltaico de la unión pn, y es la base fundamental de la conversión de energía solar a energía eléctrica. Si la unión pn esta conectada en circuito cerrado, existirá un flujo de portadores fuera de la unión para mantener el potencial V_{bi} , generando una corriente eléctrica debida al exceso de carga que provocó la iluminación. La corriente total I bajo esta condición sera una superposición de la corriente en un

diodo y la corriente generada por iluminación I_L (Eq. 2.22).

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right] - I_L. \quad (2.22)$$

El término -1 es despreciable ya que el valor de la exponencial es mucho mayor a la unidad, por lo tanto la curva I-V en el primer cuadrante se describe mediante la ecuación 2.22

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) \right]. \quad (2.23)$$

Para cuantificar el rendimiento de una celda solar se utilizan parámetros que se obtienen de las curvas I-V [48]. Estos parámetros se calculan a partir de los valores de la corriente en corto circuito (I_{sc}) y el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) (Fig. 2.11). El punto de máxima potencia etiquetado como P_{MP} es el punto de la curva en el que la celda solar despliega su valor máximo de potencia de salida, esto ocurre a un voltaje V_{MP} y a una corriente I_{MP} .

Corriente de corto circuito I_{sc}

La corriente en corto circuito es aquella en la que opera una celda solar cuando la resistencia es cercana a cero, es la corriente máxima posible y sucede en el punto de la curva I-V donde el voltaje tiene el valor de cero. I_{sc} depende de varios factores, principalmente de la intensidad de la luz incidente, debido a esto la

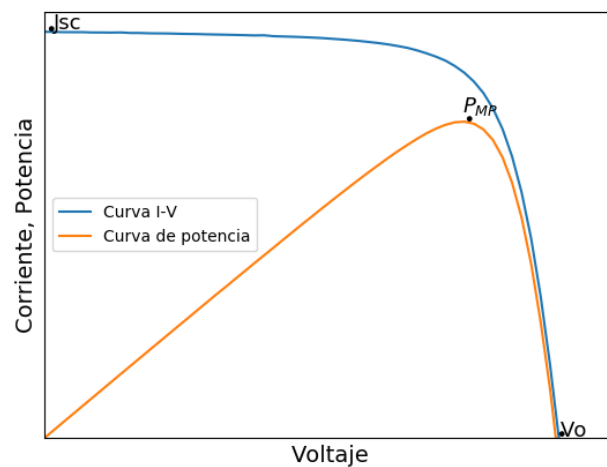


FIGURA 2.11: Curva I-V y curva de potencia.

mayoría de las pruebas se realizan bajo condiciones de iluminación estándar. Las propiedades ópticas de la película tales como absorción y reflexión también son factores determinantes en la corriente de corto circuito. Se observa en la ecuación 2.22 que la corriente generada por iluminación en condiciones de corto circuito es igual a I_{sc} , a menos que la celda solar posea una alta resistencia en serie, en dado caso I_{sc} es menor a I_L y ya no es posible sustituir su valor en la ecuación de corriente-voltaje [48].

Voltaje de circuito abierto V_{oc}

Si el sistema se encuentra en condiciones de circuito abierto la corriente I es igual a cero, en este caso el voltaje posee su mayor valor posible, de la ecuación 2.23 se deduce que el valor del voltaje en corto circuito puede expresarse mediante la ecuación 2.24

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{I_L}{I_0} \right). \quad (2.24)$$

De la expresión anterior se concluye que V_{oc} depende de la corriente de saturación, la cual a su vez depende de la tasa de recombinación en la celda solar, por lo tanto el voltaje en corto circuito es una medida de la recombinación en el dispositivo.

Factor de llenado

En la curva característica de una celda solar se observa que los puntos correspondientes a la corriente de corto circuito y de voltaje en circuito abierto son respectivamente $(0, I_{sc})$ y $(V_{oc}, 0)$, y aunque estos valores son los máximos que cada uno de estos parámetros puede tomar, en estos puntos de operación la potencia de salida es cero. Una característica importante en la curva I-V es el Factor de llenado (FF), el cual está definido como la razón entre la potencia máxima de una celda solar entre el producto de I_{sc} y V_{oc} (Eq. 2.25).

$$FF = \frac{P_{MP}}{I_{sc} V_{oc}}. \quad (2.25)$$

El factor de llenado es la mayor área que un rectángulo puede alcanzar dentro de la curva y se encuentra típicamente entre los valores 0.5 a 0.8. Fenómenos resistivos dentro de la celda influyen de gran manera en el valor del FF, por ejemplo, en la

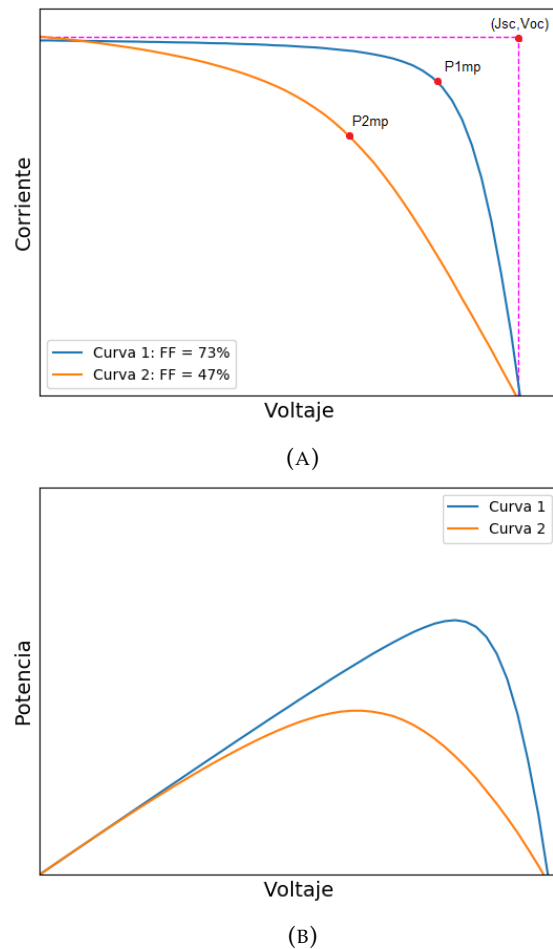


FIGURA 2.12: (A) Curvas I-V con diferentes valores de factor de llenado y (B) sus respectivas curvas de potencia.

imagen 4.17c se observa dos curvas I-V que poseen valores similares de voltaje de circuito abierto y corriente de corto circuito, pero el FF varía drásticamente ya que el punto de potencia máximo es menor en la curva numero dos, esto se debe a disipación de energía mediante fenómenos resistivos en las diferentes regiones de la celda, disminuyendo su rendimiento.

Eficiencia

La eficiencia de una celda solar un parámetro que mide la cantidad de energía eléctrica que puede obtenerse en una celda en relación con la energía solar incidente, este valor se encuentra entre 0 y 100% y es el indicador más utilizado para evaluar el funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico. La eficiencia η está definida como

la potencia de salida entre la potencia incidente (Eq. 2.26).

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}}. \quad (2.26)$$

De la Ec. 2.26 se observa que la eficiencia depende de la intensidad y el espectro de la luz incidente, ya que P_{in} depende de estos parámetros así como de la temperatura. Por lo anterior, para comparar el desempeño de diferentes dispositivos es importante conocer las condiciones bajo las cuales se realizan las mediciones de corriente-voltaje, por ello se establece como AM1.5 a 25°C como la condición estándar de medición donde la potencia de entrada es 1 kW/m^2 .

Efectos resistivos en la celda solar

Existen fenómenos resistivos que influyen en el funcionamiento de una celda solar disipando la potencia y disminuyendo los valores de los parámetros característicos del dispositivo. Las resistencias en la celda solar son la resistencia en serie (R_s) y en paralelo (resistencia shunt) (R_{sh}). La resistencia en serie R_s generalmente se debe a la resistencia entre los contactos y las capas selectoras de portadores y a la resistencias de los materiales utilizados. Su mayor impacto es disminuir el valor del factor de llenado aunque grandes valores de R_s también reducen la corriente en corto circuito. La resistencia en paralelo se origina a partir de defectos o imperfecciones a lo largo del dispositivo, creando vías alternativas para las cargas libres, provocando una disminución en el voltaje en circuito abierto. Las curvas I-V son una herramienta para determinar la presencia de fenómenos resistivos en una celda solar. Para cuantificar la resistencia en el dispositivo se utiliza el modelo de circuito equivalente de un diodo doble, donde la corriente total está descrita a partir del voltaje y de la resistencia en serie y resistencia shunt (Eq.2.27)

$$I = I_{01} \exp\left(\frac{V - IR_s}{2kT}\right) + I_{02} \exp\left(\frac{V - IR_s}{2kT}\right) + \frac{V - IR_s}{R_{sh}}. \quad (2.27)$$

Donde I_{01} y I_{02} son las corrientes de saturación del diodo. Bajo la suposición que I_L es una constante se puede expresar R_s y R_{SH} en términos de las pendientes de la curva I-V en circuito abierto y en corto circuito como se muestra en las ecuaciones

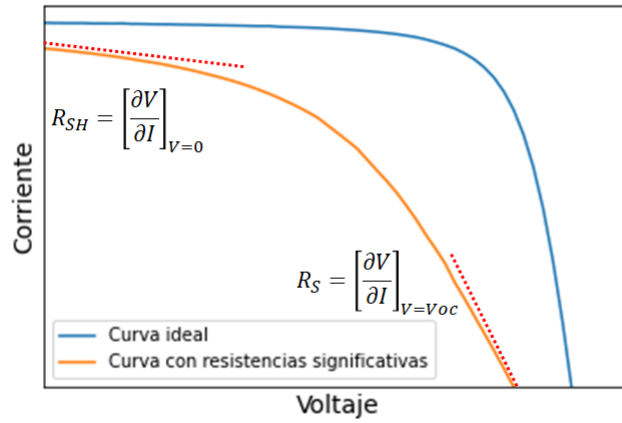


FIGURA 2.13: Comparación de dos curvas I-V, la primera con comportamiento ideal (azul) y la segunda con altos valores de resistencia (naranja).

2.28 y 2.29.

$$R_S = \left. \frac{\partial V}{\partial I} \right|_{V=V_{oc}} \quad (2.28)$$

$$R_{sh} = \left. \frac{\partial V}{\partial I} \right|_{V=0} \quad (2.29)$$

Para alcanzar la mayor eficiencia posible se necesita maximizar el producto de V_{oc} , J_{sc} y FF, los dos primeros son determinados por las propiedades del material y la estructura de la celda, el factor de llenado es fuertemente afectado por la resistencia en serie y paralelo. La figura 2.13 despliega dos curvas I-V donde se observa cómo el valor de las R_S y R_{sh} afectan la cuadratura de las curvas. La curva naranja describe un dispositivo con problemas de resistencia, el cual se traduce a un valor de factor de llenado menor que el de la curva azul. En una celda solar ideal la resistencia en serie debe ser igual a cero y la resistencia en paralelo debe presentar un valor muy grande.

Eficiencia cuántica externa

Una de las principales características a evaluar en el desempeño de una celda solar es la eficiencia cuántica externa, esta mide la relación entre el número de portadores colectados por la celda y el número de fotones incidentes. Si todos los fotones incidentes fueran absorbidos y a su vez todos estos generaran un electrón que contribuye a la corriente, la eficiencia cuántica tendría un valor igual a la unidad.

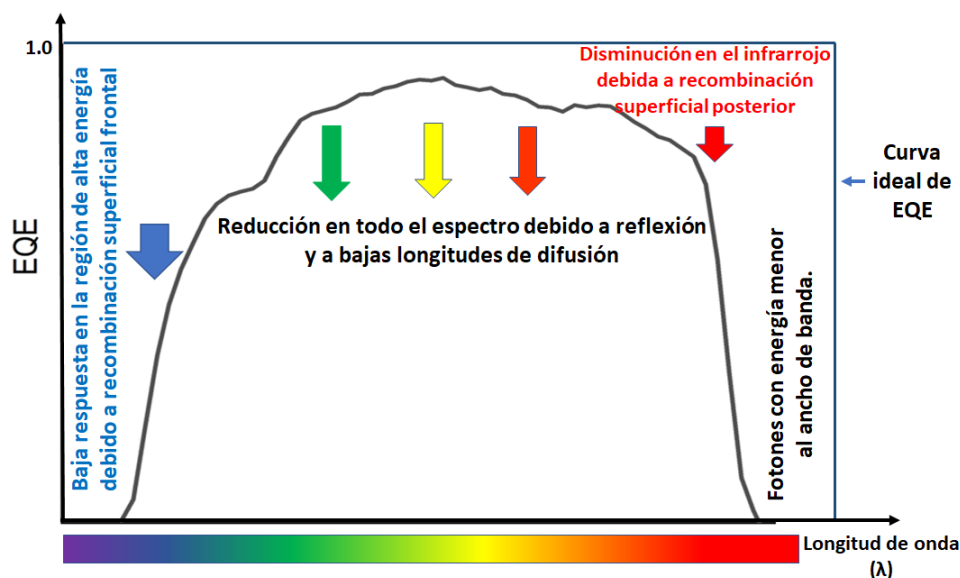


FIGURA 2.14: Espectro de eficiencia cuántica externa ideal y con pérdida de portadores.

Sin embargo la eficiencia cuántica se ve afectada tanto por la fotogeneración de pares electrón-hueco como por la eficiencia de recolección de estos. Además la eficiencia cuántica de los fotones con una energía por debajo de la banda prohibida del material utilizado como capa absorbente es cero ya que no tienen la suficiente energía para excitar a un electro de la banda de valencia a la banda de conducción. La colección de fotones de alta energía suele ser inferior debido a la recombinación en la superficie frontal de la celda solar y esto se refiere a la respuesta azul de una celda solar. La luz del infrarrojo cercano se absorbe en a lo largo de la capa activa y la eficiencia cuántica en esta región se ve afectada tanto por las pérdidas de recolección (por ejemplo, la recombinación en el volumen y en la superficie posterior) como por las pérdidas ópticas debidas a la absorción parásita en la parte trasera de la celda solar (Fig. 2.14).

2.3 Celdas solares de perovskita

Las películas de perovskita híbridas de haluros se utilizan como capa fotoactiva en una celda solar, esta capa tiene como finalidad dentro de la estructura absorber la energía luminosa y crear pares electrón-hueco [7][51]. Diferentes arreglos o arquitecturas son utilizados para la fabricación de celdas solares. Las más generales son las estructuras NIP o PIN. Ambas consisten en colocar una capa de perovskita

entre dos materiales semiconductores, uno con conductividad tipo p y otro con conductividad tipo n. El nombre de NIP o PIN se debe al orden en que las capas de transporte de carga están posicionadas dentro de la estructura, si la luz incide en el material tipo N la celda tiene estructura NIP y si incide desde el lado P posee estructura PIN. Los materiales n y p son llamados capa transportadora de electrones (ETL) y huecos (HTL) respectivamente, y deben ser elegidos de tal manera que sus niveles de energía en la banda de valencia y de conducción permitan el paso de un solo tipo de portador de corriente, y bloquee el paso del portador con carga contraria, realizando así la colección y separación de carga. El proceso de generación de corriente a partir de luz solar consiste en la incidencia de fotones en la capa absorbente de perovskita, debido a que su ancho de banda se encuentra en el rango de $(1.1\text{eV} - 2.1\text{eV})$ la absorción de un fotón genera la formación de pares electron-hueco ligados por fuerzas electrostáticas (excitones). La disociación de los excitones en una celda solar de perovskita es un proceso se lleva a cabo inmediatamente después de la absorción, ya que la magnitud de la fuerza de enlace excitónico en la perovskita es baja, por ejemplo para MAPbI_3 se ha calculado un valor aproximado de 15 meV, lo que llevaría a la generación de portadores libres a temperatura ambiente. Posteriormente los electrones libres cuyo transporte esta gobernado por fenómenos de difusión y arrastre son recolectados por el electrodo que energéticamente permite su colección (ETL) y bloqueados por la capa transportadora de huecos, debido a la diferencia en energía entre las bandas de valencia de la capa de perovskita y la HTL, como se observa en la figura 2.15. De manera similar sucede en el caso de los huecos, siendo colectados y bloqueados de manera inversa a los electrones, provocando una separación de portadores y evitando la recombinación de ellos en la capa de perovskita.

2.3.1 Estructura

El desarrollo de celdas solares basadas en perovskitas ha recibido gran atención y se ha convertido en un material prometedor debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, tales como su amplio coeficiente de absorción, baja energía de enlace excitónico, largas longitudes de difusión y gran tolerancia a los defectos. A pesar que el término perovskita es asociado al material absorbente utilizado en celdas solares, éste se origino para nombrar al mineral Titanato de Calcio CaTiO_2 que lleva el nombre por el mineralogista ruso Lev Perovski (1792-1856). Posteriormente

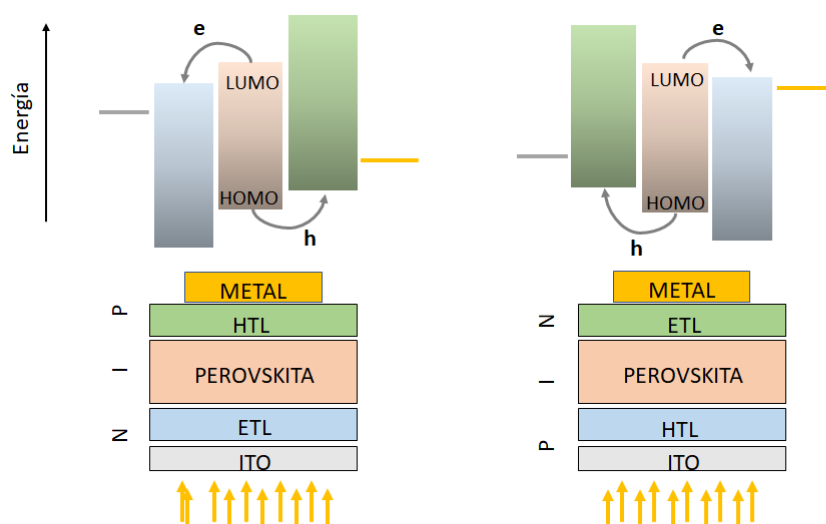
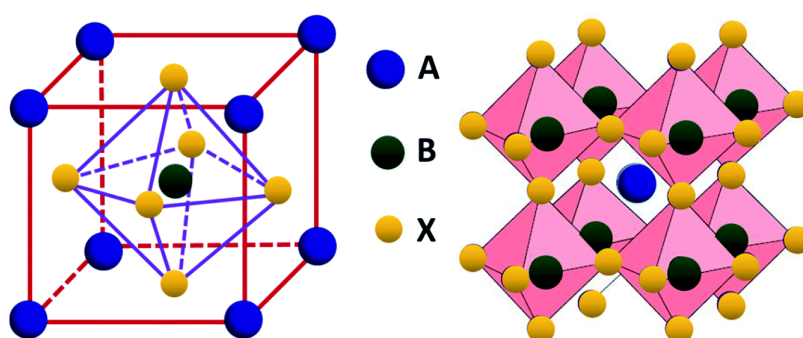


FIGURA 2.15: Esquema de una celda solar de estructura NIP y PIN.

FIGURA 2.16: Estructura cristalina del material perovskita ABX_3 [52].

este término se generalizó para referirse a los compuestos que poseen la misma estructura que $CaTiO_2$ con fórmula química ABX_3 , donde A y B son cationes y X es un anión (Fig.2.16). Diversos elementos o compuestos pueden formar esta estructura y cada elección particular posee propiedades físicas y químicas diferentes. Las perovskitas con aplicaciones fotovoltaicas son las perovskitas de haluros, en esta X es un elemento del grupo de los halógenos Br, Cl ó I, siendo I y Br los más utilizados. Combinaciones entre los grupos I-II-X3 de la tabla periódica tal como $CsSnI_3$ pueden formar la estructura. Además cuando A es reemplazado por una molécula orgánica se le denomina perovskita híbrida. La perovskita más estudiada hasta ahora es la basada en haluros de metilamonio CH_3NH_3PbX , donde X puede ser Cl, I o Br. Sin embargo las celdas solares de perovskitas que han presentado mayor eficiencia están compuestas de la mezcla de dos o más cationes en la posición A,

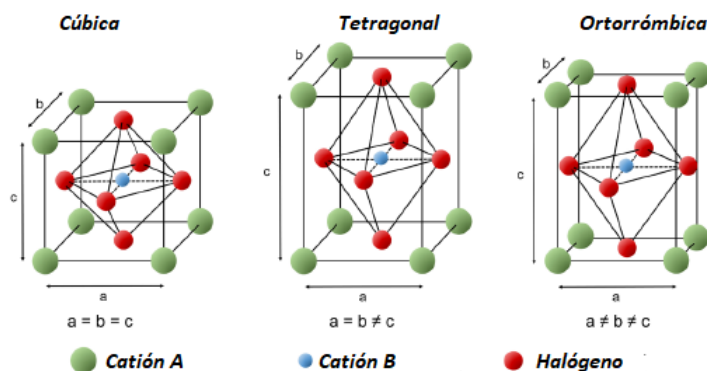
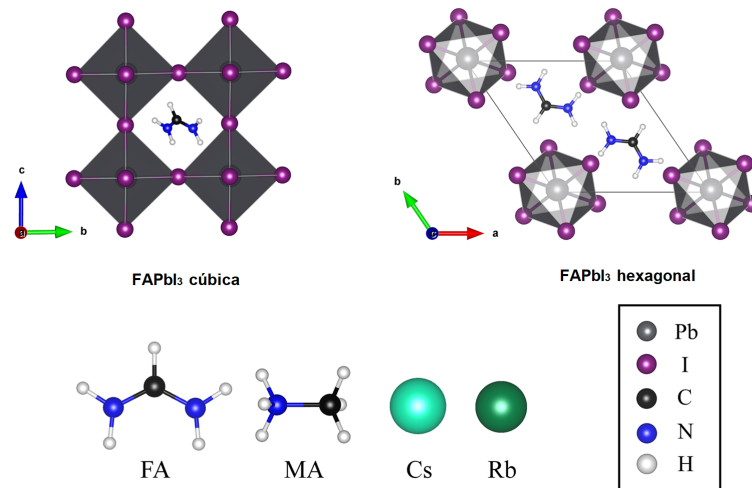


FIGURA 2.17: Fases cristalográficas en las perovskitas de haluros [55].

tales como la perovskita de triple (CsFAMA) y cuádruple catión (RbCsMAFA) [41].

Fases

Las perovskitas están representadas por la fórmula ABX_3 , los iones B y X forman un octaedro BX_6 , con B en el centro y X en las esquinas. La sucesión de estos octaedros forman una estructura tridimensional. Las cavidades cúbicas entre octaedros sucesivos están ocupadas por los iones A. Se ha reportado que la perovskita $MAPbI_3$ presenta 3 fases estructurales; una fase cúbica **Pm-3m** por encima de 330 K, una fase tetragonal **I4/mcm** de 160 a 330 K y una fase ortorrómbica **Pnma** por debajo de 160 K [53]. Las transiciones estructurales que conectan estas fases pueden estudiarse dentro de los esquemas utilizados para describir transiciones en perovskitas con cationes inorgánicos aunque para $MAPbI_3$ también intervienen transiciones orden-desorden de la molécula de metilamonio. En la fase cúbica el octaedro BX_6 está orientado de tal manera que todos los ángulos B-X-B son de 180° (Fig. 2.17), mientras que en la fase tetragonal y ortorrómbica el poliedro BX_6 está rodeado e inclinado respecto a la fase cúbica [54]. Las temperaturas en las que se presentan los cambios de fase varían dependiendo de los elementos presentes. Varios trabajos se han enfocado en determinar estas temperaturas de transición utilizando diversas técnicas. Por ejemplo en el trabajo de Noriko Yamamuro y colaboradores se utiliza espectroscopia infrarroja para la perovskita de metilamonio y plomo $MAPbX_3$, utilizando bromo, yodo y cloro como haluros (Tabla 2.1). Uno de los aspectos más importantes en la aplicación de las perovskitas es la obtención de la fase apropiada, para dispositivos fotovoltaicos de una sola unión la fase óptima es la cúbica (α), debido a que presenta un valor de ancho de banda más apropiado

FIGURA 2.18: Fases cúbica y hexagonal de FAPbI₃ [57].

para el aprovechamiento del espectro solar [25]. También se le asigna el nombre de fase negra, esto es debido al color que presenta la película de perovskita cuando se encuentra en este arreglo geométrico. La perovskita de yoduro de Formamidino (FAPI) ha sido estudiada extensamente debido a su estabilidad térmica y ancho de banda cercano al límite de Shockley-Queisser, sin embargo tiende a presentar una fase hexagonal γ a bajas temperaturas (Fig.2.18). La fase hexagonal no tiene aplicación como capa absorbente debido a su ancho de banda alto de más de 2 eV. La fase cúbica para esta perovskita solo puede alcanzarse con temperaturas arriba de los 400 K mediante una transición de fase reversible. Una estrategia para evitar la fase no deseada es reemplazar parcialmente las moléculas de FA por cationes o moléculas de menor tamaño como MA o Cs, las perovskitas resultantes exhiben mejoras en la estabilidad de fase manteniendo un buen desempeño en el dispositivo [56].

TABLA 2.1: Temperaturas de cambios de fase para la perovskita MAPbX₃.

Material	MAPbCl ₃	MAPbBr ₃	MAPbI ₃
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico
Temp. de Transición(K)	177	236	330
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Temp. de Transición(K)	172	149	161
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico

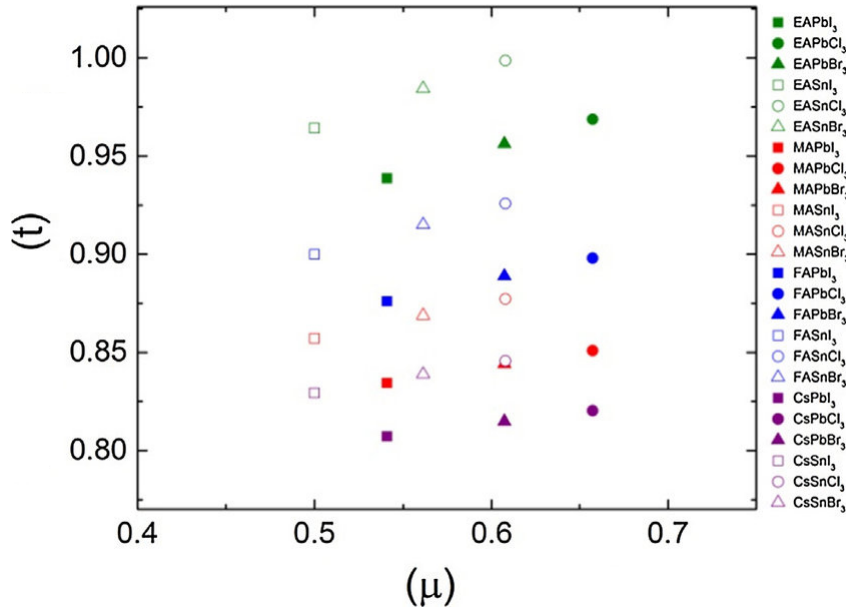


FIGURA 2.19: Factor de tolerancia para diferentes tipos de pervoskitas [60].

Consideraciones geométricas

Existen parámetros geométricos que predicen la formación de la estructura ABX_3 a partir de sus componentes, en ellos se establece una relación funcional entre los radios iónicos que determinan intervalos en los cuales se forma una estructura perovskita. Estos parámetros son el factor de tolerancia (τ) y el factor octaedro (μ) [58], descritos en las ecuaciones 2.30 y 2.30.

$$\tau = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad 0.81 \leq \tau \leq 1.1 \quad (2.30)$$

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad 0.44 \leq \mu \leq 0.9. \quad (2.31)$$

La estructura perovskita se formará cuando μ y τ presenten valores dentro de los rangos descritos en las ecuaciones. En aplicaciones fotovoltaicas el catión A es usualmente formamidino (FA, NH_2CH), metilamonio MA, CH_3NH_2 y cesio (Cs) [59]. El catión B es plomo (Pb) o estaño (Sn) y para X se utiliza yodo (I), cloro (Cl) y bromo (Br). Sin embargo diversas combinaciones pueden darse para otras aplicaciones como lo muestra la figura 2.19. La determinación del factor de tolerancia para perovskitas híbridas es más complejo, puesto que se tiene que realizar una estimación del radio de una molécula. Aun para moléculas simétricas como el metilamonio y formamidino (Fig.2.20) los radios dependen de

su contraparte aniónica, debido a los enlaces H-B o H-I que se forman [61]. Gregor

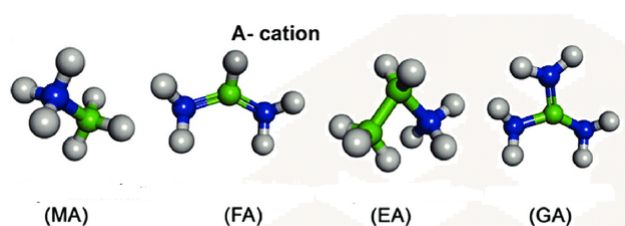


FIGURA 2.20: Moléculas orgánicas utilizadas en ABX_3 .

Kielisg y colaboradores realizan el cálculo de los radios iónicos de varias moléculas orgánicas, llamándolos radios efectivos. Para ello utilizan un modelo de esfera rígida y libertad rotacional al rededor del centro de masa, obteniendo un conjunto de radios efectivos descrito en la ecuación 2.32.

$$r_{Aeff} = r_{mass} + r_{ion}. \quad (2.32)$$

Donde r_{Aeff} es la distancia entre el centro de masa de la molécula y el átomo que se encuentra más alejado de éste, excluyendo los átomos de hidrógeno; r_{ion} es su radio iónico correspondiente. Algunos de los radios iónicos efectivos calculados se encuentran en la siguiente tabla

TABLA 2.2: Radios efectivos de moléculas utilizadas como cationes A en ABX_3 .

Catión	r_{Aeff} (pm)
Metilamonio	217
Formamidino	253
Etilamonio	274
Guanidino	278

Intercambios composicionales

El elemento A en la estructura ABX_3 es ocupado por un catión monovalente o una molécula orgánica. Su tamaño determina la inclinación de los octaedros BX_6 y la distorsión de la red, influyendo en la capacidad de formar una perovskita estable y en las propiedades optoelectrónicas. Cuando A tienen un tamaño apropiado con un factor de tolerancia dentro del rango para formar una perovskita, la estructura posee alta simetría con poca o ninguna distorsión. Las distorsiones estructurales causadas por cationes A más pequeños o más grandes hacen que las estructuras de perovskita

se desvíen de la simetría cúbica ideal [62]. Diversas combinaciones de elementos o moléculas se utilizan para ocupar la posición A, con la finalidad de modificar las propiedades y producir celdas solares más eficientes y estables. En particular, sustituciones parciales de FA (2.53 Å) por cationes pequeños como Cs (1.67 Å) en la perovskita FAPbI_3 estabiliza la estructura contra transiciones de fase y degradación (Fig.2.21). A CsFAPbI_3 se le denomina perovskita de doble catión y también presenta una mejor movilidad de carga sin modificar el ancho de banda significativamente. La incorporación de Cs introduce distorsiones estructurales debido a la diferencia de tamaños entre FA y Cs. Esto resulta en una inclinación en los octaedros BX_6 y enlaces de hidrógeno N-H-I más fuertes entre la molécula FA y los iones de yodo (Fig.2.22), lo que estabiliza la estructura y promueve mayor estabilidad térmica.

2.3.2 Componentes de una celda solar de perovskita

En general la estructura de una celda solar dependerá de diversos factores como el rango del espectro solar que quiere colectarse, los niveles de energía de los materiales disponibles, el costo de fabricación, entre otros. Las perovskitas de haluros son semiconductores ideales para ser utilizados como capa absorbente en celdas solares con arquitecturas NIP o PIN debido que presenta un espectro de absorción en el rango visible, además posee alta tolerancia a defectos lo que permite a las cargas libres generadas en la capa absorbente llegar a las capas transportadoras sin recombinarse. Para maximizar la extracción de carga es necesario elegir correctamente las capas de transporte de carga, esta elección se realiza a partir de los valores de movilidad, ancho de banda, conductividad y alineación con los niveles de energía de la banda de conducción y valencia de la capa de perovskita [63]. Diversos

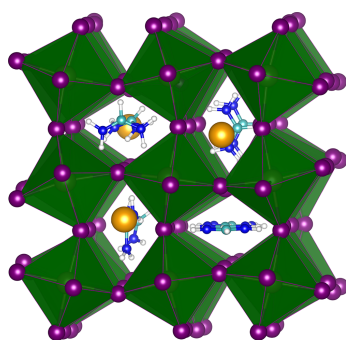


FIGURA 2.21: Estructura de la perovskita de doble catión CsFAPbI_3 [62].

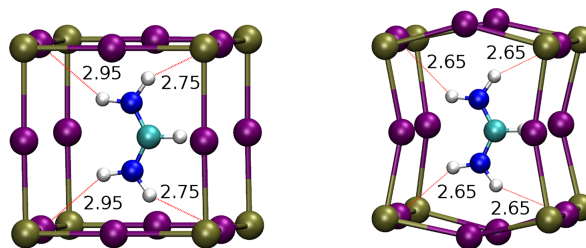


FIGURA 2.22: Enlaces en de H-I en la perovskita FAPbI_3 y CsFAPbI_3 [62].

materiales han sido estudiados y aplicados con este propósito, en la siguiente sección se mencionaran los más utilizados.

Capa de transporte de electrones

La capa de transporte de electrones (ETL) desempeña un rol fundamental en la celda solar, su finalidad es promover la colección de electrones fotogenerados de la capa de perovskita al electrodo frontal, impedir el paso de los huecos y suprimir la recombinación. Los óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO y SnO_2 son los materiales que más se ajustan a las características requeridas en una celda solar de perovskita [64][65]. Para su uso en celdas solares los óxidos metálicos deben tener un ancho de banda amplio y niveles de energía de la banda de valencia y conducción adecuadas como se muestra en la figura 2.23. También debe presentar una apropiada movilidad de carga para disminuir la recombinación a lo largo del ETL. SnO_2 se ha convertido en el principal candidato a ETL debido que su procesamiento utiliza temperaturas menores a 150°C , a diferencia del TiO_2 , cuya temperatura de recocido es arriba de 250°C [66]. Uno de los mecanismos empleados en la literatura para mejorar la colección de carga es mediante el dopaje de la capa de transporte de electrones o controlando las vacancias de oxígeno para extender la zona de depleción en la interfase ETL/perovskita. Otra característica importante en los ETL es que debe disminuir las rutas de inestabilidad, por ejemplo las vacancias de oxígeno en los óxidos metálicos pueden migrar bajo la influencia de campos eléctricos generando acumulación de vacancias en la interfase, lo que produce histéresis y una baja extracción de electrones, limitando la estabilidad a largo plazo de una celda solar. Recientes investigaciones han propuesto estrategias de modificación superficiales del ETL utilizando polímeros para reducir el exceso de vacancias o defectos en la interfase. Además el método de síntesis del óxido metálico utilizado debe ser

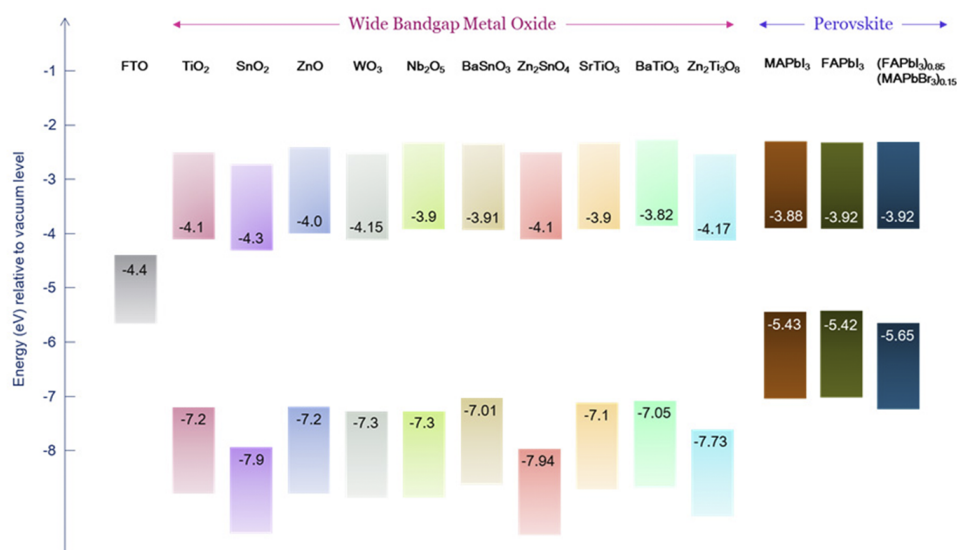


FIGURA 2.23: Esquema de la banda de conducción y banda de valencia de varios óxidos metálicos y de la perovskita [67].

compatible con el sustrato y la estructura general del dispositivo, por lo tanto diversas consideraciones físicas y químicas deben tomarse en cuenta para la elección de la capa transportadora de electrones así como el tiempo de procesamiento y costo.

Capa de transporte de huecos

Las funciones de la capa de transporte de electrones (HTL) son extraer y transportar huecos desde la capa activa hacia el electrodo, actuar como barrera que evita el paso de electrones y aislar la capa de perovskita contra la humedad. Al igual que la interfase ETL | perovskita el correcto alineamiento de las bandas de conducción y valencia en la interfase perovskita | HTL puede aumentar los valores de V_{oc} (Fig. 2.24). Un material utilizado como capa de transporte de huecos debe presentar una movilidad de carga adecuada, niveles de energía óptimos con la capa de perovskita y estabilidad a largo plazo. Además su método de procesamiento y temperatura de depósito debe ser compatible con la capa de perovskita y el ETL. Para una aplicación comercial también se debe tener en cuenta el bajo costo. El material más utilizado en estructuras NIP es el SpiroOMeTAD el cual posee bandas de valencia y conducción apropiadas para la extracción de huecos, sin embargo su movilidad μ es baja ($2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Usualmente para mejorar la movilidad del Spiro en más de un orden de magnitud, se incorpora a la solución precursora de spiro Li-TFSI y tBP.

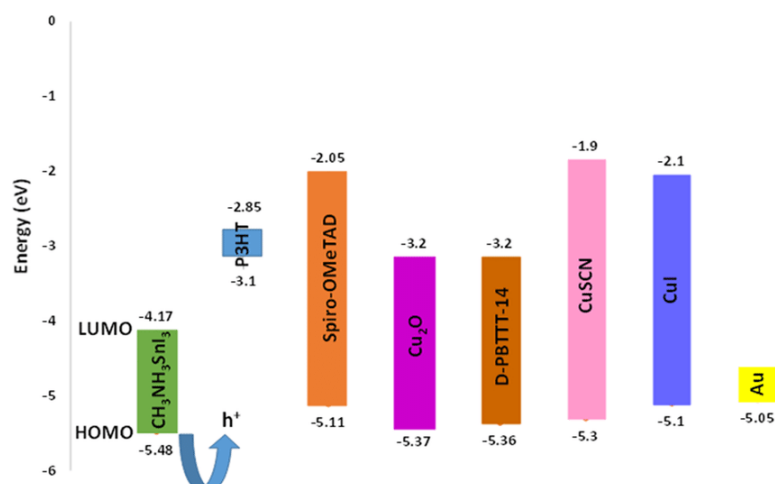


FIGURA 2.24: Esquema de la banda de conducción y banda de valencia de materiales utilizados como HTL y perovskita [68].

Además incorporar pequeñas cantidades de cobalto en el spiro dopado aumenta la conductividad eléctrica. A pesar que en la literatura se reportan trabajos de celdas solares con altas eficiencias utilizando el spiro con dopantes, la incorporación de éstos no solo complica la preparación del dispositivo y aumenta los costos de fabricación sino también causa problemas de estabilidad. Por lo tanto, actualmente se realizan diversos estudios para desarrollar capas de transporte de huecos libres de dopantes.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

En este capítulo se describe el proceso experimental que se llevó a cabo para la elaboración de una celda solar de perovskita de estructura plana tipo NIP, cuya arquitectura es mostrada en la figura 3.1. La escritura del capítulo sigue la secuencia de pasos utilizada experimentalmente, iniciando desde la limpieza de sustratos y finalizando en el depósito de los contactos.

Además de describir la metodología utilizada, se discutirán las características de cada uno de los materiales utilizados en cada capa, justificando su elección con base en resultados de la literatura.

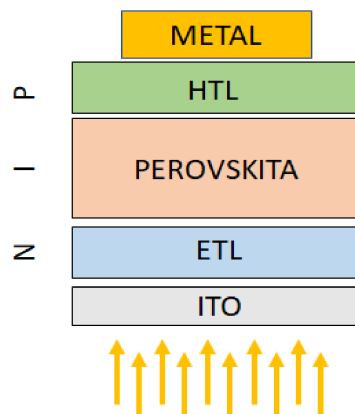


FIGURA 3.1: Estructura de la celda solar fabricada en el proceso experimental.

3.1 Limpieza de sustratos

Se utilizaron sustratos de dióxido de estaño dopados con indio (ITO) decapados y depositados sobre vidrio, de dimensiones $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Para su limpieza se

sometieron a tratamiento ultrasónico durante 15 minutos sumergidos en solución Mucosal al 2% en agua. Se retiró el exceso de solución y posteriormente se realizó el mismo procedimiento con agua desionizada, isopropanol y acetona. Al final del proceso se eliminó el exceso de acetona y posteriormente los sustratos fueron introducidos a un sistema de limpieza de UV-ozono durante 10 minutos, justo antes del depósito de la capa de transporte de electrones.

3.2 Depósito de ETL

Las principales características que debe tener un material para ser utilizado como capa transportadora de electrones son; alineamiento apropiado de bandas de conducción y de valencia con la película de perovskita, permitiendo una buena extracción de electrones y bloqueando el paso de huecos en la interfaz ETL | perovskita, transparencia a la luz visible para minimizar la absorción parásita de fotones incidentes, adecuada movilidad de carga para asegurar el transporte de electrones y minimizar recombinación.

Los materiales más utilizados como ETL en estructuras NIP son los óxidos metálicos, como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , In_2O_3 [69]. Cada uno de ellos posee características que impactan en el funcionamiento de la celda solar. En este trabajo se utilizó una capa de óxido de estaño de aproximadamente 30 nm de espesor. La elección de este material como ETL es debido a sus características como un ancho de banda amplio, el cual se encuentra en el rango de 3.5 a 4.4 eV, dependiendo de las condiciones de síntesis. Posee alta transparencia, con una transmitancia a la luz visible del 90% en vidrio debido a su amplio ancho de banda y a un índice de reflexión menor a dos. Otras características importantes es que su obtención es a bajas temperaturas en comparación con el TiO_2 , y presenta una movilidad de aproximadamente $240\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ [70][71]. Para obtener la capa de transporte de electrones se utilizó una solución coloidal de SnO_2 al 15% en H_2O (Alfa Aesar) diluida en agua desionizada (1:1). Después de realizar la mezcla de soluciones ésta se mantuvo en agitación durante dos horas a temperatura ambiente. La película se obtuvo mediante el método de spin coating a una velocidad de 4000 rpm durante 30 segundos. Inmediatamente después del depósito se sometió a un recocido a 150°C durante 30 min. Posteriormente los sustratos de ITO recubiertos con SnO_2 fueron introducidos a un tratamiento de UV-ozono durante 10 minutos. AL terminar el

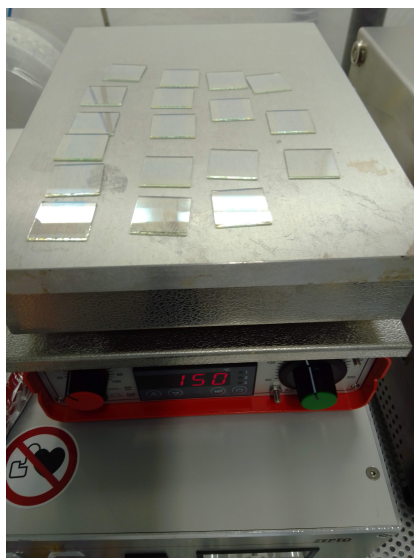


FIGURA 3.2: Imagen de los sustratos con después del depósito SnO_2 durante el recocido.

tratamiento fueron transferidos a la cámara de guantes para realizar el depósito de la solución de perovskita (Fig. 3.2).

3.3 Obtención de la solución de perovskita

A partir de este paso todo el proceso experimental se realiza dentro de una cámara de guantes en una atmósfera de N_2 y un contenido de O_2 y H_2O de menos de una parte por millón (ppm). Para la preparación de la solución precursora de la perovskita control (doble catión) $\text{Cs}_{10}\text{FA}_{90}\text{PbI}_3$ se utilizaron los siguientes compuestos;

- Yoduro de formamidio (FAI)
- Yoduro de cesio (CsI)
- Yoduro de plomo (PbI_2).

y las siguientes soluciones

- Dimetilsulfóxido (DMSO)
- Clorobenceno (CBZ)
- N,N-Dimetilformamida (DMF).

Las soluciones de las perovskitas FAPbI_3 y CsPbI_3 se obtienen de manera independiente para posteriormente realizar la combinación de ambas y formar la

perovskita de catión doble. Primero se preparó una solución a 1.5 M de PbI_2 , disuelto en una mezcla de DMF y DMSO con razón volumétrica 4:1, para su completa disolución se dejó en agitación durante 24 horas a 60°C . La perovskita FAPbI_3 se obtuvo incorporando FAI a la solución de PbI_2 preparada anteriormente, a 1.24 M. Al igual que FAPI, la perovskita de CsPbI_3 y la solución de KPbI_3 se obtuvieron empleando una solución de PbI_2 y adicionando CsI a 1.24 M y KI a 1.5 M respectivamente. Una vez preparadas FAPbI_3 y CsPbI_3 se obtuvo la perovskita de doble catión realizando la mezcla correspondiente para obtener $\text{Cs}_0 \cdot 1 \text{FA}_0 \cdot 9 \text{PbI}_3$. Finalmente, se incorpora KPbI_3 a la solución de perovskita control en porcentajes de 3%, 5% y 10%. En la imagen 3.3 se muestran la estructura cristalina de los compuestos utilizados para la elaboración de las soluciones precursoras de perovskita [72][73]. Las reacciones químicas de las perovskitas obtenidas se describen en las ecuaciones 3.2 y 3.3.

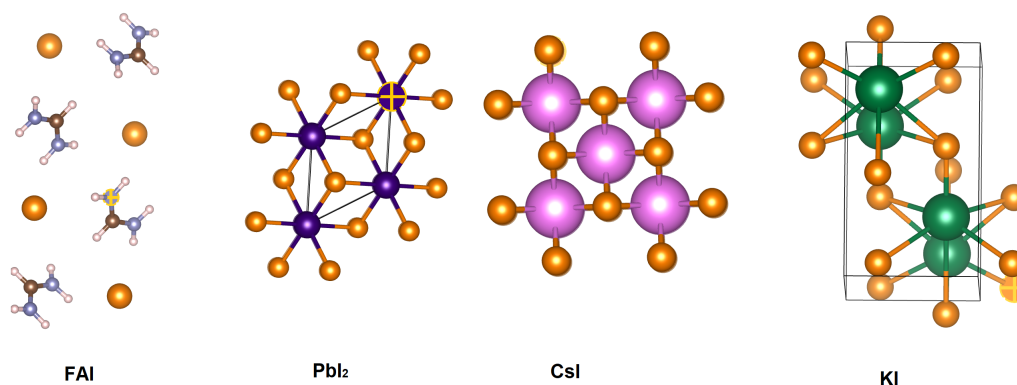


FIGURA 3.3: Estructura cristalina de FAI, PbI, CsI y KI.

3.3.1 Depósito de la solución perovskita: Método de un paso con antisolvente

Además de las altas eficiencias reportadas en las celdas solares de perovskita otra de las principales motivaciones del uso de este material es la versatilidad de su procesamiento. Existen diversos métodos de obtención, entre los principales se encuentran: deposición química de vapor asistida, procesamiento a partir de soluciones y métodos híbridos entre los dos anteriores [74][60][75]. El método basado en soluciones es el más utilizado, mediante éste se obtienen películas con excelentes propiedades y su costo de procesamiento es bajo. Éste a su vez posee dos subdivisiones, deposición secuencial de dos y de un solo paso. En el primero se realizan depósitos secuenciales mediante spin coating de la solución de PbI_2 seguido por la solución precursora de cationes orgánicos correspondiente (MAI, FAI) [4]. Por otro lado, en la técnica de un solo paso se realiza el depósito de una solución precursora de perovskita, la cual la mayoría de los casos es seguido por el depósito de forma dinámica de una solución antisolvente, cuyo objetivo es remover el solvente de la perovskita, iniciando el proceso de cristalización de la película antes del recocido [76]. En este trabajo se utilizó el método de un solo paso con antisolvente para obtener la película de perovskita, la elección de esta técnica se debe a que existe un considerable número de reportes en la literatura que demuestran su efectividad en la producción de películas de buena calidad, incluso es el método más utilizado en la fabricación de celdas solares de perovskita [77][78][79]. Un aspecto importante en esta técnica es la elección del antisolvente, debido a que las propiedades de esta solución influyen en el proceso de cristalización de la perovskita. Las características ideales en esta solución es que los materiales que conforman la perovskita no sean solubles a éste, pero que tenga buena solubilidad con el solvente utilizado. Entre los antisolventes más comunes se encuentran el clorobenceno, tolueno, metanol, 2-propanol, acetronitil entre otros. Se trabajó con clorobenceno debido a que es poco soluble a CsI , PbI_2 y FAI y altamente soluble a DMSO y DMF [80], lo que induce una supersaturación instantánea mediante la reducción de la solubilidad, iniciando el proceso de cristalización de la perovskita durante el spin coating (Fig. 3.4). Para la obtención de la capa absorbente se depositaron $80\mu\text{l}$ de solución de perovskita sobre el ETL con un programa que consiste de un ciclo de 20 segundos a 4000 rpm y 10s a 1000 rpm. 10 segundos antes de la finalización del programa se depositaron $200\mu\text{l}$ de clorobenceno.

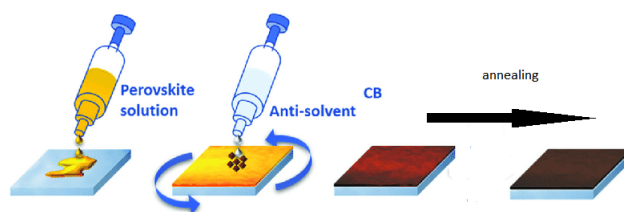


FIGURA 3.4: Esquema del depósito de la película de perovskita.

Inmediatamente después las películas de perovskita fueron transferidas a una parrilla para someterlas a un recocido de 150° durante 10 min. En la imagen 3.5 se observan las películas obtenidas después del depósito, las cuales presentan el color característico de la fase cúbica.

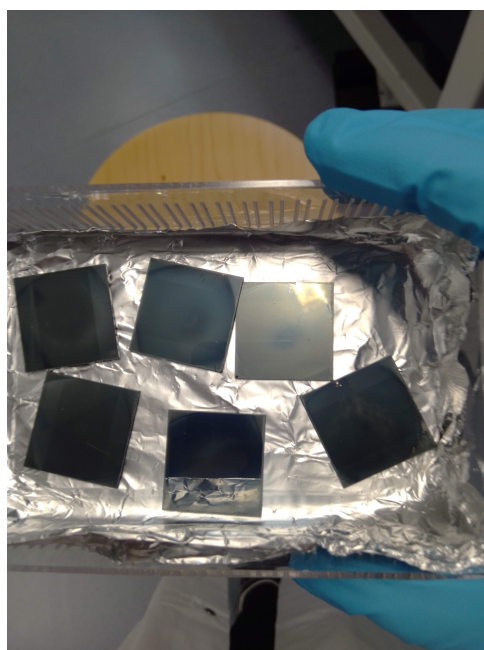


FIGURA 3.5: Películas de perovskita después del recocido.

3.4 Depósito de HTL

La función de HTM es evitar el paso de electrones en la interfaz perovskita | HTM y conducir a los huecos hacia el contacto metálico. Por lo tanto las características más importantes del material utilizado como capa transportadora de huecos son; adecuada movilidad, larga longitud de difusión, compatibilidad en niveles de energía con la capa de perovskita y los contactos posteriores. Entre los más materiales más utilizados para celdas con arquitectura NIP son

Spiro-OMeTAD, NiOx, P3HT entre otros [4][81][82]. Sin embargo, actualmente el más utilizado como HTM es el Spiro-OMeTAD, desde su primera aplicación en 2012 reportada por Grätzel y colaboradores [83], se han reportado diversos trabajos demostrando excelentes resultados. En este trabajo se utilizó una capa de spiro como capa transportadora de huecos. Utilizando el reactivo 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene disuelto en clorobenceno, e incorporando los aditivos; Li-TFSI, 4-tercbutilpiridina (TBP), cobalto y litio. Posteriormente se depositó 80 μ L de solución sobre la capa de perovskita

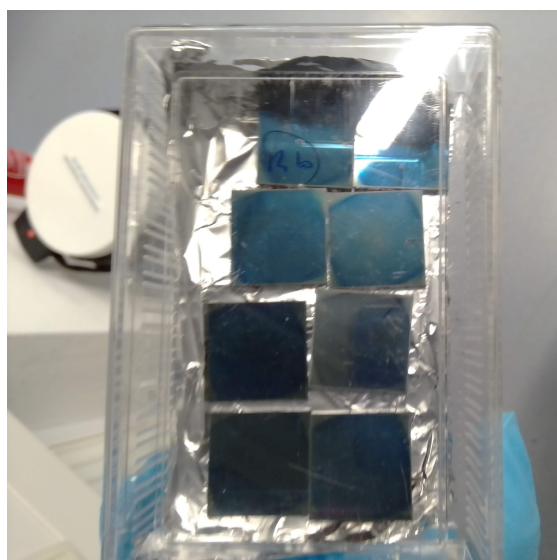


FIGURA 3.6: Películas después del depósito de Spiro-OmeTAd.

mediante spin-coating utilizando un programa de 1800 rpm por 30s. Se dejaron las películas en un ambiente de oxígeno durante 24 horas posterior al depósito de los contactos. Se observó el cambio de color en la película, de un color casi negro, propio de la fase cúbica de la perovskita (imagen 3.5) a un tono azul (imagen 3.6), lo que implica que la solución de spiro fue correctamente depositada.

3.5 Depósito de contactos metálicos

Una vez realizado los depósitos de todas las capas de la celda solar se procedió a realizar el depósito de los contactos utilizando la técnica de evaporación térmica para la obtención de una capa de 80 nm de oro. La razón de depósito fue de 1,0 $\text{\AA}/\text{s}$ en un vacío de ($1E^{-6}$ mbar). En las imágenes 3.7 se observa un grupo de dispositivos,

el área activa es de 0.18 cm^2 y se definió mediante superposición de ITO y el electrodo de metal.

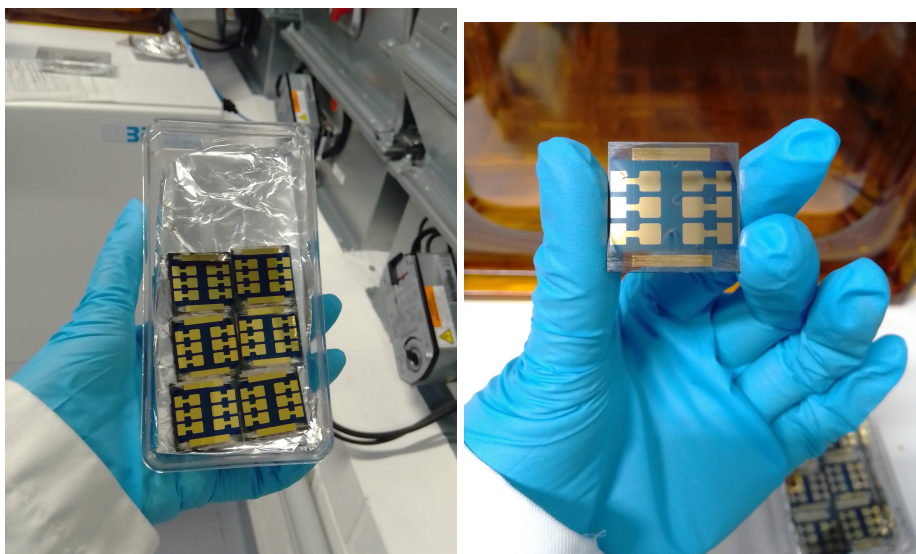


FIGURA 3.7: Imágenes del dispositivo.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

4.1 Caracterización estructural

La técnica de difracción por rayos X es una herramienta poderosa que ha permitido grandes avances en ciencias e ingeniería. El descubrimiento de los rayos X en 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen dio paso a un gran número de aplicaciones técnicas, entre ellas su uso en cristalografía. La propiedad en los materiales cristalinos de difractar los rayos X hace posible un estudio preciso su estructura interna. Los patrones de difracción son obtenidos utilizando la aditividad de las propiedades de la microestructura.

4.1.1 Difracción de rayos X en materiales cristalinos

Cuando los rayos X inciden con la materia varios tipos de interacción se llevan a cabo, entre las que se encuentran la dispersión elástica entre los electrones al rededor del núcleo atómico y los fotones X incidentes es la utilizada para el análisis de la estructura cristalina. En esta interacción la energía de la onda dispersada no cambia y se mantiene una relación de fase con la onda incidente. Los fotones incidentes son dispersados en todas direcciones, y dado la naturaleza periódica de los materiales cristalinos se obtienen tanto dispersión del tipo destructiva como constructiva, originando un fenómeno de difracción característico para cada material cristalino. La condición geométrica para una interferencia constructiva esta dada mediante la ley de Bragg Ec.4.1

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

donde n es el orden de la difracción, λ es la longitud de onda del haz incidente y d_{hkl} es el espaciamiento entre los planos de la red cristalina en nanómetros y θ el ángulo del haz difractado (Fig. 4.1). El fenómeno de difracción ocurre en cada plano

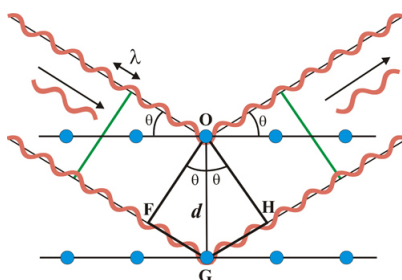


FIGURA 4.1: Esquema de los parámetros en la ley de Bragg [84].

de la red y en todas las direcciones donde se satisface la ley de Bragg en el caso de interferencias constructivas. El resultado es la formación de conos de difracción que son observados sobre un plano detector formando los llamados anillos Debye. La intensidad de los rayos difractados por una familia de planos dependen de diversos factores, en general los resultados de la medición son representados en una gráfica de distribución de intensidad como función del ángulo 2θ .

4.1.2 Análisis de estructura cristalina

En esta sección se estudian los cambios estructurales derivados de la incorporación del ion K^+ a una perovskita de doble catión $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$. Esta perovskita presenta tres fases cristalinas, las cuales son la fase cúbica, tetragonal y hexagonal (Fig. 4.2). Se obtuvieron los patrones de difracción de las películas en una atmósfera de nitrógeno utilizando una longitud de onda $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ nm}$. En la imagen 4.3a se presenta el patrón de difracción obtenido de la película $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ la cual se denota como película control, junto con los patrones de difracción de las fases cúbica, tetragonal y hexagonal de la perovskita. La presencia de reflexiones en los ángulos 2θ igual a 13.9° y 28.03° confirman la obtención de la perovskita en fase cúbica, estas reflexiones están asociadas a la familia de planos $[100]$ y $[002]$ (Fig. A.2). No se observa contribución de la fase tetragonal, debido a que no existe presencia de las reflexiones características correspondientes. También se descarta la fase hexagonal, lo que era previsto desde el proceso experimental, debido a que las películas con esta fase presentan un color naranja. A pesar de obtener la fase esperada en la película control, su difractograma muestra la formación de otros compuestos debido a la presencia de reflexiones que no corresponden a alguna fase perovskita, incluso las ubicadas en 12.7° y 38.5° presentan mayores intensidades en comparación a las asociadas a la fase cúbica. En la imagen 4.3 se observa que las reflexiones en los

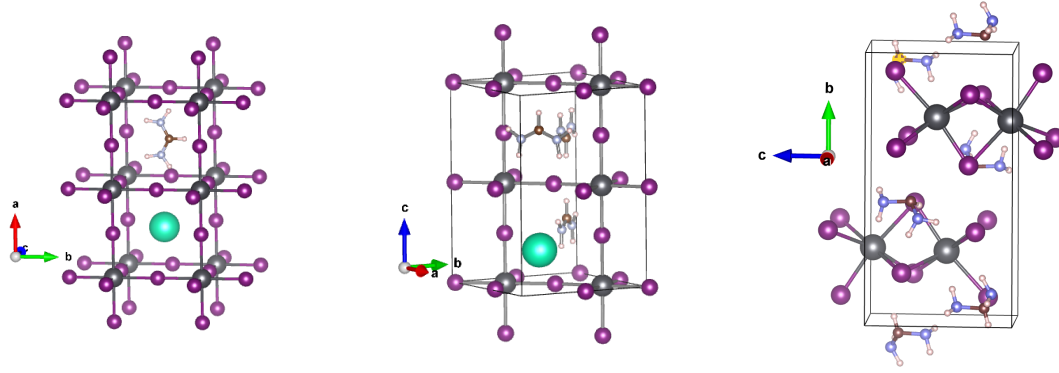
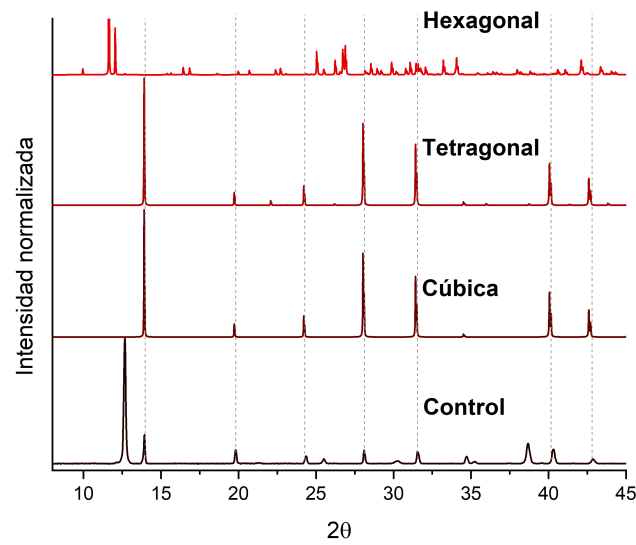


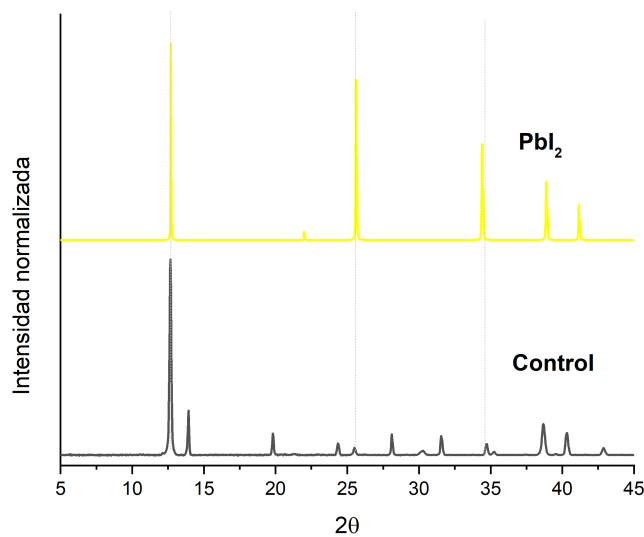
FIGURA 4.2: Imágenes de las fases cúbica, tetragonal y hexagonal [85].

ángulos 2θ igual a 12.7° y 38.5° observados en la película control corresponden al compuesto PbI_2 . La presencia de este material ha sido reportada en perovskitas que contienen FA y se debe a la alta temperatura de recocido que es necesaria para obtener la fase cúbica, esto provoca la segregación de la perovskita en sus componentes PbI_2 y FAI, causando la evaporación de éste último [86]. El compuesto PbI_2 presenta una estructura hexagonal y un grupo puntual $6mm$. La presencia de este subproducto en la película de perovskita ha sido estudiada y se ha demostrado que modifica el funcionamiento de la celda solar. En la figura 4.4 se muestran los difractogramas de las películas $\text{K}_x(\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9})_{100\%-x}\text{PbI}_3$ con $x = 0\%$, 3% , 5% y 10% . Unos de los cambios en los patrones de difracción provocados por la adición del ion K^+ es la disminución de la intensidad de las reflexiones correspondientes a PbI_2 , esto se observa en la evolución de la reflexión en 12.7° . Lo anterior sugiere que existe una relación entre la incorporación del ion K^+ y la disminución del exceso de PbI_2 en el material. En la imagen 4.4 también se observa un aumento en la intensidad de las reflexiones asociadas a la fase cúbica de perovskita. La adición del ion K^+ conduce una orientación preferencial más fuerte a lo largo de la familia de planos $[001]$ correspondientes al ángulo 13.9° , incluso la reflexión en este ángulo presenta una intensidad mucho menor a la de PbI_2 ubicado en 12.7° en la película control, y con la incorporación del ion K^+ va aumentando en intensidad hasta superarlo en la película con contenido de ión $\text{K} = 10\%$. Esto se presenta en la tabla 4.1, la cual muestra la evolución de las intensidades de las reflexiones principales de la perovskita y de PbI_2 . Para ello se define la intensidad relativa I_{rel} en la Ec.4.2

$$I_{rel} = \frac{I_{prvk}}{I_{PbI_2}}. \quad (4.2)$$



(A)



(B)

FIGURA 4.3: (A) Difractogramas de la película control y de la fase hexagonal, tetragonal, cúbica de la perovskita y (B) PbI_2 .

Donde I_{PbI_2} y I_{prvk} son las intensidades de las reflexiones en 12.7° y 13.9° respectivamente. La tabla 4.1 indica que el valor de I_{rel} aumenta a mayor concentración de iones de K^+ , lo que significa que la adición de este ion contribuye a una disminución del subproducto cerca de la superficie. En cuanto a la formación de nuevas fases, no se observa la aparición de reflexiones de intensidad significativa después de la incorporación del ion K^+ , esto probablemente se deba a la pequeña cantidad de este elemento en relación a las demás componentes de la perovskita.

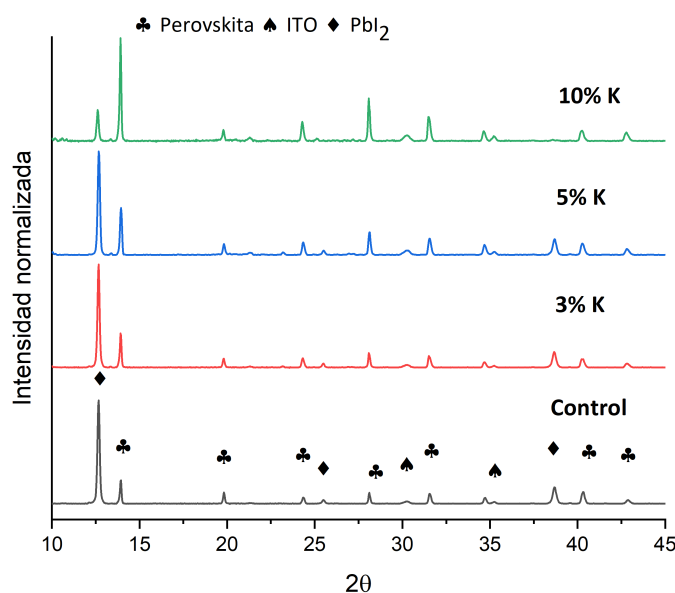


FIGURA 4.4: Patrones de difracción de las películas con $K_x(Cs_{10}FA_{90})_{100-x}PbI_3$ $x = 0, 3\%, 5\%$ y 10% .

No obstante, realizando un análisis a bajos ángulos (Fig. 4.5a) se observa la presencia de dos pequeños picos en ángulos menores a 10° , éstos podrían estar relacionados con el compuesto K_2PbI_4 , el cual presenta reflexiones en bajos ángulos, como se despliega en la figura 4.5b, en la cual también se observa el patrón de difracción de $KPbI_3$ [87]. Los resultados sugieren que las reflexiones en ángulos menores a 10° corresponden a este compuesto, sin embargo mayor análisis es necesario para confirmarlo debido a su baja intensidad. En relación a la posición de K^+ en la

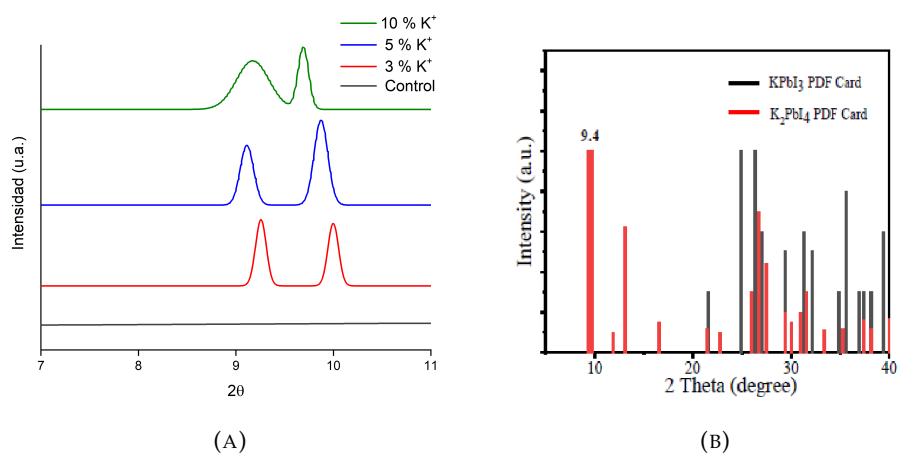


FIGURA 4.5: (A) Acercamiento a bajos ángulos de los difractogramas de las películas $K_x(Cs_{10}FA_{90})_{100-x}PbI_3$ con $x = 0\%, 3\%, 5\%$ y 10% . (B) PDF reportados de KI , K_2PbI_4 .

TABLA 4.1: Parámetros extraídos de los patrones de difracción

Película	I_{rel}	FWHM (Rad)	2theta (grados)	Tamaño de cristal (nm)
Control	0.2	0.102	13.927	77.280
3 % K	0.3	0.107	13.925	73.669
5 % K	0.4	0.124	13.942	66.568
10 % K	4.12	0.105	13.915	75.073

estructura, el radio iónico de K es significativamente menor al de cesio y FA (Fig. 4.6), presentando un factor de tolerancia menor a 0.8 (Tabla 4.2), por lo tanto si el ión K^+ se posicionara en el lugar A, se observaría una distorsión en la red, disminuyendo su simetría. Sin embargo en los patrones de difracción obtenidos se observa que la adición de potasio contribuye a picos de difracción de la fase cúbica más intensos. Además, cuando un ion o molécula de menor tamaño como Cs^+ o MA^+ se incorpora a una perovskita de FA, se presenta una contracción en la red, que provoca un desplazamiento del patrón de difracción a ángulos mayores. Realizando un acercamiento a la reflexión principal de perovskita en 13.9° (Fig. 4.7), no se observa un desplazamiento significativo de su posición sino hasta la película con contenido de 10% K^+ , sin embargo este desplazamiento hacia ángulos menores puede indicar una expansión en la red. Por lo tanto, los resultados coinciden con lo reportado en la literatura, el ion K^+ no se introduce en la posición del catión A [88][89], sin embargo se sugiere que existe una formación de una fase rica en K-PbI, provocando el desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos menores para valores altos de contenido del ión K^+ .

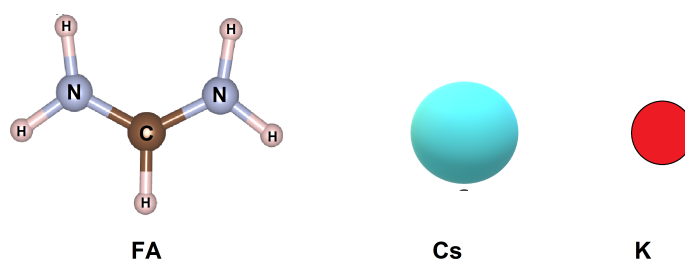


FIGURA 4.6: Ilustración de la molécula de FA y el átomo de Cs.

TABLA 4.2: Factor de tolerancia de FAPbI_3 , CsPbI_3 y KPbI_3 .

ion	Radio iónico (pm)	Factor de tolerancia
FA	253	1.1
Cs	167	0.81
K	138	0.75

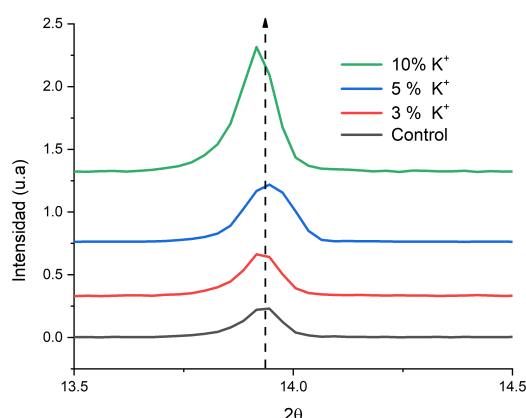


FIGURA 4.7: Reflexión principal del patrón de difracción del material perovskita.

4.2 Caracterización morfológica

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) permitió estudiar la morfología de las películas de perovskita, mediante la generación de imágenes de gran resolución que muestran las variaciones espaciales en la topología de las películas. Mediante esta técnica de caracterización se obtuvieron imágenes maximizadas de la superficie del material y se realizó una aproximación del tamaño de grano promedio.

En esta caracterización se obtienen imágenes a partir de la incidencia de un haz de electrones cuya energía se encuentra típicamente entre 0.2KEV a 40KEV, con la muestra. Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X, entre otras. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, proporcionando información morfológica y de composición química superficial de la muestra. En la microscopía electrónica de barrido electrones secundarios se generan cuando los electrones del haz inciden con el material de la muestra, durante este proceso energía es transferida a los electrones de las últimas capas en los átomos del material y aquellos cuya energía es mayor

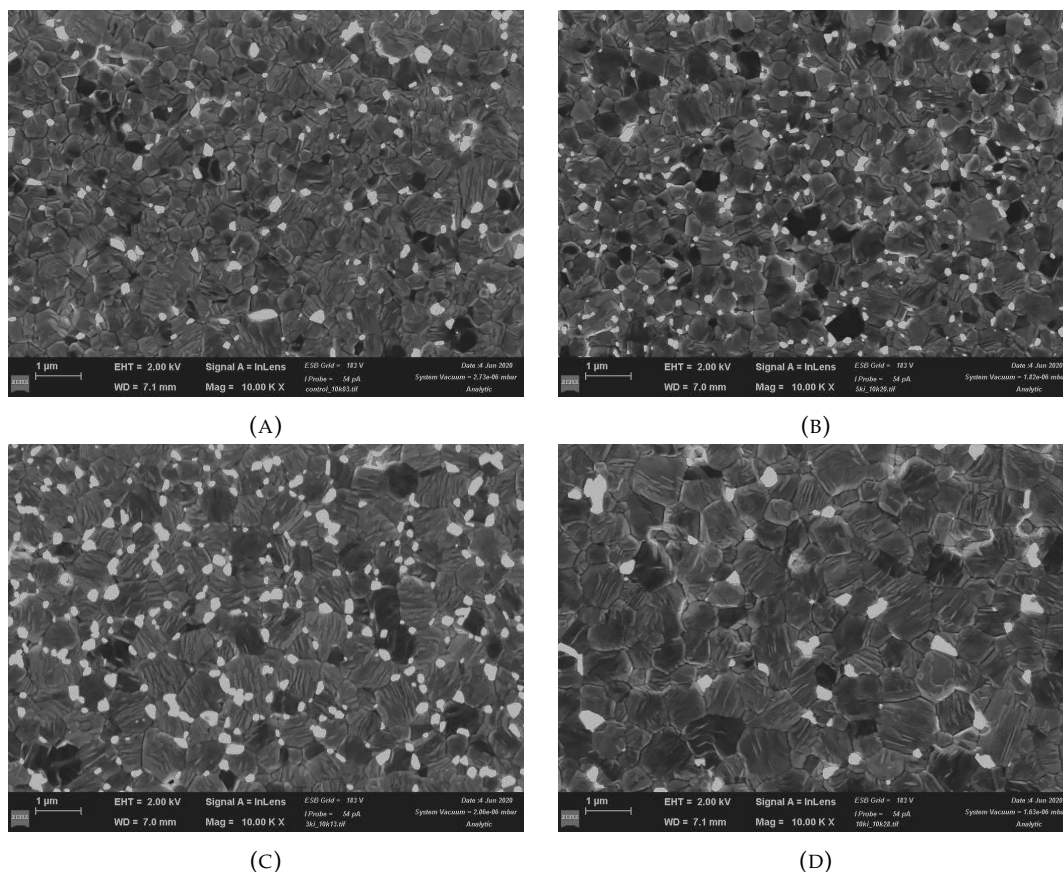


FIGURA 4.8: Micrografías de las películas (A) Control, (B) 3 %K, (C) 5 %K y (D) 10% K.

que la energía de enlace son expulsados de la superficie donde son detectados. Los electrones retrodispersados provienen de la dispersión elástica entre el haz de electrones y los átomos en la muestra, por lo tanto los elementos pesados aparecerán más brillantes porque es más probable que generen este tipo de señal. Con el fin investigar la evolución de la morfología de las películas $K_x(\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9})_{100-x}\text{PbI}_3$ con $x = 0\%$, 3% , 5% y 10% respecto al contenido de K^+ se obtuvieron las imágenes SEM de la superficie y de la sección transversal. En la Fig.4.8 se presentan las micrografías de las cuatro películas con una magnificación de 10 KX medidas en

TABLA 4.3: Tamaño promedio de grano de las partículas luminosas PbI_2 y partículas oscuras asociadas a CsFAPbI_3 .

Concentración	Tamaño de grano CsFAPbI_3 nm	Tamaño de grano PbI_2 nm
Control	544	225
3 % K	560	234
5 %	716	330
10% K	1026	410

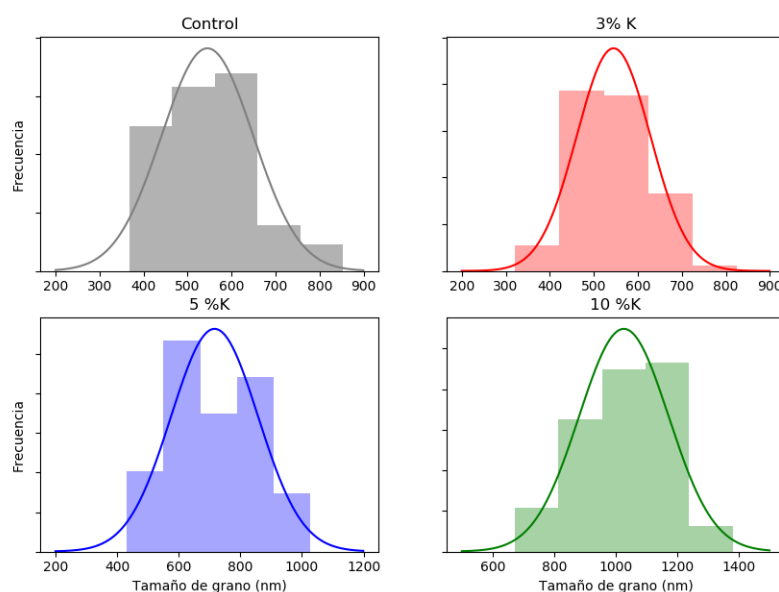


FIGURA 4.9: Histogramas de la distribución del tamaño de grano.

vacío de 2.6×10^{-6} mbar. Se observaron películas libres de pinholes y con fronteras de grano bien definidas. Las imágenes indican la presencia de dos tipos de partículas, a las de mayor tamaño y tonalidad oscura se asocian con el material perovskita y a los dominios más luminosos al compuesto PbI_2 . Esta correspondencia esta basada en resultados de la literatura donde se ha reportado que la aparición de estas partículas más luminosas indican la presencia del subproducto PbI_2 en perovskitas con FA [90][91]. Lo anterior concuerda con los resultados en la sección de análisis estructural, donde se observó una reflexión de gran intensidad ubicada en $2\theta = 12.7^\circ$ correspondiente al compuesto de yoduro de plomo. La evolución de la morfología tiene un comportamiento interesante, en la película control se observan partículas con granos bien definidos, y aunque el tamaño promedio se encuentra alrededor de 600 nm, hay una notable diferencia entre los tamaños individuales, alcanzando valores desde 350 nm hasta 900 nm. En el apéndice B (Fig. B.2, B.3, B.4, B.5) se muestra un acercamiento a las micrografías de las películas, en donde puede apreciarse claramente esta falta de uniformidad. Después de la adición de 3% del ion K^+ el aumento en el tamaño de grano promedio respecto a la película control no fue tan alto, sin embargo sí es notable un incremento en la homogeneidad de la película, presentando menos dispersión entre el tamaño individual de las partículas. También se observa un aumento en el número de partículas asociadas al yoduro

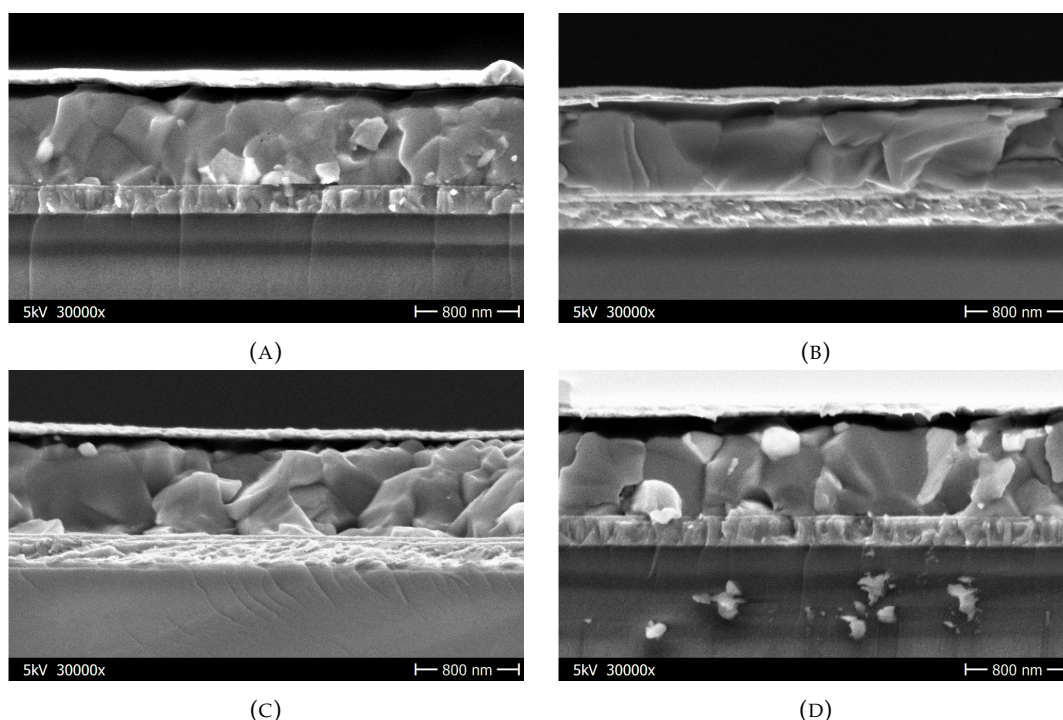


FIGURA 4.10: Vista de la sección transversal de la celda solar (A) Control, (B) 3% K, (C) 5% K y (D) 10% K.

de plomo. Las películas con 5% K y 10% K muestran un incremento significativo, presentando un tamaño de grano promedio de 716 nm y 1024 nm respectivamente, casi el doble del calculado para el control. Éstas siguen la misma tendencia de la película con 3%K, mostrando un aumento en la homogeneidad respecto al contenido del ion K^+ . También se observa que para concentraciones mayores del ion K^+ los dominios correspondientes al compuesto PbI_2 comienzan a coalescer, disminuyendo en número pero aumentando en tamaño, alcanzando valores de 400 nm (Tabla 4.3). La imagen B.1 presenta las gráficas de la distribución y el histograma del tamaño de grano donde se observa el comportamiento antes indicado. En la figura 4.10 se muestran las imágenes SEM de la sección transversal del dispositivo completo de cada concentración. La región transversal de mayor tamaño es la de la capa absorbente. A diferencia de las micrografías en este conjunto solo se observó el material perovskita (sin regiones luminosas), lo que sugiere que los granos de PbI_2 se encuentran cercanos o sobre la superficie de la película. El incremento observado en el espesor de las películas con iones de K^+ es pequeño en comparación al incremento en los granos individuales, esto sugiere que el crecimiento del grano se da sobre el plano de la película y en menor medida a lo largo de la sección transversal (Fig. 4.11).

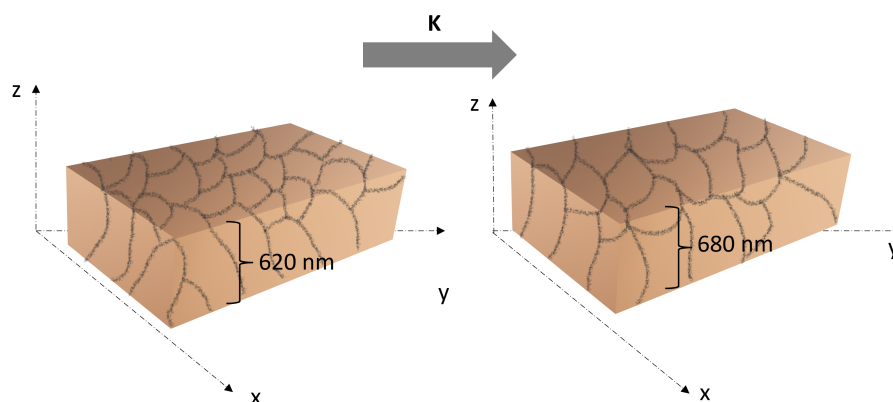


FIGURA 4.11: Esquema del crecimiento de grano.

Los resultados sugieren que el ion K^+ interviene en el proceso de formación de la perovskita, extrayendo el exceso de yoduro de plomo que se encuentra cerca de la superficie. A partir de los resultados de DRX y SEM se sugiere que el ion K^+ forma un compuesto con PbI_2 provocando la coalescencia de los subproductos derivados del recocido de la película que están en las fronteras de grano, permitiendo un mayor crecimiento en las partículas de perovskita.

4.3 Caracterización por Uv-Vis

El proceso de absorción es la base fundamental del mecanismo de operación de un dispositivo fotovoltaico, mientras que la transmisión y reflexión se consideran mecanismos de pérdida. La construcción de una celda solar se basa en el aprovechamiento del mayor rango posible del espectro solar, que va desde una longitud de onda de 350 nm a 800 nm. En este aspecto la perovskita es un material óptimo debido a que los cambios composicionales modifican el ancho de banda en diferentes intervalos del espectro permitiendo su uso como capa absorbente en diferentes estructuras. Otro factor importante en el diseño de la celda solar es la elección del material transportador de electrones, en el caso de una celda de estructura NIP este material debe presentar un ancho de banda tal que los fotones incidentes sean transmitidos y logren llegar a la capa absorbente. En este trabajo el material utilizado fue una película de óxido de estaño (SnO_2) de 30 nm de espesor, por su alto valor de ancho de banda permite el paso a gran parte de los fotones incidentes sin absorberlos. Mediante la caracterización de

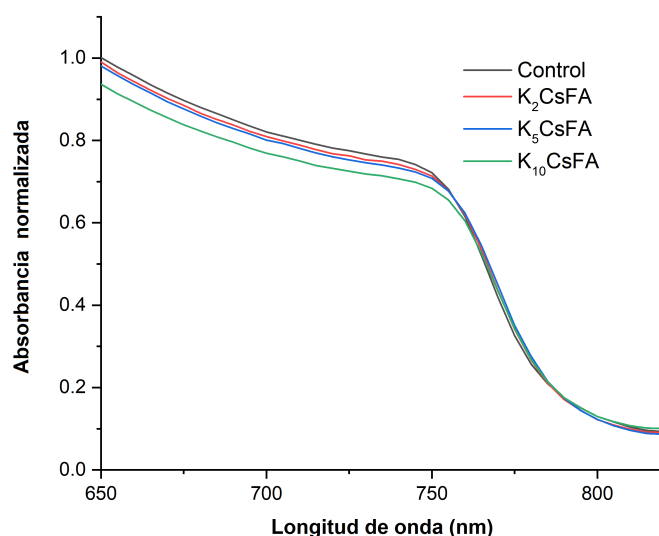


FIGURA 4.12: Espectros de absorción de las cuatro concentraciones.

espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS) se obtuvieron los espectros de absorción de las películas con las cuatro diferentes concentraciones (Fig.4.12). Las películas control y 3% K no exhiben una diferencia notable respecto a la forma del espectro e intensidad. En los espectros de las películas con concentraciones de 5% K y 10% K se observa una disminución en la intensidad, sin embargo conservan la misma curva para las cuatro películas. Suponemos que la disminución en la intensidad es debido al subproducto en la superficie de perovskita generando mayor dispersión en la luz incidente y mayores reflexiones. Para determinar el ancho de banda se utilizó el método de Tauc Plot, se graficó $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ vs $(h\nu)$ siendo α el coeficiente de absorción, tomando en cuenta que la perovskita es un semiconductor de transiciones directas. Los valores del ancho de banda de las cuatro películas no presentan variaciones significativas entre sí, con valores de 1.589 eV, 1.587 eV, 1.590 eV y 1.587 eV para la película control, 3% K, 5% K y 10 % K respectivamente.

4.4 Caracterizaciones ópticas

Las propiedades ópticas se estudiaron mediante las caracterizaciones de fotoluminiscencia (PL), rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) y separación de cuasiniveles de Fermi (QFLS). Para evitar interferencia o contribución

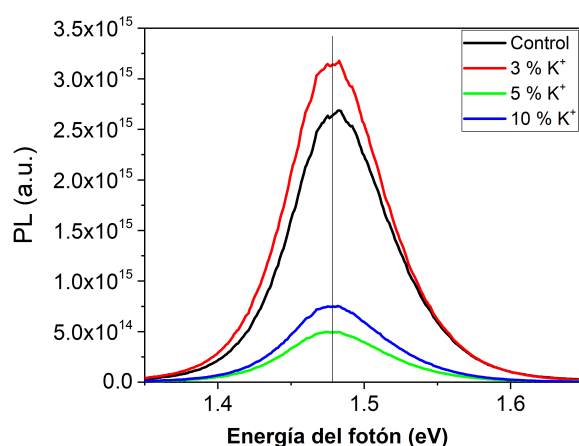


FIGURA 4.13: Espectros de fotoluminiscencia de las cuatro concentraciones utilizadas.

de otro material la solución de perovskita se depositó directamente sobre vidrio para realizar las mediciones.

4.4.1 Fotoluminiscencia

En la figura 4.13 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas con las cuatro concentraciones del ion K^+ . Se observó que la adición de 3% K genera un incremento en la emisión respecto a la película control, este aumento se asocia a la reducción de la tasa de recombinación en la película. Este resultado refuerza la hipótesis de que a este nivel de concentración del ion K^+ se está suprimiendo la difusión de PbI_2 en la película, disminuyendo el número de defectos dentro del material generados por el exceso del subproducto los cuales originan recombinación no radiativa. Efectos positivos generados por la adición de potasio en las propiedades ópticas se han observado en resultados anteriores con las perovskitas MAPI y $MAFAPbI_3$ [92][93]. Cuando la concentración del ion K^+ se incrementó al 5% y 10%, se observó una disminución en la emisión, a pesar de que estas películas exhiben menor fronteras de grano las cuales se han reportado ser vías de recombinación [94][95]. Esto indica que el compuesto formado por K y PbI_2 está generando vías de recombinación no radiativa sobre la superficie, el cual se convierte en el mecanismo predominante de pérdida de portadores.

4.4.2 PLQY y QFLS

La pérdida de portadores en la capa absorbente debido a recombinación limita el rendimiento de las celdas solares, siendo necesarios valores de rendimiento cuántico (PLQY) adecuados para obtener eficiencias cercanas al límite teórico [96]. El rendimiento cuántico es el cociente entre la recombinación radiativa y la recombinación total de la película. En la figura 4.14 se despliegan los valores de PLQY para cada concentración, se observa que en la película con 3% K se presenta la tasa de recombinación no radiativa más baja entre las cuatro concentraciones. Esta disminución de pérdida de portadores genera una acumulación de carga mayor en la capa absorbente [97]. La separación de los cuasiniveles de Fermi indica el límite superior del voltaje en circuito abierto, se observa que la película con 3% K y la película control presentan las separaciones de los cuasi niveles de Fermi más altas con valores de 1.141 V y 1.145 V. Esto implica que al ser utilizadas como capa absorbente en una celda solar pueden alcanzar valores altos de voltaje en circuito abierto.

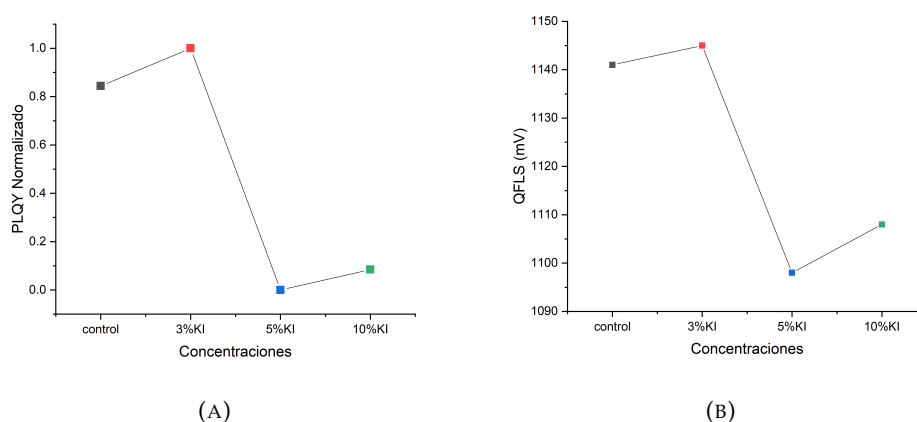


FIGURA 4.14: (A) Gráficas de PLQY y (B) separación de los cuasiniveles de Fermi.

4.5 Caracterizaciones eléctricas

La caracterización básica de una celda solar consiste en obtener el valor de los parámetros principales que determinan su funcionamiento, como el factor de llenado (FF), la corriente en corto circuito (J_{sc}), el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y la eficiencia de conversión (PCE). Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar

TABLA 4.4: Parámetros eléctricos de los dispositivos con valores de eficiencias de conversión más altas de cada concentración.

Dispositivos	Jsc (mA/cm ²)	Voc V	FF %	PCE %
Control	22.6	1.07	73.6	17.8
3 % K	22.9	1.08	73.4	18.1
5 % K	22.5	1.03	71.5	16.5
10 % K	21.4	1.03	72.8	16.1

como influye la incorporación del ion K^+ en el funcionamiento de una celda solar. Se trabajó en la construcción de una celda plana de estructura NIP con capa absorbente de perovskita $K_x(Cs_{0.1}FA_{0.9})_{100-x}PbI_3$ con $x = 0\%$, 3% , 5% y 10% , utilizando SnO_2 como capa de transporte de electrones, Spiro-Ometad como capa de transporte de huecos y contactos de oro. En la Fig. 4.15 se muestra el esquema de la celda así como la imagen de la sección transversal. Las mediciones de las curvas corriente-voltaje se realizaron con un simulador solar con una intensidad de $100 \frac{mW}{cm^2}$ sobre un área activa de $0.18 cm^2$.

4.5.1 Mediciones corriente-voltaje

En la tabla 4.4 se muestran los parámetros eléctricos obtenidos de los dispositivos de cada concentración que alcanzaron los valores más altos de eficiencia de conversión y en las imágenes 4.16a sus respectivas curvas de densidad de corriente contra voltaje (J-V). En apéndice C, (Fig. C.1) se muestran las curvas J-V de mediciones directa y reversa realizadas a un conjunto de cinco celdas solares de cada concentración. El dispositivo que obtuvo mayor eficiencia dentro de las cuatro concentraciones fue el fabricado con capa activa de 3% K, alcanzando una eficiencia

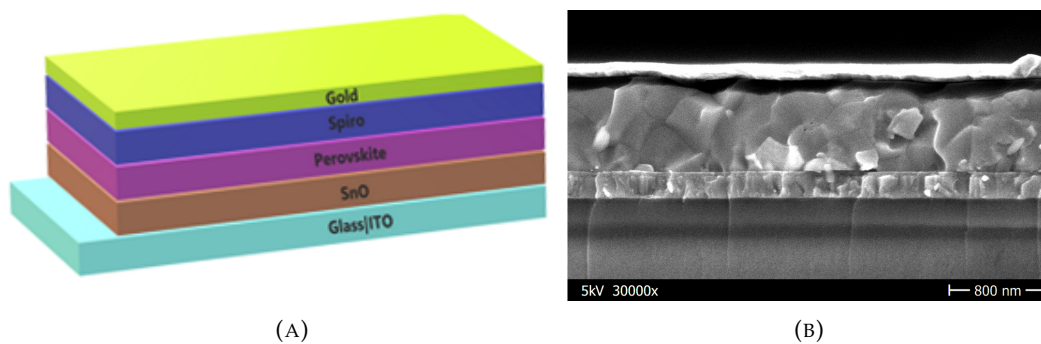
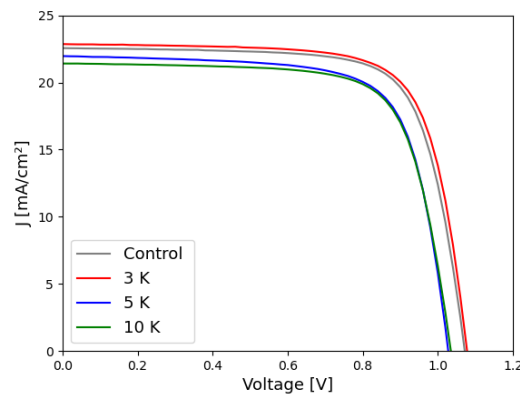
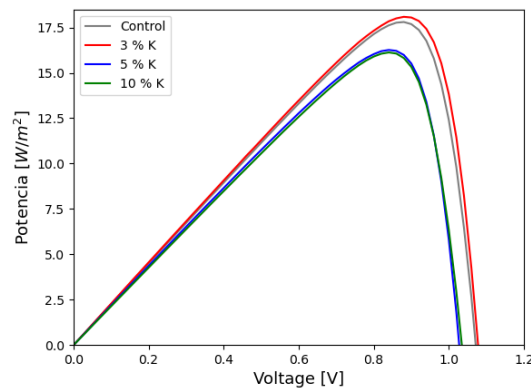


FIGURA 4.15: (A) Esquema de la estructura de los dispositivos y vista de la sección transversal (SEM).

de 18.1% con un voltaje de circuito abierto de 1.08 V y una densidad de corriente de corto circuito de 22.9 mA/cm^2 . Estadísticamente estos parámetros sigue la misma tendencia, como se observa en los diagramas de cajas en la figura C.2 del apéndice C y en la figura 4.18 donde se muestra un aumento en el valor promedio de V_{oc} , J_{sc} y PCE en los dispositivos con esta concentración. El aumento en el valor promedio del voltaje en circuito abierto en los dispositivos con capa activa con contenido de 3% K concuerda con los resultados de la sección de caracterizaciones ópticas, debido a que esta película presenta la menor tasa de recombinación no radiativa entre las cuatro concentraciones, con el valor más alto de rendimiento cuántico. El voltaje en circuito abierto es una medida de la recombinación en el dispositivo [98], por lo tanto entre menor recombinación no radiativa se presente en la capa activa, mayor el valor de V_{oc} que puede alcanzarse. La disminución del voltaje en circuito abierto



(A)



(B)

FIGURA 4.16: Curvas J-V de los dispositivos que presentaron eficiencias más altas de cada concentración (B) sus respectivas curvas de potencia.

en los dispositivos con 5% K y 10 % K se debe al aumento en la recombinación en la capa absorbente, este aumento tiene fuerte impacto en la recombinación total del dispositivo. La corriente en corto circuito tuvo un comportamiento similar (C.2), alcanzando valores máximos en los dispositivos control y 3 %K con 22.6 mA/cm^2 y 22.9 mA/cm^2 respectivamente. La corriente en corto circuito depende fuertemente de la cantidad de fotones absorbidos en la película activa, como se observó en los espectros de absorción las películas control y 3%K presentaron valores más altos comparados con las películas de 5% K y 10% K. Por lo tanto, la colección de fotones se ve afectada para altas concentraciones del ion K^+ , lo que disminuye la corriente en corto circuito. En las figuras 4.17 y C.2 se observa que el valor del factor de

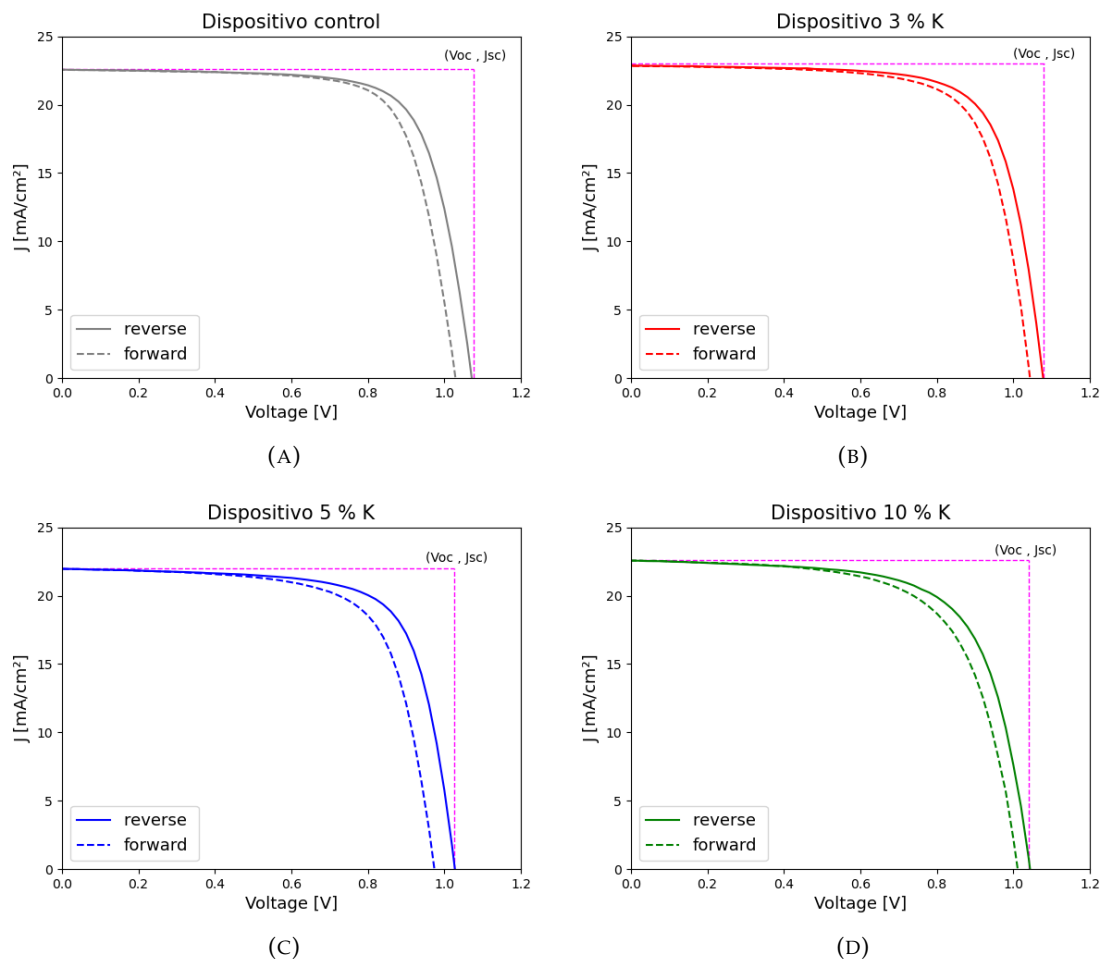


FIGURA 4.17: Curvas JV de los mejores eficiencias para (A) Control, (B) 3 % K, 5 % K y 10 % K.

llenado decrece con la adición del ion K^+ , la celda solar que presentó el valor más alto es la celda control con un factor de llenado de 73.6%. Disminuciones en el factor de llenado están asociadas a incrementos en los fenómenos resistivos

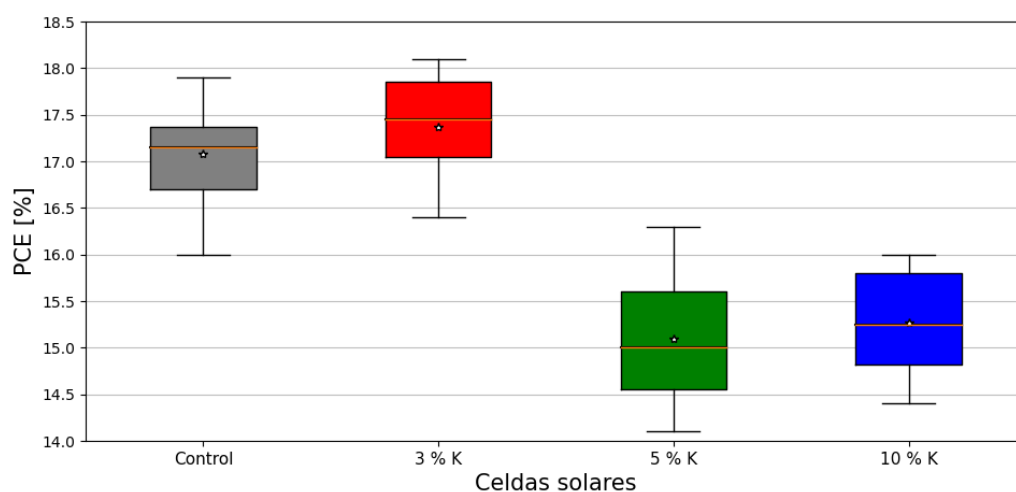


FIGURA 4.18: Estadística de los valores de eficiencia.

después de la incorporación de K^+ . En los resultados de las caracterizaciones morfológicas y estructurales se estudió la presencia de un compuesto K-PbI en la interfaz perovskita|HTM, disminuyendo la capacidad de extracción de carga en esta región y aumentando la resistencia en serie, además la capa absorbente de perovskita presentó un incremento en el espesor con la incorporación del ion K^+ . Por otro lado, bajos valores de resistencia en paralelo causa pérdidas de potencia, provocando un decremento en el factor de llenado y en el desempeño de la celda en general. En la imagen 4.16b se muestran las curvas de potencia, la cual muestra que la potencia máxima alcanzada es para el dispositivo 3% K y las menores para 5% K y 10% K.

4.5.2 Fenómenos Resistivos

Los parámetros J_{sc} , V_{oc} , FF and PCE cuantifican el funcionamiento de la celda solar, sin embargo el conocimiento de los valores de las resistencias en serie (R_s) y en paralelo (R_{shunt}) del dispositivo proporcionan información valiosa, debido a que son indicativo de fenómenos relacionados al transporte de carga en todo el dispositivo. Ambas resistencias representan pérdidas de portadores afectando el rendimiento de la celda solar. En un escenario ideal los valores de R_s y R_{shunt} son 0 para la primera y valores muy altos para R_{shunt} . Sin embargo, los materiales que conforman un dispositivo fotovoltaico introducen resistencias que disminuyen la potencia de salida, además defectos provenientes de la síntesis y depósito de estos

TABLA 4.5: Valores promedio de resistencia en serie y paralelo obtenidos a partir de las curvas J-V.

Dispositivo	R_{ser} (Ωcm^2)	R_{shunt} (Ωcm^2)
Control	4.69	2877.25
3 % K	4.88	3845.85
5 % K	4.74	1258.99
10 % K	4.97	1016.42

materiales originan vías alternas para los portadores de corriente. A partir de los diagramas corriente-voltaje se obtuvieron los valores de R_{ser} y R_{shunt} para todos los dispositivos, en la tabla 4.5 se muestran los resultados de los valores promedios para cada concentración. En las celdas solares de perovskita de estructura NIP o PIN la resistencia en serie es la contribución de las resistencias de las capas de transporte (HTL y ETL) y la resistencia de los contactos metálico con esas capas. Las celdas solares estudiadas en este trabajo solo difieren en el contenido del ion K^+ de la capa absorbente, manteniendo la misma estructura. Por lo tanto, el aumento en la resistencia en serie con la adición de K^+ se debe a la acumulación del subproducto en la interfaz de la perovskita | spiro (Fig. B.6) y al aumento en el espesor de la película. El valor más alto de la resistencia shunt la presentó el dispositivo con contenido de 3% del ion K^+ , denotando menor número de vías de recombinación que originan pérdida de portadores.

4.5.3 Pérdida de voltaje

El voltaje en circuito abierto es el parámetro fotovoltaico que depende fuertemente de la recombinación en el dispositivo y de la alineación entre bandas de energía de las capas de transporte de carga y las de perovskita. Las celdas solares de perovskita han alcanzado eficiencias de conversión de más del 25% en una década, sin embargo los voltajes en circuito abierto obtenidos aun están muy por debajo de su límite teórico en comparación con otras tecnologías [99][100], por lo tanto un considerable aumento en la eficiencia es posible a partir de un mejor entendimiento del origen de las pérdidas de voltaje. Diversas estrategias han sido estudiadas, como la pasivación de defectos en la interfaz o fronteras de grano, modificación de niveles de energía de las bandas de valencia y conducción, incorporación de capas en las interfaces, etc. La adición del ion K^+ generó cambios en procesos de recombinación en la película de perovskita de doble catión, a partir de los resultados de las mediciones de los cuasiniveles de Fermi y de los valores de voltaje en circuito abierto se cuantificó la

TABLA 4.6: Tabla de pérdidas de voltaje para cada concentración.

Concentración	QFLS (V)	E_g (eV)	Voc (V)	$V_{oc,def}$
Control	1.141	1.589	1.07	0.071
3 % K	1.145	1.587	1.08	0.065
5 % K	1.098	1.590	1.03	0.068
10 % K	1.108	1.587	1.03	0.078

pérdida de voltaje, la cual se define en la ecuación. 4.3

$$V_{oc,def} = QFLS - V_{oc}. \quad (4.3)$$

El valor del voltaje en circuito abierto está limitado por la separación de los cuasiniveles de Fermi de la película de perovskita durante la iluminación, a su vez, la separación de los cuasiniveles de Fermi tienen como límite superior el ancho de banda de la película absorbente, por lo tanto, calcular el valor de $V_{oc,def}$ es una manera de cuantificar la pérdida de voltaje. Los valores calculados se muestran en la tabla 4.6. El dispositivo con 3% K presentó una pérdida de voltaje de 0.65

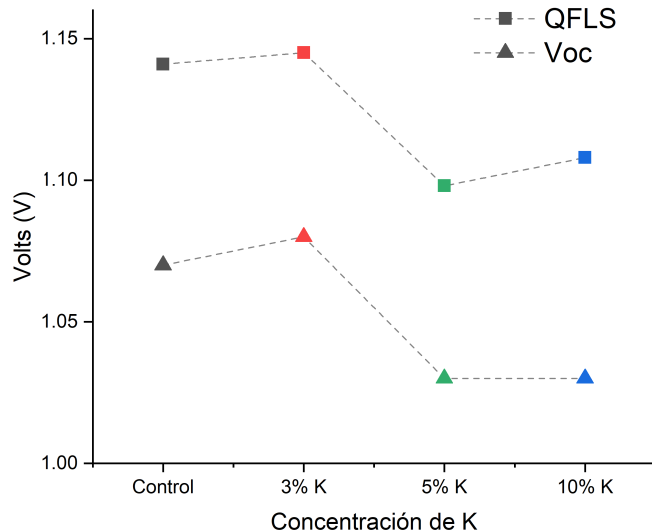


FIGURA 4.19: Gráfica comparativa del Voc y QFLS para cada concentración.

V, el valor mínimo entre las cuatro concentraciones, indicando una reducción en la recombinación de carga respecto a las demás películas. Sin embargo, al igual que los demás dispositivos, puede alcanzar valores de voltaje más altos, en este contexto

mayor investigación es necesaria para acercar el valor obtenido a los límites teóricos.

4.5.4 Eficiencia cuántica externa

La eficiencia cuántica externa (EQE) es un parámetro que mide la capacidad de una celda solar de convertir fotones incidentes a portadores de carga. Está definida matemáticamente como la razón entre el número de portadores de carga colectados por la celda solar entre el número de fotones incidentes de una determinada longitud de onda. La figura 4.20 despliega los espectros de eficiencia cuántica en el intervalo de 300 nm a 850 nm de las cuatro concentraciones. Los espectros se subdividen en tres regiones distintas; en el intervalo de 300 nm a 400 nm se observa un borde el cual es consecuencia de la reflexión frontal y la absorción parásita debido al sustrato y a la capa de transporte de electrones. Entre 450 nm y 650 nm los espectros presentan

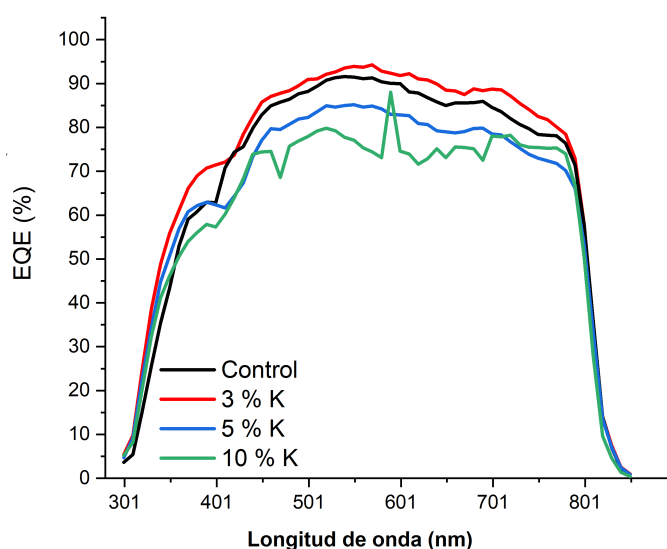


FIGURA 4.20: Espectros de eficiencia cuántica externa.

los valores más altos, mostrando un incremento en el dispositivo con 3% de ion K^+ en comparación con las demás concentraciones, este aumento refuerza el papel del ion K^+ como agente pasivante, aumentando la probabilidad de recolección de carga debido a una menor tasa de recombinación. Los espectros muestran una intensidad ligeramente más débil arriba de 650 nm, una disminución de EQE en esta región del espectro está relacionada con una reducción de extracción de carga en la interfaz perovskita|HTL, debido principalmente a la recombinación superficial,

esto es consistente con los resultados anteriores, donde se discutió la presencia de un compuesto formado por K y PbI en la superficie de perovskita, la cual genera un efecto perjudicial que crea vías de recombinación en la interfaz perovskita | spiro. Este efecto se observa en el espectro de los dispositivos con 5% de K y 10% de ion K^+ , donde los valores de EQE para longitudes de onda superiores a 650 nm son notablemente más bajos.

4.5.5 Espectroscopia de Impedancia

La espectroscopia de impedancia (IS) es una técnica de caracterización que estudia procesos eléctricos y electroquímicos en dispositivos como celdas solares, diodos, transistores, etc. Esta caracterización se basa en el estudio de la respuesta que generan pequeñas perturbaciones eléctricas que varían en función de la frecuencia de manera sinusoidal. Los valores de los parámetros son extraídos utilizando un modelo de circuito equivalente (ECM) el cual proporciona información relevante de los procesos físicos que ocurren dentro del dispositivo. La aplicación de la espectroscopia de impedancia a celdas solares de perovskita es una herramienta que ha sido utilizada en los últimos años, motivada por su uso en el estudio de las celdas solares sensibilizadas por colorantes [101]. En las celdas solares de perovskita una variedad de mecanismos electroquímicos ocurren tanto en el material como en las interfaces, debido a la contribución de procesos iónicos y electrónicos [102][103]. En la literatura se han reportado ciertas discrepancias en el análisis de las celdas solares de perovskita mediante la espectroscopia de impedancia, sin embargo en la mayoría de las fuentes el espectro característico consiste en la presencia de dos arcos, asociados a altas (HF) y bajas frecuencias (LF) [104]. El modelo se

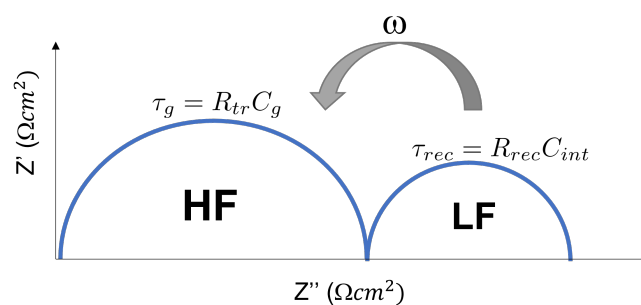


FIGURA 4.21: Respuesta de impedancia para las celdas solares de perovskita.

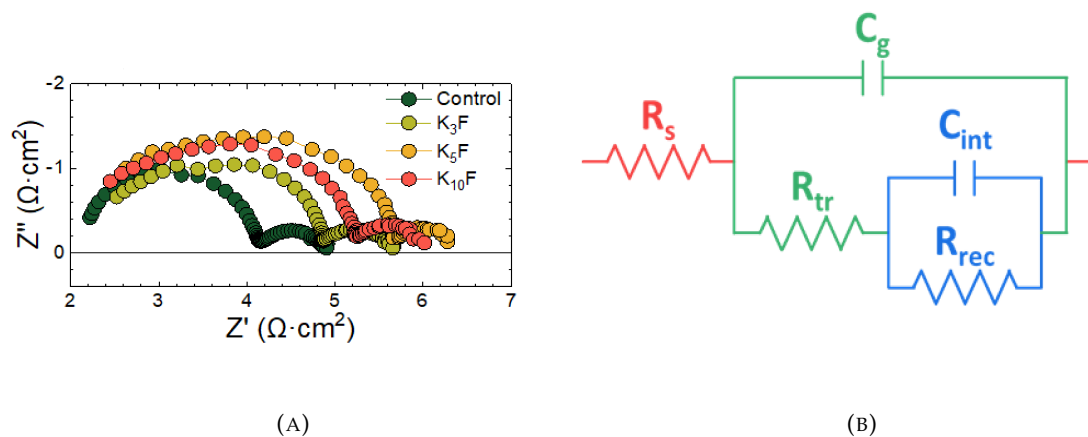


FIGURA 4.22: Espectros de impedancia y circuito equivalente utilizado para la extracción de parámetros.

basa principalmente en la suposición que el espectro de impedancia se describe a partir de la combinación de los elementos de un circuito como resistor, capacitor e inductor [56]. La naturaleza de HF y LF no está definida unívocamente, aunque han sido asociados al transporte eléctrico y electroquímico respectivamente [105]. La escala de tiempo en espectroscopia de impedancia se cuantifica a través de los procesos de relajación, los cuales son expresados en términos de las resistencia (R) y capacitancias (C) características, los tiempos característicos se calculan a través de un circuito RC (resistor-capacitor), donde el tiempo característico (τ) de cada proceso está dado en la ecuación 4.4.

$$\tau = RC \quad (4.4)$$

τ es un valor que describe el tiempo de decaimiento exponencial que describe un sistema que se aproxima al equilibrio después de una perturbación, o también puede verse como el tiempo de relajación de un proceso físico [106]. El espectro de impedancia que resulta de este proceso es un semicírculo en el diagrama de Nyquist, el cual es una presentación gráfica de la parte real y la parte imaginaria la impedancia (Z', Z''), en un rango de frecuencia (4.21). En la figura 4.22a se observa que los espectros obtenidos concuerdan con los resultados de la literatura, presentando dos semicírculos en las regiones de altas y bajas frecuencias. El circuito equivalente que se utilizó en este trabajo (EC) se ilustra en la figura 4.22a, éste reproduce los dos arcos característicos en el diagrama de Nyquist, varios circuitos reproducen la misma respuesta, sin embargo el EC elegido ha sido empleado en

TABLA 4.7: Tabla de los valores de resistencia y capacitancia obtenidos.

Dispositivo	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_g $- \text{F cm}^{-2}$	R_{tr} $\Omega \text{ cm}^2$	R_{rec} $\Omega \text{ cm}^2$	C_{int} $- \text{F cm}^{-2}$
Control	2.14	0.543	2.02	0.609	2.33
3% K	2.48	0.390	2.39	0.649	3.06
5% K	2.50	0.238	3.14	0.640	1.79
10% K	2.37	0.293	2.83	0.684	1.21

la literatura en el análisis de celdas solares de perovskita [101]. El primer arco, derivado de las mediciones en el rango de altas frecuencias esta generado por la resistencia de transporte (R_{tr}) y capacitancia geométrica (C_g) en la celda solar. Mientras que el arco asociado a bajas frecuencias esta generado por la resistencia de recombinación (R_{rec}) y la capacitancia interna (C_{int}). Los parámetros extraídos del modelo se presentan en la tabla 4.7.

Resistencias

En la imagen 4.23 se despliegan los valores de las resistencias obtenidas a partir del circuito equivalente. Se observa que la resistencia en serie presenta un aumento en los dispositivos con incorporación de ion K^+ , resultados que coinciden con las mediciones de corriente voltaje, esto se debe a que la resistencia en serie se asocia a la resistencia de las capas semiconductoras, además de las resistencias en los contactos [15]. Por lo tanto, debido a que la estructura se mantiene constante para todos los dispositivos, las variaciones en la resistencia en serie se debe al incremento del espesor de capa absorbente. La resistencia de recombinación es aproximadamente constante, esta resistencia está asociada con la captura de portadores de carga debido a defectos dentro de la región de la banda prohibida. Se estudió en secciones anteriores que la adición de potasio genera defectos superficiales, el valor casi constante de la resistencia de recombinación presentado en los dispositivos se debe a que las mediciones fueron tomadas en voltajes cercanos al voltaje en circuito abierto. En la imagen 4.23 se observa que la variación predominante en la resistencia total a altas frecuencias se debe a la resistencia de transporte (Eq.45).

$$R = R_s + R_{tr} + R_{rec}. \quad (4.5)$$

La resistencia de transporte combina la resistencia en la capa de perovskita, la transferencia de carga entre las interfaces de la perovskita y la contribución de

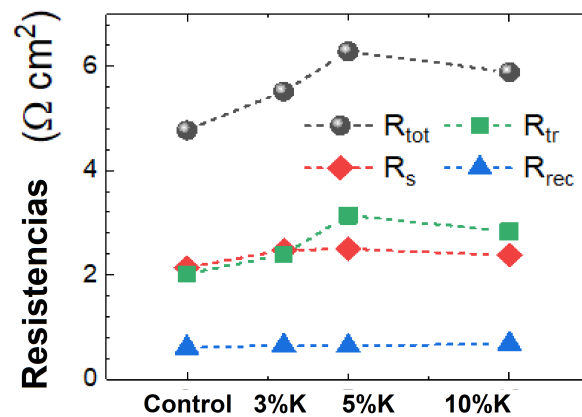


FIGURA 4.23: Resistencias características.

la resistencia de recombinación a altas frecuencias. Es una medida de la energía requerida para transportar cargas móviles a través de un material. Se observa que esta resistencia aumenta con la incorporación del ion K^+ , esto se debe a la disminución de la capacidad de extracción de carga debido a la acumulación de subproducto en la superficie.

Capacitancias

La capacitancia en el análisis de impedancia corresponde al almacenamiento de energía y se relaciona con la polarización de los materiales que conforman la celda solar (capacitancia geométrica) o a una distribución no homogénea de cargas libres (capacitancia electroquímica) [107]. La capacitancia geométrica (C_{geo}) es la clásica capacitancia electrostática que está producida por un campo eléctrico entre dos placas metálicas, en celdas solares las placas metálicas corresponden a los contactos. Por otro lado la capacitancia electroquímica o interna (C_{int}) refleja el cambio en el potencial químico debido a cargas adicionales. El voltaje aplicado induce inyección de carga en las capas dentro de los electrodos generando desplazamiento en los niveles de energía de Fermi. Este efecto se manifiesta como un segundo efecto capacitivo, junto a la capacitancia geométrica. En la figura 4.24 se muestra la gráfica de ambas capacitancias en relación al porcentaje del ion K^+ . Se observa que la capacitancia geométrica tiene un comportamiento descendente en relación

al contenido del ion K^+ , esto se atribuye al aumento en el espesor de la película absorbente de perovskita, como se vio en secciones anteriores. En el caso de la capacitancia interna se observa que existe un incremento para el dispositivo con 3% K y una disminución para las concentraciones mayores, lo que concuerda con resultados anteriores debido a que esta concentración presenta la mayor separación en los cuasiniveles de Fermi, favoreciendo la acumulación de carga. Además, cuando el tiempo característico τ_{rec} aumenta el proceso de recombinación no radiativa es más lento, lo que permite una mayor acumulación de cargas y un incremento en el voltaje en circuito abierto (Fig. 4.24).

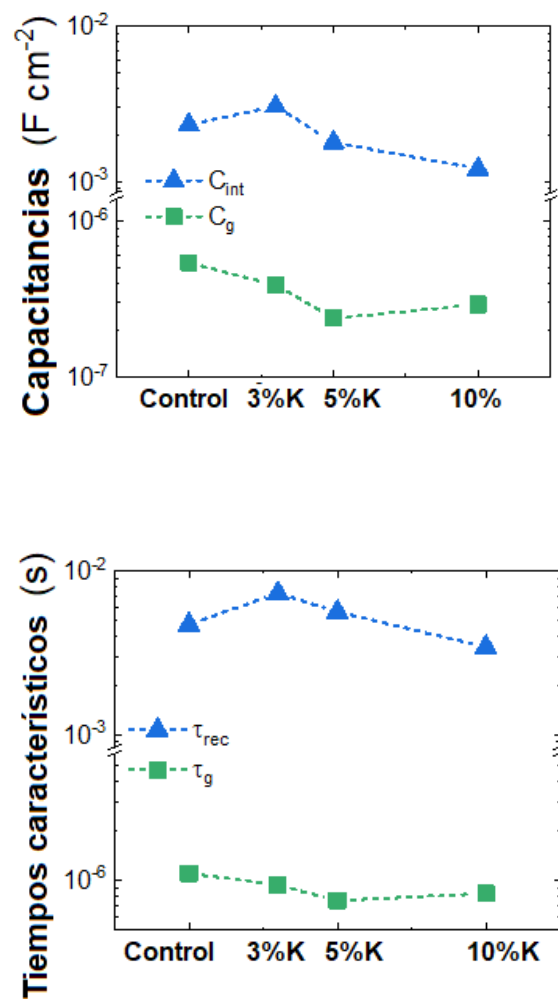
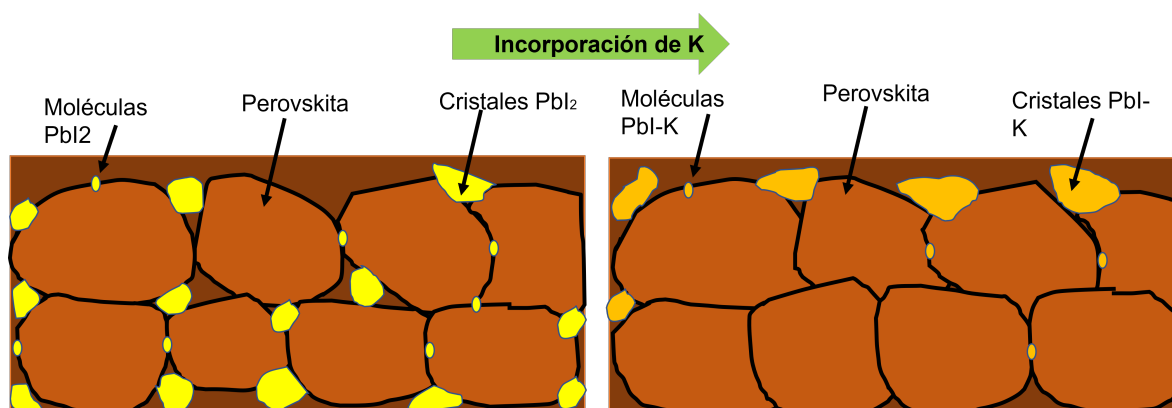


FIGURA 4.24: Gráficas de capacitancias y tiempos característicos.

Capítulo 5

Conclusiones

Tras el análisis se confirma que la incorporación del ion K^+ a la perovskita de doble cation modifica fuertemente las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de la película. Uno de los aspectos más importantes en el estudio de la incorporación de cationes en la perovskita es la determinación de su posición en la red. En este caso, a partir de las caracterizaciones estructurales se propone que a diferencia del cesio y FA, el ion K^+ no se introduce a la red tomando la posición A en la estructura ABX_3 , esto se debe a que su radio iónico no es suficientemente grande para alcanzar un factor de tolerancia mayor a 0.8. En su lugar, y de acuerdo a los resultados se propone que el ion K^+ forma un compuesto con PbI_2 , el cual se identifica debido a la presencia de reflexiones en el patrón de difracción en ángulos menores a 10° para las películas con mayor contenido del ion K^+ y a un desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos menores. En las micrografías se observa la coalescencia de los granos asociados a PbI_2 en la superficie, se propone que esta coalescencia se debe a la formación del compuesto entre el ion K^+ y PbI_2 en el proceso de cristalización, evitando la difusión de PbI_2 en la red material, esto concuerda con la reducción de las intensidades de las reflexiones asociadas a PbI_2 en el difractograma después de la incorporación del ion K^+ . La coalescencia del subproducto permitió el crecimiento de granos de perovskita de mayor tamaño respecto a la película control, como se observó en las micrografías, llegando a valores promedio de más de 800 nm en las películas con 5% K y 10% K. Respecto a las características ópticas, se observó un aumento en fotoluminiscencia en la película con 3% K, además de un rendimiento cuántico mayor en relación a las demás concentraciones. Se atribuye este aumento a una disminución de los centros de recombinación no radiativa dentro del material, debido a la extracción del subproducto PbI_2 cerca de la superficie y a un efecto pasivante generado por el

FIGURA 5.1: Diagrama de la incorporación del ion K^+ en el material

ión K^+ . Un efecto contrario se observa en las películas con 5% K y 10 %K, donde es evidente una disminución en las propiedades ópticas. Por lo tanto a mayores concentraciones del ion K se produce una saturación de subproducto en la superficie, el cual genera vías de recombinación. El mecanismo de incorporación del ión K^+ se muestra en la figura 5.1. A partir de las curvas de corriente-voltaje y del circuito equivalente en la caracterización de impedancia se determinaron los parámetros eléctricos de las celdas solares y su evolución respecto al contenido del ion K^+ . Los parámetros de voltaje en circuito abierto y corriente en corto circuito mostraron un comportamiento que concuerda con la evolución de las propiedades ópticas de las películas de perovskita, los dispositivos con capa absorbente con contenido de 3% K presentaron los valores promedios más altos de V_{oc} y J_{sc} , estos parámetros fotovoltaicos están relacionados con los procesos de recombinación en el dispositivo. El factor de llenado presentó una disminución con la adición del ion K^+ , lo cual se debe al aumento en el espesor de la película y a la acumulación del subproducto en la interfaz perovskita | spiro, dificultando la extracción de carga. A pesar de la disminución en el factor de llenado los dispositivos con 3% K obtuvieron el valor más alto de eficiencia de conversión entre las cuatro concentraciones con un PCE de 18.1%. Los resultados de la caracterización de impedancia reafirmaron que la adición de potasio al 3% contribuye a la disminución de recombinación no radiativa, debido a que el dispositivo con esta concentración presentó un tiempo característico de recombinación (τ_{rec}) mayor y un incremento en la capacitancia interna respecto a las demás concentraciones. Esto se relaciona a la acumulación de portadores de carga en la película absorbente durante la iluminación. También se observó que la resistencia de transporte aumenta en los dispositivos con 5 %K y 10%K, debido a la

disminución de colección de carga en las interfaces.

Los resultados de este trabajo mostraron que la incorporación del ion K^+ es una estrategia eficiente para modular las propiedades de la película de perovskita de doble catión, y por lo tanto modificar los parámetros eléctricos de la celda solar. Se observó que la adición del 3% de ion K^+ contribuye positivamente al voltaje en circuito abierto y a la corriente en corto circuito, pero concentraciones mayores generan tasas más altas de recombinación afectando el funcionamiento del dispositivo.

Appendix A

Estructuras cristalinas

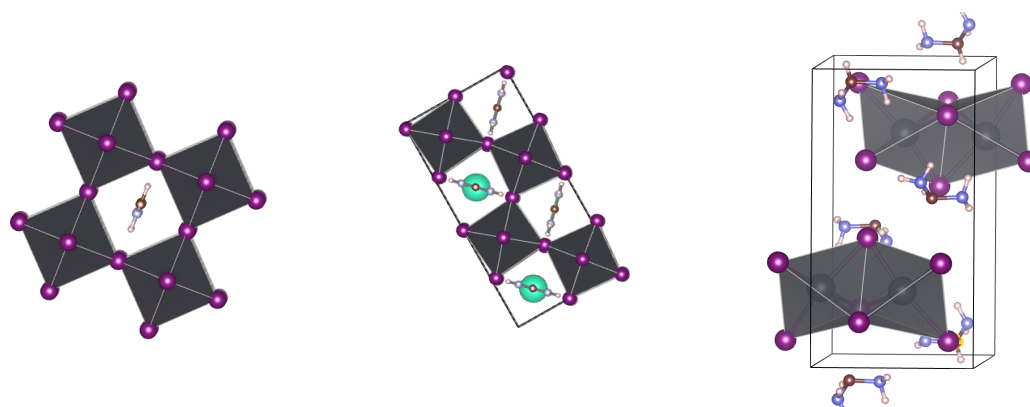


FIGURA A.1: Imágenes de las fases cúbica, tetragonal y hexagonal.

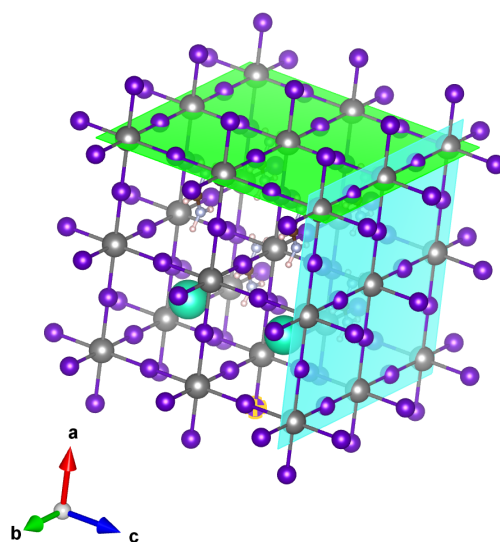


FIGURA A.2: Ilustración de los planos $[100]$ y $[002]$.

Appendix B

Imágenes SEM

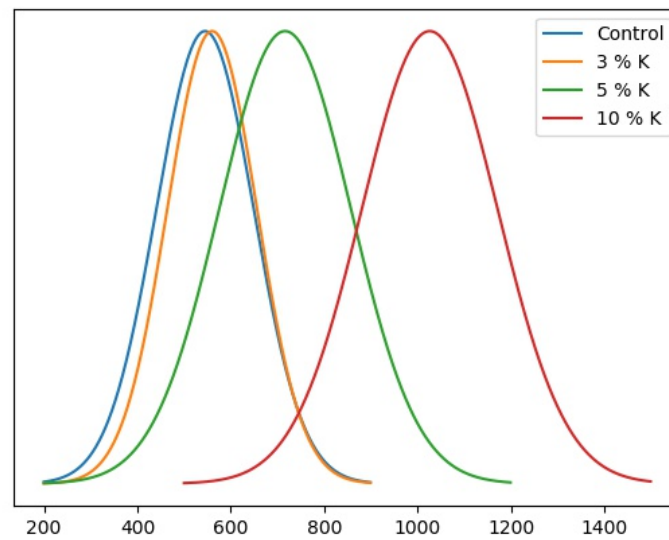


FIGURA B.1: Curva de distribución del tamaño de grano.

	Control		3% K		5% K		10% K	
	Diámetro	Área	Diámetro	Área	Diámetro	Área	Diámetro	Área
Media	544.88	0.241	560.81	0.238	716.287	0.418	1026.07	0.843
Std	104.36	0.094	83.73	0.074	141.306646	0.162	145.46	0.232
Min	367.37	0.106	321.14	0.08	431.15	0.146	671.36	0.354
25%	467.96	0.172	494.43	0.192	608.67534	0.291	925.68	0.673
50%	543.49	0.232	528.05	0.219	711.863	0.398	1041.53	0.852
75%	615.45	0.297	595.20	0.278	828.029	0.538	1141.83	1.024
Max	835.40	0.572	825.33	0.535	1028.002	0.830	1380.13	1.496

TABLA B.1: Estadísticas del tamaño de grano de cada película.

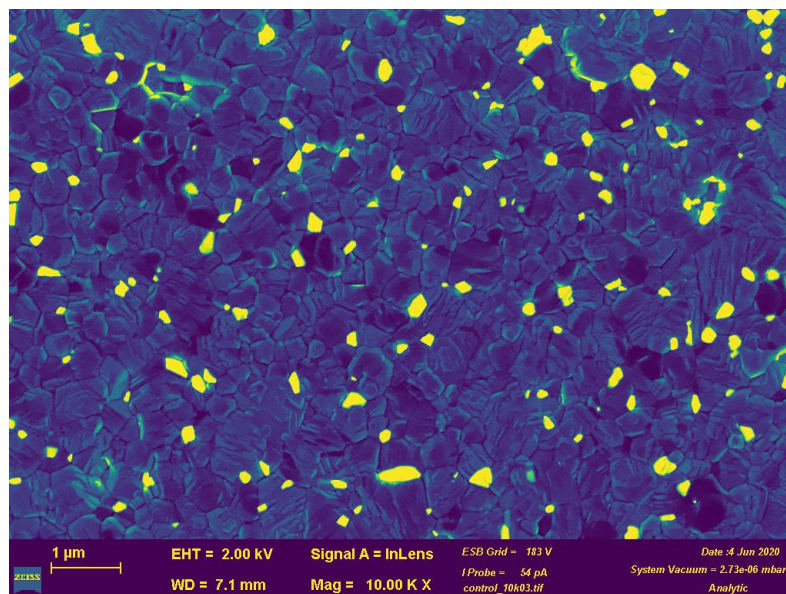


FIGURA B.2: Imagen SEM de la película control.

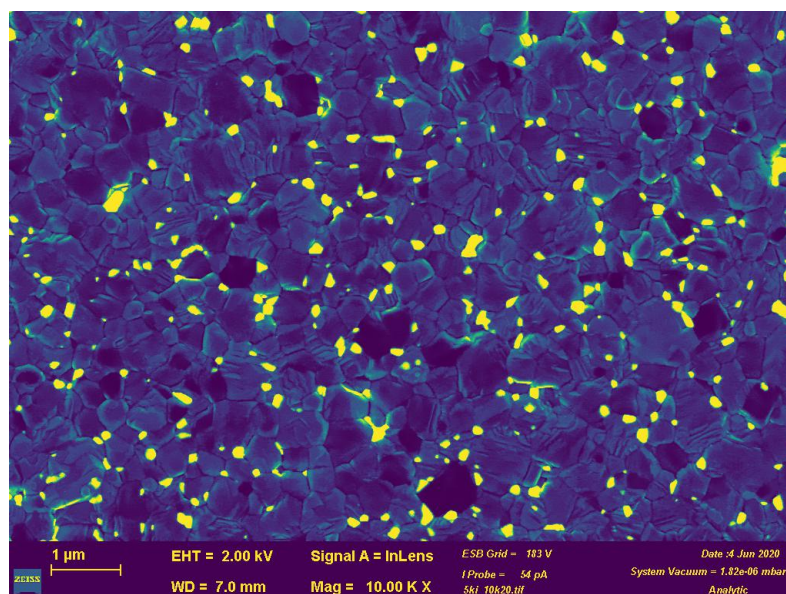


FIGURA B.3: Imagen SEM de la película 3K.

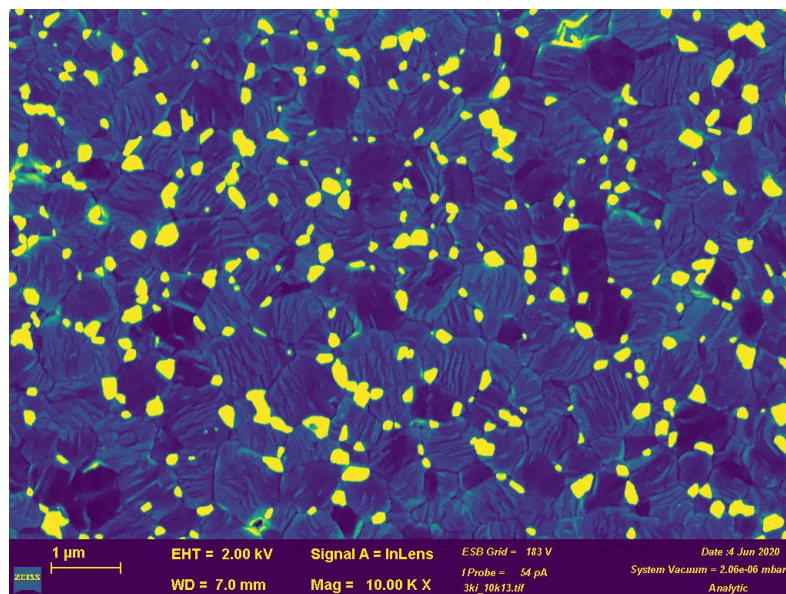


FIGURA B.4: Imagen SEM de la película 5K.

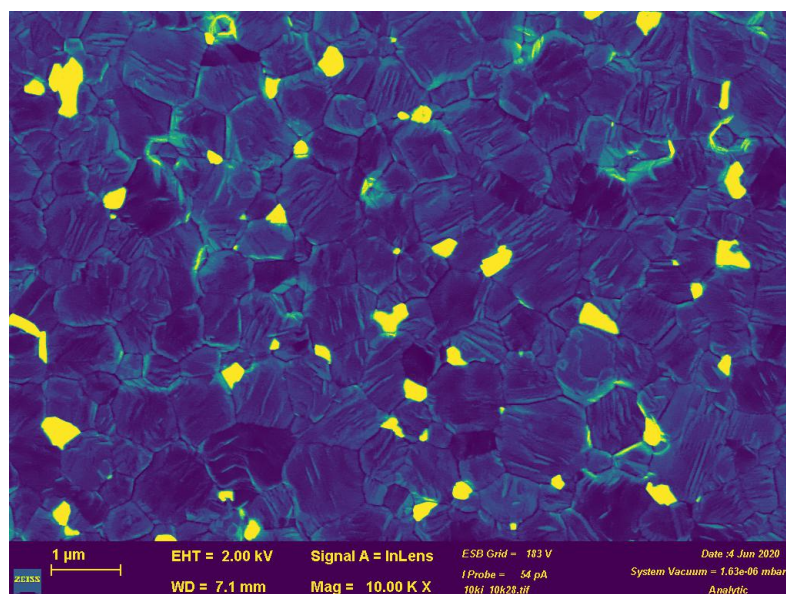
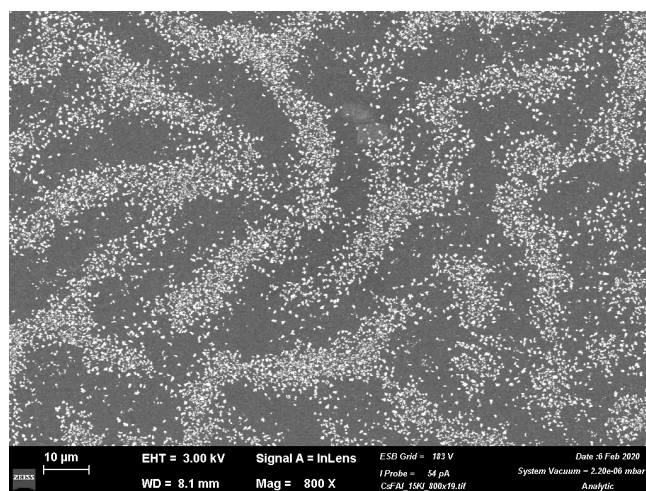
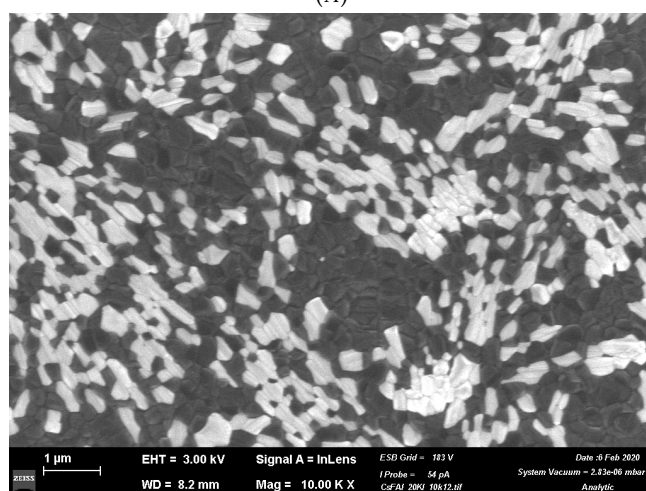


FIGURA B.5: Imagen SEM de la película 10K.



(A)



(B)

FIGURA B.6: Micrografías de las películas con 10% y 15%

Appendix C

Curvas JV

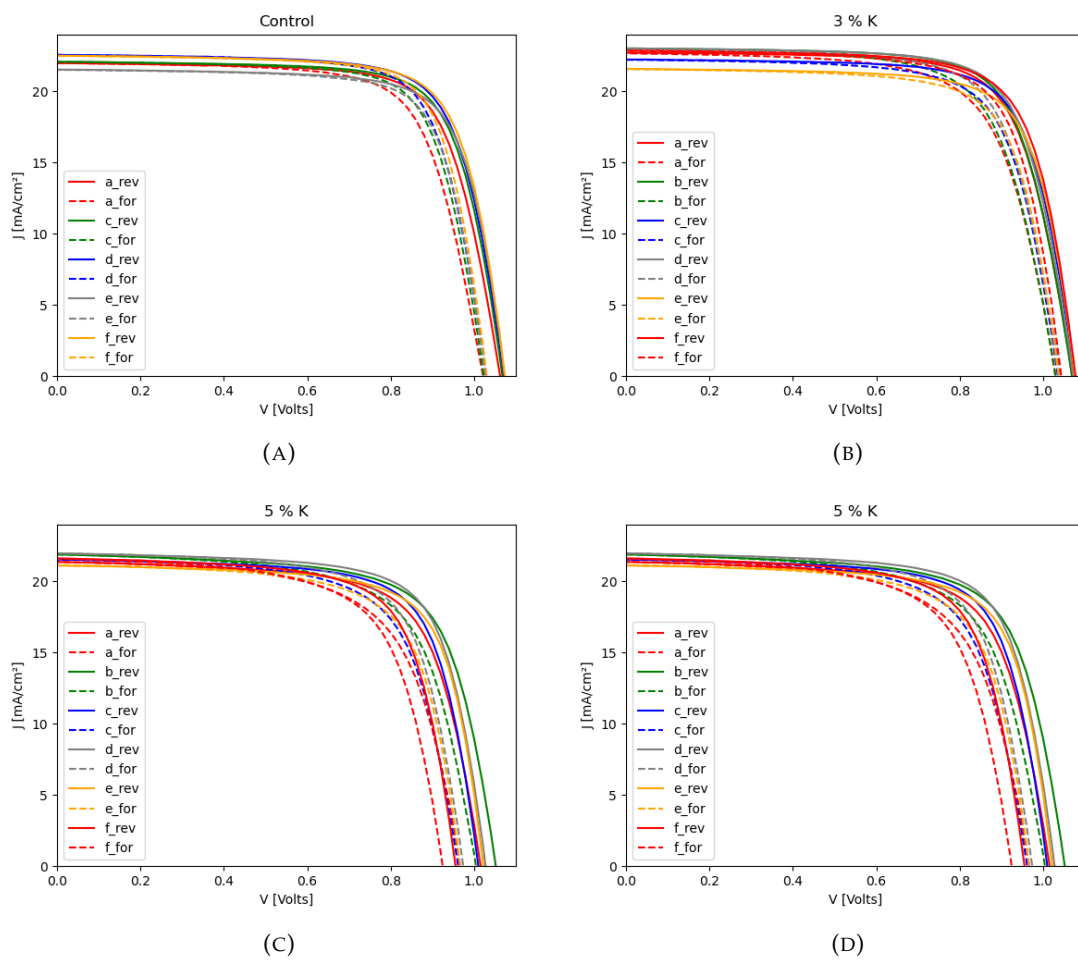
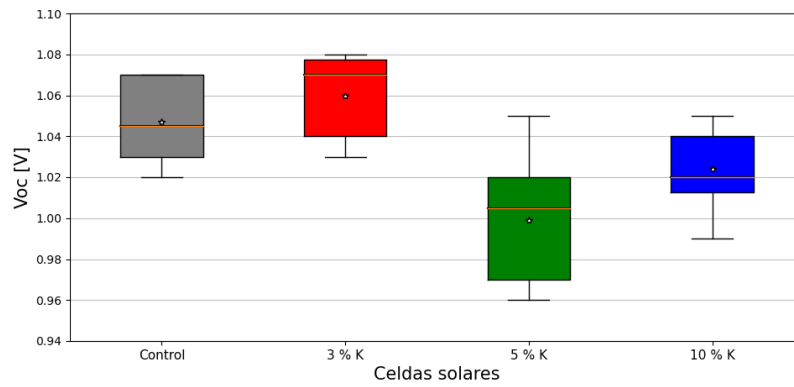
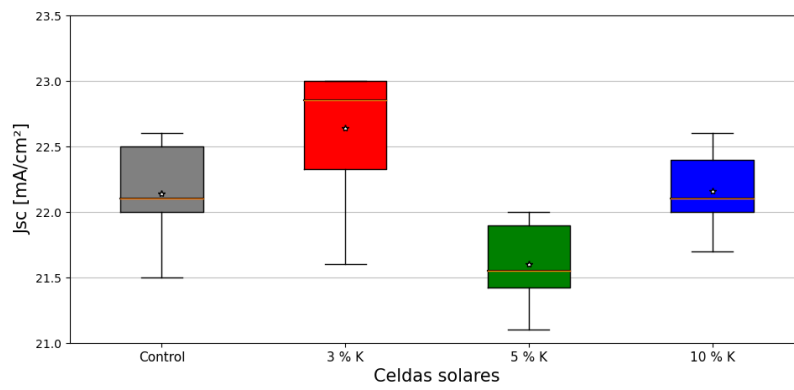


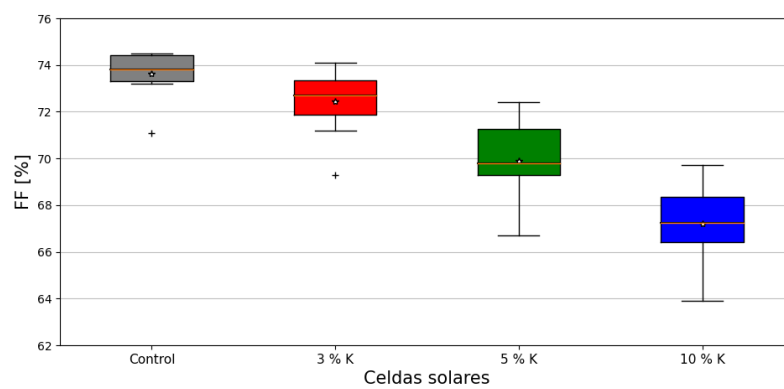
FIGURA C.1: (A) Curvas I-V de las celdas con diferentes concentraciones de potasio



(A)



(B)



(C)

FIGURA C.2: (A) Diagrama de cajas los parámetros fotovoltaicos (A) J_{sc} , (B) V_{oc} y (C) FF.

	Control	3%K	5%K	10%K
mean	73.63	72.45	69.9	67.2
std	1.02637	1.42146	1.7901	1.72755
min	71.1	69.3	66.7	63.9
25%	73.325	71.875	69.275	66.425
50%	73.8	72.7	69.8	67.25
75%	74.425	73.35	71.275	68.35
max	74.5	74.1	72.4	69.7

TABLA C.1: Valores estadísticos del factor de llenado

	Control	3%K	5%K	10%K
mean	17.08	17.37	15.1	15.27
std	0.58652	0.60745	0.78174	0.62013
min	16	16.4	14.1	14.4
25%	16.7	17.05	14.55	14.825
50%	17.15	17.45	15	15.25
75%	17.375	17.85	15.6	15.8
max	17.9	18.1	16.3	16

TABLA C.2: Valores estadísticos de la eficiencia

	Control	3%K	5%K	10%K
mean	1.047	1.06	0.999	1.024
std	0.02263	0.02	0.03213	0.02066
min	1.02	1.03	0.96	0.99
25%	1.03	1.04	0.97	1.0125
50%	1.045	1.07	1.005	1.02
75%	1.07	1.0775	1.02	1.04
max	1.07	1.08	1.05	1.05

TABLA C.3: Valores estadísticos de Voc

	Control	3%K	5%K	10%K
mean	22.14	22.64	21.6	22.16
std	0.41419	0.4812	0.34319	0.33066
min	21.5	21.6	21.1	21.7
25%	22	22.325	21.425	22
50%	22.1	22.85	21.55	22.1
75%	22.5	23	21.9	22.4
max	22.6	23	22	22.6

TABLA C.4: Valores estadísticos de Jsc

Appendix D

Trabajo a futuro

Las perovskitas de haluros representan una alternativa como sustituto a los materiales utilizados en la actualidad en celdas solares como Si o CdTe, debido a sus excelentes propiedades ópticas y electrónicas como tiempos de vida aproximados de 500 ns , longitudes de difusión de $10\text{ }\mu\text{m}$, alta movilidad $67\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{sec}}$, tasas bajas de recombinación, coeficientes de absorción de 105cm^{-1} y ancho de banda en el rango visible. No obstante existen problemas que limitan su aplicación a gran escala como la estabilidad, histéresis, degradación, etc. Dentro de las estrategias para aumentar la eficiencia y estabilidad se encuentra el uso de las perovskitas 2D, las cuales se depositan sobre la capa de perovskita para disminuir la recombinación en la interfaz y como capa protectora contra la humedad (Fig. D.1). Se observó que el compuesto PbI_2 genera defectos superficiales que disminuyen el rendimiento de una celda solar. Con el fin de disminuir la recombinación en la interfaz perovskita-spiro se realizó el depósito de n-Bromuro butinamonio sobre la capa de perovskita. Para observar como influye el depósito de la capa de perovskita 2d en los parámetros fotovoltaicos se construyó una celda solar con estructura

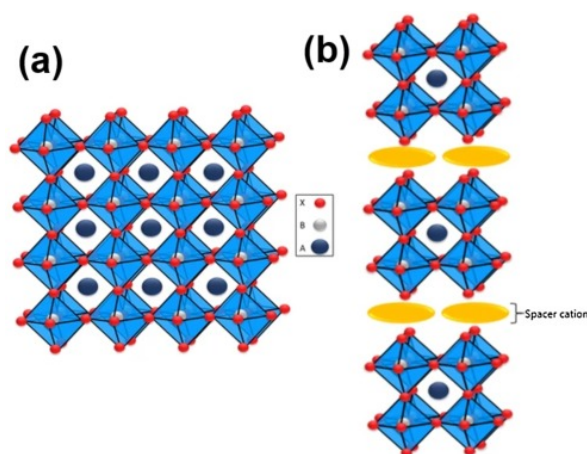


FIGURA D.1: Estructura cristalina de la perovskita 2D-3D

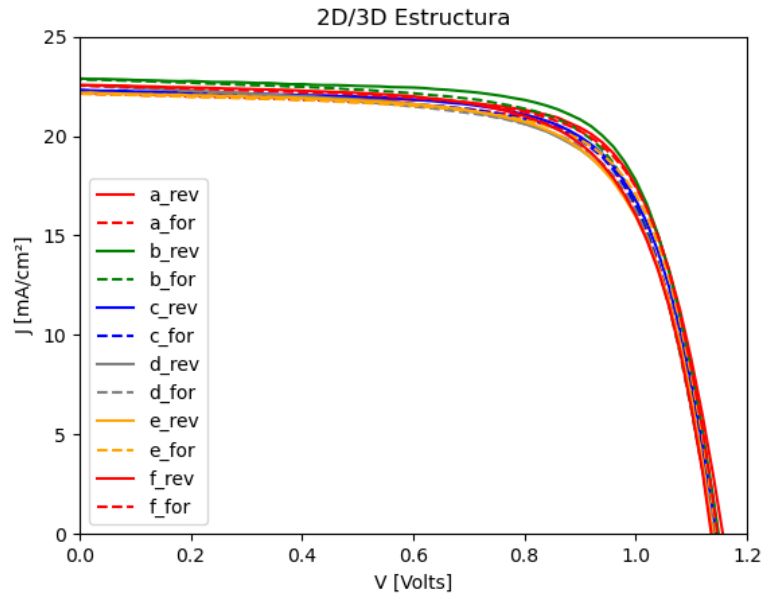


FIGURA D.2: Curvas JV de los dispositivos con capa absorbente 2D-3D

ITO|ETL|Perovskita|perovskita2D|HTL|Oro. En la figura D.6 se muestra las curvas de densidad de corriente voltaje de los dispositivos. Se observa que las curvas de la imagen D.6 presentan menor histéresis en comparación a las celdas solares sin la estructura 2D. En las figuras se muestra la estadística de los parámetros fotovoltaicos. Un resultado interesante es el aumento en el voltaje en circuito abierto lo que representa un incremento significativo asociado a la reducción de defectos en la interfaz de perovskita. Como trabajo se propone investigar el mecanismo de pasivación generado por la perovskita tipo 2D en la interfaz, y analizar las propiedades morfológicas y ópticas de esta estructura.

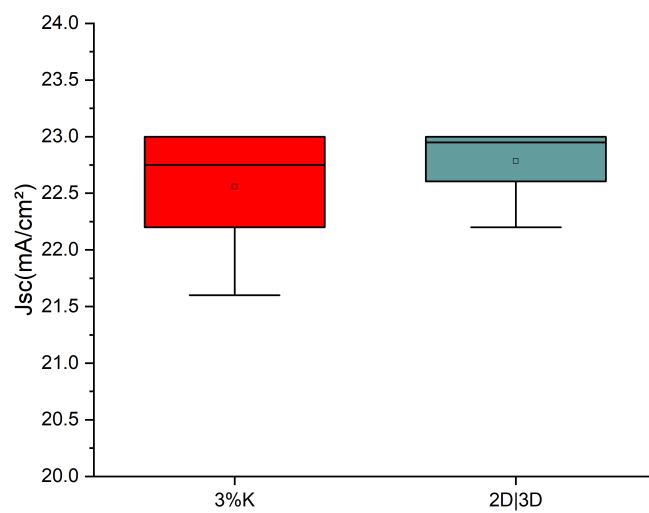


FIGURA D.3: Estadística de los valores de corriente en corto circuito

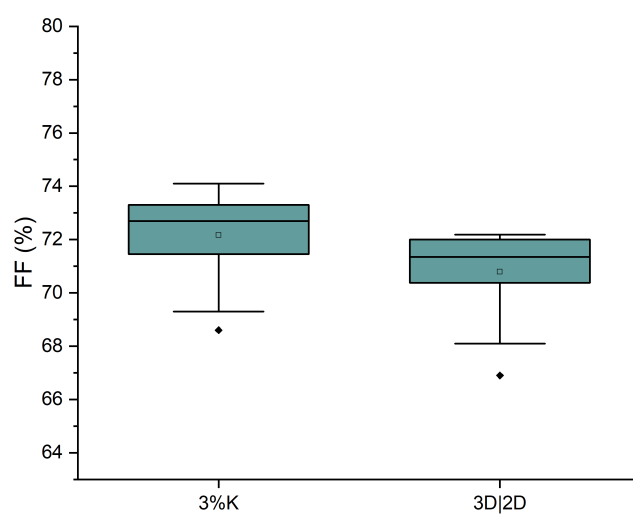


FIGURA D.4: Estadística de los valores del factor de llenado

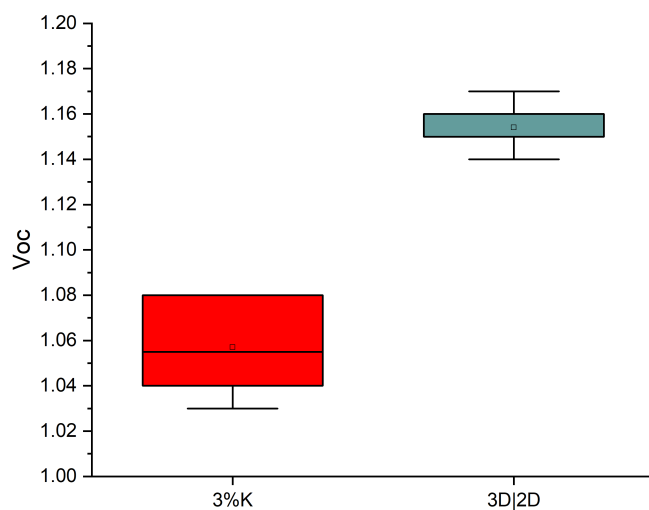


FIGURA D.5: Estadística de los valores de el voltaje en circuito abierto

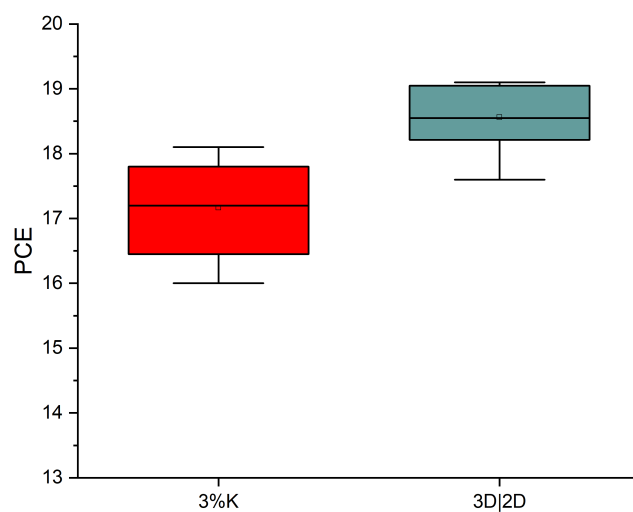


FIGURA D.6: Estadística de los valores de la eficiencia

Referencias

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, Publisher: American Chemical Society, 6050–6051.
- [2] J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M. A. Hope, F. T. Eickemeyer, M. Kim, Y. J. Yoon, I. W. Choi, B. P. Darwich, S. J. Choi, Y. Jo, J. H. Lee, B. Walker, S. M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D. S. Kim, M. Grätzel, J. Y. Kim, *Nature* **2021**, *592*, Number: 7854 Publisher: Nature Publishing Group, 381–385.
- [3] N. Kumar Tailor, M. Abdi-Jalebi, V. Gupta, H. Hu, M. Ibrahim Dar, G. Li, S. Satapathi, *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, Publisher: Royal Society of Chemistry, 21356–21386.
- [4] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nature materials* **2014**, *13*, 897–903.
- [5] A. A. Zhumekenov, M. I. Saidaminov, M. A. Haque, E. Alarousu, S. P. Sarmah, B. Murali, I. Dursun, X.-H. Miao, A. L. Abdelhady, T. Wu, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 32–37.
- [6] Y. Zhao, A. M. Nardes, K. Zhu, *The journal of physical chemistry letters* **2014**, *5*, 490–494.
- [7] G.-W. Kim, A. Petrozza, *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 2001959.
- [8] D. Meggiolaro, S. G. Motti, E. Mosconi, A. J. Barker, J. Ball, C. Andrea Riccardo Perini, F. Deschler, A. Petrozza, F. de Angelis, *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 702–713.
- [9] K. X. Steirer, P. Schulz, G. Teeter, V. Stevanovic, M. Yang, K. Zhu, J. J. Berry, *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 360–366.
- [10] X. Zhang, M. E. Turiansky, C. G. van de Walle, *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 6022–6027.

- [11] H.-S. Kim, I.-H. Jang, N. Ahn, M. Choi, A. Guerrero, J. Bisquert, N.-G. Park, *The journal of physical chemistry letters* **2015**, 6, 4633–4639.
- [12] F. Liu, Q. Dong, M. K. Wong, A. B. Djurišić, A. Ng, Z. Ren, Q. Shen, C. Surya, W. K. Chan, J. Wang, A. M. C. Ng, C. Liao, H. Li, K. Shih, C. Wei, H. Su, J. Dai, *Advanced Energy Materials* **2016**, 6, 1502206.
- [13] P. Lopez-Varo, J. A. Jiménez-Tejada, M. García-Rosell, J. A. Anta, S. Ravishankar, A. Bou, J. Bisquert, *ACS Energy Letters* **2017**, 2, 1450–1453.
- [14] J. L. Minns, P. Zajdel, D. Chernyshov, W. van Beek, M. A. Green, *Nature communications* **2017**, 8, 15152.
- [15] G. Tumen-Ulzii, C. Qin, D. Klotz, M. R. Leyden, P. Wang, M. Auffray, T. Fujihara, T. Matsushima, J.-W. Lee, S.-J. Lee, Y. Yang, C. Adachi, *Advanced materials (Deerfield Beach Fla.)* **2020**, 32, e1905035.
- [16] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Nature Communications* **2017**, 8, Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 15684.
- [17] H. Lu, A. Krishna, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *iScience* **2020**, 23, 101359.
- [18] C. Pareja-Rivera, A. L. Solís-Camero, M. Sánchez-Torres, E. Lima, D. Solís-Ibarra, *ACS Energy Letters* **2018**, 3, 2366–2367.
- [19] Y. Hu, M. F. Aygüler, M. L. Petrus, T. Bein, P. Docampo, *ACS Energy Letters* **2017**, 2, 2212–2218.
- [20] Y. Hu, E. M. Hutter, P. Rieder, I. Grill, J. Hanisch, M. F. Aygüler, A. G. Hufnagel, M. Handloser, T. Bein, A. Hartschuh, K. Tvingstedt, V. Dyakonov, A. Baumann, T. J. Savenije, M. L. Petrus, P. Docampo, *Advanced Energy Materials* **2018**, 8, 1703057.
- [21] S. M. Yoon, H. Min, J. B. Kim, G. Kim, K. S. Lee, S. I. Seok, *Joule* **2021**, 5, 183–196.
- [22] M. Abdi-Jalebi, Z. Andaji-Garmaroudi, A. J. Pearson, G. Divitini, S. Cacovich, B. Philippe, H. Rensmo, C. Ducati, R. H. Friend, S. D. Stranks, *ACS energy letters* **2018**, 3, 2671–2678.

- [23] M. Abdi-Jalebi, Z. Andaji-Garmaroudi, S. Cacovich, C. Stavrakas, B. Philippe, J. M. Richter, M. Alsari, E. P. Booker, E. M. Hutter, A. J. Pearson, S. Lilliu, T. J. Savenije, H. Rensmo, G. Divitini, C. Ducati, R. H. Friend, S. D. Stranks, *Nature* **2018**, *555*, 497–501.
- [24] J. Cao, S. X. Tao, P. A. Bobbert, C.-P. Wong, N. Zhao, *Advanced materials (Deerfield Beach Fla.)* **2018**, *30*, e1707350.
- [25] L. Kuai, Y. Wang, Z. Zhang, Y. Yang, Y. Qin, T. Wu, Y. Li, Y. Li, T. Song, X. Gao, L. Wang, B. Sun, *Solar RRL* **2019**, *3*, 1900053.
- [26] W. Zhao, Z. Yao, F. Yu, D. Yang, S. F. Liu, *Advanced science (Weinheim Baden-Wurttemberg Germany)* **2018**, *5*, 1700131.
- [27] P. Challa, G. Paleti, V. R. Madduluri, S. B. Gadamani, R. Pothu, D. R. Burri, R. Boddula, V. Perugopu, S. R. R. Kamaraju, *Catalysis Surveys from Asia* **2022**, *26*, 80–91.
- [28] S. J. Davis, G. P. Peters, K. Caldeira, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2011**, *108*, 18554–18559.
- [29] G. R. van der Werf, D. C. Morton, R. S. DeFries, J. G. J. Olivier, P. S. Kasibhatla, R. B. Jackson, G. J. Collatz, J. T. Randerson, *Nature Geoscience* **2009**, *2*, 737–738.
- [30] P. Friedlingstein, R. A. Houghton, G. Marland, J. Hackler, T. A. Boden, T. J. Conway, J. G. Canadell, M. R. Raupach, P. Ciais, C. Le Quéré, *Nature Geoscience* **2010**, *3*, 811–812.
- [31] J. Houghton, *Reports on Progress in Physics* **2005**, *68*, Publisher: IOP Publishing, 1343–1403.
- [32] M. W. Jones, R. M. Andrew, G. P. Peters, G. Janssens-Maenhout, A. J. De-Gol, P. Ciais, P. K. Patra, F. Chevallier, C. Le Quéré, *Scientific data* **2021**, *8*, 2.
- [33] Renewable electricity Renewables 2020 Analysis, IEA, <https://www.iea.org/reports/renewables-2020/renewable-electricity-2> (visited on 05/25/2021).
- [34] S. Abernethy, R. B. Jackson, **2021**, DOI [10.5281/ZENODO.4609302](https://doi.org/10.5281/ZENODO.4609302).
- [35] N. W. Arnell, J. A. Lowe, A. J. Challinor, T. J. Osborn, *Climatic Change* **2019**, *155*, 377–391.
- [36] P. M. Kellstedt, S. Zahran, A. Vedlitz, *Risk analysis : an official publication of the Society for Risk Analysis* **2008**, *28*, 113–126.

- [37] S. I. Zandalinas, F. B. Fritschi, R. Mittler, *Trends in plant science* **2021**, 26, 588–599.
- [38] J. Deutch, *Joule* **2020**, 4, 2237–2240.
- [39] D. Ürge-Vorsatz, R. Khosla, R. Bernhardt, Y. C. Chan, D. Vérez, S. Hu, L. F. Cabeza, *Annual Review of Environment and Resources* **2020**, 45, 227–269.
- [40] M. Yu, E. Ruggieri, *International Journal of Climatology* **2019**, 39, 3679–3688.
- [41] T. Ahmad, D. Zhang, *Energy Reports* **2020**, 6, 1973–1991.
- [42] J. DeAngelo, I. Azevedo, J. Bistline, L. Clarke, G. Luderer, E. Byers, S. J. Davis, *Nature communications* **2021**, 12, 6096.
- [43] S. J. Davis, N. S. Lewis, M. Shaner, S. Aggarwal, D. Arent, I. L. Azevedo, S. M. Benson, T. Bradley, J. Brouwer, Y.-M. Chiang, C. T. M. Clack, A. Cohen, S. Doig, J. Edmonds, P. Fennell, C. B. Field, B. Hannegan, B.-M. Hodge, M. I. Hoffert, E. Ingersoll, P. Jaramillo, K. S. Lackner, K. J. Mach, M. Mastrandrea, J. Ogden, P. F. Peterson, D. L. Sanchez, D. Sperling, J. Stagner, J. E. Trancik, C.-J. Yang, K. Caldeira, *Science* **2018**, 360, DOI [10.1126/science.aas9793](https://doi.org/10.1126/science.aas9793).
- [44] Paneles Solares en Mexico, Suncore, <https://suncore.com.mx/paneles-solares/> (visited on 05/25/2021).
- [45] S. d. EnergĀa, Entra en vigor el Programa Sectorial de EnergĀa 2020 - 2024, gob.mx, <http://www.gob.mx/sener/articulos/entra-en-vigor-el-programa-sectorial-de-energia-2020-2024> (visited on 05/25/2021).
- [46] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: Basic principles*, 4. ed., McGraw-Hill, New York, NY, **2012**.
- [47] S. W. Koch, M. Kira, G. Khitrova, H. M. Gibbs, *Nature Materials* **2006**, 5, Number: 7 Publisher: Nature Publishing Group, 523–531.
- [48] C.B.Honsberg and S.G.Bowden, Photovoltaics Education Website.
- [49] The American Society for Testing and Materials (ASTM) G-173 spectra, Reference Air Mass 1.5 Spectra.
- [50] G. P. Agrawal, N. K. Dutta in *Semiconductor Lasers*, (Eds.: G. P. Agrawal, N. K. Dutta), Springer US, Boston, MA, **1995**, pp. 74–146.
- [51] N. Suresh Kumar, K. Chandra Babu Naidu, *Journal of Materiomics* **2021**, 7, 940–956.

- [52] Z. Yi, N. H. Ladi, X. Shai, H. Li, Y. Shen, M. Wang, *Nanoscale advances* **2019**, *1*, 1276–1289.
- [53] P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas, M. K. Crawford, *Scientific reports* **2016**, *6*, 35685.
- [54] J.-W. Lee, S.-G. Kim, S.-H. Bae, D.-K. Lee, O. Lin, Y. Yang, N.-G. Park, *Nano letters* **2017**, *17*, 4270–4276.
- [55] Edinburgh Instruments, Halide Perovskite Phase Transitions Observations Using Temperature Dependent Photoluminescence Spectroscopy.
- [56] W. Xiang, S. F. Liu, W. Tress, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2021**, *60*, 26440–26453.
- [57] J. Zhang, C. Xie, G. Li, P. Dai, L. Yang, R. Liu, B. Pan, *The Journal of chemical physics* **2019**, *151*, 134104.
- [58] D. Ji, S. Feng, L. Wang, S. Wang, M. Na, H. Zhang, C. Zhang, X. Li, *Vacuum* **2019**, *164*, 186–193.
- [59] S. Jin, *ACS Energy Letters* **2021**, *6*, 3386–3389.
- [60] R. Ji, Z. Zhang, C. Cho, Q. An, F. Paulus, M. Kroll, M. Löffler, F. Nehm, B. Rellinghaus, K. Leo, Y. Vaynzof, *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8*, 7725–7733.
- [61] B. Hwang, C. Gu, D. Lee, J.-S. Lee, *Scientific reports* **2017**, *7*, 43794.
- [62] D. Ghosh, A. R. Smith, A. B. Walker, M. S. Islam, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 5194–5204.
- [63] S. Ameen, M. S. Akhtar, H.-S. Shin, M. K. Nazeeruddin in *Materials for Sustainable Energy*, Advances in Inorganic Chemistry, Elsevier, **2018**, pp. 185–246.
- [64] J. Nowotny, M. A. Alim, T. Bak, M. A. Idris, M. Ionescu, K. Prince, M. Z. Sahdan, K. Sopian, M. A. Mat Teridi, W. Sigmund, *Chemical Society reviews* **2015**, *44*, 8424–8442.
- [65] N. Rono, A. E. Merad, J. K. Kibet, B. S. Martincigh, V. O. Nyamori, *Journal of Computational Electronics* **2021**, *20*, 993–1005.
- [66] Q. Jiang, X. Zhang, J. You, *Small (Weinheim an der Bergstrasse Germany)* **2018**, e1801154.

- [67] M. Dkhili, G. Lucarelli, F. de Rossi, B. Taheri, K. Hammedi, H. Ezzaouia, F. Brunetti, T. M. Brown, *ACS applied energy materials* **2022**, *5*, 4096–4107.
- [68] S. Li, Y.-L. Cao, W.-H. Li, Z.-S. Bo, *Rare Metals* **2021**, *40*, 2712–2729.
- [69] S. S. Shin, S. J. Lee, S. I. Seok, *APL Materials* **2018**, *7*, 022401.
- [70] V. Rohnacher, F. Ullrich, H. Eggers, F. Schackmar, S. Hell, A. Salazar, C. Huck, G. Hernandez-Sosa, U. W. Paetzold, W. Jaegermann, A. Pucci, *Advanced Materials Technologies* **2021**, *6*, 2000282.
- [71] W. Ke, G. Fang, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, H. Tao, J. Wang, H. Lei, B. Li, J. Wan, G. Yang, Y. Yan, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 6730–6733.
- [72] *Acta crystallographica. Section E Crystallographic communications* **2017**, *73*, 569–572.
- [73] Z. Morlin, *Acta Crystallographica Section B* **1971**, *27*, 2493–2494.
- [74] F. Mathies, H. Eggers, B. S. Richards, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, U. W. Paetzold, *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1*, 1834–1839.
- [75] J. Li, H. Wang, X. Y. Chin, H. A. Dewi, K. Vergeer, T. W. Goh, J. W. M. Lim, J. H. Lew, K. P. Loh, C. Soci, T. C. Sum, H. J. Bolink, N. Mathews, S. Mhaisalkar, A. Bruno, *Joule* **2020**, *4*, 1035–1053.
- [76] A. D. Taylor, Q. Sun, K. P. Goetz, Q. An, T. Schramm, Y. Hofstetter, M. Litterst, F. Paulus, Y. Vaynzof, *Nature communications* **2021**, *12*, 1878.
- [77] H. H. Huang, Q. H. Liu, H. Tsai, S. Shrestha, L. Y. Su, P. T. Chen, Y. T. Chen, T. A. Yang, H. Lu, C. H. Chuang, K. F. Lin, S. P. Rwei, W. Nie, L. Wang, *Joule* **2021**, *5*, 958–974.
- [78] C. D. Angel-Olarte, H. Moreno-García, Gabriela-Palestino, *Thin Solid Films* **2021**, *717*, 138438.
- [79] C. H. Chiang, J. W. Lin, C. G. Wu, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 13525–13533.
- [80] D. Prochowicz, M. M. Tavakoli, A. Solanki, T. W. Goh, K. Pandey, T. C. Sum, M. Saliba, P. Yadav, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 14307–14314.
- [81] Y. Wu, W. Chen, Y. Yue, J. Liu, E. Bi, X. Yang, A. Islam, L. Han, *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 20707–20713.

- [82] A. D. Sheikh, A. Bera, M. A. Haque, R. B. Rakhi, S. Del Gobbo, H. N. Alshareef, T. Wu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, 137, 6–14.
- [83] M. Abd Mutalib, F. Aziz, A. F. Ismail, W. N. Wan Salleh, N. Yusof, J. Jaafar, T. Soga, M. Z. Sahdan, N. Ahmad Ludin, *Applied Materials Today* **2018**, 13, 69–82.
- [84] S. Li in **2012**.
- [85] P. Caprioglio, M. Stolterfoht, C. M. Wolff, T. Unold, B. Rech, S. Albrecht, D. Neher, *Advanced Energy Materials* **2019**, 9, 1901631.
- [86] P. Chen, Y. Bai, L. Wang, *Small Structures* **2021**, 2, 2000050.
- [87] Y. Chen, H. T. Yi, X. Wu, R. Haroldson, Y. N. Gartstein, Y. I. Rodionov, K. S. Tikhonov, A. Zakhidov, X.-Y. Zhu, V. Podzorov, *Nature communications* **2016**, 7, 12253.
- [88] L. Gao, Y. Zhang, X. Wei, T. Zheng, W. Zhao, X. Zhang, J. Lu, Z. Ni, H. Liu, *The journal of physical chemistry letters* **2022**, 13, 711–717.
- [89] P. Docampo, F. C. Hanusch, N. Giesbrecht, P. Angloher, A. Ivanova, T. Bein, *APL Materials* **2014**, 2, 081508.
- [90] M. Ali Akhavan Kazemi, A. Jamali, F. Sauvage, *Frontiers in Energy Research* **2021**, 9, DOI [10.3389/fenrg.2021.732886](https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.732886).
- [91] J. Barbé, M. Newman, S. Lilliu, V. Kumar, H. K. H. Lee, C. Charbonneau, C. Rodenburg, D. Lidzey, W. C. Tsoi, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, 23010–23018.
- [92] C. Ge, Y. Xue, L. Li, B. Tang, H. Hu, *Frontiers in Materials* **2020**, 7, DOI [10.3389/fmats.2020.601179](https://doi.org/10.3389/fmats.2020.601179).
- [93] E. von Hauff, D. Klotz, *Journal of Materials Chemistry C* **2022**, 10, 742–761.
- [94] Z. Ni, S. Xu, H. Jiao, H. Gu, C. Fei, J. Huang, *Science advances* **2022**, 8, eabq8345.
- [95] Q. An, F. Paulus, D. Becker-Koch, C. Cho, Q. Sun, A. Weu, S. Bitton, N. Tessler, Y. Vaynzof, *Matter* **2021**, 4, 1683–1701.
- [96] H. Huang, A. S. Sussha, S. V. Kershaw, T. F. Hung, A. L. Rogach, *Advanced science (Weinheim Baden-Wurttemberg Germany)* **2015**, 2, 1500194.
- [97] A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, *Chemical reviews* **2021**, 121, 14430–14484.

- [98] Z. Guo, A. K. Jena, G. M. Kim, T. Miyasaka, *Energy & Environmental Science* **2022**, *15*, 3171–3222.
- [99] M. Daboczi, I. Hamilton, S. Xu, J. Luke, S. Limbu, J. Lee, M. A. McLachlan, K. Lee, J. R. Durrant, I. D. Baikie, J.-S. Kim, *ACS applied materials & interfaces* **2019**, *11*, 46808–46817.
- [100] D. Ompong, J. Singh, *Organic Electronics* **2018**, *63*, 104–108.
- [101] S. M. Abdulrahim, Z. Ahmad, J. Bahadra, N. J. Al-Thani, *Nanomaterials (Basel Switzerland)* **2020**, *10*, DOI [10.3390/nano10091635](https://doi.org/10.3390/nano10091635).
- [102] L. Contreras-Bernal, S. Ramos-Terrón, A. Riquelme, P. P. Boix, J. Idígoras, I. Mora-Seró, J. A. Anta, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 12191–12200.
- [103] S. Joshi, Z. Inamul Hasan, M. Pruthvi, M. P. Tulsiram, *Materials Today: Proceedings* **2021**, *35*, 31–34.
- [104] A. R. Pascoe, N. W. Duffy, A. D. Scully, F. Huang, Y.-B. Cheng, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 4444–4453.
- [105] M. Salado, L. Contreras-Bernal, L. Calìò, A. Todinova, C. López-Santos, S. Ahmad, A. Borrás, J. Idígoras, J. A. Anta, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 10917–10927.
- [106] Y. Zou, Y. Cui, H.-Y. Wang, Q. Cai, C. Mu, J.-P. Zhang, *Nanotechnology* **2019**, *30*, 275202.
- [107] T. Kirchartz, J. A. Márquez, M. Stolterfoht, T. Unold, *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 1904134.