



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

IMPLEMENTACIÓN DE FILTROS DE CONVERSIÓN
DESCENDENTE DE LONGITUD DE ONDA CON
CALCOGENUROS DE CADMIO PARA MEJORAR
LA FOTO ESTABILIDAD EN CELDAS
FOTOVOLTAICAS DE PEROVSKITE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
CARLOS TAMAYO BELLO

DIRECTOR DE TESIS:
DR. CARLOS VILLA ANGULO

CO-DIRECTOR DE TESIS:
DR. ÁNGEL SAUCEDA CARVAJAL

MEXICALI, B.C

Dedicatoria

El miedo a equivocarse a no lograr el objetivo, No es un obstáculo válido para dejar de Intentarlo, el equivocarse es parte del aprendizaje así que aprender a equivocarse esta intrínseco, permítete intentarlo sin el obstáculo del miedo al fracaso. Al final siempre habrá una respuesta.

Te confío me equivoque mucho y muchas veces, pero creer en tí es mi única opción de lo que he estado seguro siempre.

Para mi hijo Abi Andrés Tamayo Méndez.

Agradecimientos

Agradecerle a Dios, cuando me ha dado tanto es la expresión mínima que puedo ofrecerle pues no hubiera logrado nada sin él en mi existencia aunque lo negara. Me ha dado vida y sueños con objetivos, me puso en el camino y me ha llevado sostenido a su lado en mi vida.

A mis padres Amado Tamayo C. y Filibertha Bello, a quienes hubiera querido hacerles presente este momento, gracias los extraño.

A mi familia, mi esposa Noemí O. Mendez G. por el esfuerzo en asimilar el tiempo que he dedicado a este objetivo, a mi hijo Abi Andres Tamayo M. motivo e inspiración extra de mis objetivos.

Mi agradecimiento Especialmente

Al Dr. Carlos Villa Angulo quién se ha preocupado siempre en transmitir su conocimiento de forma comprometida con valores personales éticos y morales, por su tiempo y paciencia infinita ayudándome a formar conciencia en la responsabilidad personal por aprender y asimilar el conocimiento transmitido, motivando la búsqueda extra en profundizarlo. Su disposición de guía y apertura a reforzar siempre el conocimiento para eliminar cualquier duda. Sobre todo su disponibilidad de amistad.

Al Dr. Angel Saucedo Carvajal por su apoyo consejos y ayuda en discernir dudas y enfocar objetivos.

A todo los Dres. Con los que tube la suerte de cursar materias, Dr. Rogelio Ramos I., Dr. Nicola Radnev N., Dr. Ricardo Morales C., Dr. Fco. David Mateos.

A mis compañeras y compañeros con los que he convivido y me permitieron aprender de ellos con los que he vivido experiencias significativas a mi crecimiento personal y académico, sobre todo por permitirme asumir que he adquirido confianza y amistad perdurable más allá del posgrado. Monserrat, Daniel, Vianey, Iramzul, Adolfo. Y a mis amigos de toda la vida.

A mi nación México, que a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) me ha permitido con el apoyo económico sufragar gastos, para concluir este posgrado.

Al instituto de ingeniería que me ha arropado en este edificio con el apoyo de todo el personal que lo constituye. A la Universidad Autónoma de Baja California en la que todo se integra académicamente. Gracias

Listado de figuras

Figura	Capítulo 1	Página
Figura 1.1.	Espectro de radiación solar. Estándar AM0, AM1.5G y AM1.5D. [https://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra]	3
Figura 1.2.	Ilustración del efecto fotoeléctrico. [https://www.areatecnologia.com/electricidad/efectofotoelectrico.html].	4
Figura 1.3.	Cristal de perovskite de haluro. A = catión orgánico – metilamonio (CH_3NH_3^+) o formamidinio ($\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$) B = gran catión inorgánico, generalmente plomo (II) (Pb^{2+}) X_3 = anión halógeno ligeramente más pequeño, generalmente cloruro (Cl^-) o Yoduro (I^-).	7
Figura 1.4.	Estructura cristalina de perovskita genérica de la forma ABX_3 . [https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction].	8
Figura 1.5.	Materiales que forman un perovskite estable de acuerdo a la teoría de Goldschmidt.	9
Figura 1.6.	(a) Estructuras perovskite con nivel energía según composición química 3D. MA (Metil Amonio, CH_3NH_3) y FA (Formamidinio ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2$)). (b) Desplazamiento de espectro de emisión por cambio del halógeno en la estructura ABX_3 de la perovskita.	9-10
Figura 1.7.	Parte de la tabla periódica que muestra los componentes cationes y aniones de cadmio de los grupos semiconductores II-VI.	12
Figura 1.8.	Esquema de los niveles de banda del HOMO y LUMO de una molécula equivalente a un material metálico. https://es.wikipedia.org/wiki/HOMO/LUMO/SOMO .	15
Figura 1.9.	Estructuras de dispositivos fotovoltaicos orgánicos de polímero conjugado: (a) con polímeros desordenados (b) con polímeros ordenados.	17
Figura 1.10.	Estructuras de dispositivos fotovoltaicos orgánicos heteroestructurados.	17
Figura 1.11.	Estructuras de celdas solares orgánicas: a) convencional (OPV), y b) invertida (IOPV).	18
Figura 1.12.	Esquema de la función de un filtro fotoluminiscente espectral.	19
Figura 1.13.	Diferentes pérdidas en una celda solar, (a) en el diagrama esquemático de la celda, y (b) en el diagrama de bandas de la celda.	20
Figura 1.14.	(a) Proceso de conversión ascendente; dos fotones con energía $\frac{1}{2}E_g$ generan un fotón con energía E_g , donde E_g es la banda prohibida del material y (b) diagrama de una celda solar con el CA.	21
Figura 1.15.	(a) Proceso de conversión descendente; un fotón con energía $2E_g$ genera dos fotones de energía E_g cada uno, y (b) diagrama esquemático de la celda con el CD.	23
Capítulo 3		
Figura 1.16.	Estructura de la celda solar orgánica a fabricar: a) material de cada capa y b) diagrama energético de la estructura.	31
Figura 1.17.	Distribución del campo eléctrico total de 350 nm a 800 nm en 2D.	40
Figura 1.18.	Distribución del campo eléctrico total de 350 nm a 800 nm en 3D.	41
Figura 1.19.	Energía promedio disipada en la capa activa de perovskite en 2D.	41
Figura 1.20.	Energía promedio disipada en la capa activa de perovskite en 3D.	42
Figura 1.21.	G_t en la capa activa de perovskite vs Profundidad en la capa.	43
Figura 1.22.	G_t en la capa activa de perovskite vs Profundidad en la capa vs longitud de onda.	43
Figura 1.23.	Unión pn con los valores de dimensionamiento encontrados con el algoritmo de Gummel.	45
Figura 1.24.	Gráfica con datos de Salida Corriente vs. Voltaje.	46
Figura 1.25.	Estructura final de la celda solar unitaria desuñada.	47
Figura 1.26.	Perfil del coeficiente de absorción vs energía del fotón, (a) CdS, (b) CdSe y (c) CdTe para las longitudes de onda de 350 nm a 800nm.	50
Figura 1.27.	Comparación de los perfiles de los coeficientes de absorción vs energía del fotón de cada CC (CdS, CdSe y CdTe) con el estándar de irradiación solar AM1.5G.	50
Figura 1.28.	Perfil de fotoluminiscencia obtenido para el CC binario CdS.	52
Figura 1.29.	Perfil absorbancia del CdS sobrepuesto en el perfil de radiación del estándar AM1.5G.	53
Figura 1.30.	Perfil luminiscencia del CdS sobrepuesto en el perfil de radiación del estándar AM1.5G.	54
Figura 1.31.	Espectro de radiación posterior al FL (impacta a la celda solar de Perovskite), el cual es resultante de la absorción y retransmisión del FL de CdS.	55
Figura 1.32.	Perfil G_t vs Profundidad en la capa de perovskite para $\lambda = 350$ nm.	62
Figura 1.33.	Perfil de G_t considerada desde el nm uno hasta el nm 10000 par $\lambda = 350$ nm hasta $\lambda = 800$ nm.	63
Figura 1.34.	Curva J-V teórica de la celda solar de perovskite con FL de CdS.	65

Capítulo 4

Figura 4.1.	Sustrato vidrio soda limo con recubrimiento de ITO.	69
Figura 4.2.	Viales contenedores de solución PEDOT: PSS.	69
Figura 4.3.	10 viales de 0.5 ml. de Solución precursora Ink Perovskite.	70
Figura 4.4.	Frasco con plata líquida conductora SPI.	70
Figura 4.5.	Cinta de lámina de cobre conductiva de 5 mm.	71
Figura 4.6.	Diagrama de Flujo para fabricación de celda fotovoltaica Vidrio/Ito/Pedot: Pss/Perovskite/Ag. Y de construcción y ensamble de filtros de calcogenuro de cadmio.	72
Figura 4.7.	Imagen del dispositivo para control de parámetros usado al construir la celda fotovoltaica.	73
Figura 4.8.	(a) Área limitada de trabajo, (b) plancha calefactora y olla ultrasónica, (c) Agua destilada identificada en su recipiente, alcohol Isopropilico y utensilios de manejo.	74
Figura 4.9.	Olla 800-1 Centrifuga Machine, Max Velocidad 4000 r/min. Fuerza Relativa de Centrifugado (RCF) 1790xg. Y Timer. Con base modificada para sustrato.	75
Figura 4.10.	Vista de la Deposición realizada sobre sustrato de PEDOT: PSS.	75
Figura 4.11.	(a) Depósito de solución de perovskite sobre sustrato con pedot: pss, (b) escoriaciones en los límites del área para depósito de perovskite, (c) densidad del depósito en el área.	76
Figura 4.12.	(a) Celda fotovoltaica con áreas seleccionada para electrodos cátodo y ánodo, (b) Celda fotovoltaica con electrodos y conductor o cable del electrodo.	77
Figura 4.13.	(a) Base porta sustrato con dimensiones 1.1 cm de espacio de inserción. (b) Ensamble de la base colocado en la celda fotovoltaica.	78
Figura 4.14.	Diagrama a bloques del procedimiento seguido para implementar los FF.	79
Figura 4.15.	Pistola micro aerógrafo y sus principales componentes.	80
Figura 4.16.	Proceso de depósito del CdS sobre el sustrato de vidrio utilizando aspersion.	82
Figura 4.17.	Arreglo de celdas solares de Perovskite con los filtros fotoluminiscentes depositados en el vidrio frontal.	82

Capítulo 5

Figura 5.1.	Resultados obtenidos con el equipo de microscopia SEM modelo JEOL JSM-6010LA. (a), (b) y (c) recuadro de 20 μm y una amplificación de 5 μm de las imágenes de la película de CdS, CdTe y CdSe respectivamente.	84
Figura 5.2.	Resultados obtenidos con el equipo de microscopia Lyra3XMU de la compañía TESCAN para análisis de imágenes de rayos X (EDS). (a) para CdS, (b) para CdTe y (c) CdSe.	86
Figura 5.3.	Espectros de absorbancia y fotoluminiscencia (PL) de los calcogenuros de cadmio (CC) medidos con un espectrofotómetro de barrido Shimadzu modelo 3101PC UV-vis-NIR y un espectro fluorómetro Fluorolog-3, respectivamente. (a) CdS, (b) CdSe y (c) CdTe.	88
Figura 5.4.	Curvas de caracterización implementadas de CC-PL/Vidrio/ITO/PEDOT: PSS/Perovskita/Ag con y sin filtros de Calcogenuro de Cadmio, (a) Curvas de transferencia I-V, (b) Curvas de transferencia P-V.	90
Figura 5.5.	Mediciones de la fotoestabilidad de las celdas de Perovskite implementadas con y sin filtros fotoluminiscentes de calcogenuros de cadmio en un periodo de 100 h de uso continuo. (a) Bajo iluminación de un sol, (b) Bajo iluminación de luz UV (365 nm) a 30 mW/cm ² .	92

Figura	ANEXO VI	Página
Figura A1.	(a) Sustrato vidrio/ITO, (b) olla ultrasónica, (c) compresor de aire, (e) plancha calefactora.	104
Figura A2.	(a) Sustrato con área enmarcada de 25 x 25 mm. (b) Cinta de poliimida térmica de 5 mm.	105
Figura A3.	Sustrato con área central descubierta de 10 mm x 10 mm. Enmarcada para depósito y área central con divisores horizontal y vertical de 2.5 mm de ancho.	105
Figura A4.	Viales con 25 ml de solución PEDOT: PSS.	106
Figura A5.	Verificación de temperatura en plancha.	106
Figura A6.	Procedimiento para deposición de soluto en un sustrato con divisiones de 1 cm ² . (a) sustrato enmarcado, (b) Sustrato colocado en la base de la máquina de deposición por giro y (c) muestra del sustrato girando.	107
Figura A7.	Sustrato Vidrio/ITO con depósito de PEDOT: PSS	107
Figura A8.	Viales de 0.5 ml de Perovskite.	108
Figura A9.	Lámina de cobre de 5mm de ancho. (a) cortes de longitud de 15 mm. (b) Trama individual de 15 mm recreado para ejemplificar el corte.	110
Figura A10.	Tramo de lámina de cobre marcad por la mitad de ancho de 2.5 mm cada mitad.	110
Figura A11.	Técnica de Inserción de cinta conductora sobre área de electrodo, asegurando el contacto con tinta de plata en un extremo.	111
Figura A12.	Celda fotovoltaica con cableado en electrodo y encapsulada con resina.	111
Figura A13.	(a) Vaso de precipitado, (b) Epóxico E3000/A SAYER ART, (c) Catalizador E3000/B SAYERT ART.	112

Listado de Tablas

Tabla	Capítulo 1	Página
Tabla (1).	Propiedades más importantes de los CC en su forma burda.	12
Capítulo 3		
Tabla (2).	Requerimientos de entrada a los procedimientos de cálculo en el diseño teórico.	39
Tabla (3).	Gt obtenida para el espectro incidente AM1.5G y el rango de longitudes de onda desde el 350 a 800 nm.	42
Tabla (4).	Valores obtenidos de análisis de razón de disociación de excitones.	43
Tabla (5).	Propiedades del Pedot: Pss y Perovskite.	44
Tabla (6).	Valores de constantes.	44
Tabla (7).	Valores obtenidos con el algoritmo de Gummel modificado.	45
Tabla (8).	Resultados teóricos del desempeño de la celda unitaria diseñada.	46
Tabla (9).	Relación fraccional de la radiación absorbida por el material CdS.	53
Tabla (10).	Relación fraccional de la radiación emitida por el material CdS.	55
Tabla (11).	Índice de refracción complejo para $\lambda = 350$ nm de cada material que compone la celda solar.	56
Tabla (12).	Gt obtenida para el espectro AM1.5G y el rango de longitudes de onda desde el 350 a 850 nm.	63
Tabla (13).	Valores obtenidos de análisis de razón de disociación de excitones. -13	63
Tabla (14).	Lista de parámetros de desempeño calculados para la celda de Perovskite con y sin el FL de CdS.	64
Tabla (15).	Lista de parámetros de desempeño calculados para la celda solar de Perovskite con y sin el filtro de CdS.	67
Capítulo 5		
Tabla (5.1).	Parámetros obtenidos en la caracterización de la celda Vidrio/ITO/PEDOT: PSS/Perovskite/Ag sin filtro y con filtros de CdS, CdTe y CdSe.	89
Tabla (5.2).	Resumen del porcentaje de incremento de la Eficiencia de Celdas Fotovoltaicas PCE y el porcentaje retenido de la PCE con la utilización de los filtros foto luminiscentes basados en CC y valores reportados por diferentes autores de la utilización de diferentes materiales en filtros de conversión descendente de longitud onda.	93

Listado de Acrónimos.

Acrónimo/Símbolo/Abreviatura	Descripción
B _g	Banda de Energía, Band Gab
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
h	Constante de Planck
c	Constante de velocidad de la luz
CC	Calcogenuro de Cadmio
Cs	Cesio
PSC	Celda solar de Perovskite
CD	Conversión Descendente
CA	Conversión Ascendente
HSL	Capa Selectora de Huecos
ESL	Capa Selectora de Electrones
DSSC	Celda Solar Sensibilizada por Colorante
IOPV	Dispositivo Foto Voltaico Orgánico Invertido
E _λ	Energía de la ecuación de Planck
E _{cin}	Energía cinética
E _g	Energía de banda prohibida
eV	Electrón volt
E _{fotón}	Energía del fotón
EQ	Eficiencia cuántica
PCE	Eficiencia de Conversión de Potencia
EDOT	Etilendioxitiofeno
Sn	Estaño
FCC	Estructura Cubica Centrada en la cara
FF	Factor de Llenado
FL	Filtro Luminiscente
η	Factor de Eficiencia
PL	Foto luminiscente
FTO	Fluor Tin Oxido
TF	Factor de tolerancia de Goldschmidt
MEG	Generación de Excitones Multiple
Ge	Germanio
S _{p0}	Interface de velocidad de recombinación
GB	Límite de grano (boundary grain)
μm	Micrómetro
AMO	Masa de aire cero
AM1.5 G	Masa de aire Global estándar 1.5
(w)	Material ventana
(a)	Material activo
SEM	Microscopio de Barrido Electrónico
ITO	Oxido indio estaño
Homo	Orbital Molecular ocupado más alto
Lumo	Orbital Molecular desocupado más bajo
OPV	Orientación Fotovoltaica Convencional
IOPV	Orientación Invertida Fotovoltaica
TCO	Oxido Conductor Transparente
CdO	Oxido de Cadmio
P _{in}	Potencia incidente
PSS	Poly estirenosulfonado
Pedot:Pss	Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate)
Ag	Plata
QDs	Puntos Cuánticos
Pb	Plomo
MPP	Punto de Máxima Potencia
SCR	Región de carga espacial
CdS	Sulfuro de cadmio
CdSe	Seleniuro de cadmio
λ	Símbolo de Longitud de onda Lambda
W _{extr}	Trabajo de extracción
CdTe	Teleniuro de cadmio
MAI	Yoduro de Metil Amonio
ZB	Zinblendas

Resumen

Este trabajo de tesis está integrado de 6 capítulos con la pretensión de explicar detalladamente cuál fue la metodología seguida en la solución al problema planteado en el título de la misma. *“Implementación de filtros de conversión descendente de longitud de onda con calcogenuros de cadmio para mejorar la fotoestabilidad en celdas fotovoltaicas de perovskite”*.

En el capítulo 1. Se propone una recopilación de conocimientos básicos que son necesarios para comprender y dimensionar el fenómeno *“fotoeléctrico”* comentando postulados que expresan definiciones y son la base físicas que sustenta la causa del fenómeno, y de cómo la materia está relacionada a una fuente de causalidad “el sol”.

En el capítulo 2. Se da la justificación al problema planteado con los requisitos necesarios para construir un dispositivo fotovoltaico eficiente, orgánico, y además que resulte económico. Esto es planteado con un orden del objetivo específico de esta tesis y de los objetivos generales. En la hipótesis se propone la posible solución sobre la cual se sustentará el desarrollo del trabajo de tesis.

En el capítulo 3. Se describe en forma detallada el diseño de una celda fotovoltaica, dispositivo básico para la conversión de la luz en energía eléctrica.

En el capítulo 4. Se describen la construcción de la celda fotovoltaica, y de los filtros implementados en el diseño realizado, describiendo la construcción paso a paso.

En el capítulo 5. Se da la información adquirida al medir valores de conversión proporcionados por la celda fotovoltaica construida sin filtros y con filtros de CC. Logrando lecturas de VI con las que se calcula la eficiencia antes y después de la colocación de los filtros de CC que miden si hay una mejora de eficiencia con un análisis comparativo.

En el capítulo 6. Se expresan las conclusiones de los objetivos logrados, el alcance de la información lograda y la oportunidad de un trabajo futuro.

ÍNDICE

Página

	<i>Dedicatoria</i>	i
	<i>Agradecimientos</i>	ii
	<i>Lista de figuras</i>	iii
	<i>Lista de tablas</i>	vi
	<i>Lista de Acrónimos</i>	vii
	<i>Resumen</i>	viii
	<i>Índice</i>	ix
	Capítulo 1. Marco teórico.	
1.1	Conceptos básicos.	1
1.1.1	El fotón y el espectro de radiación solar.	1
1.1.2	Efecto fotoeléctrico.	3
1.1.3	Estado sólido y materiales semiconductores.	4
1.1.4	El carbono como elemento base los materiales orgánicos.	5
1.1.5	Perovskite de haluro.	6
1.1.6	Propiedades y limitaciones del perovskite de haluro.	8
1.1.7	Heteroestructura PEDOT: PSS.	10
1.1.8	Calcogenuros de Cadmio.	11
1.1.9	Calcogenuro <i>Sulfuro de Cadmio</i> CdS.	12
1.1.10	Calcogenuro <i>Seleniuro de Cadmio</i> CdSe.	13
1.1.11	Calcogenuro <i>Teleniuro de Cadmio</i> CdTe.	14
1.1.12	Tipos de enlaces atómicos, o cristalización de red de los materiales.	14
1.1.13	Estructura básica de una celda solar unitaria orgánica.	15
1.1.14	Filtros fotoluminiscentes espectrales.	19
1.1.15	Conversión ascendente de longitud de onda.	20
1.1.16	Conversión descendente de longitud de onda.	22
	Capítulo 2. Planteamiento del problema	
2.1	Justificación de problema.	24
2.2	Objetivo general.	27
2.3	Objetivos específicos.	27
2.4	Hipótesis.	28
	Capítulo 3. Diseños y análisis teóricos.	
3.1	Diseño teórico de la celda solar unitaria de perovskite.	30
3.1.1	Estructura y materiales de la celda solar fabricada.	30
3.1.2	Análisis de propagación del campo electromagnético óptico en la estructura multicapa.	31
3.1.3	Razón de disociación de excitones en heteroestructuras orgánicas.	35
3.1.4	Cálculo de la concentración de cargas, el potencial electrostático y el dimensionamiento de la zona de agotamiento.	36
3.1.5	Cálculo de las características de desempeño.	37
3.1.6	Resultados obtenidos del diseño teórico de la celda solar untaría.	39
3.2	Diseño teórico de los filtros fotoluminiscentes.	47

3.2.1	Estimación del perfil de absorbancia de los calcogenuros de cadmio (CdS, CdSe, CdTe).	47
3.2.2	Estimación del perfil de fotoluminiscencia del filtro CdS.	50
3.2.3	Estimación del espectro incidente en la celda solar con filtro CdS.	51
3.2.4	Cálculo de la tasa de generación de cargas libres $U(x)$ en la celda solar de perovskite con filtro CdS.	55
3.2.5	Cálculo de las características de desempeño de la celda solar de perovskite con FL de CdS.	63
3.3	Análisis comparativo de resultados obtenidos en el diseño teórico de la celada solar unitaria sin filtro y con filtro de CdS.	65
Capítulo 4. Implementación de las celdas solares con estructura Vidrio-ITO/ PEDOT: PSS/Perovskite /Ag.		
4.1	Materiales utilizados en la construcción de la celda unitaria fotovoltaica.	67
4.2	Procedimiento de fabricación de la celda solar unitaria.	70
4.2.1	Condiciones de temperatura ambiente y humedad relativa.	71
4.2.2	Limpieza del sustrato.	72
4.2.3	Depósito del material en solución de PEDOT: PSS.	73
4.2.4	Depósito del material en solución de PEROVSKITE.	75
4.2.5	Depósito de los electrodos de Ag.	76
4.2.6	Recubrimiento o encapsulado de la celda fotovoltaica con resina epóxica.	77
4.3	Procedimientos para la implementación de los filtros fotoluminiscentes.	77
4.4	Herramienta principal para la deposición de los filtros basados en CC.	79
4.5	Implementación practica del filtro fotoluminiscente de CdS, CdSe y CdTe.	80
Capítulo 5. Implementación de pruebas y resultados obtenidos.		
5.1	Pruebas de morfología, composición química, absorbancia y fotoluminiscencia de los filtros de CdS, CdTe y CdSe.	82
5.2	Pruebas de caracterización de las celdas solares de Perovskite desarrolladas con y sin filtro fotoluminiscente.	88
5.3	Análisis comparativo de resultados obtenidos con los resultados reportados por otros autores.	90
Capítulo 6.		
6.1	Conclusiones.	93
6.2	Trabajo futuro.	94
	Anexos	95
	Referencias	112

Capítulo 1.

Marco teórico.

En este capítulo se presenta una reseña de conceptos básicos de las principales áreas que sustentan este trabajo. Se introducen conceptos fundamentales de física de semiconductores, la clasificación y propiedades de materiales semiconductores inorgánicos, el carbono como elemento base de materiales orgánicos, el perovskite de haluro y los calcogenuros de cadmio, CdS, CdSe y, CdTe. Adicionalmente, se describen de manera conceptual las estructuras básicas de celdas solares orgánicas y el funcionamiento de los filtros de conversión descendentes de longitud de onda.

1.1 Conceptos básicos.

Son varias las condiciones que deben darse para la proliferación de la vida, entre ellas la necesidad de existencia de tierra, agua, oxígeno, y luz; sin embargo de estas condiciones básicas para la vida, el fenómeno de irradiación de calor y de luz (irradiación de fotones) específicamente el flujo radiactivo electromagnético ha impulsado al ser humano en su desarrollo evolutivo y tecnológico [1]. Para superar el reto energético del futuro y encontrar una fuente sustentable no fósil y de preferencia *inagotable*, capaz de solventar la creciente necesidad de energía, la energía proveniente del sol es el recurso que puede ser utilizado aprovechando su potencial infinito. *El sol es una fuente natural de energía que cumple la condición de ser noble con la naturaleza e inagotable en la perspectiva de visión del tiempo humano*, el aprovechamiento de su energía requiere el desarrollo e implementación de tecnologías innovadoras en las diferentes áreas de las energías.

1.1.1 El Fotón y el espectro de radiación solar.

La luz se emite y se absorbe como radiación electromagnética denominada fotones [2]. El fotón es una partícula elemental sin masa, sin carga, y se desplaza en el vacío a la velocidad de la luz. A diferencia de los objetos comunes, los fotones no pueden verse directamente, lo que se conoce de ellos proviene de los resultados observados de su emisión o absorción. Las interacciones fundamentales entre la materia y la energía radiante se dan entre fotones

y cargas, las cargas libres (débilmente enlazada a un átomo), emiten radiación electromagnética cuando se aceleran o cambian de nivel o banda de energía, si una carga se acelera de manera no uniforme irradia energía. Una partícula libre cargada puede absorber o emitir espontáneamente un fotón [3].

La radiación electromagnética incluyendo la luz solar está formada por fotones que llevan cantidades específicas de energía, descrita por la ecuación de Planck $E_{\lambda} = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck, λ la longitud de onda de la radiación y c la velocidad de la luz en el vacío. Solo fotones con energía mayor a la energía de la banda prohibida “bandgap” (E_g) del material semiconductor podrán crear pares electrón-hueco y contribuir al proceso de conversión de energía. Debido a esto la composición espectral de la luz incidente es una consideración importante para el diseño de dispositivos fotovoltaicos eficientes. La gran distancia del sol hasta la tierra implica que solo aquellos fotones emitidos directamente hacia la tierra contribuyen al espectro solar recibido, mostrado en la **figura (1.1)**.

Para fines prácticos, se considera que la luz solar llega a la tierra como un manojito de rayos paralelos. Es decir, un haz paralelo o colimado de fotones. Justo por encima de la atmosfera la intensidad promedio de radiación es de 1353 W/m^2 y la distribución espectral se conoce como Masa de Aire Cero (air mass zero, AM0) [4]. La masa de aire es una medida de cómo la absorción de la atmosfera afecta el contenido espectral y la intensidad de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra. El número de masa de aire está dado por $Air\ mass = 1/\cos\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia ($\theta = 0$ cuando el sol se encuentra en el cenit). El número de masa de aire siempre es mayor o igual a uno en la superficie de la tierra. Un estándar ampliamente utilizado para comparar el rendimiento de celdas solares es el espectro AM1.5 ($\theta = 48, 2^\circ$) normalizado a una densidad de potencia total de 1 kW/m^2 . El contenido de la luz solar en la superficie de la tierra también incluye una componente difusa o indirecta debido a la dispersión y reflexión en la atmosfera, y puede abarcar hasta el 20 % de la luz incidente en la celda solar. El número de masa de aire, distingue además si el espectro incluye o no la componente difusa. El espectro AM1.5G (global) incluye la componente difusa y está diseñado para módulos de placa plana y tiene

una potencia de 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2), mientras que el AM1.5D (directo), el cual está definido para el trabajo de concentradores solares, incluye el haz directo del sol más la componente circumsolar en un disco de 2.5 grados alrededor del sol. El espectro circumsolar directo tiene una densidad de potencia integrada de 900 W/m^2 .

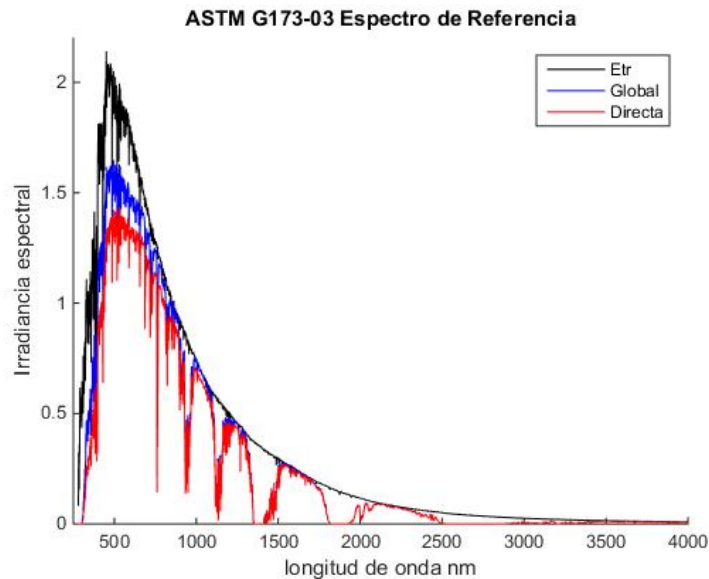


Figura 1.1 Espectro de radiación solar, estándar AM0, AM1.5G y AM1.5D.

1.1.2 Efecto fotoeléctrico.

El efecto fotoeléctrico consiste en la liberación de electrones en la superficie de un cuerpo sólido o en un líquido cuando absorbe energía radiante, este proceso de liberar un electrón cuando se absorbe un fotón es el fenómeno que ocurre en la celda fotovoltaica. Generalmente las superficies metálicas y los no metales también emiten [5], tal como se muestra en la **figura (1.2)**. El físico Heinrich Rudolf Hertz, demostró que la energía radiante (luz) y el calor son radiaciones electromagnéticas. El físico Albert Einstein en 1905 recurrió a la hipótesis de Planck (1900) y supuso que la luz, cuando choca con el metal, se comporta como un chorro de partículas (fotones). Según Einstein, el mecanismo del efecto fotoeléctrico era muy simple. Un fotón incidente entrega toda su energía a un electrón del metal, si esa energía es mayor que la energía necesaria para arrancarlo del átomo metálico (Trabajo de extracción o energía de umbral), el electrón saldrá expulsado con cierta energía cinética. De acuerdo con el principio de conservación de la energía, la energía del fotón será

igual a la suma del trabajo de extracción (W_{extr}) y la energía cinética del electrón (E_{cin}) eyectado tal como se muestra en la ecuación (1).

$$E_{foton} = W_{extr} + E_{cin} \quad (1)$$

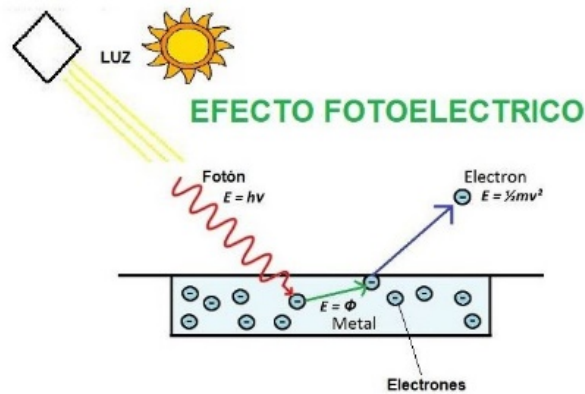


Figura 1.2 Ilustración del efecto fotoeléctrico.

1.1.3 Estado Sólido y materiales semiconductores.

El estado sólido es una de las cuatro formas esenciales de la materia, junto al estado líquido, el gaseoso, y plasmático, llamados también estados de agregación. Los semiconductores son el grupo de materiales cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de los metales y la de los aislantes. La conductividad de estos materiales puede alterarse en órdenes de magnitud mediante cambios en temperatura, excitación óptica, y contenido de impurezas. La dispersión o separación de las distintas longitudes de onda según las propiedades eléctricas de los materiales cuando las capas de la celda fotovoltaica son atravesadas, hace de los materiales semiconductores una elección natural para fabricar celdas solares. La mayoría de los semiconductores de interés fotovoltaico se utilizan en su forma cristalina (aunque no siempre, como el caso de celdas de silicio amorfo).

En un material cristalino ideal, los átomos se encuentran dispuestos de forma perfectamente periódica, formando una red cristalina que contiene toda la información necesaria para reconstruir la ubicación de los átomos en el cristal. En un semiconductor cristalino no dopado las cargas solo pueden ubicarse en banda de valencia o en la banda de conducción, las cuales están separadas por la banda de energía prohibida llamada

“bandgap” y su comportamiento esta descrito por la solución de la ecuación de Schrödinger [6].

En la mayoría de los materiales en general, a una temperatura de cero grados Celsius, los estados electrónicos se encuentran todos ocupados hasta el nivel de Fermi (E_F), y el resto de ellos se encuentran vacíos (Estadística de Fermi-Dirac). Si el E_F se encuentra dentro de una de las bandas permitidas (de valencia o de conducción), los electrones tienen estados disponibles separados por muy poca energía ($\sim \mu\text{eV}$), por lo que conducen mucha corriente al aplicarse un pequeño voltaje y el material se comporta como un conductor. Por otro lado, si el E_F se encuentra dentro de una banda prohibida, los electrones llenan la banda inmediatamente inferior a este (banda de valencia) y la banda superior se encuentra vacía (banda de conducción). Los electrones no tienen estados energéticamente cercanos disponibles para moverse y el material es un aislante. En un semiconductor el E_F se encuentra dentro de la banda prohibida, pero es posible doparlo con impurezas donadoras y aceptoras que introducen niveles intermedios dentro de la banda prohibida, que permiten la conducción a voltajes moderados a temperatura ambiente. Los donadores aportan un electrón al ionizarse y se encuentran cerca de la banda de conducción, mientras que los aceptores capturan un electrón al ionizarse dejando un estado vacío en la banda de valencia. Estos estados vacíos se comportan como portadores de carga positiva y se denominan huecos.

1.1.4 El carbono elemento base de los materiales orgánicos.

El Carbono es el 6^{to} elemento de la tabla periódica, lo que significa que posee 6 electrones de valencia en su última órbita. El carbono es el elemento más importante debido a que es el elemento central en los compuestos necesarios para la vida. La mayoría de los compuestos que se encuentran en los seres vivos se conocen o denominan como compuesto orgánico, que son sustancia constituida de dos o más elementos siendo la molécula la parte más pequeña. Los compuestos orgánicos forman las células y otras estructuras de los organismos que llevan a cabo procesos vitales, sin este elemento químico la vida sería diferente a como la conocemos. La razón por la cual el carbono es tan básico para la vida es la capacidad para formar enlaces estables con muchos elementos, incluido él mismo. Esta

propiedad permite que el carbono forme una gran variedad de moléculas muy grandes y complejas. De hecho, hay casi 10 millones de compuestos a base de carbono en los seres vivos [7]. Sin embargo, los millones de compuestos orgánicos se pueden agrupar en solo cuatro tipos principales: carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos. De los cuales los carbohidratos, proteínas y ácidos nucleicos están formados por cadenas grandes de moléculas llamadas macromoléculas, construidas a partir de moléculas más cortas llamada monómeros. Con el carbón se construyen las cadenas de polímeros semiconductores, ya que estos están hechos de plásticos sencillos y por tanto combinan flexibilidad, resistencia, y elasticidad con la conductividad de un metal, proporcionando buenas movilidades de carga.

1.1.5 Perovskite de haluro

Una de las perovskita más populares es la basada en metilamonio tri-ioduro de Plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), conocida como perovskite de haluro. Actualmente lo que se conoce de esta perovskita es que es un material híbrido novedoso con características que satisface los requerimientos para ser utilizado como semiconductor [8]. Es utilizado en celdas fotovoltaicas híbridas orgánico-inorgánico generalmente como capa activa (tipo N) en el diseño de dispositivos fotovoltaicos. Tal como observa en la **figura (1.3)**, la estructura general de la perovskita o perovskite es ABX_3 , donde "A" y "B" son cationes y "X" es un anión. Los cationes "A" y "B" pueden tener una variedad de cargas y dependiendo de la unión de materiales ABX_3 que constituyen la perovskita, adquiere diferentes características y propiedades químico-físicas. Su red atómica o cristalización se forma a través de uniones covalentes o semicovalente de doble enlace atómico, los diferentes componentes que constituyen a los elementos A, B o X comparten iones de manera intersticial. Es una aleación en la que en las cavidades o espacios intersticiales en la red cristalina se agrupan átomos o iones de algún elemento de la aleación.

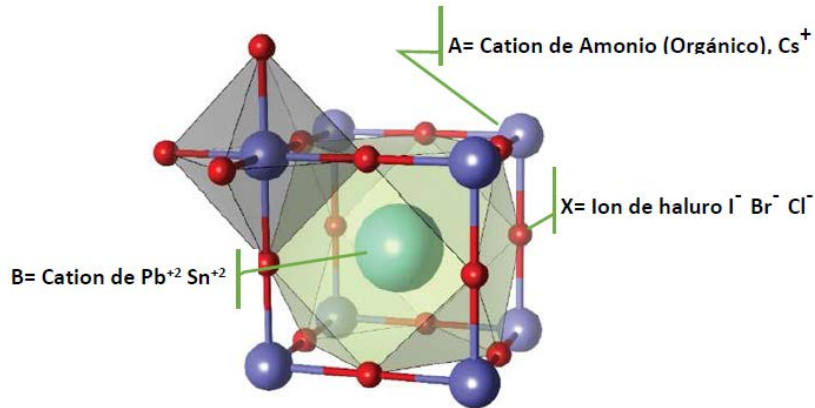


Figura 1.3 Cristal de perovskite de haluro. A = Un catión orgánico - metilamonio (CH₃NH₃⁺) o formamidinio (NH₂CHNH₂⁺), B = Un gran catión inorgánico, generalmente plomo (II) (Pb²⁺), X₃ = Un anión halógeno ligeramente más pequeño, generalmente cloruro (Cl⁻) o yoduro (I⁻).

La **figura (1.4)** muestra la estructura cristalina de la perovskita con forma ABX₃. En la estructura del lado izquierdo el átomo B esté en la posición $\langle 0, 0, 0 \rangle$, mientras que en la estructura del lado derecho el átomo (o molécula) A esté en la posición $\langle 0, 0, 0 \rangle$, ambas son equivalentes. Para obtener una perovskita estable existe un requisito imprescindible basado en los tamaños de los iones que la forman. Una ligera distorsión puede producir notables modificaciones en la red cristalina, dando lugar a configuraciones inestables e incluso disminuir el número de coordinación de cada anión. En el año 1926, V. M. Goldschmidt creó un modelo para evaluar la estabilidad de las perovskitas dependiendo del radio iónico de los iones que la forman y se describe en la ecuación (2) [9]. Esta fórmula recibe el nombre de factor de tolerancia de Goldschmidt (TF), y predice tanto la estabilidad como la distorsión que se produce en la estructura cristalina. Se ha reportado por diferentes autores que para que una perovskita ABX₃ de haluro sea estable deberá tener un factor de tolerancia entre 0.77 a 1.10 [10, 11].

$$TF = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} \quad (2)$$

En la ecuación (2) r_a y r_b son los radios iónicos de los cationes A y B, respectivamente, mientras que r_x es el radio correspondiente al anión X.

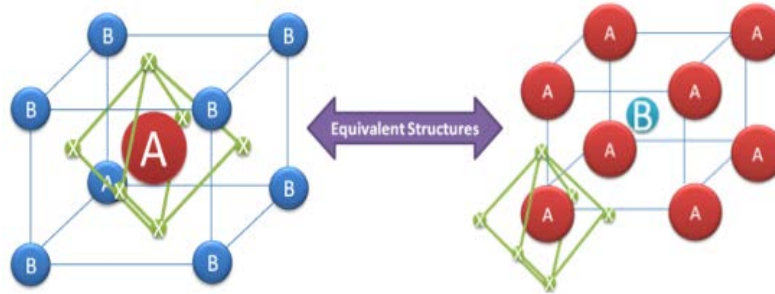


Figura 1.4 Estructura cristalina de perovskita genérica de la forma ABX_3 .

1.1.6 Propiedades y limitaciones de perovskite de haluro.

El perovskite de haluro es un material de gran interés en el área de dispositivos fotovoltaicos debido a las propiedades físicas y químicas que presenta al ser un material compuesto divalente (ambipolar) de fácil sintetización a temperatura ambiente. La **figura (1.5)** muestra varios tipos de iones de haluro que se pueden utilizar para controlar las propiedades físicas de la perovskita. La posición que ocupa el ion de haluro en la fórmula ABX_3 , es X, y facilita el control de la banda prohibida al variar el tamaño de las partículas. Las perovskitas de haluro solo pueden albergar cationes de metales inorgánicos, como Pb^{2+} , Sn^{2+} y Ge^{2+} , con un estado de valencia de 2^+ para satisfacer la neutralidad de carga. Esto significa que la diversidad en términos de composición puede estar muy limitada en comparación con otras perovskitas que también pueden aceptar cationes trivalentes y tetravalentes en el sitio B. Esta limitación, sin embargo, se compensa con la posibilidad de síntesis a baja temperatura de perovskitas de haluro en comparación con las perovskitas de óxido. Esto ha permitido el desarrollo de una nueva clase de materiales llamados perovskitas de haluro híbridas inorgánicas y orgánicas. En estas nuevas perovskitas, con modificaciones en la banda de conducción principalmente en los orbitales p de los átomos metálicos, por ejemplo un solo cambio en el halógeno, permite desplazar la emisión del material desde la región del azul al infrarrojo cercano [12], tal como se muestra en la **figura (1.6)**. Las perovskitas híbridas inorgánicas y orgánicas presentan una estructura iónica, esto las diferencia de un semiconductor convencional, las hace solubles en agua y disolventes polares por ello son consideradas hidrófilas, esta propiedad les permite la formación de

cristales a temperatura ambiente en tiempos cortos, con lo que es posible lograr una cristalización de gran calidad.

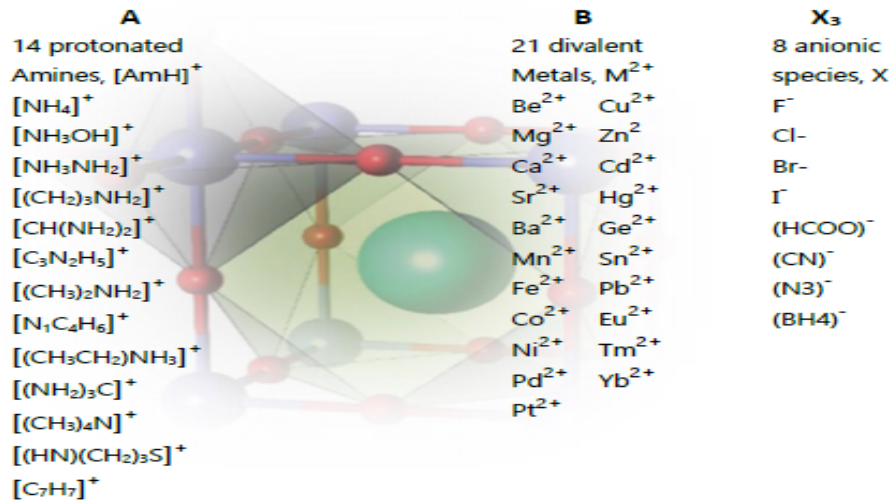
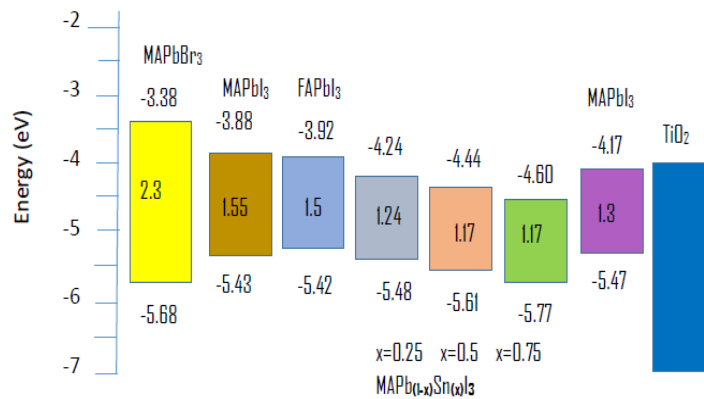


Figura 1.5 Materiales que forman un perovskite estable de acuerdo a la teoría de Goldschmidt. Se calcularon 2352 TF, de los cuales 742 (562 basados en aniones orgánicos, 180 basados en haluros) se encuentran en el rango de $0,8 < TF < 1$.

Otras ventajas que presentan las perovskitas híbridas frente a otros materiales son sus altos coeficientes de absorción y sus bajas energías de excitación. Ambas propiedades los hacen tener una alta generación de portadores. Adicionalmente, la perovskita tiene una alta tolerancia a la presencia de defectos. Los defectos presentes en el material son críticos para la movilidad y vida de los portadores, y afectan de manera negativa tanto a la recombinación como al rendimiento obtenido en determinadas aplicaciones.



(a)

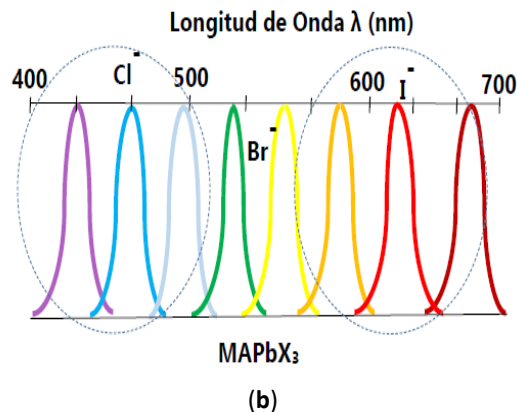


Figura 1.6 (a) Estructuras perovskite con nivel energía según composición química 3D. MA (Metil Amonio, CH_3NH_3) y FA (Formamidinio ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2$)). (b) Desplazamiento de espectro de emisión por cambio del halógeno en la estructura ABX_3 de la perovskita.

Las limitaciones más importantes que presentan las perovskitas de haluro son similares al resto de perovskitas. Principalmente, tienen baja estabilidad en condiciones de humedad, temperatura y oxígeno ambiental. Esta susceptibilidad se manifiesta como degradación química y estructural consecuencia de la baja energía de formación de estos materiales y de la posibilidad de configurar la red cristalina con diferente composición. En particular, numerosos estudios han demostrado que las perovskitas con estructura 3D son altamente susceptibles a la degradación por la humedad [13]. Por ejemplo es conocido que la perovskita con fórmula MAPbI_3 forma fases hidratadas tras la exposición a altos niveles de humedad. Para superar esta limitación se ha encontrado que es adecuado reemplazar el catión orgánico A (metilamonio) por uno de mayor tamaño (formamidinio), consiguiendo un aumento de la hidrofobia del material. También se ha propuesto cambiarlo por uno de carácter inorgánico (cesio), aportando una mayor estabilidad térmica. O incluso por una mezcla de ambos cationes, resultando finalmente en una menor degradación del material tanto térmica como en presencia de agua.

1.1.7 Heteroestructura PEDOT: PSS.

El Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) conocido como PEDOT: PSS es una mezcla polimérica formada por un polication conductor, poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y polianión poli (estirenosulfonado) (PSS) [14]. Se usa ampliamente como material electrodo en aplicaciones de electrónica plástica, también es utilizado como ánodo en

celdas solares poliméricas de heterounión. Posee propiedades electrónicas, mecánicas y ópticas de un material semiconductor orgánico conjugado de tipo P que se une con facilidad a polímeros de tipo n. En dispositivos fotovoltaicos de unión pn fabricados con perovskite, el PEDOT: PSS es utilizado para favorecer la extracción de huecos e igualar la superficie rugosa del ITO. Las propiedades de conducción en películas delgadas de PEDOT: PSS pueden variar en varios órdenes de magnitud, dependiendo del método por el cual se procesa y convierte en una película delgada, las razones de este comportamiento son esencialmente desconocidas. Pero se conoce que el transporte de carga electrónica es anisotrópica que tiene correlación morfológica debido a la condición de separación de fase entre los dos materiales PEDOT y PSS, que están estrechamente relacionados con las condiciones ambientales de temperatura y recocido al momento de la deposición sobre el sustrato.

1.1.8 Calcogenuros de cadmio.

Los materiales compuestos por elementos de los grupos II y VI de la tabla periódica se denominan materiales semiconductores II-VI. Estos materiales, a temperatura de cero absoluto se comportan como aislantes, pero fuera de esta temperatura presentan propiedades de conducción y aislamiento dependientes de la temperatura. En estos compuestos el catión es cadmio (Cd) y los aniones se toman de la lista de calcógenos (oxígeno, azufre, selenio, telurio) del grupo VI de la tabla periódica, el resultado es un grupo de materiales (CdO, CdS, CdSe, CdTe) que se denomina calcogenuros de cadmio (CC). Generalmente, estos materiales se sintetizan como estructura Zinc blende (cúbica) y presentan propiedades semiconductoras [15, 16]. La tabla (1) muestra las propiedades más importantes de los CC en su forma burda o a granel. Estas propiedades convierten a los CC en materiales ideales para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y energía fotovoltaica [17 - 19]. En la actualidad, los semiconductores II-VI atraen la atención de muchos investigadores por sus notables propiedades físicas que los hacen lograr el confinamiento tridimensional de los portadores de carga y aumentar el número de átomos superficiales [20]. Estos semiconductores en forma cristalina se han convertido en el centro de atención debido a su estructura de banda prohibida sintonizable [21], alto coeficiente de extinción [22, 23] y posible generación de múltiples excitones [24].

Tabla (1). Propiedades más importantes de los CC en su forma burda.

Compuesto CC	Estructura	$E_{gap}(eV)$	Constante de red (Å)	Densidad (Kgm^{-3})
CdO	FCC	2.16	4.69	8150
CdS	Wurtzita	2.49	4.13/6.71	4820
CdSe	Wurtzita	1.74	4.3/7.01	5810
CdTe	Zinc blende	1.43	6.48	5870

En especial estos materiales en forma nanoestructurada poseen características funcionales que no poseen en su forma burda o a granel. Cuando estos materiales llegan a tamaños de 2 nm o menos forman una subclase con propiedades adicionales que pueden ser utilizados en tecnologías avanzadas [25]. Las estrategias de combinaciones anión - catión posibles para sintetizar los CC se encuentra en la **figura (1.7)**. En especial los QDs con estas combinaciones revelan una extraordinaria relación entre las características ópticas y ancho de la banda prohibida con el tamaño del QD. Estos materiales muestran un potencial en aplicaciones para dispositivos fotónicos y optoelectrónicos debido a la posibilidad de ajustar sus propiedades eléctricas y ópticas con el tamaño de las partículas [26 – 29].

	II	III	IV	V	VI
2		5 B	6 C	7 N	8 O
3		13 Al	14 Si	15 Zn	16 S
4	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
5	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te

Figura 1.7. Parte de la tabla periódica que muestra los componentes cationes y aniones de cadmio de los grupos semiconductores II-VI.

1.1.9 Calcogenuro sulfuro de Cadmio CdS

El sulfuro de cadmio (CdS) es un compuesto binario formado por cadmio y azufre. De forma burda o a granel tiene una estructura de tipo Wurtzita hexagonal, con un punto de fusión de 1600 °C, es insoluble en agua, pero soluble en ácidos minerales diluidos [30]. Es un semiconductor de tipo n que muestra conductividad debido a las vacantes de azufre. A

temperatura ambiente, el CdS tiene un valor de banda prohibida (B_g) de 2.42 eV [31], lo que lo convierte en un candidato ideal para detectar la luz visible [32]. El CdS se puede combinar con CdSe o CdTe para formar aleaciones ternarias con B_g ajustable que actualmente son utilizados para la fabricación de fotodetectores sintonizables [33]. El CdS de forma nanoestructurada posee propiedades físicas, químicas, eléctricas, ópticas y de transporte de cargas excepcionales. El CdS de 2.5 nm de tamaño tiene un punto de fusión bajo de 400 °C [30], con un ancho de banda prohibida de 3.85 eV [34]. Las nanoestructuras de CdS se pueden ajustar fácilmente para emitir diferentes longitudes de onda dentro del rango de luz visible variando proporciones iniciales de Cd y S [35].

1.1.10 Calcogenuro seleniuro de cadmio (CdSe)

El seleniuro de cadmio (CdSe) es un material binario compuesto de cadmio y selenio que muestra una conductividad de tipo n y tiene una banda prohibida de 1.74 eV a temperatura ambiente. La masa molecular del CdSe es de 191.37 g/mol, y su apariencia es de un material de color rojo oscuro [36], puede tener estructuras tanto hexagonales como cúbicas. En la actualidad, en comparación con su presentación de manera burda o a granel, los nanomateriales de CdSe son uno de los compuestos semiconductores más atractivos para diversas aplicaciones modernas. Al igual que los otros CC, las propiedades eléctricas y ópticas de los nanomateriales de CdSe dependen del tamaño, y debido a su banda prohibida sintonizable juega un papel importante en los dispositivos que cubren todo el espectro de luz visible [37]. El recubrimiento de este compuesto binario con polímeros hidrofílicos les permite ser solubles en agua y proteger las propiedades fotofísicas del núcleo de CdSe asegurando dimensiones relativamente compactas. Cuando se sintetizan QDs de CdSe recubierto con otro material, este material caparazón ofrece los estados trampa de superficie, lo que aumenta la fluorescencia y hace que las nanoestructuras se apliquen en campos de etiquetado biológico y dispositivos emisores de emisión luz.

1.1.11 Calcogenuro Teleniuro de cadmio (CdTe)

El telurio de cadmio (CdTe) es un elemento binario compuesto de cadmio y telurio. Es un semiconductor de banda prohibida directa con un ancho de 1.56 eV. Este compuesto de manera nanoestructurada tiene una banda prohibida en el rango de 1.5 y 2.1 eV. La conductividad térmica de estos nanomateriales los hace adecuados para su uso en aplicaciones termoeléctricas. El CdTe es un semiconductor que cubre una porción única del espectro solar y tiene un alto coeficiente de absorción que lo convierte en un material apropiado para su uso en dispositivos fotovoltaicos [38], diodos emisores de luz [39] y nanoportadores de fármacos [40]. El CdTe ha sido utilizado como material ventana para celdas solares de heterounión para evitar la recombinación de portadores fotogenerados, lo que en consecuencia mejora la eficiencia de las celdas [41]. En el área fotovoltaica, el CdTe se ha utilizado para fabricar celdas solares con indio y cobre, el cual puede actuar como capa ventana o capa activa o absorbidora dependiendo de la estructura del dispositivo o fotodetector [42]. Crisp et al. Desarrollaron celdas solares tipo tándem de CdTe-PbS con una eficiencia de conversión de energía del 40 % [43]. Las capas absorbentes de CdTe y PbS se depositan en secuencia a través de una unión de túnel ZnTe-ZnO. En el campo de la medicina, los QD de CdTe se han utilizados en un dispositivo de detección para analizar el comienzo y el desarrollo de enfermedades [44, 45].

1.1.12 Tipos de enlaces atómicos, o cristalización de red de los materiales

En los materiales semiconductores la unión de átomos forma estructuras cristalinas, los átomos poseen niveles energéticos y el agrupamiento de gran cantidad de átomos origina niveles de energía, que podemos identificar como bandas, tal como se muestra en la **figura (1.8)**, una de conducción y otra de valencia. Para materiales orgánicos estas bandas se conocen como LUMO (“Lowest Unoccupied Molecular Orbital” equiparable a banda de conducción) y HOMO (“Highest Occupied Molecular Orbital” equiparable a banda de valencia). La distribución de electrones en las bandas ocupadas de mayor energía determina las propiedades electrónicas del material.

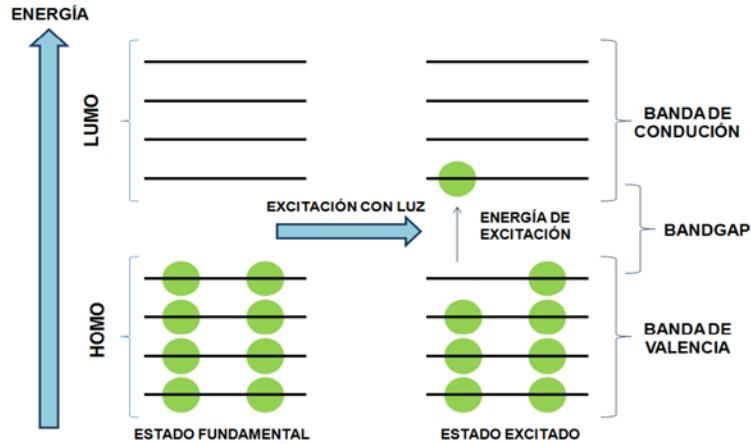


Figura 1.8 Esquema de niveles de banda del HOMO y LUMO de una molécula equivalente a un material metálico. Cada círculo representa un electrón en un orbital; cuando irradianos con una frecuencia lo suficientemente alta, se absorbe un fotón de luz por un electrón en el HOMO, saltando al LUMO.

La fuerza que mantiene la unión atómica dentro de los compuestos, se llama enlace químico y este se divide en varias clases, según las propiedades de los compuestos. Los Materiales se integran (enlazan) a niveles atómicos y moleculares (unión de dos o más átomos), de los tipos de enlaces más importantes son: Enlace Iónicos siendo cuando transfiere un electrón o más de uno a un átomo o grupo de átomos a otro. Enlace Metálico Es un enlace primario y fuerte, se da entre los átomos metálicos de un mismo elemento en su estado sólido, que constituyen estructuras sumamente compactas y estrechas entre sí. Enlace Covalentes, referido al enlace cuando comparten uno o más pares de electrones entre dos átomos no metálicos y de cargas electromagnéticas altas. La teoría de bandas explica la conductividad eléctrica de diferentes tipos de materiales, en materiales semiconductores a 0 K (Kelvin) todos los electrones se encuentran en la banda de valencia por tal motivo no hay conductividad, conforme aumenta la temperatura la conductividad aumenta. La luz incidente en un semiconductor produce movimiento de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción produciéndose la conductividad eléctrica.

1.1.13 Estructura básica de una celda solar unitaria orgánica

En general existen dos tipos de estructuras de dispositivos fotovoltaicos orgánicos, el dispositivo fotovoltaico orgánico de polímeros conjugados (ordenados y desordenados) y el dispositivo fotovoltaico orgánico de polímeros heteroestructurados. La **figura (1.9a)** muestra la estructura de un dispositivo fotovoltaico orgánico de polímeros conjugados

desordenados. En esta estructura los polímeros aceptor y donador están mezclados en la misma capa, a la cual se le conoce como capa conjugada. Esta capa es la capa activa o absorbente del dispositivo y en ésta se realiza la disociación de polarones. La **figura (1.9b)** muestra la estructura de un dispositivo fotovoltaico de polímeros conjugados ordenados donde los polímero aceptor y donador están intercalados pero separados en una capa cada uno. En esta estructura la capa de donadores es la capa activa o absorbente de la celda y la disociación de polarones se lleva realiza en la interface entre ambas materiales. Las dos estructuras descritas anteriormente cuentan con un sustrato de vidrio altamente transparente que se utiliza como soporte del dispositivo. Sobre el sustrato de vidrio se encuentra depositada una capa de óxido conductor transparente (TCO) que funciona como contacto frontal [46]. Finalmente, una capa de contacto de metal que actúa como contacto posterior. Esta capa debe tener una función de trabajo alta para formar un contacto óhmico con el polímero. Adicionalmente, puede existir una capa selectora de huecos (HSL) entre el material TCO y los polímeros, la cual favorece la recolección de huecos. De la misma manera puede existir una capa selectora de electrones (ESL) entre los polímeros y el contacto posterior, la cual favorece la recolección de electrones.

La **figura (1.10)** muestra la estructura de un dispositivo fotovoltaico orgánico heteroestructurado. Esta estructura está formada de un apilado de capas donde cada capa está asignada a un material diferente. En esta estructura la capa activa o absorbidora siempre será la capa de donadores y la disociación de fotones se realiza en la interface entre la capa del material de donadores y aceptores. Igual que en las estructuras descritas anteriormente, el dispositivo heteroestructurado cuenta con un sustrato de vidrio altamente transparente que se utiliza como soporte del dispositivo. Sobre el sustrato de vidrio se encuentra depositada una capa de óxido conductor transparente (TCO) que funciona como contacto frontal. En el otro extremo del dispositivo cuenta con una capa de contacto de metal que actúa como contacto posterior. Adicionalmente, puede existir una capa selectora de huecos (HSL) entre el material TCO y el polímero donador, la cual favorece la recolección de huecos. De la misma manera puede existir una capa selectora de

electrones (ESL) entre el polímero aceptor y el contacto posterior, la cual favorece la recolección de electrones.

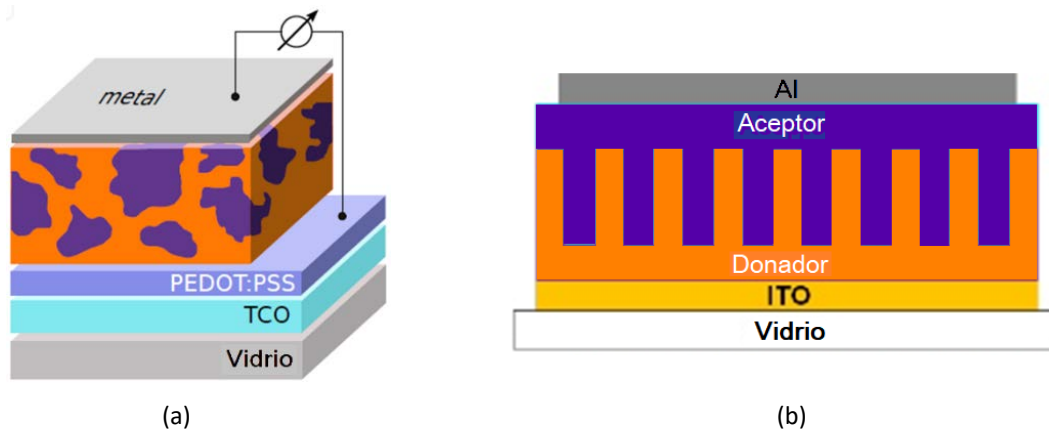


Figura 1.9. Estructuras de dispositivos fotovoltaicos orgánicos de polímero conjugado: (a) con polímeros desordenados (b) con polímeros ordenados.

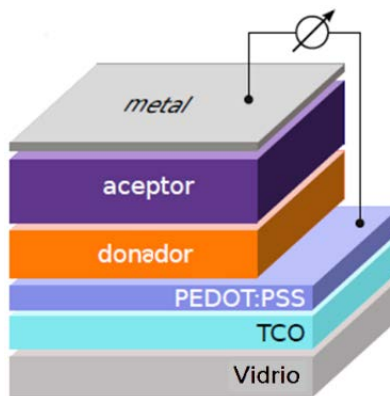


Figura 1.10. Estructuras de dispositivos fotovoltaicos orgánicos heteroestructurados.

En ambos casos, el dispositivo fotovoltaico orgánico de polímeros conjugados y el dispositivo fotovoltaico orgánico de polímeros heteroestructurados, la secuencia de capas puede tener dos orientaciones: orientación convencional (OPV) y orientación invertida (IOPV). Por ejemplo, para el caso de un dispositivo fotovoltaico de polímeros conjugado desordenado la **figura (1.11a)** muestra el orden de las capas. La capa activa formada por un polímero absorbente de fotones está intercalada en un lado por el cátodo que es un electrodo de metal de baja función de trabajo seguido de una capa selectiva de electrones. La capa selectiva de electrones funciona como un potenciador de la liberación de electrones de los metales [47, 48]. En el otro lado de la capa activa hay una capa selectiva de huecos que funciona como un potenciador de liberación de huecos y el ánodo que es un óxido de

metal conductor transparente ITO. En funcionamiento, la estructura es impactada por el espectro incidente de luz solar, los fotones son absorbidos por la capa activa, los electrones del nivel HOMO de los materiales donantes se excitan a un nivel de energía superior y se forman excitones dentro de los materiales donantes. Estos excitones se difunden a la interfaz entre el material donante y el material aceptor. En la interfaz, los excitones se disocian en electrones y huecos debido al gradiente de potencial químico que allí existe. Luego, los electrones y los huecos se desplazan hacia el cátodo y el ánodo, donde se recolectan para formar un flujo de corriente, como resultado del campo eléctrico externo producido por los contactos metálicos.

Por otro lado, en un dispositivo fotovoltaico invertido (IOPV), como el que se muestra en la **Figura (1.11b)**, la posición de la capa selectiva de electrones se intercambia con la de la capa selectiva de huecos. Los electrones fotogenerados en la capa activa son recolectados por una capa de ITO modificado (el ITO es modificado por óxidos metálicos de tipo n o carbonatos metálicos) [49 - 51], mientras que los huecos fotogenerados son recolectados por un metal con alta función de trabajo. Estas celdas solares poliméricas se describen como invertidas porque los electrones fluyen en dirección opuesta a las de las estructuras OPV convencionales. Los electrones y los huecos desplazados son impulsados por un campo eléctrico externo generado por la asimetría de los contactos (electrodos con diferentes funciones de trabajo).

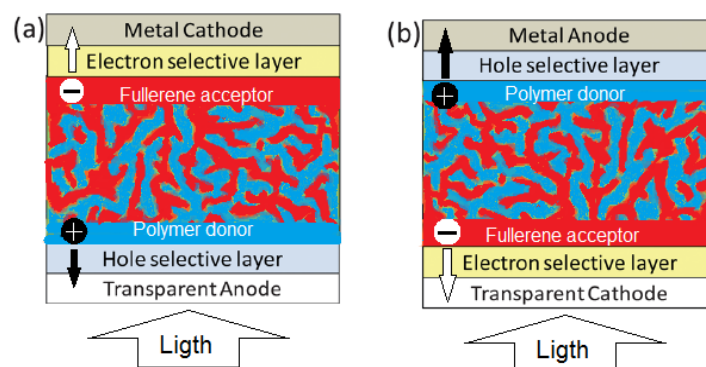


Figura 1.11 Estructuras de celdas solares orgánicas: a) convencional (OPV), y b) invertida (IOPV).

1.1.14 Filtros fotoluminiscentes espectrales

Los filtros fotoluminiscentes espectrales son dispositivos que se utilizan para absorber, de la luz incidente, un rango o espectro específico de longitudes de onda y retransmitirlo en otro rango o espectro específico de longitudes de onda, tal como se muestra en la **figura (1.12)**. Por ejemplo, de manera práctica para una celda solar, consiste en colocar en la parte frontal de la celda una capa de un material que absorba la energía luminosa proveniente en longitudes de onda que no se desea que impacte en la celda y la retransmita a longitudes de onda que la celda absorba mayoritariamente.

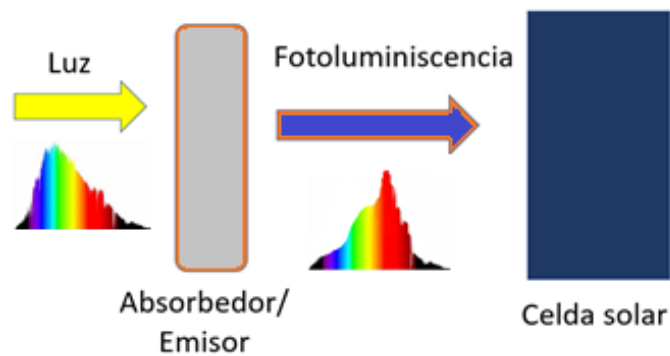


Figura 1.12. Esquema de la función de un filtro fotoluminiscente espectral.

En la literatura se encontró que se han propuesto diferentes esquemas y técnicas para mejorar la eficiencia de las celdas solares por encima del límite teórico del 30 % calculado por Shockley y Queisser para celdas convencionales [52]. La **figura (1.13)** muestra un esquema de las diferentes pérdidas en una celda solar causadas por reflexión, recombinación, pérdidas resistivas y pérdidas térmicas. La pérdida más común se debe a la absorción de fotones que tienen una energía mayor a la banda prohibida de la capa activa o material absorbedor, lo que conduce a la termalización de los portadores de carga. La termalización de los portadores de carga se puede evitar con la ayuda de materiales de conversión descendente (CD). Por otro lado, las causas de pérdida debidas a que el fotón tiene una energía menor que la banda prohibida de la capa activa o material absorbedor se pueden solucionar con la ayuda de materiales de conversión ascendente (CA), Trupke et al, realizó una evaluación teórica de estos esquemas en celdas solares de silicio, las eficiencias logradas son entre 38.6 y 47.7 % [53, 54] para ambos métodos (CD y CA), respectivamente.

Se ha reportado el uso de materiales como el Er^{3+} como material de conversión ascendente, el cual presentó un aumento en la respuesta espectral en el rango de longitud de onda de 1489 - 1580 nm para una celda solar bifacial. Xu et al., demostró una mejora significativa en la eficiencia de celdas solares al agregar un tinte fluorescente orgánico en el electrolito líquido donde el fotón no absorbido pasa por un proceso de conversión descendente [55]. Shpaisman et al., propuso la combinación de conversión ascendente y generación de excitones múltiples (MEG) para mejorar la eficiencia de conversión de celdas solares de homo unión hasta en un 49 % [56].

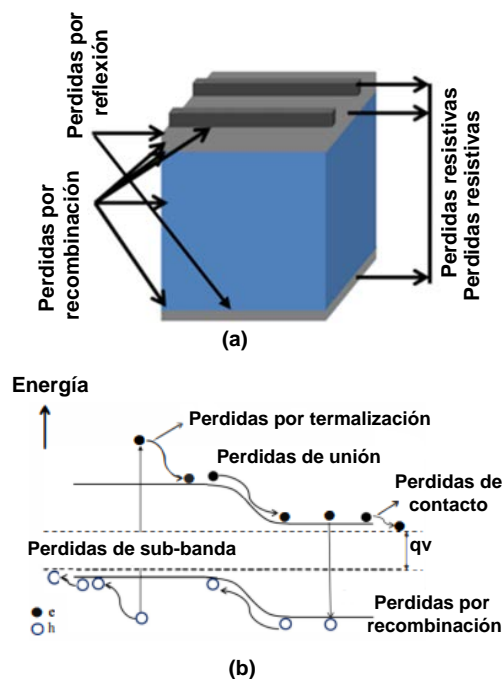


Figura 1.13. Pérdidas en una celda solar, (a) en el diagrama esquemático de la celda, y (b) en el diagrama de bandas de la celda.

1.1.15 Conversión ascendente de longitud de onda

La conversión ascendente (CA) es un proceso óptico no lineal en el que al menos dos fotones de baja energía (región del infrarrojo cercano) se convierten en un fotón de alta energía (región visible) [57, 58]. La conversión CA es la más adecuada para las celdas solares que tienen una banda prohibida muy ancha. Los materiales y técnicas de CA son ampliamente utilizados en aplicación de captación de luz, tecnología de visualización, sensores de temperatura, iluminación de estado sólido, almacenamiento de datos ópticos y terapia médica. Los materiales de CA se pueden incorporar a celdas solares híbridas con películas

delgadas y cristalinas. La **figura (1.14)** muestra el diagrama de energía y la estructura esquemática típica de una celda solar con materiales de CA. El material de CA se coloca principalmente en la parte posterior de la celda solar para utilizar los fotones con energía mayor al ancho de la banda prohibida reduciendo las pérdidas de transmisión. El CA también se puede aplicar en ambos lados de las celdas solares bifaciales para mejora el rendimiento de estas. En 2009, Pan et al., utilizaron los dos convertidores CA y CD en ambos lados de una celda solar bifacial de Si y obtuvieron una mejora en la fotocorriente [59].

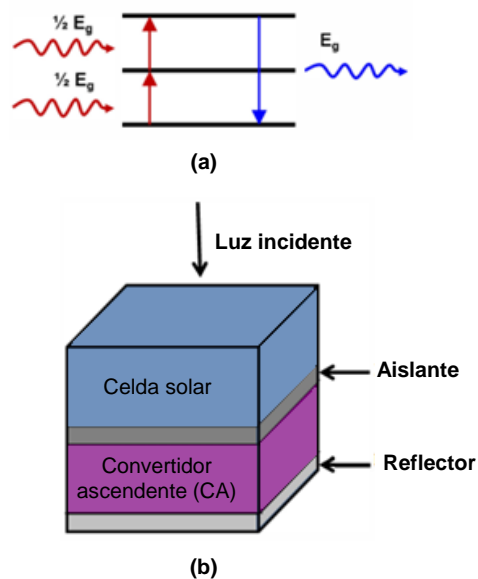


Figura 1.14. (a) Proceso de conversión ascendente; dos fotones con energía $\frac{1}{2}E_g$ generan un fotón con energía E_g . (b) diagrama de una celda solar con el CA.

Por lo general, los materiales para CA se denominan fósforo dopado con iones de tierras raras. Los materiales de CA para aplicaciones fotovoltaicas fueron propuestos en 1983 por Saxena [60]. Más tarde, en 1995, Gibart utilizó material de CA en celdas solares de GaAs y, desde entonces, se han realizado diversas investigaciones sobre estos materiales [61]. Las combinaciones que han sido utilizadas por diferentes grupos de investigación incluyen vitrocerámica dopada con Yb^{3+} y Er^{3+} [62], $NaYF_4$ dopada con Er^{3+} [63], $Gd_2(MoO_4)_3:Er^{3+}$ [64]. En los últimos años, la investigación relacionada con materiales para CA ha incrementado y se han aplicado en celdas solares convencionales, celdas solares más avanzadas como DSSC (célula solar sensibilizada por colorante) y celdas solares orgánicas e

híbridas. En 2010, Shan et al., utilizaron $\text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ co-dopado con LaF_3 y TiO_2 nano estructurado como CA [65]. En este estudio encontraron que estos materiales eran útiles para recolectar fotones del infrarrojo cercano (NIR). Durante la revisión bibliográfica se encontró que los materiales para CA rara vez se han utilizado en aplicaciones solares orgánicas, donde pueden ser una herramienta importante para tratar las pérdidas por termalización, las pérdidas intrínsecas y la separación de carga. En 2011, Wang et al., reportaron la utilización de un convertidor CA en una celda solar P3HT: PCBM [59]. Utilizaron un huésped de fluoruro de itrio dopado con iterbio y erbio. Recientemente, Tamayo et al., utilizaron calcogenuros de cadmio como materiales de CA en celdas solares de Perovskite [66]. Reportaron una mejora significativa en la corriente fotoeléctrica de los dispositivos probados, lo que confirma que estos materiales tienen un potencial significativo para su uso en la mejora de la eficiencia de las células solares, independientemente de las tecnologías de celdas solares.

1.1.16 Conversión descendente de longitud de onda

La conversión descendente (CD) es un proceso en el que un fotón de alta energía se divide en fotones de baja energía. Diferentes autores han modelado el límite de Shockley y Queisser que va del 30 al 40 % con la aplicación de materiales de CD en una celda solar. A este proceso también se le conoce como corte cuántico, donde un fotón de alta energía se corta en fotones de baja energía [67, 68]. Los materiales de CD son los más adecuados para las celdas solares que tienen banda prohibida muy angosta o pequeña.

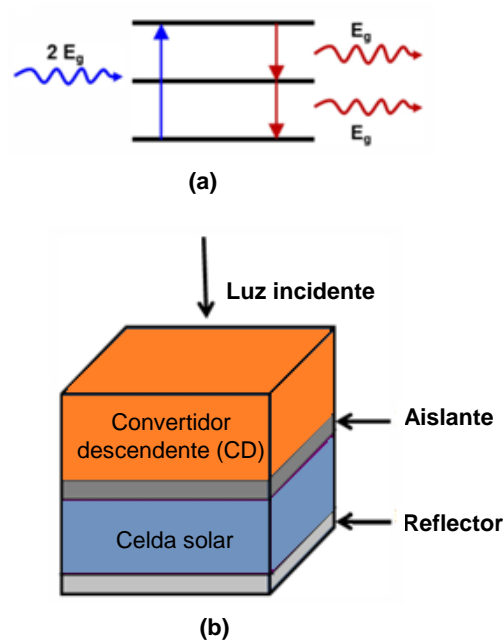


Figura 1.15 (a) Proceso de conversión descendente; un fotón con energía $2E_g$ genera dos fotones de energía E_g cada uno, y (b) diagrama esquemático de la celda con el CD.

La **figura (1.15)** muestra el diagrama de energía y la estructura esquemática típica de una celda solar con materiales de CD. Los materiales de CD se aplican principalmente en la parte frontal de las celdas solares, mientras que la colocación del material de CD en la parte trasera requiere que la celda solar sea bifacial. Se ha reportado hasta el momento que con el proceso CD se puede lograr un 32 % más de radiación espectral para las celdas solares de Si [69]. En 2005, Vergeer et al., publicaron la conversión descendente de fotones visibles en fotones del infrarrojo cercano (NIR) en $(Yb_x Y_{1-x}) PO_4: Tb^{3+}$ [69]. Liu et al. Publicaron de una mejora del 2.3 % en la eficiencia de DSSC con $LaVO_4$ dopado con Dy^{3+} en comparación con la celda de referencia recubierta con una película de $LaVO_4$ sin dopar [70]. En 2010, Xu et al., publicaron una mejora significativa del 110.7 % en la densidad de corriente de cortocircuito de DSSC con la aplicación de procesos de conversión descendente y la adición de colorante orgánico. Algunos de los materiales de conversión descendente se pueden enumerar como $Dy^{3+} - GdVO_4$ dopado [71], $YF_3: Pr^{3+}, Yb^{3+}$ [72], $LiGdF_4: Eu^{3+}$ [68] y $LiGdF_4: (Er^{3+}, Tb^{3+})$ [72, 73]. Estos materiales son fáciles de sintetizar y brindan el control deseado sobre las propiedades del material.

Capítulo 2.

Planteamiento del problema.

En este capítulo se presenta el planteamiento del problema abordado en este trabajo de tesis. Se describe la justificación del trabajo, se plantea el objetivo general, los objetivos específicos y se describe la hipótesis.

2.1 Justificación de problema.

En las aplicaciones tecnológicas emergentes para celdas solares se requiere que estas sean livianas, flexibles, de bajo costo y benignas con el medio ambiente. Estas aplicaciones incluyen instrumentos que funcionan de forma inalámbrica e independiente, cortinas solares, vehículos y aviones solares, energía fotovoltaica integrada en edificios (BIPV) y sistemas solares compactos para carga eléctrica. Debido a una lista de atributos tales como un alto coeficiente de absorción, alta movilidad del portador, fabricación de bajo costo y propiedades de flexibilidad/doblabilidad, las celdas solares basadas en polímeros han atraído una atención cada vez mayor como posibles candidatos para satisfacer los requisitos mencionados anteriormente [74, 75]. Esto es especialmente cierto para el caso de las celdas solares orgánicas basadas en perovskite de haluro de plomo. Estas celdas solares orgánicas pueden estar basadas en yoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) o en yoduro de plomo y formamidinio ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$). La eficiencia de conversión fotoeléctrica de estas celdas ha aumentado de 3.8 % a 25.7 % (25.4 % certificado) en los últimos 6 años [76 – 81]. Sin embargo, para la producción y comercialización en gran escala de celdas solares basadas en perovskite (PSC), la reproducibilidad y la estabilidad de estas siguen siendo difíciles de lograr y el mayor reto a vencer. Las PSC presentan serios problemas de estabilidad y tienen una vida útil corta, principalmente porque el material perovskite es susceptible a factores ambientales, como el oxígeno, la humedad, el calor [82 – 85] y la luz ultravioleta [86 – 88]. Se han obtenido resultados prometedores a partir de diferentes estrategias y esquemas de encapsulación destinados a superar la inestabilidad y la degradación del rendimiento de las celdas debido a su interacción con el oxígeno, la humedad y el calor. Pero la foto inestabilidad que se manifiesta cuando las PSCs se irradian durante períodos prolongados

con luz de alta energía, por ejemplo iluminación ultravioleta (UV), sigue siendo un gran problema [89, 90]. La inestabilidad en las celdas solares orgánicas basadas en perovskite debida a la absorción de fotones altamente energéticos se atribuye al debilitamiento del campo eléctrico debido a la migración masiva de iones vacantes de yoduro hacia los contactos, lo que provoca una conducción débil de portadores de carga fotogeneradas [91 - 97]. Los métodos utilizados para reducir la fotoinestabilidad en celdas solares orgánicas basadas en perovskite se pueden dividir en dos tipos. El primer tipo implica el uso de modificaciones estructurales del perovskite, por ejemplo, la sustitución del catión de cesio (Cs) por un catión orgánico de formamidinio. Esta sustitución tiene como objetivo suprimir la recombinación de carga mediante la reducción de la densidad de las trampas de cargas generadas en el semiconductor [98]. Otras modificaciones incluyen el control de la generación de iones a través de la pasivación y control del tamaño de las moléculas de perovskite [99], la adición de fósforo a las perovskitas para regular la recombinación de carga [100], el reemplazo parcial de los iones de Pb a través del dopaje con cadmio que tienen como objetivo relajar la tensión interna de la red en la perovskita, [101], el empleo de la base de Lewis en moléculas pequeñas para la pasivación de la perovskita [102], la introducción de nanoestructuras de sulfuro de cobre mesoporoso de tipo núcleo-envoltura Au@ (Cu_{2-x}S) la cual estabiliza y pasiva la interfaz perovskita/espiro-OMeTAD de las celdas que a su vez mejora la absorción de luz UV-Vis-NIR y el transporte de huecos con menos recombinación de carga logrando una eficiencia de conversión superior al 22 % [103]. Debido a las modificaciones estructurales del perovskite mencionadas previamente, las celdas solares basadas en este material orgánico actualmente logran una alta eficiencia mayor al 22 %, con una excelente estabilidad de ≈ 90 % de retención de las eficiencias de conversión inicial después de 45 días de funcionamiento continuo en aire seco [104].

El segundo métodos utilizados para reducir la fotoinestabilidad en celdas solares orgánicas basadas en perovskite es el uso de un filtro o capa, interna o externa, de conversión descendente de longitud de onda. Para la implementación de filtros de capa interna se han utilizado materiales como Eu(TTA)₂ (Phen)MAA (ETPM), nanoprismas hexagonales β -NaYF₄:Yb⁽³⁺⁾, Er⁽³⁺⁾ y YVO₄:Eu³⁺, nanofósforo entre otros que reducen las

pérdidas por desajuste espectral y genera fotones adicionales, mejorando así la eficiencia de conversión [105, 106]. Aunque el uso de una capa interna de conversión descendente ha producido avances en el rendimiento y la fotoestabilidad de las celdas basadas en perovskite, la reducción del transporte portadores asociado con las propiedades dieléctricas de dicha capa sigue siendo un problema. Adicionalmente, el utilizar un filtro o capa de conversión descendente en el exterior de la celda ha sido menos explorado porque los materiales para este propósito deben exhibir una alta absorbancia en los espectros UV y una alta transmitancia en el rango visible (Vis) [107].

Debido a lo expuesto anteriormente, si se desea incrementar la expectativa de vida así como la eficiencia de conversión de las celdas solares orgánicas basadas en perovskite, es necesario explorar nuevas técnicas y nuevos materiales que sobrepasen las limitantes actuales en una o ambas directrices, en la modificación interna de la estructura del material o en la implementación de filtros de conversión descendente de longitud de onda internos o externos. Por tal motivo, en este trabajo doctoral se han propuesto utilizar un sistema de materiales alternativo para superar las limitantes asociadas con al uso filtros de conversión ascendente de longitud de onda. El sistema de materiales propuesto está basado en el uso de compuestos binarios de calcogenuros de cadmio (CC), que son materiales semiconductores que involucran elementos del grupo II y VI de la tabla periódica. Los compuestos CC tienen propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, químicas y físicas que son únicas ya sea su forma burda o en forma nanoestructurada [108 - 111]. Debido a su banda prohibida directa, alta sensibilidad a la luz y alta transmitancia, estos compuestos son capaces de absorber la parte UV de los espectros de la luz solar y retransmitirla en el rango Visible. Por lo tanto, se propone utilizar los compuestos binarios basados en CC para implementar filtros fotoluminiscentes de conversión ascendente de longitud de onda (FL). Los filtros serán depositados de manera externa sobre el vidrio frontal de las celdas, con la finalidad de reducir la fotoinestabilidad y aumentar la eficiencia de conversión. La estructura del sistema propuesto incluye un FL externo quedando de la forma a FL/vidrio/ITO/PEDOT: PSS/perovskita/Ag donde los CC a estudiar son CdS, CdSe y CdTe.

2.2 Objetivo general.

En aplicaciones prácticas, las celdas solares basadas en Perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) son susceptibles a factores ambientales como la humedad, el oxígeno, el calor y luz ultravioleta que afectan su estabilidad. Para superar la inestabilidad y la degradación que ocasiona el oxígeno y la humedad del medio, en los últimos años se han publicado diferentes estrategias y esquemas de encapsulamiento y se han obtenido resultados prometedores. Sin embargo, la fotoinestabilidad debida a radiación ultravioleta proveniente de manera inherente en el espectro incidente en la celda aun presenta un obstáculo importante. El objetivo general de este trabajo de tesis tiene las siguientes tres vertientes: proponer una estrategia que mejore la fotoinestabilidad debida a la radiación ultravioleta proveniente de manera inherente en el espectro incidente en celdas solares de perovskite de haluro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), desarrollar un procedimiento para fabricar celdas solares de perovskite de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con estructura vidrio/ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/Ag e implementar filtros FL descendentes de longitud de onda basados en CC sobre el vidrio frontal de celdas solares de perovskite que permita estudiar el efecto en la fotoestabilidad de los parámetros de desempeño; corriente de corto circuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y eficiencia de conversión (PCE).

2.3 Objetivos específicos.

Para lograr el objetivo general de este trabajo de tesis se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Utilizar la técnica de la matriz lineal de transferencia óptica, la solución autoconsistente entre la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad de cargas, así como las ecuaciones básicas para caracterizar el desempeño de dispositivos de unión pn para diseñar teóricamente una celda unitaria de perovskite con estructura Vidrio/ITO/PEDOT:PSS/ Perovskite/Ag.
2. Utilizar la técnica de deposición por giro para fabricación una celda unitaria de perovskite de haluro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) de estructura vidrio/ITO/PEDOT: PSS/Perovskite/Ag.
3. Caracterizar el desempeño de la celda solar unitaria obtenida, mediante la medición de la curva de corriente versus voltaje (IV), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente

de corto circuito (I_{sc}), la resistencia a máxima potencia (R_{MaxPot}), factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión (PCE).

4. Utilizar la celda solar unitaria diseñada para implementar un módulo de generación de energía eléctrica con arreglo 2 x 2 celdas unitarias.
5. A partir del espectro de radiación solar estándar AM1.5G estimar el perfil de radiación posterior al FF del CC que tenga mejor desempeño para el propósito de este trabajo de tesis.
6. Utilizar la técnica de la matriz lineal de transferencia óptica en un solo eje para estimar el cambio en la tasa de generación excitones generado en la celda de perovskite debido a la colocación del FF con mejor desempeño.
7. Implementar sobre el vidrio frontal de módulo de generación de energía eléctrica con arreglo 2 x 2 filtros FF descendentes de longitud de onda basados en los compuestos binarios de CC; CdS, CdTe y CdSe.
8. Caracterizar, utilizando como fuente de radiación una lámpara de emisión del estándar AM1.5G los cambios en la fotoestabilidad de los parámetros de desempeño; corriente de corto circuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y eficiencia de conversión (PCE) de las celdas solares de perovskite fabricadas debido a la implementación sobre el vidrio frontal de la celda de filtros foto-luminiscentes (PL) basados en los CC; CdS, CdTe y CdSe.
9. Caracterizar, utilizando como fuente de radiación un fotodiodo de emisión ultravioleta (365 nm) los cambios en la foto-estabilidad de los parámetros de desempeño; corriente de corto circuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y eficiencia de conversión (PCE) de las celdas solares de perovskite fabricadas debido a la implementación sobre el vidrio frontal de la celda de filtros foto-luminiscentes (PL) basados en los CC; CdS, CdTe y CdSe.

2.4 Hipótesis.

Debido a que los compuestos binarios CC (calcogenuros de cadmio) CdS, CdTe y CdSe son capaces de absorber la parte UV de los espectros de radiación solar y retransmitirla en el rango visible, la hipótesis de este trabajo de tesis se establece de la siguiente manera: en primera instancia, se puede reducir la fotoinestabilidad de la corriente de corto circuito (I_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y la eficiencia de conversión (PCE) en celdas solares de

perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), con estructura Vidrio/ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/Ag debida a la radiación UV proveniente en la radiación solar, mediante la implementación sobre el vidrio frontal de las celdas de filtros fotoluminiscentes basados en los compuestos binarios CC. En segunda instancia, con la implementación de los filtros basados en CC se puede aumentar la eficiencia de conversión de las celdas debido a la retransmisión en el espectro visible de la parte UV absorbida por los filtros.

Capítulo 3

DISEÑOS Y ANÁLISIS TEÓRICOS.

3.1 Diseño teórico de la celda solar unitaria de perovskite

El objetivo del diseño teórico de una celda solar orgánica unitaria es estructurar y dimensionar el dispositivo a partir de un conjunto de requerimientos de entrada. Los requerimientos de entrada normalmente incluyen el espectro de radiación incidente, el voltaje, la corriente y la potencia máximos que deberá entregar el dispositivo. El proceso de estructuración del dispositivo consiste en determinar el material que tendrá cada capa así como el orden o posición de estas en el dispositivo. El proceso de dimensionamiento consiste en determinar las dimensiones físicas incluyendo grueso, ancho y largo de cada capa que formara al dispositivo.

El procedimiento de diseño teórico de una celda solar orgánica unitaria está constituido de cuatro procesos. El primero es un análisis óptico que consiste en determinar la propagación del campo electromagnético óptico en la estructura multicapa que forma el dispositivo, para obtener la tasa de generación de excitones (G_t) en la capa activa. El segundo es un análisis de disociación de excitones para determinar las pérdidas propias en estructuras orgánicas y la tasa de generación de cargas libres $U(x)$. El tercero es un análisis eléctrico que consiste en determinar las concentraciones de cargas, el potencial electrostático y el dimensionamiento de la zona de agotamiento de la unión pn (fuera de equilibrio térmico) que forma el dispositivo. Y el cuarto consiste en realizar el cálculo de las características de desempeño del dispositivo incluyendo el V_{oc} , J_{sc} , y PCE. En los siguientes apartados se describirán los detalles de cada uno de estos procesos.

3.1.1 Estructura y materiales en la celda solar fabricada

La celda solar orgánica fabricada en este trabajo de tesis tiene la estructura Vidrio/ITO/PEDOT: PSS/Perovskite/Ag, tal como se muestra en la **figura (1.16a)**. Es un dispositivo heteroestructurado tipo OPV, donde el sustrato es un vidrio soda-lima obtenido de la compañía Techinstro, con un espesor 1.1 mm con dimensiones de 25 x 25 mm de ancho y largo respectivamente, con 10Ω de resistividad y una transmitancia >90%. El

sustrato tiene un recubierto de ITO de 200 nm de espesor. Posteriormente, tiene una capa de PEDOT: PSS como semiconductor orgánico conjugado de tipo P, el cual favorece la extracción de huecos e iguala la superficie rugosa del ITO. Sobre el semiconductor orgánico PEDOT:PSS de tipo p hay una capa de semiconductor orgánico de perovskite tipo n que contiene N,N-dimetilmetanamida (C_3H_7NO) como solvente, preparado con un soluto de proporción 3:1 de yoduro de metilamonio (CH_3I) y cloruro de plomo ($PbCl_2$), obtenido de la compañía Ossila. Finalmente como electrodo posterior tiene una capa Ag. La **figura (1.16b)** muestra el diagrama energético de la estructura de la celda.

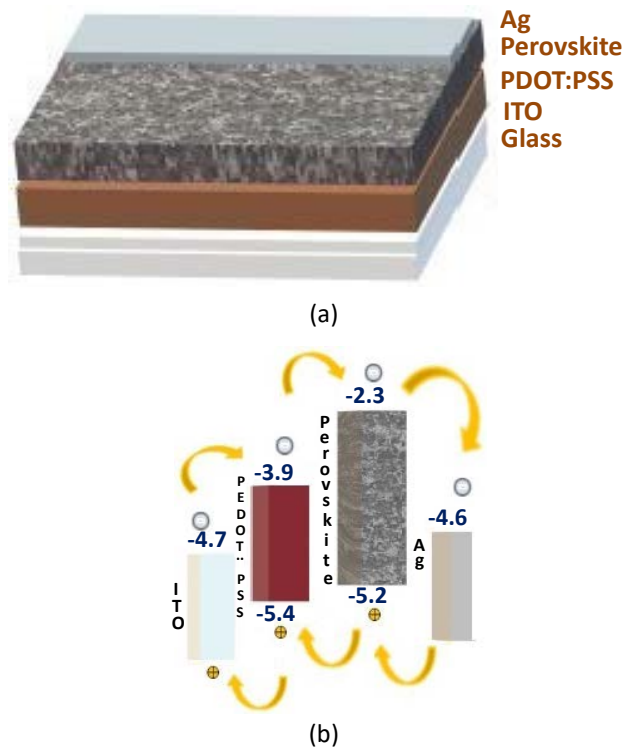


Figura 1.16. Estructura de la celda solar orgánica a fabricar: a) material de cada capa y b) diagrama energético de la estructura.

3.1.2 Análisis de la propagación del *campo electromagnético óptico* en la estructura multicapa.

Para realizar el análisis óptico se utilizó la teoría de la matriz de transferencia óptica, con la cual se modeló la variación en la intensidad del campo eléctrico óptico (luz) en todo el dispositivo fotovoltaico. Se consideró que el dispositivo consta de un apilado de m capas, y que cada capa esta descrita por su índice de refracción complejo, $\tilde{n}(\lambda) = \bar{n}(\lambda) + i\bar{k}(\lambda)$ y

espesor d . Las m capas están intercaladas entre el sustrato de vidrio y el aire. Considerando la luz como ondas planas con incidencia normal sobre el sustrato, el campo eléctrico de la luz en cualquier punto del dispositivo es una cantidad compleja con índice positivo $E^+(x)$ para las ondas que viajan de izquierda a derecha e índice negativo $E^-(x)$ para las ondas que viajan de derecha a izquierda. El comportamiento de la luz en la interfaz entre dos capas, j y k , se describe mediante la matriz de interfaz de 2×2 dada por la ecuación (1), que contiene los coeficientes complejos de reflexión (r_{jk}) y transmisión (t_{jk}) de Fresnel.

$$I_{jk} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{bmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

donde los coeficientes $r_{jk} = (\tilde{n}_j - \tilde{n}_k)/(\tilde{n}_j + \tilde{n}_k)$ y $t_{ij} = 1 + r_{jk}$. De manera similar, el efecto en el campo eléctrico óptico por propagarse en cada capa se describe a través de la matriz de propagación de 2×2 dada por la ecuación (2).

$$P_j = \begin{bmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{bmatrix} \quad (2)$$

donde $\xi_j = 2\pi\tilde{n}_j/\lambda$ y λ es la longitud de onda de la luz. Los componentes de campo eléctrico óptico en el sustrato (subíndice o) están relacionados con los del aire (subíndice $m+1$) por la matriz de transferencia total S dada por la ecuación (3).

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix} \quad (3)$$

donde M es el producto de todas las matrices de interface y propagación expresado en la ecuación (4).

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{n=1}^m I_{(n-1)n} L_n \right) I_{m(m+1)} \quad (4)$$

Los campos eléctricos en la ecuación (3) son los existentes en las fronteras derecha e izquierda del conjunto de m capa que constituyen la parte activa del dispositivo. Por lo tanto, los coeficientes de reflexión y transmisión son $r = E_0^-/E_0^+ = M_{21}/M_{11}$ y $t = E_{m+1}^+/E_0^+ = 1/M_{11}$ respectivamente. Para calcular el campo eléctrico interno en una capa j , el sistema multicapa se dividió en dos subconjuntos separados por la capa j : un conjunto

formado por las capas previas a la capa j indicado con ', y un conjunto formado por las capas posteriores a la capa j indicado con''. Donde la matriz de transferencia total está dada por la ecuación (5).

$$M = M'_j L_j M''_j \quad (5)$$

donde

$$M'_j = \left(\prod_{n=1}^{j-1} I_{(n-1)n} L_n \right) I_{(j-1)j} \quad (6)$$

y

$$M''_j = \left(\prod_{n=j+1}^m I_{(n-1)n} L_n \right) I_{m(m+1)} \quad (7)$$

Los sistemas parciales M'_j y M''_j , tiene sus propios coeficientes de reflexión y transmisión dados por $t''_j = 1/M''_{j11}$ $t'_j = 1/M'_{j11}$ $r''_j = M''_{j21}/M''_{j11}$, and $r'_j = 1/M'_{j11}$, respectivamente. Combinando las ecuaciones (5), (6) y (7) con sus correspondientes coeficientes, se puede encontrar un par de coeficientes internos de transferencia que relacionan la onda plana incidente con el campo eléctrico óptico interno que se propaga en sentido positivo y negativo del eje x en la capa j . Estos coeficientes son para la interface izquierda e interface derecha de la capa j y están dados por las ecuaciones (8) y (9), respectivamente.

$$t_j^+ = \frac{E_j^+}{E_0^+} = \frac{t_j}{1 - r'_{j-} r''_j e^{i2\xi_j d_j}} \quad (8)$$

$$t_j^- = \frac{E_j^-}{E_0^+} = \frac{t_j - r''_j e^{i2\xi_j d_j}}{1 - r'_{j-} r''_j e^{i2\xi_j d_j}} = t_j^+ r''_j \cdot e^{i2\xi_j d_j} \quad (9)$$

donde $r'_{j-} = -M'_{j12}/M'_{j11}$. Usando las ecuaciones (8) y (9), se obtiene el campo eléctrico total en un punto de la capa j a una distancia x del lado derecho de la interface ($j-1$) que en términos del campo incidente E_0^+ esta dado por la ecuación (10).

$$\begin{aligned} E_j(x) &= E_j^+(x) + E_j^-(x) \\ &= t_j^+ \left[e^{i\xi_j x} + r''_j e^{i\xi_j (2d_j - x)} \right] E_0^+ \end{aligned} \quad (10)$$

La ecuación (10) también puede ser expresada en términos de los elementos de la matriz de transferencia del sistema parcial para $0 \leq x \leq d_j$, y está dada por la ecuación (11)

$$E_j(x) = \frac{S_{j11}'' \cdot e^{-i\xi_j(d_j-x)} + S_{j21}'' \cdot e^{i\xi_j(d_j-x)}}{S_{j11}'' S_{j11}'' \cdot e^{-i\xi_j d_j} + S_{j12}'' S_{j21}'' \cdot e^{i\xi_j d_j}} E_0^+ \quad (11)$$

Dado que el número de estados excitados en una posición dada en la estructura es directamente dependiente de la energía absorbida por el material, la energía disipada por campo electromagnético en el material es la que interesa para el caso de dispositivos fotovoltaicos. La energía disipada en la capa j en posición x debido a la incidencia normal de campo incidente está dada por la ecuación (12).

$$Q_j(x, \lambda) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \alpha_j \bar{n}_j |E_j(x)|^2 \quad (12)$$

donde c es la velocidad de la luz, ϵ_0 es la permitividad en espacio libre, \bar{n}_j el índice de refracción complejo y α_j el coeficiente de absorción dado por $\alpha_j = 4\pi \bar{k}_j / \lambda$, donde \bar{k}_j es el coeficiente de extinción de la capa j . Entonces, el número de estados excitados en una capa es proporcional al número de fotones absorbidos, por lo que $|E|^2$ versus la posición x en una capa representa la producción de estados excitados en cada punto. Expandiendo la ecuación (12) con el uso de la ecuación (10), la energía disipada por segundo en la capa j en posición x resulta la ecuación (13).

$$Q_j = \alpha_j T_j I_0 \left[e^{-\alpha_j x} + \rho_j''^2 \cdot e^{-\alpha_j(2d_j-x)} + 2\rho_j'' \cdot e^{-\alpha_j d_j} \cdot \cos\left(\frac{4\pi \bar{n}_j}{\lambda}(d_j - x) + \delta_j''\right) \right] \quad (13)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, $T_j = (\bar{n}_j / \bar{n}_0) |t_j^+|^2$ es la intensidad de la transmitancia interna, y ρ_j'' y δ_j'' son el valores absolutos y el argumento del coeficiente de reflexión complejo del segundo subsistema dado por r_j'' . Como se observa en la ecuación (13), la disipación de energía en cada punto x de la capa j esta descrito por tres términos. El primer término del lado derecho es derivado de la propagación del campo en la dirección del eje de propagación (la misma dirección que la del campo incidente), el segundo término se deriva de la propagación del ampo en dirección opuesta a la dirección de propagación

del campo incidente, y el tercer término se debe a la interferencia de las ondas de los dos campo anteriores. Una vez que Q_j es calculado, y asumiendo una eficiencia de conversión de fotón – excitón de η , la tasa de generación de excitones $G(x)$ puede ser expresada dividiendo Q_j sobre la energía de un fotón de longitud de onda λ . Integrando sobre todas las longitudes de onda del espectro incidente resulta en la ecuación (14).

$$G(x) = \eta \int_{350}^{800} \frac{\lambda}{hc} Q(x, \lambda) d\lambda \quad (14)$$

donde h es la constante de Planck. La integración generalmente es realizada de 350 a 800 nm, que es un rango de absorbancia típico de materiales utilizados como capa activa en dispositivos fotovoltaicos.

3.1.3 Razón de disociación de excitones en heteroestructuras orgánicas

Las pérdidas de cargas libres y recombinación de cargas en materiales heteroestructurados orgánicos se analizan utilizando la teoría de Onsager – Braun [112, 113]. La tasa de generación de cargas libres $U(x)$ se obtiene resolviendo la ecuación (15), donde R es la tasa de recombinación biomolecular, dada por $R = \gamma(np - n_{int}^2)$ con $\gamma = \langle \mu \rangle q / \langle \epsilon \rangle$ que es la fuerza de recombinación, donde $\langle \mu \rangle = \langle \mu_p + \mu_n \rangle$ es el promedio de la suma de la movilidad de huecos y electrones, $\langle \epsilon \rangle$ es el promedio de la constante dieléctrica [21] y $n_{int} = N_c \exp(-E_{gap}/2V_t)$.

$$U(x) = PG - (1 - P)R \quad (15)$$

donde G es la tasa de generación de excitones que está dada por la ecuación (14), P es la probabilidad de disociación del par electrón-hueco integrada sobre la distribución de la distancia de separación dada por la ecuación (16), con $f(a, x)$ una función de distribución dada por la ecuación (17) y $p(x, T, F)$ es la probabilidad de disociación del para electrón-hueco, para una distancia x dada por la ecuación (18).

$$P(a, T, F) = \int_0^{\infty} p(x, T, F) f(a, x) dx \quad (16)$$

$$f(a, x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}a^3} x^2 e^{-x^2/a^2} \quad (17)$$

$$p(x, T, F) = \frac{k_{diss}(x, T, F)}{k_{diss}(x, T, F) + k_f(T)} \quad (18)$$

En las ecuaciones anteriores, $p(x, T, F)$ depende de la temperatura y de la fuerza del campo F . k_f , es la tasa de caída del enlace del par electrón – hueco al estado menos excitado y k_{diss} es la tasa de disociación dada por la ecuación (19), donde E_B es la energía de enlace del para electrón – hueco y $b = q^3 F / (8\pi\epsilon k_B^2 T^2)$.

$$k_{diss}(x, T, F) = \frac{3\gamma}{4\pi a^3} e^{-E_B/k_B T} (1 + b + b^2/3 + \dots) \quad (19)$$

3.1.4 Cálculo de concentración de cargas, potencial electrostático y dimensionamiento de la zona de agotamiento.

Para determinar la corriente de corto circuito en estado estacionario de un dispositivo fotovoltaico, se tienen que resolver simultáneamente las ecuaciones de Poisson y continuidad de cargas (ecuaciones (20), (21) y (22)) hasta obtener una solución auto consistente [114, 115]. Para obtener una solución auto consistente, se requiere valores iniciales del potencial electrostático y las densidades de carga. Con estos valores iniciales se calcula un valor de corrección del potencial electrostático $\delta\psi$ con la ecuación de Poisson. Este nuevo potencial es usado para actualizar las densidades de carga resolviendo las ecuaciones de continuidad de cargas. Este proceso se repite hasta que exista convergencia.

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} [n(x) - p(x)], \quad (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} J_n(x) = qU(x), \quad (21)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} J_p(x) = qU(x), \quad (22)$$

En las ecuaciones anteriores $\psi(x)$ es el potencial electrostático, q es la carga del electrón, $n(x)$ y $p(x)$ representan la concentración de electrones y huecos respectivamente, $J_n(x)$ y $J_p(x)$ representan la densidad de corriente de electrones y huecos respectivamente, ϵ_r es la constante dieléctrica del material, y $U(x)$ es la tasa de generación de cargas libres. Para resolver las ecuaciones anteriores, se deben relacionar las densidades de corrientes, las concentraciones de cargas y el potencial eléctrico. Esto está

incorporado en las ecuaciones (23) y (24) que son las ecuaciones de difusión y deriva de corriente de cargas.

$$J_n = qn\mu_n \frac{\partial}{\partial x} \psi + qD_n \frac{\partial}{\partial x} n, \quad (23)$$

$$J_p = qp\mu_p \frac{\partial}{\partial x} \psi + qD_p \frac{\partial}{\partial x} p, \quad (24)$$

donde $D_{n,p}$ son los coeficientes de difusión de cargas, que obedecen la relación Einstein [20]. En estas $D_{n,p} = \mu_{n,p}V_t$, y $V_t = k_B T/q$ es el voltaje térmico, donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta. De cualquier manera, se observa que para altas concentraciones de carga los coeficientes de difusión incrementan.

3.1.5 Cálculo de las características de desempeño.

Una vez realizado los cálculos previamente descritos se realiza el cálculo de las características de desempeño. En las características de desempeño a calcular son el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corto circuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión (PCE). Para el cálculo del V_{oc} se utilizó la ecuación (25), con los valores fijos del ruido térmico $kT = 0.025 \text{ eV}$, la carga del electrón $q = 1.602 * 10^{-19} \text{ C}$ y la difusión de electrones $D_n = 6.475 \text{ cm}^2/\text{s}$. Así como los valores de las variables: distancia de difusión de huecos L_p , distancia de difusión de electrones L_n , tasa de generación de excitones G_L , concentraciones de cargas minoritarias en equilibrio n_{p0} y p_{n0} , obtenidos en los procesos de cálculo anteriormente explicados.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left\{ \frac{qG_L(L_p + L_n)}{q \left[\frac{D_p}{L_p} p_{n0} + \frac{D_n}{L_n} n_{p0} \right]} + 1 \right\} \quad (25)$$

Para el cálculo de la J_{sc} se utilizó la ecuación (26), con los valores de las distancias de difusión de cargas L_n , y L_p , y la tasa de generación de excitones G_L obtenidas en los cálculos anteriores.

$$J_{sc} = -qG_L(L_p + L_n) \quad (26)$$

Para el cálculo del FF y la PCE se grafica la curva JV de la celda unitaria diseñada. La grafica JV se obtiene utilizando la ecuación (27).

$$J = \left[q \frac{D_p}{L_p} P_{n0} + q \frac{D_n}{L_n} n_{p0} \right] e^{(qV/kT-1)} - qG_L(L_p + L_n) \quad (27)$$

Para obtener la curva JV del dispositivo se sustituyen los valores de los parámetros en la ecuación (27) dejándola en función de V , después se dan valores a V desde 0 hasta el V_{oc} y se obtienen los valores de J , posteriormente se grafica J versus V . El punto de la curva JV que cruza con el eje V es el V_{oc} y el punto de la curva que cruza con el eje J es el J_{sc} . En la curva JV existe un punto (multiplicación de V por J) en el cual se da la máxima densidad de potencia. Una vez localizado este punto, si se traza una línea de este hacia el eje V , al punto en que cruza el eje se le denomina voltaje de máxima potencia V_{MaxPot} . De la misma manera si se traza una línea de este hacia el eje J , al punto en que cruza el eje se le denomina densidad de corriente de máxima potencia J_{MaxPot} .

Para encontrar el ancho de la celda solar unitaria diseñada se utilizó la ecuación (28) con los parámetros J_{MaxPot} , I_{MaxPot} y lo largo de la celda solar unitaria (L) obtenido en el cálculo de la tasa de generación de excitones.

$$W = \frac{x\% * I_{MaxPot}}{L * J_{MaxPot}} \quad (28)$$

Sabiendo el área disponible en el sustrato para la fabricación de la celda unitaria, por ejemplo si se tiene un área de $100 \mu m \times 100 \mu m$, en la ecuación (28) se sustituyen los parámetros y se le van dando valores de porcentaje a la variable $x\%$ hasta encontrar un ancho cercano pero menor a $100 \mu m$. El porcentaje que satisfaga el criterio anterior representa el porcentaje de corriente que la celda unitaria suministrara con respecto al valor deseado y establecido en los parámetros de entrada al algoritmo de diseño.

Una vez encontrado el ancho del dispositivo se tienen las dimensiones finales de largo y ancho L y W respectivamente. Con este valor de área transversal se calcula la corriente a máxima potencia deseada utilizando la ecuación (29)

$$I_{MaxPot} = J_{MaxPot} * A \quad (29)$$

Para el cálculo del FF se utiliza la ecuación (30) sustituyendo los parámetro previamente obtenidos de V_{MaxPot} , I_{MaxPot} , V_{oc} y I_{sc}

$$FF = \frac{V_{MaxPot} * I_{MaxPot}}{V_{oc} * I_{sc}} \quad (30)$$

Para el cálculo de la PCE se utiliza la ecuación (31) sustituyendo los parámetros requerido previamente calculados

$$PCE = \frac{V_{MaxPot} * J_{MaxPot}}{P_{incidente}} \quad (31)$$

Para el cálculo de la resistencia a máxima potencia (R_{MaxPot}) se utiliza la ecuación (32) sustituyendo los parámetros V_{MaxPot} y I_{MaxPot} previamente calculados

$$R_{MaxPot} = \frac{V_{MaxPot}}{I_{MaxPot}} \quad (32)$$

Finalmente, para el cálculo de la potencia máxima (P_{MaxPot}) se utiliza la ecuación (33) sustituyendo los parámetros requerido A y J_{MaxPot} previamente calculados.

$$P_{MaxPot} = J_{P_{MaxPot}} * A \quad (33)$$

3.1.6 Resultados obtenidos en el diseño teórico de la celada solar unitaria

Los resultados del diseño teórico fueron obtenidos de manera secuencial en base a los procedimientos de cálculo mostrados en los puntos 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7. Para realizar el diseño se consideraron como requerimientos para el dispositivo los mostrados en la tabla (2). El espectro incidente considerado fue el estándar AM1.5G. De este estándar se consideraron el rango de longitudes de onda de 350 a 800 nm con incrementos de 10 nm, los valores de irradiación en mW/cm^2 se muestran en el anexo (III). Adicionalmente, se consideraron una corriente, un voltaje y una resistencia a máxima potencia de 30 mA, 3 V y 100 Ω , respectivamente. Los índices de refracción complejo de los materiales de la celda se encuentran en el anexo (II).

Tabla (2). Requerimientos de entrada a los procedimientos de cálculo en el diseño teórico.

Espectro incidente	AM1.5G (Anexo III)
I_{MaxPot} requerida	30 mA
V_{MaxPot} requerido	3 V
R_{MaxPot} en la carga	100 Ω

Del análisis de propagación del campo electromagnético óptico en la estructura multicapa descrito en el punto 3.4, utilizando la ecuación (10), se obtuvo la distribución del campo eléctrico óptico con respecto a la profundidad en la capa activa de perovskite, **figura**

(1.17). En esta figura se puede observar que el campo tiene un comportamiento oscilatorio evanescente, que alrededor de los $7 \mu\text{m}$ su atenuación aumenta fuertemente. De la misma manera la **figura (1.18)** muestra la distribución del campo eléctrico óptico con respecto a la longitud de onda del espectro incidente y a la profundidad en la capa activa de perovskite. En esta figura se puede observar que la distribución del campo en la capa activa de perovskite tiene una correspondencia directa con el la distribución de irradiación del estándar incidente AM1.5G. Esto es debido a que se observa que a medida que la longitud de onda va aumentando desde 350 hasta alrededor de los 720 nm también el campo eléctrico aumenta hasta alcanzar su punto máximo, y a partir de este punto máximo empieza a descender a medida que se acerca a los 800 nm teniendo el mismo comportamiento que el espectro incidente.

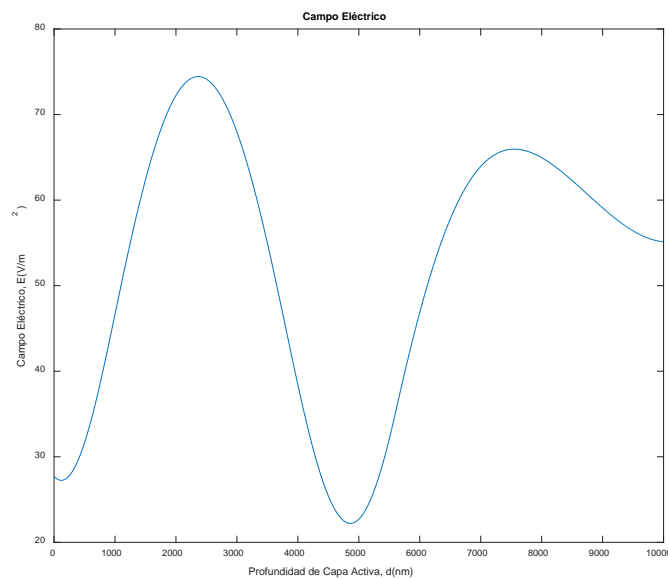


Figura 1.17. Distribución del campo eléctrico total de 350 nm a 800 nm.

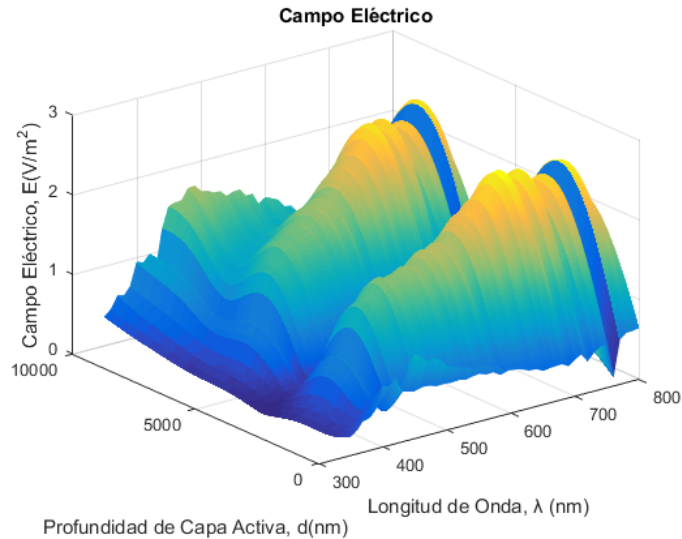


Figura 1.18. Distribución del campo eléctrico total de 350 nm a 800 nm.

También, utilizando la ecuación (12), se obtuvo la distribución de la disipación de la energía del campo eléctrico óptico con respecto a la profundidad en la capa activa de perovskite, figura (1.19). Igual que en el caso de la distribución del campo eléctrico la disipación de energía tiene un comportamiento oscilatorio evanescente. La figura (1.20) muestra la disipación de energía con respecto a la longitud de onda del espectro incidente y a la profundidad en la capa activa de perovskite. En esta figura se puede observar que se disipa más energía en las longitudes de onda y las profundidades de capa de perovskite donde hay más campo eléctrico.

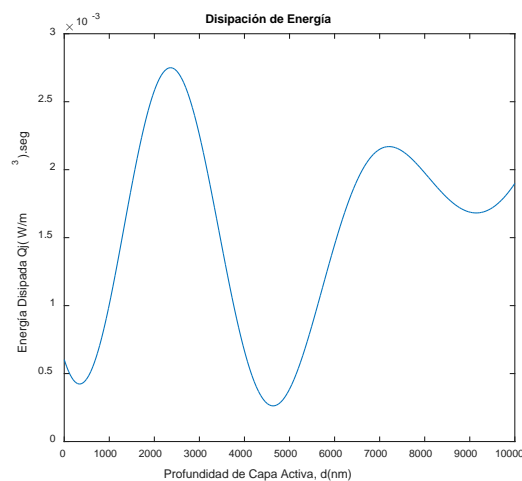


Figura 1.19. Energía promedio disipada en la capa activa de perovskite.

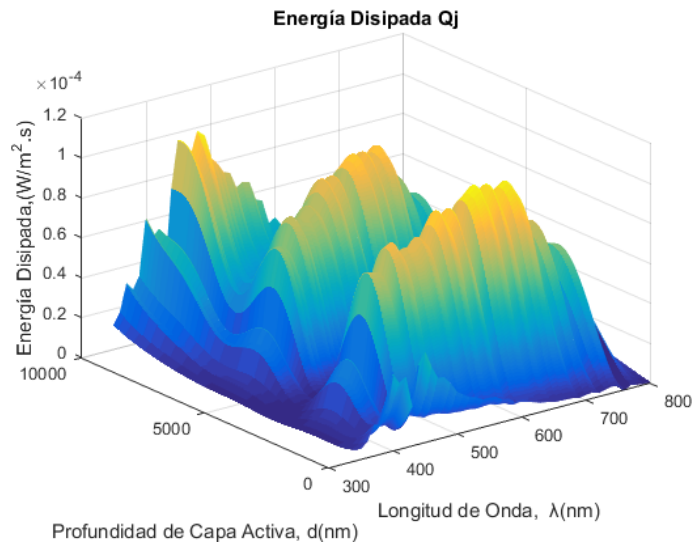


Figura 1.20. Energía promedio disipada en la capa activa de perovskite.

De la misma manera, utilizando la ecuación (14), se obtuvo la distribución de la tasa de generación de excitones con respecto a la profundidad en la capa activa de perovskite, figura (1.21). En esta figura se puede observar que G_t tiene una generación oscilante evanescente en toda la profundidad de la capa activa. Este comportamiento se atribuye a los efectos de reflexión e interferencia de los fotones que impactan la interface entre esta capa y la capa de Ag. La figura (1.22) muestra el perfil de G_t con respecto a la longitud de onda del espectro incidente y a la profundidad en la capa activa de perovskite. En esta grafica se puede observar que existe una alta G_t en alrededor de los 2500 nm y los 7200 nm. Este comportamiento se atribuye a la distribución de la disipación de energía mostrada en la figura (1.19) ya que en estas posiciones es donde más energía se disipa. La tabla (3) muestra el valor de G_t obtenida aplicado la ecuación (14) en el rango de longitudes de onda desde 350 hasta 800 nm.

Tabla (3). G_t obtenida para el espectro incidente AM1.5G y el rango de longitudes de onda desde el 350 a 800 nm.

Tasa de generación de excitones total	
G_t	$4.0201 * 10^{26} m^{-3} s^{-1}$

Una vez obtenida la tasa de generación de excitones se calculó la tasa de generación de cargas libres $U(x)$ resolviendo la ecuación (15), la probabilidad de disociación de pares electrón-hueco P integrada sobre la distribución de la distancia de separación usando la

ecuación (16) y la tasa de disociación de pares electrón-hueco k_{diss} dada por la ecuación (19). Estos resultados se muestran en la tabla (4).

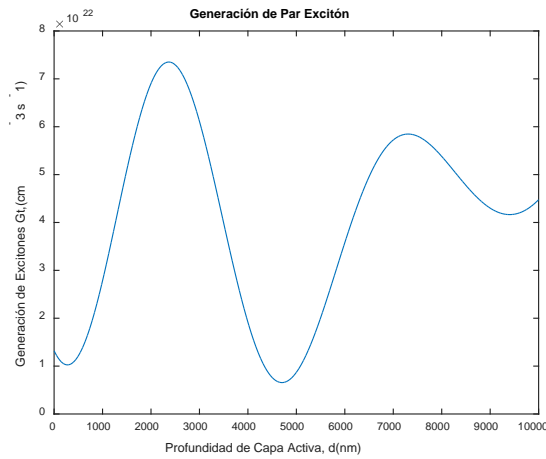


Figura 1.21. G_t en la capa activa de perovskite vs Profundidad en la capa.

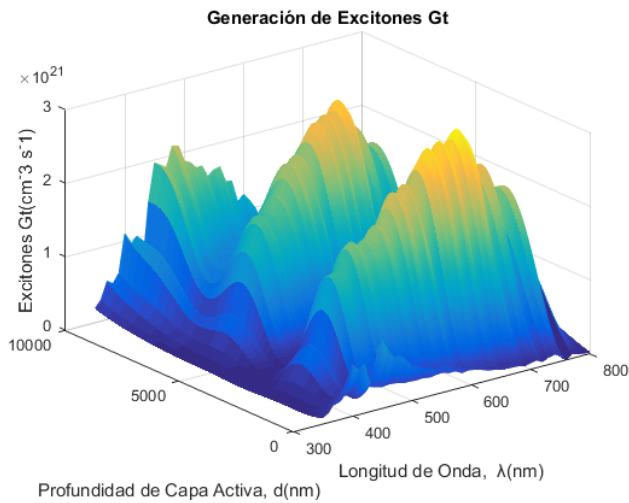


Figura 1.22. G_t en la capa activa de perovskite vs Profundidad en la capa vs longitud de onda.

Tabla 4. Valores obtenidos de análisis de razón de disociación de excitones.

Tasa de generación de cargas libres	$U(x) = 1.208863 * 10^{18} \frac{1}{m^2 s}$
Probabilidad de disociación del par electrón-hueco	$P = 3.007049816408262 * 10^{-9} \%$
Tasa de disociación de pares electrón-hueco	$k_{diss} = 0.90644$

Una vez obtenida la tasa de generación de excitones se calcula el potencial electrostático ($V_{poisson}$), las concentraciones de carga $n(x)$ y $p(x)$ y el dimensionamiento de la zona de agotamiento de la unión pn en la celda solar unitaria de perovskite utilizando el

procedimiento expuesto en el apartado 3.5. Los valores a encontrar para estas variables deben satisfacer simultáneamente la ecuación de Poisson (20) y las ecuaciones de continuidad de cargas (21) y (22). Para este propósito se utilizó el algoritmo iterativo de Gummel modificado (mostrado en el anexo III). Las tablas (5) y (6) contienen los parámetros fundamentales de los materiales que forman la unión pn (PEDOT: PSS/Perovskite) los cuales fueron utilizados en los cálculos.

Tabla 5. Propiedades del PEDOT: PSS y Perovskite.

Datos	PEDOT:PSS (material p)	Perovskite (material n)
Ancho de la banda prohibida	1.8 eV	1.5 eV
Masa efectiva del electrón	0.099 m_0	0.233 m_0
Masa efectiva del hueco	0.093 m_0	0.2583 m_0
Constante dieléctrica	3 ϵ_0	6.5 ϵ_0
Concentración intrínseca	1.0 x 10 ¹⁰ cm ⁻³	1.0 x 10 ⁸ cm ⁻³
Movilidad h/e	5.13e ⁻⁴ /3.22e ⁻⁴ cm ² /V.s	174/72.2 cm ² /V.s
Coefficiente de difusión h/e	8.08x10 ⁻⁸ cm ² /s	0.022 cm ² /s
Tiempo de vida h/e	4.45x10 ⁻⁴ s	0.8531x10 ⁻¹³ s

Tabla 6. Valores de constantes.

$m_0 = 9.1x10^{-31}kg$
$\epsilon_0 = 8.854x10^{-14}C^2/Ncm^2$
$h = 6.58118x10^{-16}eV * s$
$k_B = 8.617x10^{-5}eV$
$eV = 1.602x10^{-19}$
$q = 1.6x10^{-19}C$

Para iniciar la ejecución del algoritmo mostrado en el anexo (III), se propone un valor inicial para el potencial de contacto de Poisson ($V_{poisson}$) y se inicia con el cálculo de las longitudes de difusión de cargas minoritarias hasta ejecutar el algoritmo completamente. Este algoritmo se cicla iterando hasta que se satisfacen dos condiciones; la primera que la diferencia entre el $V_{poisson}$ de la iteración actual y el $V_{poisson}$ de una iteración anterior sea menor a un umbral previamente preestablecido, y la segunda que la suma de los valores absolutos de las diferencias de las concentraciones de cargas de la iteración actual y una anterior dividida sobre la suma de las concentraciones de cargas encontradas en la iteración actual sea menor a un umbral preestablecido.

Como se mencionó anteriormente, al no cumplirse la condición se debe realizar una actualización del valor de V_0 y correr de nuevo el algoritmo hasta que se cumpla la condición. Para llevar a cabo la corrida del algoritmo en el diseño de la celda unitaria, se programó un código en Matlab, donde después de un número de iteraciones igual a 2 se cumplió la condición establecida obteniendo los datos que se muestran en la tabla (7) y el dimensionamiento de la zona de depleción en la unión pn mostrado en la **figura 1.23**.

Tabla 7. Valores obtenidos con el algoritmo de Gummel modificado.

Distancia de difusión de huecos en el PEDOT:PSS	$L_p = 5.9963 * 10^{-8} \text{ cm}$
Distancia de difusión de electrones en el Perovskite	$L_n = 1.5141 * 10^{-5} \text{ cm}$
Concentración de dopado de aceptores	$N_a = 1 * 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
Concentración de dopado de donadores	$N_D = 1 * 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Concentración de electrones en la unión pn	$p_n(x) = 1.2596 * 10^{04} \text{ cm}^{-3}$
Concentración de huecos en la unión pn	$n_p(x) = 2.6013 * 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Potencial electrostático de Poisson	$V_{\text{poisson}} = 0.7405V$
Potencial de contacto de la unión pn	$V_{\text{contacto}} = 0.8595 V$
Ancho de la zona de depleción en el PEDOT:PSS	$x_p = 2.3734 * 10^{-8} \text{ cm}$
Ancho de la zona de depleción en el Perovskite	$x_n = 2.3734 * 10^{-6} \text{ cm}$
Ancho total de la zona de depleción	$w = 2.3971 * 10^{-6} \text{ cm}$

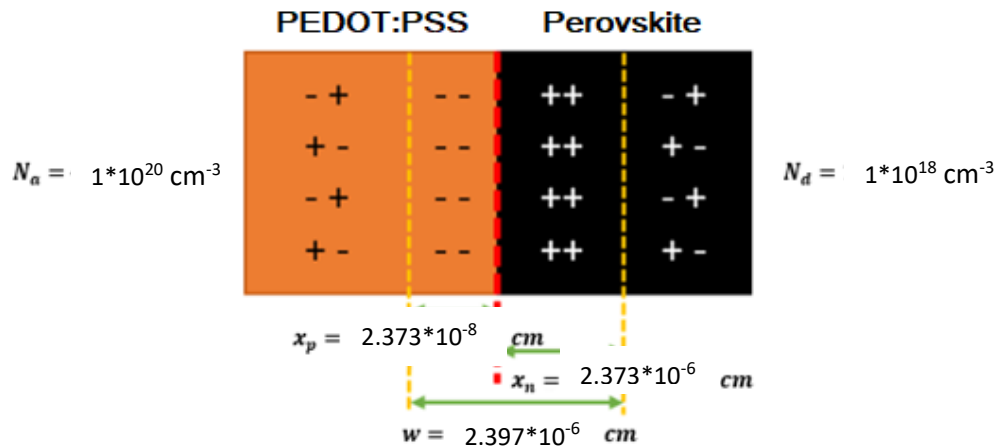


Figura 1.23. Unión pn con los valores de dimensionamiento encontrados con el algoritmo de Gummel.

Para conocer el desempeño teórico de la celda solar unitaria se graficó su curva JV mostrada en la **figura 1.24** utilizando la ecuación (27) y se obtuvieron los parámetros de diseño mostrados en la tabla (8). Para calcular el V_{oc} se utilizó la ecuación (25), para calcular el J_{sc} se utilizó la ecuación (26), para calcular el I_{MaxPot} se utilizó la ecuación (29), para calcular el FF se utilizó la ecuación (30), para calcular la PCE se utilizó la ecuación (31), para calcular el R_{MaxPot} se utilizó la ecuación (32) y para calcular el P_{MaxPot} se utilizó la

ecuación (36). Adicionalmente en la **figura 1.25** se muestra el dimensionamiento final de la celda solar unitaria diseñada.

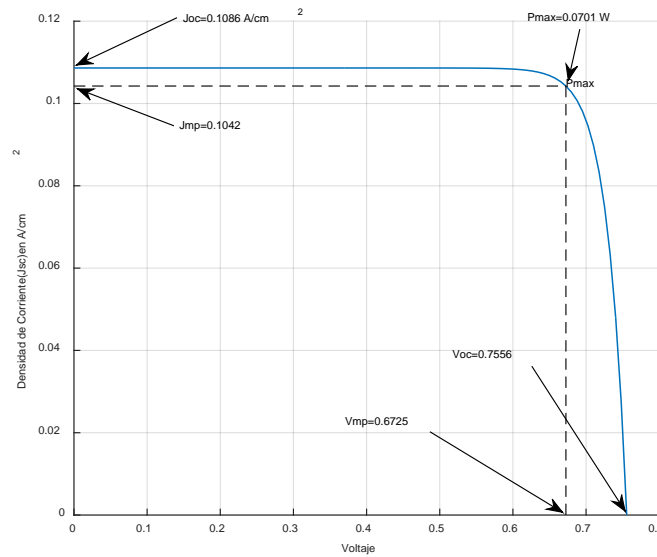


Figura 1.24 Gráfica con datos de Salida Corriente vs. Voltaje.

Tabla (8). Resultados teóricos del desempeño de la celda unitaria diseñada.

$V_{oc} = 0.7556 \text{ V}$
$J_{sc} = 0.1086 \text{ mA/cm}^2$
$V_{maxpot} = 0.6725 \text{ V}$
$J_{maxpot} = 0.1042 \text{ mA/cm}^2$
$P_{max} = 701 * 10^{-4} \text{ W}$
$PCE = 7.7$
$FF = 0.8900$
$R_{max} = 6.4523 * 10^4 \Omega$
$I_{max} = 1.0422 * 10^{-5} \text{ A}$
$A_{trans} = 9.9980 * 10^{-5} \text{ cm}^2$

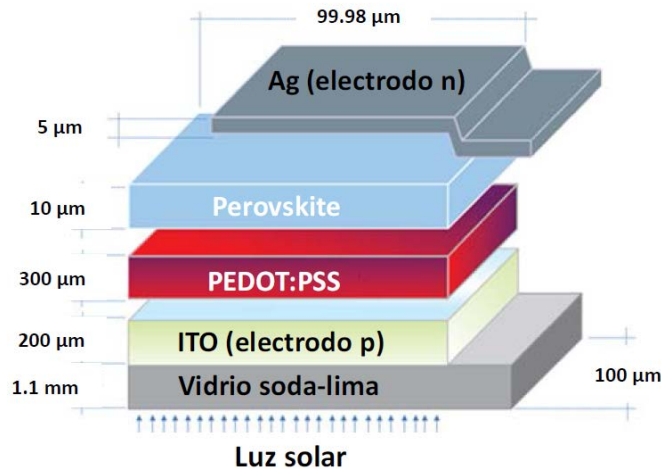


Figura 1.25. Estructura final de la celda solar unitaria desuñada.

3.2 Diseño teórico de los filtros fotoluminiscentes

El objetivo del diseño teórico de un filtro fotoluminiscente es estructurar y dimensionar el filtro a partir de un conjunto de requerimientos de entrada. Los requerimientos de entrada normalmente incluyen el espectro de longitudes de onda de la radiación incidente, el espectro de longitudes de onda que debe absorber el filtro y el espectro de longitudes de onda donde deberá retransmitir la energía absorbida. El proceso de estructuración del dispositivo consiste en determinar el material o los materiales que tendrá cada capa del filtro así como el orden o posición de estas en el mismo. El proceso de dimensionamiento consiste en determinar las dimensiones físicas incluyendo grueso, ancho y largo de cada capa que formara al filtro. El procedimiento de diseño teórico de un filtro fotoluminiscentes está constituido de tres procesos. El primero es la medición y/o estimación de los perfiles de absorbancia de los materiales propuestos para formar el filtro. El segundo es la medición y/o estimación de los perfiles de emisión o fotoluminiscencia de los materiales propuestos para formar el filtro. Y el tercero, en base al espectro incidente, estimar el espectro posterior o espectro saliente del filtro. Este tercer paso es equivalente a estimar el efecto que el filtro tendrá en el espectro incidente. En los siguientes apartados se describirán los detalles de cada uno de estos procesos.

3.2.1 Estimación del perfil de absorbancia de los calcogenuros de cadmio (CdS, CdSe, CdTe)

En este trabajo de tesis se desea modificar el espectro incidente de celdas solares basadas en perovskite, el cual absorbe mayoritariamente el espectro visible. Se desea que el material seleccionado para el filtro absorba la energía proveniente en las longitudes de onda menores a 450nm (UV) que son las que aporta fotones con mayor energía pero son las menos absorbidas por el perovskite y la retransmita en las longitudes entre 500 a 700 nm (espectro visible) que es donde el perovskite tiene mayor absorbancia. Por lo tanto, el sistema de materiales propuesto está basado en el uso de compuestos binarios de calcogenuros de cadmio. Estos compuestos binarios, debido a su banda prohibida directa, alta sensibilidad a la luz son capaces de absorber la parte UV de los espectros de la luz solar y retransmitirla en el rango visible. Se plantea utilizar los compuestos binarios CdS, CdSe y CdTe para implementar filtros fotoluminiscentes de conversión descendente de longitud de onda (FL). Los filtros serán depositados de manera externa sobre el vidrio frontal de las celdas, con la finalidad de reducir la fotoinestabilidad y aumentar la eficiencia de conversión.

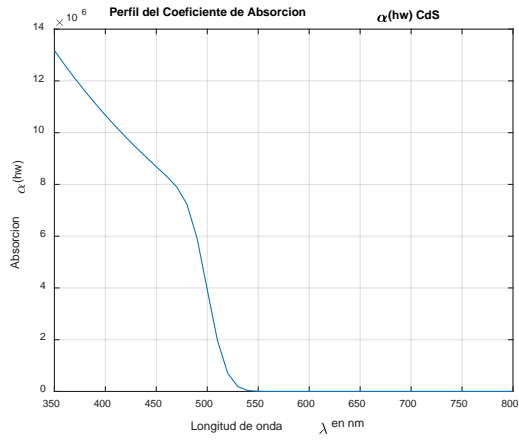
Para obtener teóricamente los perfiles de absorbancia de los CC se utilizó la ecuación (34) [116], donde $k_j(\lambda)$ es el coeficiente de extinción del material que depende de la longitud de onda λ . A partir de esta ecuación se graficaron de manera teórica los perfiles de los coeficientes de absorción versus (vs) la energía del fotón de los CC binarios CdS, CdSe y CdTe.

$$\alpha(\lambda) = 4\pi * \frac{k_j(\lambda)}{\lambda} \quad (34)$$

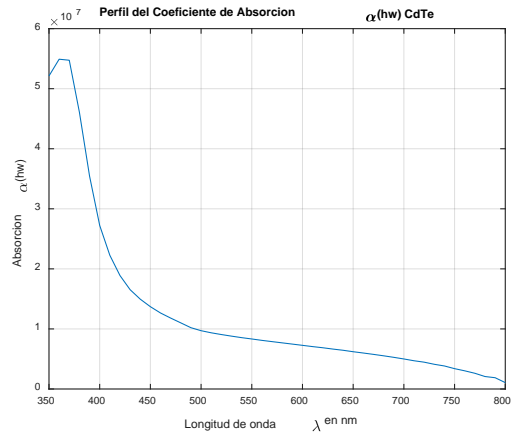
Para la estimación teórica de los perfiles de los coeficientes de absorción vs energía del fotón se desarrolló un programa en Matlab que considera el rango de longitudes de onda de 350 a 800 nm que abarca la parte central del rango de luz incidente solar. Los $k_j(\lambda)$ utilizados para cada CC y cada longitud de onda se muestran en el anexo IV y fueron obtenidos de la base datos especificada en dicho anexo. La figura (1.26) muestra los perfiles obtenidos para cada CC. De manera específica la figura (1.26a) muestra el perfil para el CdS el cual tiene una alta absorbancia para longitudes de onda menores a 500 nm y una caída a

cero relativamente abrupta entre 500 y 520 nm. Para el caso del CdSe mostrado en la **figura (1.26b)** se puede observar que tienen alta absorbanza para longitudes menores a 500 nm pero su caída en longitudes de onda mayores es lenta y va más allá de los 750 nm. La **figura (1.26c)** muestra el perfil para el CdTe el cual tiene una alta absorbanza para longitudes de onda menores a 400 nm con una caída lenta que se extiende hasta longitudes de onda mayores a 800 nm.

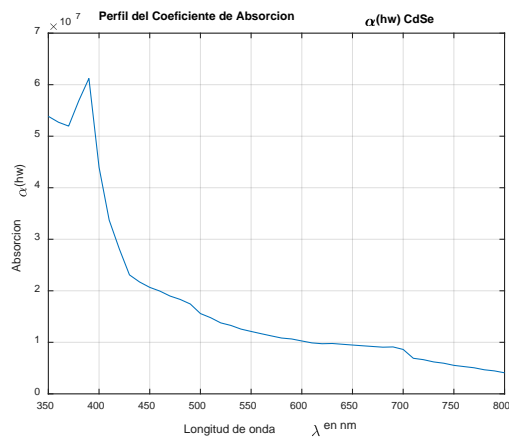
En la **figura (1.27)** se muestra una comparación de los perfiles de los coeficientes de absorción vs energía del fotón de cada CC con el estándar de irradiación solar AM1.5G. En los perfiles mostrados en la **figura (1.27)** se puede observar que los tres CC tienen alta absorbanza por debajo de los 400 nm, sin embargo el CdS muestra una caída a cero relativamente abrupta entre 500 y 520 nm. Esta caída abrupta en absorbanza que muestra el CdS lo convierte en el mejor candidato para el propósito de este trabajo de tesis. Esto es debido a que se busca un material que preferente o únicamente absorba la energía de las longitudes de onda menores a 450 nm y la retransmita en longitudes de onda entre 500 y 700 nm. Sin embargo, para hacer la selección definitiva del material más adecuado también se requiere estimar el perfil de fotoluminiscencia del CdS debido a que dicho perfil muestra el rango de longitudes de onda donde retransmite la energía absorbida. En el siguiente apartado se realiza la estimación de dicho perfil para confirmar si se encuentra en el rango de longitudes de onda deseados.



(a)



(b)



(c)

Figura (1.26). Perfil del coeficiente de absorción vs energía del fotón, (a) CdS, (b) CdSe y (c) CdTe para las longitudes de onda de 350 nm a 800nm

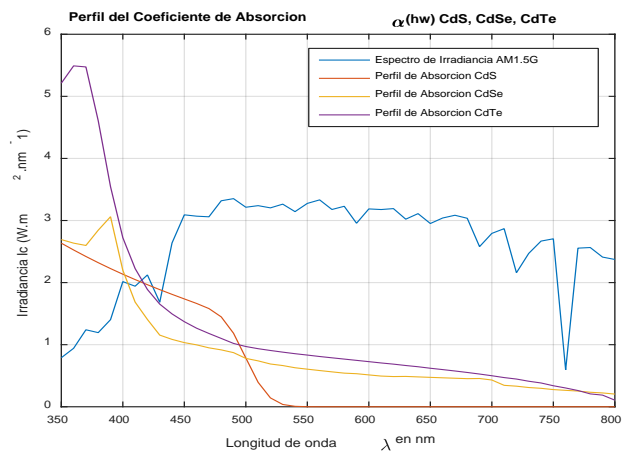


Figura (1.27). Comparación de los perfiles de los coeficientes de absorción vs energía del fotón de cada CC (CdS, CdSe y CdTe) con el estándar de irradiación solar AM1.5G.

3.2.2 Estimación del perfil de fotoluminiscencia del filtro CdS

Para estimar el perfil de fotoluminiscencia del CdS se utilizó la relación de van Roosbroeck Shockley [116]. Esta relación se muestra en la ecuación (35) y relaciona la fotoluminiscencia con el coeficiente de absorción del material. En esta ecuación n es el índice de refracción del material el cual es dependiente de λ , $\hbar\omega = E_c - E_v$ es la energía de transición entre bandas donde E_c y E_v son la frontera de la banda de conducción y de la banda de valencia respectivamente, \hbar es la constante de Planck reducida o constante de Dirac, c es la velocidad de la luz, $\alpha(\hbar\omega)$ es el coeficiente de absorción y k_j el coeficiente de extinción del material. Los parámetros f_c y f_v se estiman utilizando las ecuaciones (36) y (37) respectivamente. E_f^c el nivel cuasi Fermi en la banda de conducción, E_f^v el nivel cuasi Fermi en la banda de valencia, K_B la constante de Boltzman y T la temperatura en K .

$$\mathfrak{J}(\hbar\omega) = \frac{n^2[\hbar\omega]^2}{\pi^2\hbar^3c^2} \alpha(\hbar\omega) \frac{f_c(1-f_v)}{f_v-f_c} \quad (35)$$

$$f_c = \left[e^{\frac{E_c - E_f^c}{k_B T}} + 1 \right]^{-1} \quad (36)$$

$$(1 - f_v) = \left[e^{\frac{E_f^v - E_v}{k_B T}} + 1 \right]^{-1} \quad (37)$$

La figura (1.28) muestra el perfil de fotoluminiscencia obtenido para el CdS. En este perfil se observa una distribución de fotoluminiscencia gaussiana que inicia de manera débil en los 400 nm y va aumentando hasta alcanzar un máximo alrededor de los 610 nm, posteriormente empieza a disminuir extendiéndose hasta 900 nm. Este perfil de fotoluminiscencia satisface el requerimiento planteado en este trabajo de tesis. Esto es debido a que este perfil demuestra que el CdS retransmite en el espectro entre 500 y 700 nm la energía absorbida de longitudes de onda por debajo de los 400 nm.

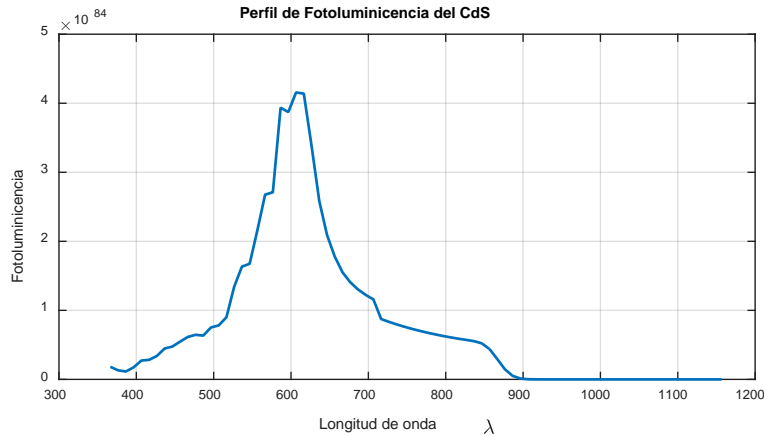


Figura (1.28). Perfil de fotoluminiscencia obtenido para el CC binario CdS.

3.2.3 Estimación del espectro incidente en la celda solar con filtro CdS.

Antes de estimar el efecto que el filtro fotoluminiscente (FL) genera en el rendimiento de la celda solar se requiere conocer la modificación que este provoca al espectro de radiación solar incidente (estándar AM1.5G). Para obtener la modificación que el FL provoca al espectro de radiación solar incidente se debe retirar para cada longitud de onda de dicho espectro (de manera proporcional) la radiación absorbida por el FL y agregar para cada longitud de onda la radiación emitida por el FL. La figura (1.29) muestra el perfil de absorbancia del CdS sobrepuesto en el perfil de radiación del estándar AM1.5G. De esta figura se puede observar que el CdS absorbe el 100% de la radiación proveniente en las longitudes de onda de 350 hasta 448 nm y de ahí en adelante absorbe de manera proporcional hasta 530 nm. La tabla (9) muestra para las longitudes de onda de 450 a 540 nm con incrementos de diez en diez la relación fraccional de la radiación absorbida por el material CdS. En la primera columna se muestra la longitud onda, en la segunda y tercera columnas se muestran el porcentaje absorbido (fracción) y el porcentaje no absorbido (1-fracción), ambos normalizados a uno. En la columna cuatro se muestran la irradiación incidente (AM1.5G), en la cinco la irradiación no absorbida o remanente, esta columna se calcula multiplicando la columna tres por columna cuatro.

Tabla (9). Relación fraccional de la radiación absorbida por el material CdS.

Longitud de onda (λ) nm	Fracción	1- Fracción	Irradiación (W/m ²)	Irradiación *(1-Fracción)
450	0.72	0.28	1.2881	0.360668
460	0.65	0.25	1.2791	0.319775
470	0.62	0.38	1.2749	0.484462
480	0.52	0.48	1.3825	0.663600
490	0.42	0.58	1.3968	0.810144
500	0.29	0.71	1.3391	0.950731
510	0.14	0.86	1.3497	1.160742
520	0.07	0.93	1.3349	1.241457
530	0.01	0.99	1.3598	1.346202
540	0.02	0.98	1.3096	1.283406

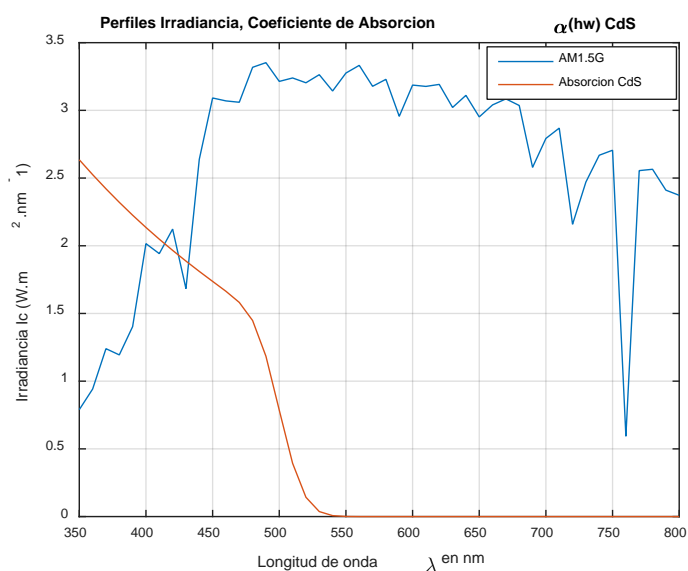


Figura (1.29). Perfil absorbancia del CdS sobrepuesto en el perfil de radiación del estándar AM1.5G.

La **figura (1.30)** muestra el perfil de luminiscencia del CdS sobrepuesto en el perfil de radiación del estándar AM1.5G. De esta figura se puede observar que el CdS tiene un perfil de emisión gaussiano que por encima de 0.2 W/m² va desde 480 nm hasta 750 nm con un máximo de irradiación alrededor de los 610 nm. La **tabla (10)** muestra para las longitudes de onda de 450 a 800 nm con incrementos de diez en diez la relación fraccional de la radiación emitida por el material CdS. En la primera columna se muestra la longitud de onda, en la segunda el porcentaje de irradiación que el FL retransmite y sumará a los valores de irradiación provenientes del estándar AM1.5G en cada longitud de onda (Fracción), en

la tercera columna el factor de multiplicación con el cual se obtiene para cada longitud de onda el valor de irradiación retransmitida ($1+\text{Fraccion}$), este factor se obtiene sumando uno a la columna dos. En la columna cuatro se muestran la irradiación incidente (AM1.5G), en la cinco la irradiación multiplicada por el factor ($1+\text{Fraccion}$) de la columna tres.

Tal como se mencionó en los apartados anteriores, para estimar el efecto que el FL genera en el rendimiento de la celda solar de perovskite se requiere conocer la modificación que este provoca al espectro de radiación solar incidente. Esta modificación se obtiene retirado de cada longitud de onda del espectro incidente la radiación absorbida por el FL y agregando para cada longitud de onda la radiación emitida por el FL. La **figura (1.30)** muestra el espectro de radiación posterior al FL el cual es resultante de la absorción y retransmisión del CdS. Este espectro representa la modificación que el FL provoco al espectro de radiación solar incidente y es el nuevo espectro que impactará a la celda solar de perovskite. En la **figura (1.31)** se puede observar que el FL absorbió casi en su totalidad la irradiación proveniente en longitudes de onda por debajo de los 450 nm, mientras que a partir de los 460 nm hasta los 780 nm la irradiación empieza a aumentar y en especial en el rango de 600 a 620 nm alcanza casi el doble de su valor original.

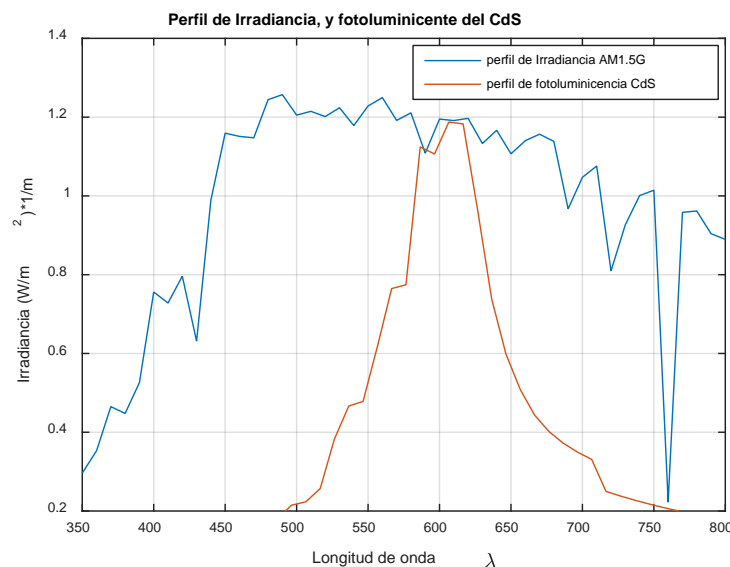


Figura (1.30). Perfil luminiscencia del CdS sobrepuesto en el perfil de radiación del estándar AM1.5G.

Tabla (10). Relación fraccional de la radiación emitida por el material CdS.

Longitud de onda (λ) nm	Fracción	1+ Fracción	Irradiación (W/m^2)	Irradiación *(1+Fraccion)
460	0.122048	1.122048	1.2791	1.1411
470	0.137647	1.137647	1.2749	1.1618
480	0.133405	1.133405	1.3825	1.1580
490	0.129706	1.129706	1.3968	1.1532
500	0.160418	1.160418	1.3391	1.1948

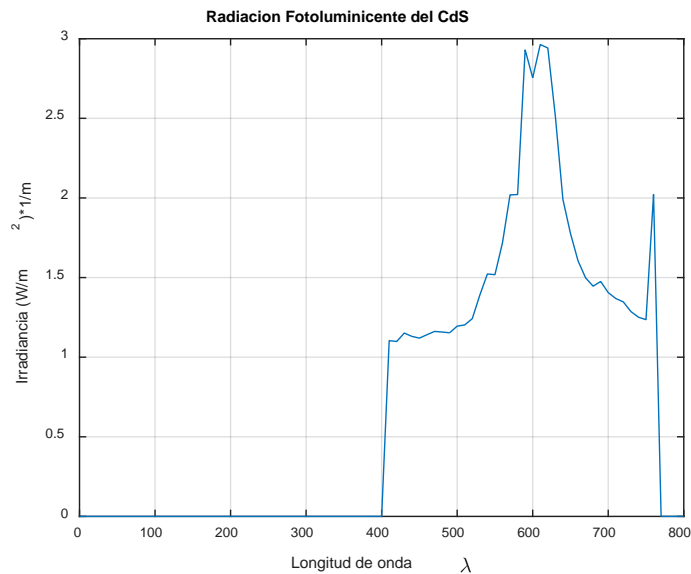


Figura (1.31). Espectro de radiación posterior al FL (impacta a la celda solar de Perovskite), el cual es resultante de la absorción y retransmisión del FL de CdS.

3.2.4. Cálculo de la tasa de generación de cargas libres $U(x)$ en la celda solar de perovskite con FL de CdS.

Para obtener la tasa de generación de cargas libres $U(x)$ en la celda solar de perovskite considerando la existencia del filtro de CdS es necesario obtener primero la tasa de generación de excitones $G_t(x, \lambda)$ utilizando el espectro saliente del filtro como el espectro incidente. Tal como se vio en el apartado 3.4 y 3.5 para obtener G_t se utiliza el método de la matriz de transferencia óptica en una dimensión y para obtener $U(x)$ se utiliza la teoría de Onsager-Braun. Para ilustrar a detalle estos métodos, consideraremos que la estructura de la celda solar es la mostrada en la **figura (1.16)** donde ahora el espectro incidente es el espectro saliente del FL de CdS, mostrado en la **figura (1.23)**. Solo tomando el primer nanómetro de la capa de Perovskite (capa activa) que tiene un ancho total de 10,000 nm, a

continuación, se ejecutaran paso a paso dichos procedimientos para la longitud de onda de 350 nm. Los índices de refracción compleja de los materiales que componen la celda para la longitud de onda de 350 nm se muestran en la tabla (11).

Tabla (11). Índice de refracción complejo para $\lambda = 350$ nm de cada material que compone la celda solar.

Material	Índice de refracción complejo ($\lambda=350$ nm)
ITO	$2.1253 + j0.0221$
PEDOT:PSS	$0.0000 + j0.0011$
Perovskite	$2.1365 + j0.8620$
Ag	$0.0849 + j1.4227$

□ Cálculo de las matrices de interface

En un sistema multicapa una interface se define como el límite o unión de dos capas delgadas o medios. La matriz de interface describe el efecto que sufre un campo electromagnético incidente cuando este impacta en dicha interface. La matriz de interface se representa a través de la ecuación (1). Para expresar esta ecuación se utilizan los índices de refracción complejos de cada material de la interface para calcular los coeficientes de transmisión y reflexión de Fresnel representados por

$$r_{jk} = (\tilde{n}_j - \tilde{n}_k) / (\tilde{n}_j + \tilde{n}_k) \text{ y } t_{ij} = 1 + r_{jk}.$$

□ Interface 1 (ITO/PEDOT:PSS)

La primera interface de la estructura multicapa de la celda solar de Perovskite es entre la capa de material ITO y la capa de material PEDOT: PSS. Sustituyendo los valores para la longitud de onda $\lambda = 350$ nm mostrados en la tabla (11) en las ecuaciones previamente descritas resulta la matriz de interface I_1 mostrada a continuación.

$$r_{ij} = \frac{((0.0000 + j0.0011) - (2.1253 + j0.0221))}{((0.0000 + j0.0011) + (2.1253 + j0.0221))} = -0.9683 + j0$$

$$t_{ij} = 1 - 0.9683 + j0 = 0.0317 + j0$$

$$I_1 = \frac{1}{0.0317 + j0} \begin{bmatrix} 1 & -0.9683 + j0 \\ -0.9683 + j0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$I_1 = \begin{bmatrix} 31.5464 & -30.5464 \\ -30.5464 & 31.5464 \end{bmatrix}$$

□ **Interface 2 (PEDOT:PSS/Perovskite)**

La segunda interface es entre la capa de material PEDOT: PSS y la capa de material Perovskite. Similar que en el caso anterior sustituyendo valores de la tabla (11) en las ecuaciones correspondientes resulta la matriz de interface I_2 mostrada a continuación.

$$r_{ij} = \frac{((2.1365 + j0.8620) - (0.0000 + j0.0011))}{((2.1365 + j0.8620) + (0.0000 + j0.0011))} = 0.9976 + j0$$

$$t_{ij} = 1 + 0.9976 + j0 = 0.9976 + j0$$

$$I_2 = \frac{1}{0.9976 + j0} \begin{bmatrix} 1 & 0.9976 + j0 \\ 0.9976 + j0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$I_2 = \begin{bmatrix} 0.5006 & 0.4994 \\ 0.4994 & 0.5006 \end{bmatrix}$$

□ **Interface 3 (Perovskite/Ag)**

La tercera interface es entre la capa de material Perovskite y la capa de material Ag. Sustituyendo valores correspondientes en las ecuaciones previamente descritas resulta la matriz de interface I_3 mostrada a continuación.

$$r_{ij} = \frac{((0.0849 + j1.4227) - (2.1365 + j0.8620))}{((0.0849 + j1.4227) + (2.1365 + j0.8620))} = 0.2212 + j0$$

$$t_{ij} = 1 + 0.2212 + j0 = 1.2212 + j0$$

$$I_3 = \frac{1}{1.2212 + j0} \begin{bmatrix} 1 & 0.2212 + j0 \\ 0.2212 + j0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$I_3 = \begin{bmatrix} 0.8189 & 0.1811 \\ 0.1811 & 0.8189 \end{bmatrix}$$

□ **Matrices de propagación**

La matriz de propagación describe el efecto que sufre el campo incidente al propagarse en a través de las capas que conforman la estructura. La matriz de propagación se representa a través de la ecuación (2). Para expresar esta ecuación se utilizan los índices de refracción complejos de cada material de la interface para calcular la constante de propagación β_j representada por $\beta_j = \frac{2\pi d}{\lambda} n_j \cos\theta_i$.

□ **Matriz de propagación en la capa ITO.**

La primera propagación del campo incidente a la estructura multicapa de la celda solar de Si es en la capa de material ITO. Sustituyendo los valores para la longitud de onda $\lambda = 350$ nm mostrados en la tabla (11) en las ecuaciones previamente descritas resulta la matriz de interface P_1 mostrada a continuación.

$$\beta_j = \frac{2\pi(200)}{(350)} (2.1253 + j0.0221) \cos(0) * \frac{\pi}{180} = 0.0984 + j0.00138$$

$$P_1 = \begin{bmatrix} e^{j(0.0984+j0.0013)} & 0 \\ 0 & e^{-j(0.0984+j0.0013)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.9952 + j0.0983 & 0 \\ 0 & 0.9952 - j0.0983 \end{bmatrix}$$

□ **Matriz de propagación en la capa PEDOT: PSS.**

La segunda propagación es en la capa de material PEDOT: PSS. Similar que en el caso anterior sustituyendo valores de la tabla (11) en las ecuaciones correspondientes resulta la matriz de propagación P_2 mostrada a continuación.

$$\beta_j = \frac{2\pi(300)}{(350)} (0.0000 + j0.0011) \cos(0) * \frac{\pi}{180} = 0.0048 + j0$$

$$P_2 = \begin{bmatrix} e^{j(0.0048+j0)} & 0 \\ 0 & e^{-j(0.0048+j0)} \end{bmatrix}$$

$$P_2 = \begin{bmatrix} 1.00 + j0.0048 & 0 \\ 0 & 1.00 - j0.0048 \end{bmatrix}$$

□ **Matriz de propagación en la capa Ag.**

La tercera propagación es en la capa de material Ag. Sustituyendo valores correspondientes en las ecuaciones previamente descritas resulta la matriz de interface P_3 mostrada a continuación.

$$\beta_j = \frac{2\pi(500)}{(350)} (0.0849 + j1.4227) \cos(0) * \frac{\pi}{180} = 10.2658 + j0.156$$

$$P_3 = \begin{bmatrix} e^{j(10.2658+j0.156)} & 0 \\ 0 & e^{-j(10.2658+j0.156)} \end{bmatrix}$$

$$P_3 = \begin{bmatrix} -0.6667 - j0.7453 & 0 \\ 0 & -0.6667 + j0.7453 \end{bmatrix}$$

□ **Matriz característica del sistema M_j .**

Una vez determinadas las matrices de interface y propagación de todo el sistema, se determina las matrices características correspondientes al paquete de capas previas a la capa activa (M_j^i) y al paquete de capas posteriores a la capa activa (M_j^r) utilizando las ecuaciones (6) y (7), respectivamente.

$$M_j^i = \begin{bmatrix} 0.9952 + j0.0983 & 0 \\ 0 & 0.9952 - j0.0983 \end{bmatrix}^*$$

$$\begin{bmatrix} 31.5464 & -30.5464 \\ -30.5464 & 31.5464 \end{bmatrix}^*$$

$$\begin{bmatrix} 1.00 + j0.0048 & 0 \\ 0 & 1.00 - j0.0048 \end{bmatrix}^*$$

$$\begin{bmatrix} 0.5006 & 0.4994 \\ 0.4994 & 0.5006 \end{bmatrix}$$

$$M_j^i = \begin{bmatrix} 0.9303 - j0.0063 & 0.0514 - j0.2719 \\ 0.0759 + j0.0634 & 0.9113 - j0.3296 \end{bmatrix}$$

$$M_j^r = I_3 P_3$$

$$M_j^r = \begin{bmatrix} 1.7996 - j1.8198 & -0.7996 + j1.8198 \\ -0.7996 + j1.8198 & 1.7996 - j1.8198 \end{bmatrix}^*$$

$$\begin{bmatrix} -0.6667 - j0.7453 & 0 \\ 0 & -0.6667 + j0.7453 \end{bmatrix}$$

$$M_j^r = \begin{bmatrix} 0.6851 - j0.5752 & 0.2039 + j0.9099 \\ 0.1150 + j0.5859 & 1.0456 - j0.9265 \end{bmatrix}$$

□ **Coefficientes de transmisión y reflexión de la capa activa**

Una vez determinadas las matrices características correspondientes al paquete de capas previas a la capa activa (M_j^i) y al paquete de capas posteriores a la capa activa (M_j^r) se determina el coeficiente de transmisión y reflexión de la capa activa utilizando las ecuaciones $t_j^- = (1/M_{j11}^i)$, $r_j^- = -(M_{j12}^i/M_{j11}^i)$, $t_j^+ = [t_j^- / (1 - r_{j-}^- * r_j^r * e^{j_2 \xi_j d_j})]$ y $r_j^r = (M_{j21}^r / M_{j11}^r)$ donde $\xi = (2\pi/\lambda)n_j$, evaluando para $d = 10,000$ nm se obtienen los siguientes valores:

$$t_j = \frac{1}{0.9303 - j0.0063} = 1.0748 + j0.0073$$

$$r_j' = -\frac{0.0514 + j0.2719}{0.9303 - j0.0063} = -0.0533 - j0.2926$$

$$r_j'' = \frac{0.1150 + j0.5859}{0.6851 - j0.5752} = -0.3227 + j0.5843$$

$$\xi = \frac{2\pi(2.1365 + j0.8620)}{350} * \frac{\pi}{180} = 6.6941e - 04 + j2.7008e - 04$$

$$e^{j2\xi_j d_j} = e^{j[2*(6.6941e-04+j2.7008e-04)*10000]} = 0.0031 + j0.0033$$

$$t_j^+ = \frac{t_j}{1 - r_j' r_j'' e^{j2\xi_j d_j}}$$

$$t_j^+ = \frac{1.0748 - j0.0073}{1 - (-0.0533 - j0.2926)(-0.3227 + j0.5843)(0.0031 + j0.0033)}$$

$$t_j^+ = 1.0752 - j0.0082$$

Con estos coeficientes se puede realizar el cálculo del campo eléctrico $E_j(x)$.

□ Campo eléctrico en la capa activa

Para el cálculo del campo eléctrico se utiliza la ecuación (10) con los parámetros obtenidos anteriormente. Donde E_o^+ es el espectro de irradiación para la longitud de onda correspondiente (para este ejemplo 350 nm) y d_j es el ancho de la película o capa activa.

$$E_j(x) = t_j^+ \left[e^{i\xi_j x} + r_j'' e^{i\xi_j (2d_j - x)} \right] E_o^+$$

$$E_j(x) = 1.0752 - j0.0082 [(0.9997 + j0.0007) + (-0.3227 + j0.5843) * (0.0031 + j0.0033)] (0.32913) (0.8)$$

$$absE_j(x) = 0.3301 E \left(\frac{V}{m^2} \right)$$

□ **Disipación del campo eléctrico en la capa activa.**

Una vez obtenido el campo eléctrico se procede a obtener la energía promedio disipada utilizando la ecuación (12), donde $c = 3 * 10^8 m/s$ es la velocidad de la luz, $\epsilon_0 = 8.85 * 10^{-12} F/m$ es la permitividad eléctrica en el vacío y el coeficiente de absorción en el perovskite para la longitud de onda 350 nm está dado por $\alpha_j = 4\pi k/\lambda = 4\pi(0.8620)/350 = 0.0309$

$$Q_j(x, \lambda) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 a_j \tilde{n}_j |E_j(x)|^2$$

$$Q_j(x, \lambda) = \frac{1}{2} [(3 * 10^8)(8.85 * 10^{-12})(0.0309)(2.3038)|0.3301|^2]$$

$$Q_j(x, \lambda) = 1.0314 * 10^{-5} W/m^3$$

□ **Tasa de generación de excitones.**

La tasa de generación de excitones se obtiene utilizando la ecuación (14). Para obtener la contribución total de excitones se debe integrar en el rango de longitudes del espectro incidente que generalmente se considera de 350 a 800 nm. Para el caso de $\lambda = 350$ nm, considerando la eficiencia de fotones absorbidos que generan un excitón $\eta = 1$ y la constante de Planck $h = 6.62606952 * 10^{-34} J/s$ el cálculo de la tasa de generación excitones es el que muestra enseguida.

$$G_t(x) = \eta \int_{350}^{800} \frac{\lambda}{hc} Q(x, \lambda) d\lambda$$

$$G_t(x) = (1) \frac{350}{(6.62606952 * 10^{-34})(3 * 10^8)} (1.0314 * 10^{-5})$$

$$G(x) = 1.8160 * 10^{22} m^{-3} s^{-1}$$

La figura (1.32) muestra el perfil de G_t resultante para la capa perovskite de la celda solar con filtro. La figura muestra desde el nanómetro uno hasta el nanómetro 10000 para $\lambda = 350$. En esta figura se puede observar que G_t tiene una generación oscilante en decadencias hasta los 6000 nm y posteriormente aumenta. Este comportamiento se puede atribuir a la nueva distribución del espectro de entrada y a los efectos de reflexión e

interferencia constructiva de los fotones que impactan la interface de esta capa con la capa de Ag. De la misma manera la **figura (1.33)** muestra el perfil de G_t obtenido para la capa de perovskite considerando desde el nanómetro uno hasta el nanómetro 10000 y desde $\lambda = 350$ nm hasta $\lambda = 800$ nm. En esta gráfica se puede observar que existe una alta tasa de generación de excitones en el rango de longitudes de onda de 480 a 600 nm, este comportamiento se atribuye a que en este rango de frecuencias el nuevo espectro de irradiación incidente en este rango es donde tiene mayor irradiación. La tabla (12) muestra la $G_t = 8.7729 * 10^{28} m^{-3} s^{-1}$ obtenida aplicado la ecuación (14) en el rango de longitudes de onda desde 350 hasta 850 nm.

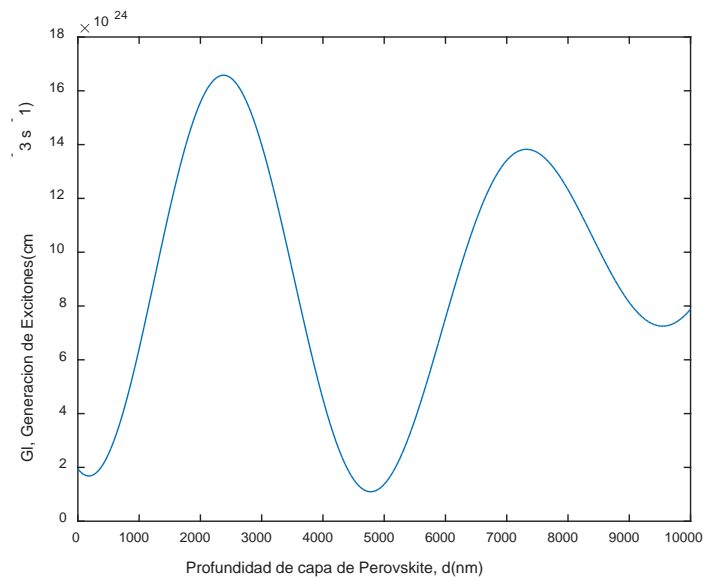


Figura (1.32). Perfil G_t vs Profundidad en la capa de perovskite para $\lambda = 350$ nm.

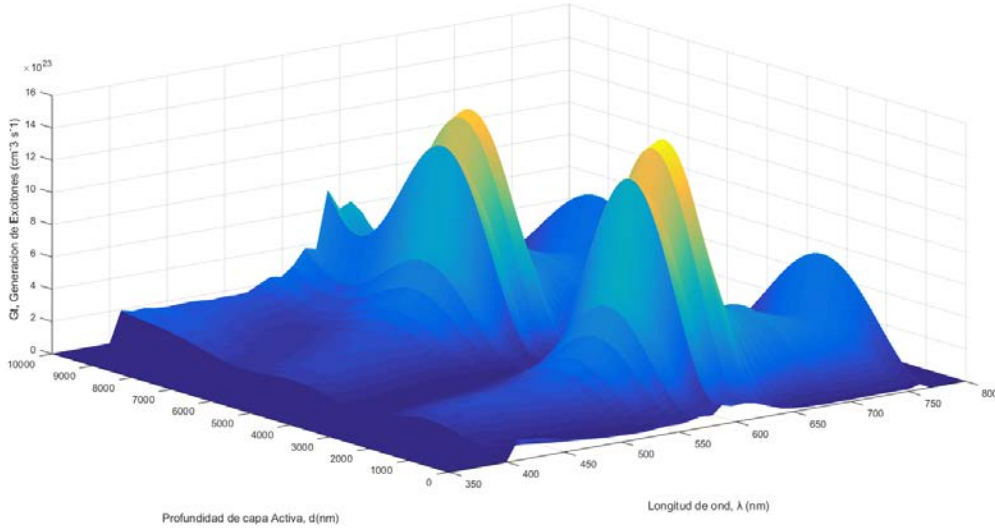


Figura (1.33). Perfil de G_t considerada desde el nm uno hasta el nm 10000 par $\lambda = 350$ nm hasta $\lambda = 800$ nm.

Tabla (12). G_t obtenida para el espectro AM1.5G y el rango de longitudes de onda desde el 350 a 850 nm.

Tasa de generación de excitones total con filtro de CdS	
G_t	$8.7729 * 10^{28} m^{-3} s^{-1}$

Una vez obtenida la tasa de generación de excitones se calculó la tasa de generación de cargas libres $U(x)$ resolviendo la ecuación (15), la cual se muestra en la tabla (13).

Tabla (13). Valores obtenidos de análisis de razón de disociación de excitones.

Tasa de generación de cargas libres	$U(x) = 2.6380 * 10^{20} \frac{1}{m^2 s}$
-------------------------------------	---

3.2.5. Cálculo de las características de desempeño de la celda solar de perovskite con filtro FL de CdS.

Para calcular los parámetros de desempeño de la celda solar de perovskite con filtro de CdS se consideró una densidad de potencia incidente de 100 mW/cm^2 . De igual forma, se consideró como patrón de referencia una celda solar de $100 \text{ mm} * 100 \text{ mm} = 10000 \text{ mm}^2$ donde la potencia incidente es de 10 Watts, Los parámetros calculados son V_{oc} , J_{sc} , V_{Maxpot} , J_{MaxPot} , FF y η_{power} . Para los cálculos se utilizaron los datos mostrados en la tabla (14) donde la G_t considerada es la obtenida en la sección anterior. Los cálculos y la curva J-V obtenidos son los que muestran enseguida.

Tabla (14). Lista de parámetros de desempeño calculados para la celda de Perovskite con y sin el FL de CdS.

kT/q	0.02585 V
q	$1.6 \times 10^{-19} C$
G_L	$8.7768 \times 10^{28} m^{-3} s^{-1}$
J_0	$2.3248 \times 10^{-14} A/cm^2$
L_n	$1.5141 \times 10^{-5} cm$
L_p	$5.9963 \times 10^{-8} cm$
A_T	$0.000099 cm^2$

La densidad de corriente en corto circuito J_{sc} se obtuvo como se muestra a continuación utilizando la ecuación (26).

$$J_{sc} = J_{ph} = -qG_L(L_p + L_n)$$

$$J_{sc} = -(1.6 \times 10^{-19} A \cdot s)(8.7768 \times 10^{28} m^{-3} s^{-1}(1 \times 10^{-6}))(0.000000059963 cm + 0.000015141 cm)$$

$$J_{sc} = -0.2134 \frac{A}{cm^2}$$

Una vez obtenida la J_{sc} se obtiene el voltaje de circuito abierto V_{oc} como se muestra a continuación utilizando la ecuación (25).

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left\{ \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right\}$$

$$V_{oc} = (0.0258 V) \ln \left\{ \frac{0.2134 \frac{A}{cm^2}}{2.3248 \times 10^{-14} \frac{A}{cm^2}} + 1 \right\} = (0.0258 * 29.84) = 0.773 V$$

$$V_{oc} = 0.773 V$$

Ya obtenidos el V_{oc} y la J_{sc} se graficó la curva característica J-V utilizando la ecuación (27). Donde J_0 es la densidad de corriente de saturación, G_t la tasa de generación de excitones y L_p y L_n las distancias de difusión de las cargas en los materiales de la unión pn. Si la zona de depleción está mayoritariamente en el material p consecuencia del dopado, entonces solo se considera L_n que es la difusión de los electrones, en caso contrario si la zona de depleción está mayoritariamente en el material p entonces solo se considera L_p que es la difusión de los huecos. Para obtener la curva característica J-V se dan valores a V desde 0 hasta V_{oc} con una resolución suficiente para obtener una gráfica uniforme (por ejemplo 100 valores). Si se considera el área transversal sensitiva de la celda solar la ecuación (27) puede ser representada con la ecuación $I = I_0(e^{(V/kT)} - 1) - qAG_t(L_p - L_n)$.

Sustituyendo los valores correspondientes a la ecuación (27) se obtiene la curva J-V mostrada en la figura (1.34).

$$J = 2.3248 \times 10^{-14} \frac{A}{cm^2} \left(e^{\frac{V}{0.025}} - 1 \right) - (2.43215 \times 10^{-24} A \text{ cm}) G_t \frac{1}{cm^3 s}$$

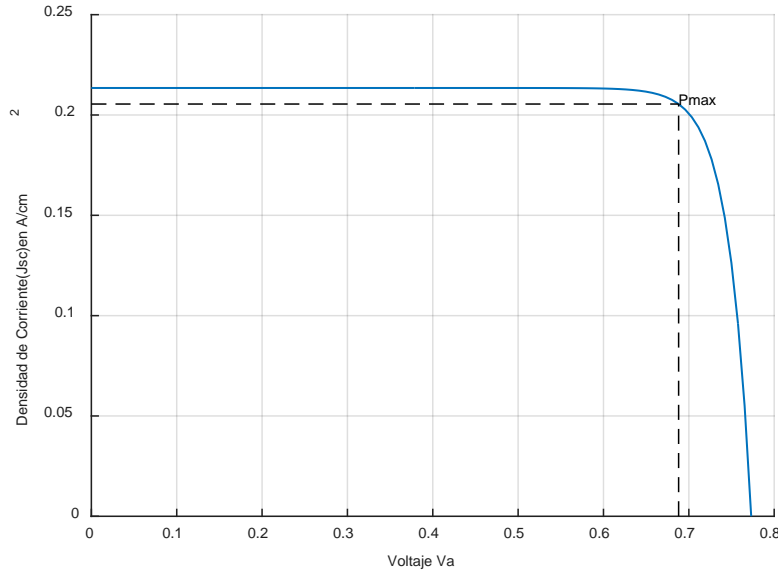


Figura (1.34) Curva J-V teórica de la celda solar de perovskite con FL de CdS.

De la curva J-V se obtienen las siguientes características de desempeño.

$$J_{max} = 0.2055 \frac{A}{cm^2}$$

$$V_{max} = 0.6880 \text{ V}$$

$$JP_{max} = J_{max} V_{max} = \left(0.2055 \frac{A}{cm^2} \right) (0.6880 \text{ V}) = 0.1413 \frac{W}{cm^2}$$

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{oc} J_{sc}}$$

$$FF = \frac{(0.2244)(6.7878)}{(0.2830)(7.5679)}$$

$$FF = 0.8900$$

$$\eta_{power} = FF * \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{incidente}}$$

$$\eta_{power} = (0.8900) * \frac{(0.7731)(0.2135)}{0.009}$$

$$\eta_{power} = 15.71$$

De los resultados obtenidos, se observa que para una $G_t = 8.7768 \times 10^{28} m^{-3} s^{-1}$ se obtiene una eficiencia de conversión $\eta_{power} = 15.71$, que es típica en celdas solares de perovskite de haluro con la estructura utilizada.

3.3 Comparación de los resultados obtenidos en el diseño teórico de la celda solar unitaria de perovskite sin filtro y con filtro de CdS.

La tabla (15) muestra un listado de las características de desempeño obtenidas para la celda solar de perovskite con y sin filtro de CdS. De los resultados mostrados en la tabla se observa que el voltaje de circuito abierto y el factor de llenado incrementan ligeramente mientras que la densidad de corriente y la eficiencia de conversión incrementan sustancialmente debido a la utilización del filtro de CdS. Específicamente, la utilización del filtro de CdS incrementa la eficiencia de conversión teórica de la celda solar en un porcentaje mayor al 7%.

De los resultados obtenidos se puede observar que hay un incremento en la tasa de generación de excitones cuando se utiliza el espectro de irradiación posterior al filtro de CdS. Esto se atribuye a que el filtro de CdS absorbe mayoritariamente la energía proveniente en las longitudes de onda menores a 400nm (Ultravioleta) que son las que aporta fotones con mayor energía, pero son las menos absorbidas por el perovskite y la retransmite en las longitudes entre 500 a 700 nm (Espectro visible) que es donde el perovskite tiene mayor absorbancia. Esto se puede observar en el espectro de irradiación posterior al filtro que tiene sus máximos alrededor de los 600 nm. Por este motivo existe un incremento en G_t utilizando el filtro comparado con no utilizarlo.

Tabla (15). Lista de parámetros de desempeño calculados para la celda solar de Perovskite con y sin el filtro de CdS.

Celda solar sin filtro de CdS		Celda solar con filtro de CdS	
G_t	$4.4664 * 10^{28} m^{-3} s^{-1}$	G_t	$8.7768x10^{28} m^{-3} s^{-1}$
$U(t)$	$1.3430 * 10^{20} m^{-2} s^{-1}$	$U(t)$	$2.6365 * 10^{20} m^{-2} s^{-1}$
J_{sc}	0.1086 (A/cm ²)	J_{sc}	0.2135 (A/cm ²)
V_{oc}	0.7556 V	V_{oc}	0.7731 V
FF	0.89	FF	0.89
η_{power}	7.79	η_{power}	15.71

Capítulo 4

IMPLEMENTACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES CON ESTRUCTURA Vidrio-ITO/ PEDOT: PSS/Perovskite/Ag.

En este capítulo se describe la implementación práctica de las celdas solares con estructura Vidrio-ITO/PEDOT: PSS/Perovskite/Ag y de los filtros fotoluminiscentes basados en CC. Se describen los materiales utilizados, el procedimiento de limpieza del sustrato de vidrio, el proceso de depósito de los materiales PEDOT: PSS y Perovskite, el proceso de depósito de los electrodos de Ag, el procedimiento de sellado de la celda con goma epóxica y el proceso de depósito de los materiales CC que componen los filtros. En el anexo VII se muestra el procedimiento seguido paso a paso. Adicionalmente, en este capítulo se describe la caracterización de las celdas solares con y sin filtros así como la comparación de resultados.

4.1 Materiales utilizados en la construcción de la celda unitaria fotovoltaica.

La **figura (4.1)** muestra el vidrio soda-limo con un espesor de 1.1. mm obtenido de la compañía Techinstro, el cual es utilizado como sustrato. Este sustrato tiene dimensiones de 25 mm x 25 mm y cuenta con un recubrimiento de 200 nm de TCO (óxido conductor transparente) en uno de sus lados. El sustrato sirve de base mecánica que sostiene la celda solar, y sobre este se van depositando de manera consecutiva los materiales que forman la parte activa del dispositivo. El TCO utilizado en los sustratos de este trabajo es ITO (In₂O₃-SnO₂ Índio tin Oxido, ITO), el cual funciona como contacto frontal y se le considera la segunda capa en la estructura del dispositivo. La temperatura máxima de funcionamiento de estos sustratos revestidos con ITO es de 350° C, tienen una resistencia laminar aproximadamente 10 Ω y una transmitancia mayor al 90%.



Figura 4.1. Sustrato vidrio soda limo con recubrimiento de ITO.

La **figura (4.2)** muestra el material PEDOT: PSS. Este material es un polímero semiconductor transparente formado por una mezcla de ionómeros poli (3,4-etilendioxitiofeno) y poliestireno sulfonato, funciona como material HTL de tipo P y es el tercer material en la estructura del dispositivo. Tal como se muestra en la figura, la solución de PEDOT: PSS está contenida en botellas de 50 ml de volumen resistentes a la luz (viales) con indicadores de temperatura de conservación y protección. Este material se obtuvo de la compañía Ossila con código M125-50ml. Debido a su combinación única de conductividad, transparencia, ductilidad y facilidad de procesamiento el PEDOT: PSS se ha convertido en un material de referencia en la fabricación electrónica de películas delgadas.



Figura 4.2. Viales contenedores de solución PEDOT: PSS.

La **figura (4.3)** muestra el material Perovskite. Este material es un polímero semiconductor de tipo N compuesto por una mezcla de yoduro de metilamonio (MAI) y cloruro de plomo (PbCl) disuelto en dimetilformamida con fórmula $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Se obtuvo de la compañía Ossila en su presentación tinta precursora líquida I101 para procesamiento en aire en entornos de baja humedad; se conserva en frascos de color ámbar como se ve

en la figura. La tinta I101 está formulada para ser depositada mediante recubrimiento por centrifugado. Contiene disolvente N, N-Dimetilmetanamida (C_3H_7NO ; número CAS 68-12-2), soluto con relación molar 3:1 de yoduro de metilamonio (CH_6I ; número CAS 14965-49-2) y cloruro de plomo ($PbCl_2$; número CAS 7758-95-4). El uso principal de $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ es la fabricación de celdas solares, puede ser utilizada tanto en arquitecturas estándar como invertidas. Esta tinta con la formulación adquirida puede alcanzar valores de eficiencia de conversión de energía (PCE) superiores al 13% (www.ossila.com/products/perovskite-ink-air).



Figura 4.3 10 viales de 0.5 ml. de Solución precursora Ink Perovskite.

La **figura (4.4)** muestra el material Ag (plata líquida). Este material fue adquirido de la compañía SPI SUPPLIES Código de producto Silverink. Número CAS: 05002-AB. En forma de tinta líquida. Se utiliza con frecuencia para construir electrodos conductores en la celdas fotovoltaicas, principalmente el Ánodo (-). Esta tinta conductiva es un material de alta conductividad e imprimibilidad, resistividad menos de 60 mohms/sq, viscosidad de 280-400 kg/mh. Se recomienda una temperatura de funcionamiento entre 80°C secado en 10 min, y a 100°C el curado, y una temperatura de almacenamiento entre 2° C a 4°C.



Figura 4.4. Frasco con plata líquida conductora SPI.

La **figura (4.5)** muestra la cinta conductora de lámina de cobre. Esta cinta se obtuvo de la compañía Steren con conductividad superior al 99,99%. Tiene pegamento adhesivo que la mantiene fija en el lugar donde se instala, se amolda con gran facilidad y es totalmente soldable. Mide 5 mm de ancho y tiene 0,1 mm de espesor.



Figura 4.5. Cinta de lámina de cobre conductiva de 5 mm.

4.2 procedimiento de fabricación de la celda solar unitaria.

La **figura (4.6)** muestra un diagrama a bloques del procedimiento utilizado para fabricar la celda solar unitaria. El primer paso consiste en establecer las condiciones ambientales de temperatura y humedad relativa recomendadas por el fabricante para la deposición de los materiales poliméricos. El segundo paso es la limpieza y desengrasado del sustrato, el tercero es la deposición del material PEDOT: PSS, el cuarto es la deposición del material Perovskite, el quinto es la deposición del electrodo de Ag, y el sexto es el sellado de la celda con resina epóxica.

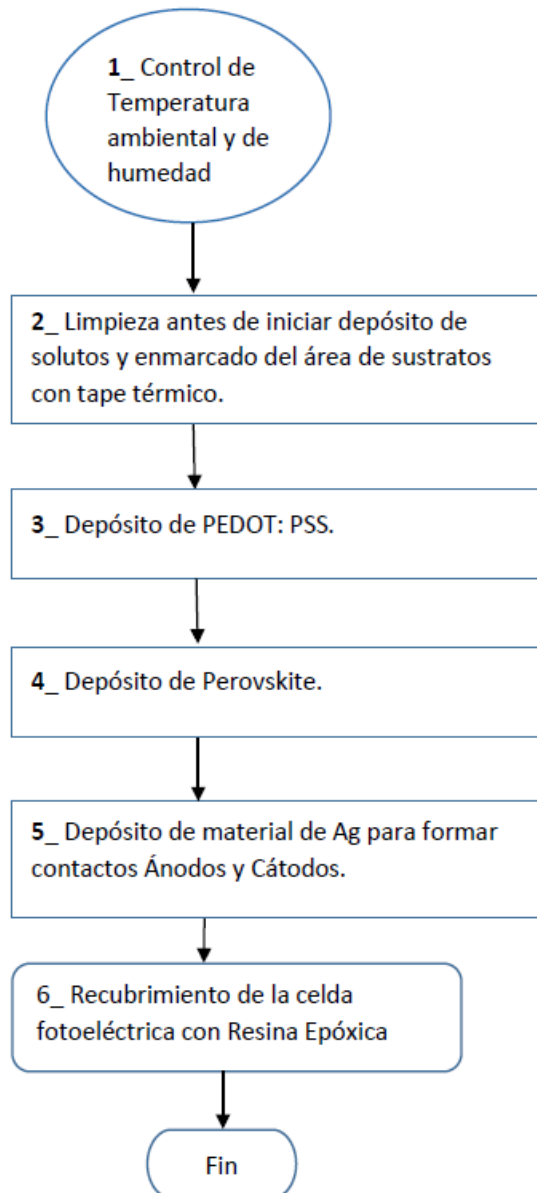


Figura 4.6 Diagrama de Flujo para fabricación de celda fotovoltaica Vidrio/Ito/Pedot: Pss/Perovskite/Ag. Y de construcción y ensamble de filtros de calcogenuro de cadmio.

4.2.1 Condiciones de temperatura ambiente y humedad relativa.

Los rangos de temperatura y humedad relativa recomendados por el fabricante para la deposición del material poliméricos PEDOT: PSS y Perovskite son de 25°C a 36°C para la temperatura y entre un 20% a un 35 % máximo para la humedad relativa. El control de estos parámetros asegura la cristalización adecuada de ambos y evitan su oxidación, lo cual puede causar una ineficiente producción de portadores de carga. Adicionalmente, el proveedor

recomienda realizar el proceso de depósito en una campana cerrada con ambiente nitrogenado para evitar exponer los materiales al medio ambiente. Para medir la temperatura y humedad relativa se utilizó el medidor dual marca Steren como el mostrado en la **figura (4.7)**. Este medidor incorpora 2 sensores de temperatura, uno en el cuerpo del equipo que permite medir la temperatura ambiente (local), y otro en un cable de 2 metros de extensión para ser colocado en un espacio diferente. Permite visualizar las mediciones simultáneamente en la pantalla en grados Centígrados o Fahrenheit. Adicionalmente contiene un sensor para medir el porcentaje de humedad relativa en el ambiente. Sus rangos de medición son para temperatura interior de -10 a 50 °C, para temperatura exterior de -50 a 90 °C y para humedad relativa de 10 a 99 % no condensada. El control de la temperatura y humedad se realizó de manera manual encendiendo y apagado el sistema integral de refrigeración del laboratorio.



Figura 4.7. Imagen del dispositivo para control de parámetros usado al construir la celda fotovoltaica.

4.2.2. Limpieza del sustrato.

Para desengrasar, eliminando residuos acumulados del ambiente y aumentar la adherencia en los procesos de depósito de materiales, se le realizó al sustrato un proceso de limpieza ultrasónico. Para la realización de este este proceso se utiliza agua desionizada, jabón líquido (Hellmanex), alcohol isopropílico, aire comprimido y un limpiador ultrasónico [**figura (4.8)**]. Se vierte suficiente agua desionizada precalentada a 90°C o 100°C así como aproximadamente el 1% de jabón líquido en el contenedor de la olla de ultrasonido, y se

coloca el sustrato dentro de la olla. Se enciende el limpiador por un periodo de 10 minutos. Una vez terminado este ciclo de limpieza, se retira el sustrato de la olla se retira el agua con jabón, se limpia la olla y se le vierte de nuevo agua desionizada sin jabón, se coloca el sustrato de nuevo dentro de la olla y se enciende el limpiador por un periodo de 10 minutos. Posteriormente, se retira el sustrato de la olla y se seca con aire comprimido. Se repite de nuevo un ciclo de limpieza ultrasónica de 5 minutos pero ahora usando alcohol isopropílico. Por último, se retira el sustrato de la olla y se seca con aire comprimido.

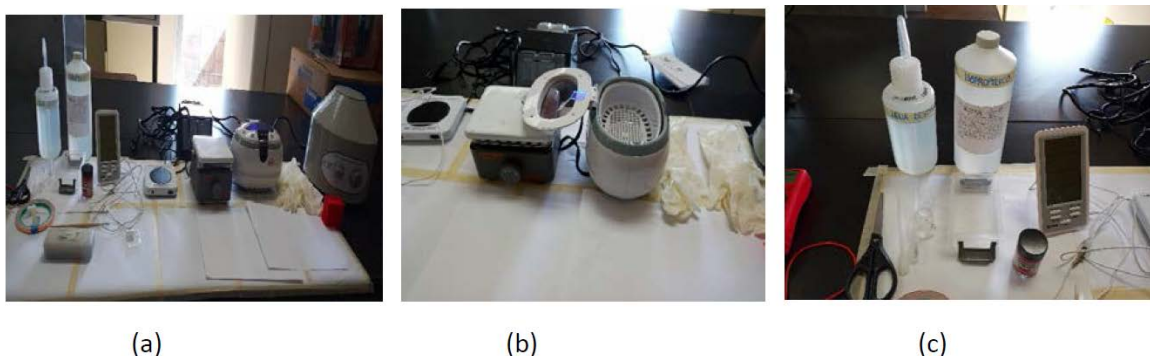


Figura 4.8. (a) Área limitada de trabajo, (b) plancha calefactora y olla ultrasónica, (c) Agua destilada identificada en su recipiente, alcohol Isopropilico y utensilios de manejo.

4.2.3. Depósito del material en solución de PEDOT: PSS.

Para el depósito del material PEDOT: PSS se utilizó el sustrato desengrasado, el material PEDOT: PSS, una micropipeta de 0.5 ml, un depositador por centrifugado (Spin Coater) y una placa calefactora. El proceso de depósito se inicia cuando se encienda la placa calefactora y se ajuste a una temperatura de 120 ° C. Para realizar el depósito se coloca el sustrato, con el lado que contienen el recubrimiento de ITO hacia arriba, sobre la base sujetadora del depositador por centrifugado, tal como se muestra en la **figura (4.9)**. Se enciende la centrifugadora y se establece una velocidad de giro de 100 rpm. De manera simultánea, se va aumentando la velocidad de giro de manera suave y se va goteando el material PEDOT: PSS con la micro pipeta sobre el sustrato, se recomienda que el goteo sea lo más cerca posible del sustrato. Se va incrementado la velocidad de giro hasta llegar a 1000 rpm sin dejar de gotear el material. Para lograr que el PEDOT: PSS se disperse de manera uniforme, la velocidad de giro debe de subir de 100 a 1000 rpm en un periodo de

tiempo de alrededor de 30 segundos. Una vez terminado el ciclo de centrifugado retire el sustrato y colóquelo en la placa calefactora por 15 minutos.



Figura 4.9. Olla 800-1 Centrifuga Machine, Max Velocidad 4000 r/min. Fuerza Relativa de Centrifugado (RCF) 1790xg. Y Timer. Con base modificada para sustrato.

La **figura (4.10)** muestra el sustrato, seccionado en cuatro partes con cinta térmica, con el PEDOT: PSS depositado siguiendo el procedimiento descrito previamente. En esta imagen se puede observar que el centro de cada sección existe un depósito de color ligero oscuro sin crestas o grietas que reflejarían un material mal distribuido. Este depósito se considera satisfactorio.

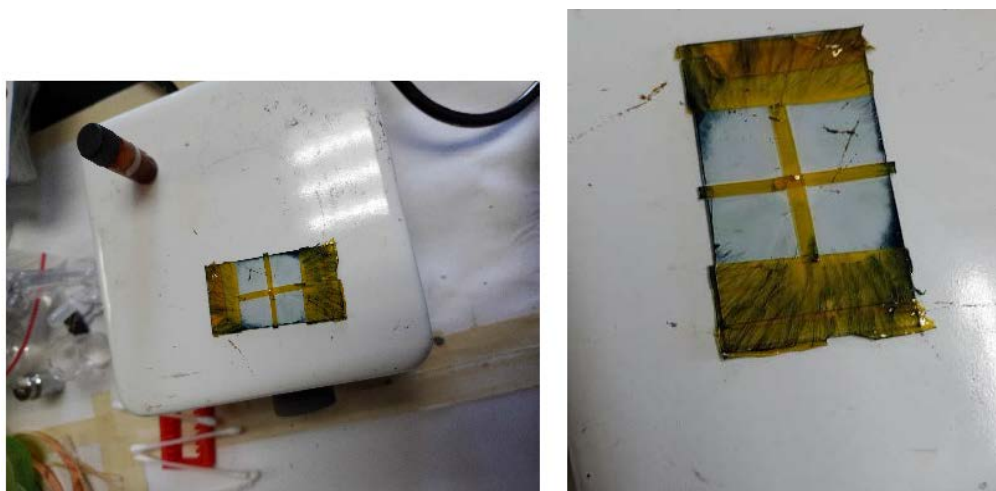


Figura 4.10. Vista de la Deposición realizada sobre sustrato de PEDOT: PSS.

4.2.4. Depósito del material en solución de PEROVSKITE.

Para el depósito del material Perovskite se utilizó el sustrato con la película de PEDOT: PSS depositada en el paso anterior, la tinta precursora líquida I101 de Perovskite, una micropipeta de 0.5 ml, un depositador por centrifugado y una placa calefactora. El procedimiento de depósito inicia con el calentamiento, por dos horas a 90 °C, de una cantidad suficiente de tinta precursora líquida I101 para recubrir el área designada para este material en el sustrato, que es de 1 cm². Este calentamiento se realiza para disolver posibles grumos en la tinta de Perovskite y poder obtener una solución totalmente líquida que al depositarla se disperse de manera uniforme y facilite la cristalización del material al evaporarse la humedad del solvente. De igual forma, se calienta el sustrato en la plancha calefactora durante 15 min a 120°C. Utilizando la técnica de deposición a dos pasos, primero se coloca el sustrato, con el lado donde tiene depositado el material PEDOT: PSS hacia arriba, en la base de sujeción de sustratos de la centrifugadora, se enciende el giro y se establece una velocidad inicial del 100 rpm. De manera simultánea se va aumentando la velocidad de giro de la centrifuga y goteando con la ayuda de la micropipeta la tinta de Perovskite sobre el sustrato. La velocidad se aumenta hasta llegar a 1000 rpm, este proceso debe realizarse en aproximadamente 30 segundos. En la **figura (4.11)**. Se puede observar el resultado de la aplicación de la metodología descrita para deposición del perovskite. En esta imagen se observa un depósito de Perovskite con distribución uniforme de coloración oscura.

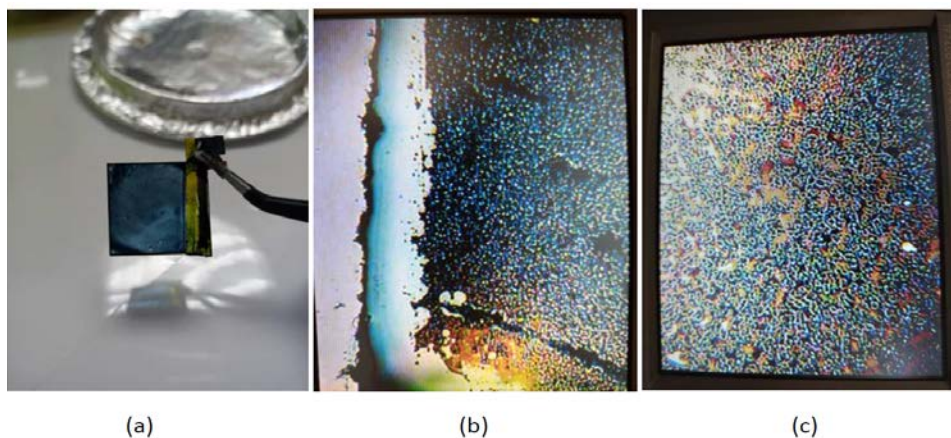


Figura 4.11. (a) Depósito de solución de perovskite sobre sustrato con pedot: pss, (b) escoriaciones en los límites del área para depósito de perovskite, (c) densidad del depósito en el área.

4.2.5. Depósito de los electrodos de Ag.

Para el depósito de los electrodos Ag se utilizó un pincel de punta fina de *cerda* ligera y suave y la tinta líquida de plata. El procedimiento de depósito inicia agitando el contenedor de plata líquida hasta asegurarse que el contenido es homogéneo y sin grumos, se introduce el pincel humedeciéndolo lo suficiente con plata líquida. Posteriormente, se acerca la punta del pincel al sustrato dejando que una o dos gotas de plata líquida caigan en el área deseada, enseguida haciendo contacto del pincel sobre las gotas en sustrato se desplaza el pincel suavemente hasta que la plata recubra la totalidad de superficie deseada por fricción. Posteriormente, se coloca una tira de cinta de cobre delgada sobre la plata depositada y de nuevo se vierte una gota más de plata líquida que recubra el contacto entre la cinta y la plata previamente depositada. Presionando de manera suave la cinta de cobre se espera lo suficiente para que seque la unión quedando pegada la cinta en el sustrato, tal como se muestra en la **figura (4.12)**.

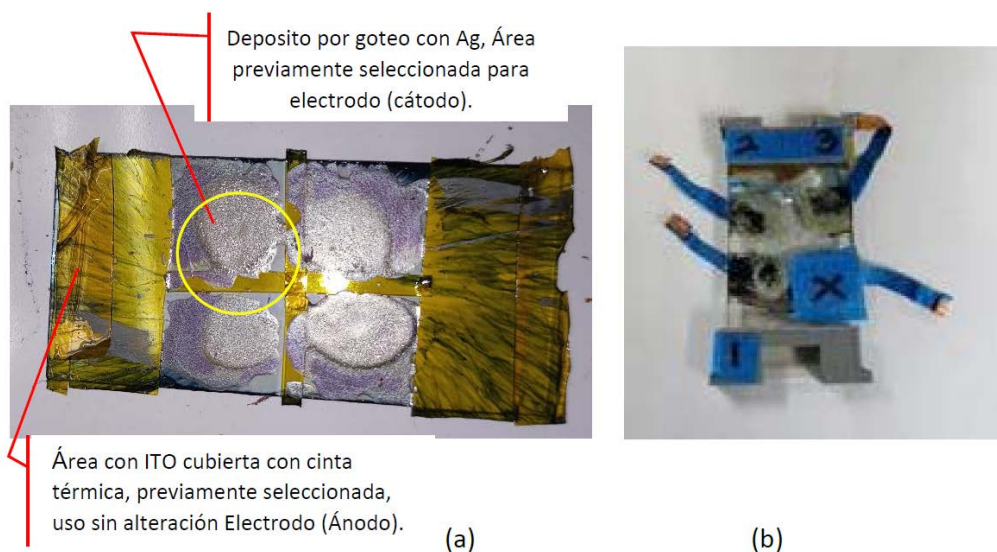


Figura 4.12. (a) Celda fotovoltaica con áreas seleccionada para electrodos cátodo y ánodo, (b) Celda fotovoltaica con electrodos y conductor o cable del electrodo.

4.2.6 Recubrimiento o encapsulado de la celda fotovoltaica con resina epóxica.

Para evitar el contacto del material orgánico con el ambiente y reducir los efectos de oxidación, se le depositó una capa de resina epóxica a las celdas construidas. Se utilizó la resina epóxica E/3000 A y el catalizador E/3000 B de la compañía Sayer. Se mezcla la misma cantidad de resina y catalizador en un contenedor preferentemente de vidrio hasta tener una mezcla homogénea. Posteriormente, se vierte la mezcla sobre el área que se desea cubrir y se deja secar entre 2 ay 4 horas. La **figura (4.13a)** se muestra la base lateral utilizada para sujetar la celda y en la **figura (4.13b)** se muestra la celda con la resina depositada.

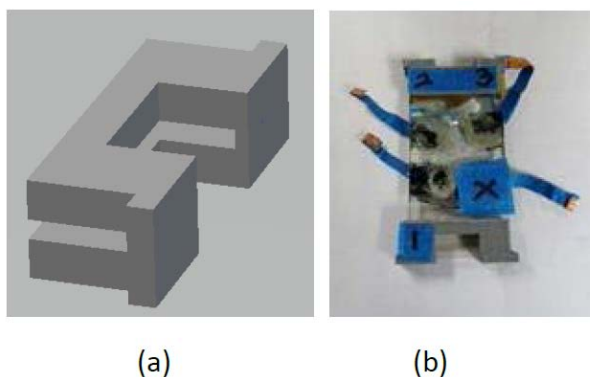


Figura 4.13. (a) Base porta sustrato con dimensiones 1.1 cm de espacio de inserción. (b) Ensamble de la base colocado en la celda fotovoltaica.

4.3 Procedimientos para la implementación de los filtros fotoluminiscentes.

Para implementar los filtros fotoluminiscentes se utilizó un compresor de aire portátil Starprix, Modelo SPBM-1 con presión máxima 100 psi, un micro aerógrafo profesional marca Truper con presión regulable de 30 a 40 psi de salida y una boquilla (Nozzle) de 0.1 mm. La **figura 4.14**. Muestra un diagrama a bloques del procedimiento seguido para la implementación práctica de los filtros. La técnica de depósito utilizada fue aspersión pirolítica. Independientemente del material a depositar el primer paso consiste en realizar una limpieza del sustrato. Esto se realiza tallando suavemente con un hisopo y alcohol isopropílico sobre la parte del sustrato donde será depositado el material del filtro. Se genera una mezcla homogénea 50/40/10 del CC a depositar con sus disolventes. Por ejemplo, para el primer calcogenuro se pesan 0.6 gr de CdS, 0.5 gr de C₂H₆O₂ (etilenglicol),

y 0.1 gr de C_2H_6O (etanol), se vierten en un vaso de precipitado y se mezclan hasta formar una solución homogénea. Sobre el área del sustrato donde se desea depositar se realizan cuatro ciclos de atomización de la solución homogénea. Finalmente se deja secar el sustrato a temperatura ambiente por 24 horas. Este procedimiento se repite para cada CC, y en los siguientes apartados se explican los detalles de cada paso.

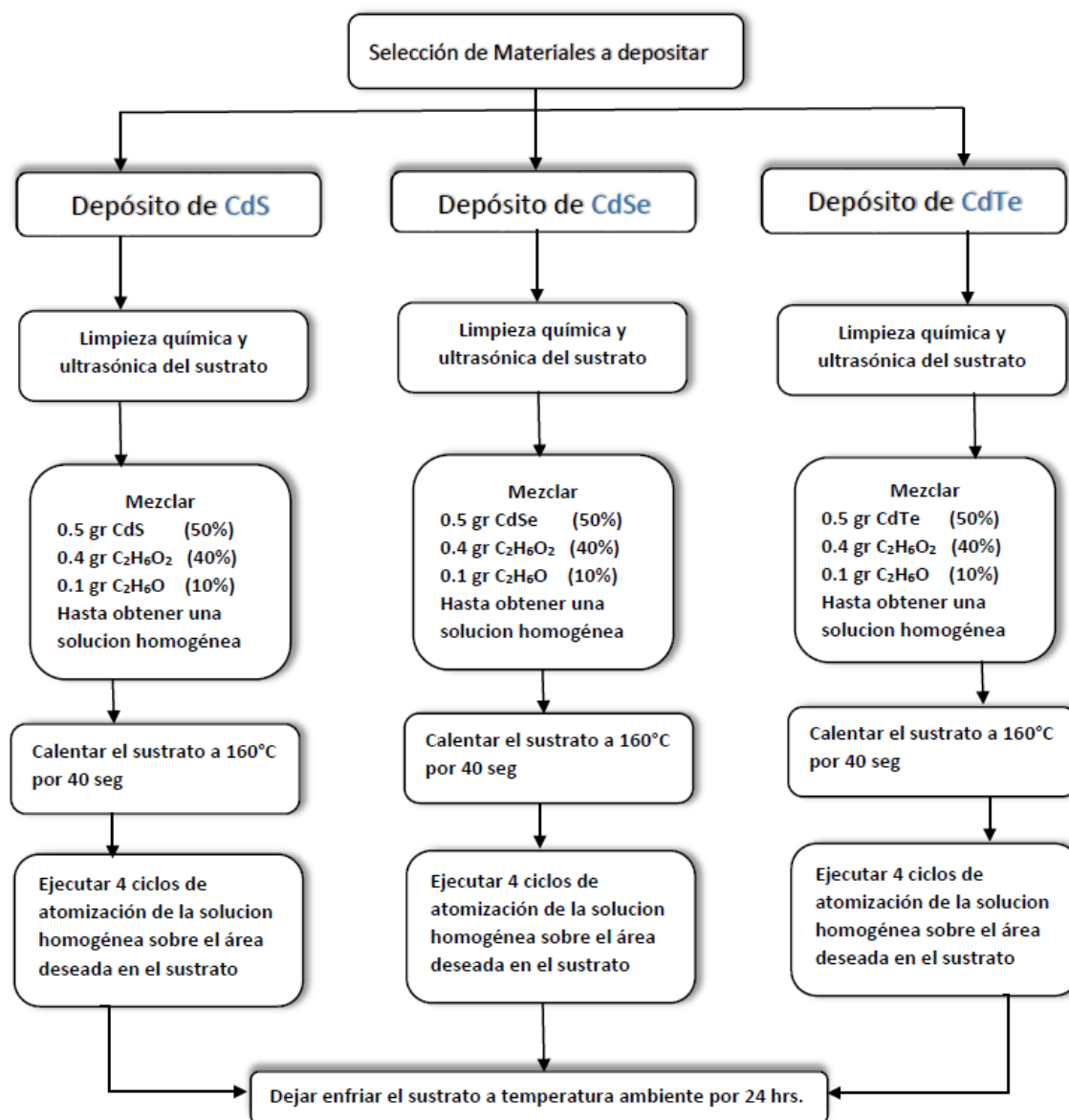


Figura 4.14. Diagrama a bloques del procedimiento seguido para implementar los FF.

4.4 Herramienta principal para la deposición de los filtros basados en CC.

La herramienta principal utilizada para depositar los CC en el sustrato de vidrio fue el micro aerógrafo marca Truper accionado con aire, el cual rocía una solución líquida sobre una superficie por atomización o nebulización. Los aerógrafos estándar usan rociado de chorro de aire presurizado para la atomización. La **figura (4.15)** muestra una imagen de una micropistola aerógrafo comercial. La mayoría de las micropistolas de aerógrafo comerciales se alimentan por gravedad con doble acción y mezcla interna. Otras se alimentan por succión o lateralmente, lo que permite al usuario trabajar en diferentes ángulos, como apuntar hacia arriba; sin embargo, esto no es necesario para la deposición uniforme de una sola capa. La doble acción se activa mediante el gatillo que permite controlar la cantidad de aire de salida y la solución de forma independiente. El patrón de rociado, definido como la figura que se ve en la forma de la sección transversal del rociado, se establece por el tamaño de la boquilla y la aguja. Algunos micro aerógrafos comerciales vienen con algunos juegos de boquillas y agujas de diferentes calibres; por lo tanto, el usuario puede cambiar el tamaño del patrón de rociado según el área a depositar.

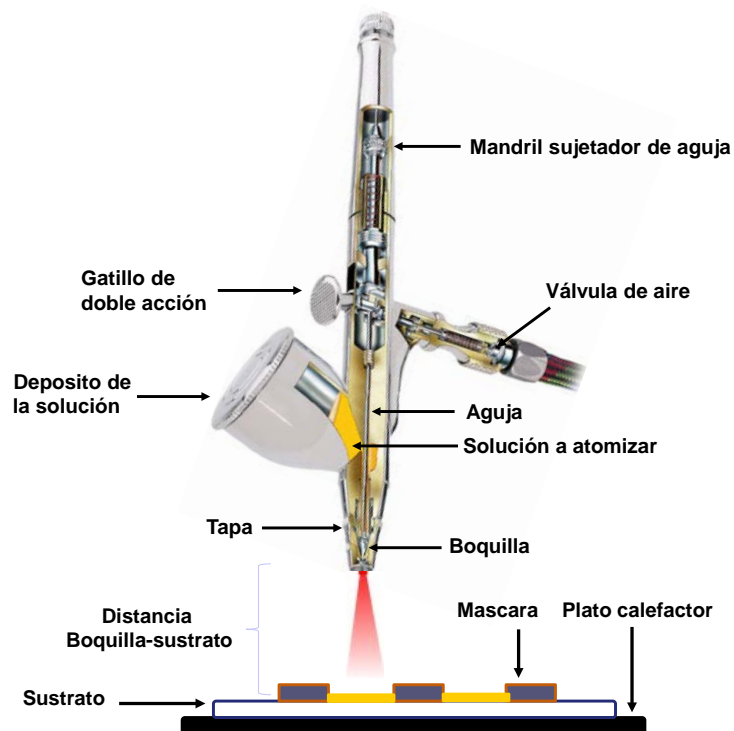


Figura 4.15. Pistola micro aerógrafo y sus principales componentes.

Los CC depositados con el procedimiento en la **figura (4.14)** fueron CdS, CdSe y CdTe. El aerógrafo utilizado emplea un chorro de aire a presión de doble acción con una boquilla de 0.35 mm para rociar la solución sobre un sustrato. Un análisis exhaustivo de las propiedades ópticas y eléctricas de los dispositivos obtenidos confirmó la sencilla funcionalidad del procedimiento de fabricación desarrollado.

4.5 Implementación práctica del filtro fotoluminiscente de CdS, CdSe y CdTe.

En la implementación práctica de los filtro fotoluminiscentes de CdS, CdSe y CdTe se realizó el siguiente procedimiento descrito en la **figura (4.14)**. Por ejemplo, para el caso del filtro de CdS, se inició con la limpieza del sustrato con alcohol isopropílico. Para preparar la solución a depositar, en un pequeño vaso de precipitado se vierte 1 gr de CdS, 0.8 gr de Etilenglicol y 0.2 gr de Etanol. Después, se agitó hasta obtener una solución homogénea con la viscosidad necesaria para que el aerógrafo pudiera atomizar la solución en el sustrato. Una vez que la solución estuvo lista, se vertió en el depósito del aerógrafo. Se colocó el sustrato dentro de una campana de extracción para evitar el contacto directo con el vapor presurizado del atomizador. Posteriormente, se realizaron cuatro ciclos de atomización sobre el área deseada del sustrato. Una vez realizada la deposición, el sustrato se coloca dentro de la caja Petri y se deja reposar durante 24 horas para que el material depositado se adhiriera a la superficie del sustrato. La **figura (4.16)** muestra una secuencia de imágenes del proceso implementado. En esta figura se puede observar que en el vidrio frontal del arreglo de celdas solar se depositó una pequeña capa de CdS, también se pueden observar pequeños grumos de CdS, los cuales se pueden atribuir a la falta de uniformidad en la atomización de la solución.

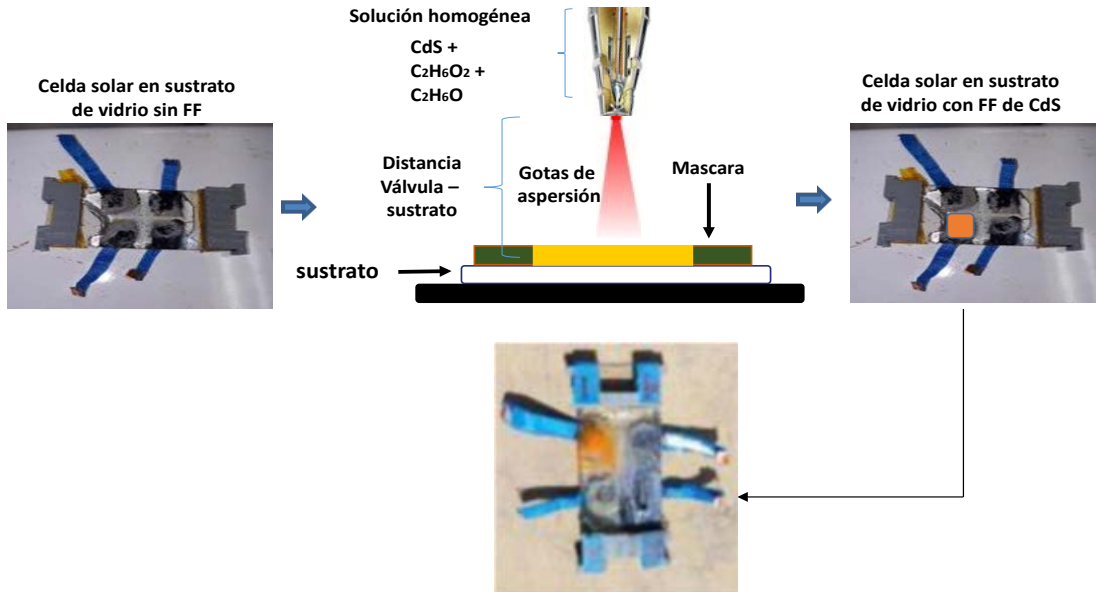


Figura 4.16. Proceso de depósito del CdS sobre el sustrato de vidrio utilizando aspersión.

El mismo procedimiento descrito anteriormente se utilizó para depositar en el área correspondiente los materiales CdSe y CdTe. La **figura (4.17)** muestra el arreglo de las celdas solares de Perovskite con los cuatro filtros depositados en vidrio frontal.

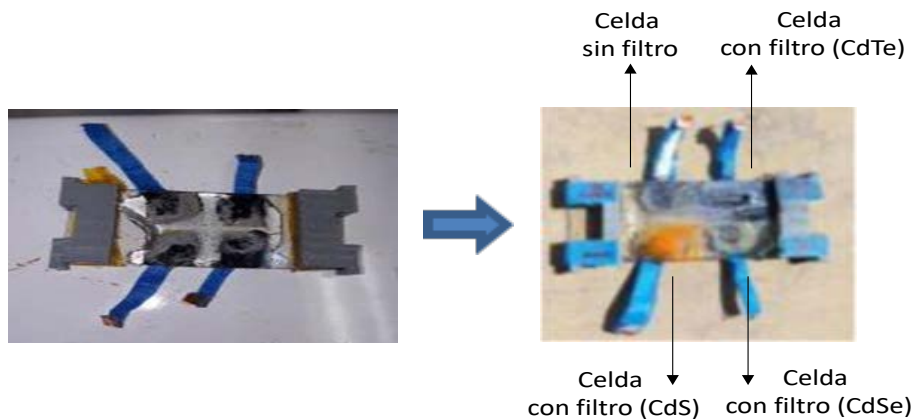


Figura 4.17. Arreglo de celdas solares de Perovskite con los filtros fotoluminiscentes depositados en el vidrio frontal.

En esta figura se puede observar que al depositar tanto la celda de referencia (sin filtro) y las celdas con los filtros (CdS, CdSe y CdTe) ofrece la ventaja de asegura que al iluminarlas simultáneamente todas recibirán la misma cantidad de luz garantizando uniformidad en las pruebas.

Capítulo 5

IMPLEMENTACIÓN DE PRUEBAS Y RESULTADOS OBTENIDOS

En este capítulo se describe la implementación de CC, y los resultados obtenidos de las pruebas de morfología, composición química, absorbancia y fotoluminiscencia realizadas a las películas de CdS, CdTe y CdSe utilizadas como filtros fotoluminiscentes. De la misma manera se describe la implementación y los resultados obtenidos de las pruebas de caracterización realizadas a las celdas solares fabricadas con y sin filtros fotoluminiscentes. Adicionalmente, se realiza un análisis comparativo de las características de desempeño de las celdas con y sin filtros obtenidos teóricamente con los obtenidos de mediciones prácticas.

5.1 Pruebas de morfología, composición química, absorbancia y fotoluminiscencia de los filtros de CdS, CdTe y CdSe.

Para caracterizar la morfología de los materiales CC utilizados para implementar los filtros fotoluminiscentes depositados en la superficie frontal de las celdas solares desarrolladas se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL JSM-6010LA. La **figura (5.1)** muestra los resultados obtenidos con el equipo de microscopia. Específicamente, la **figura (5.1a)** muestra un recuadro de 20 μm y una amplificación de 5 μm de la imagen SEM de la película de CdS depositada sobre el sustrato de vidrio. Como se mencionó anteriormente esta película fue depositada utilizando la técnica de aspersion pirolítica con un micro aerógrafo con rociado por aire presurizado. Por lo tanto, tal como lo han reportado diferentes autores [40, 41] la película no tiene una dispersión uniforme y es de apariencia porosa. Estas características ejercen efectos positivos y negativos cuando las películas depositadas son de materiales semiconductores. Los efectos positivos están relacionados con el acoplamiento de la luz en ángulos oblicuos y, por lo tanto, contribuyen a una reducción de la reflectividad y en consecuencia a un aumento en la absorción de fotones. Los efectos negativos conducen a la recombinación de excitones dentro de medios porosos así como a una redistribución de las longitudes de onda de fotoluminiscencia que puede afectar la temperatura del material, esta recombinación da como resultado cambios de

posición del pico de luminiscencia que dependen de la intensidad de la luz incidente. De la misma manera las **figuras (5.1b)** y **(5.1c)** muestran un recuadro de 20 μm y una ampliación de 5 μm de la imagen SEM de las películas de CdTe y CdSe depositadas sobre el sustrato de vidrio, respectivamente. En las imágenes de ambos materiales se puede observar la dispersión no uniforme del depósito y la apariencia porosa. Es importante notar, que en caso particular de la película de CdS posee una mejor uniformidad de tamaño y provincia en las partículas depositadas así como cavernas más profundas en la porosidad.

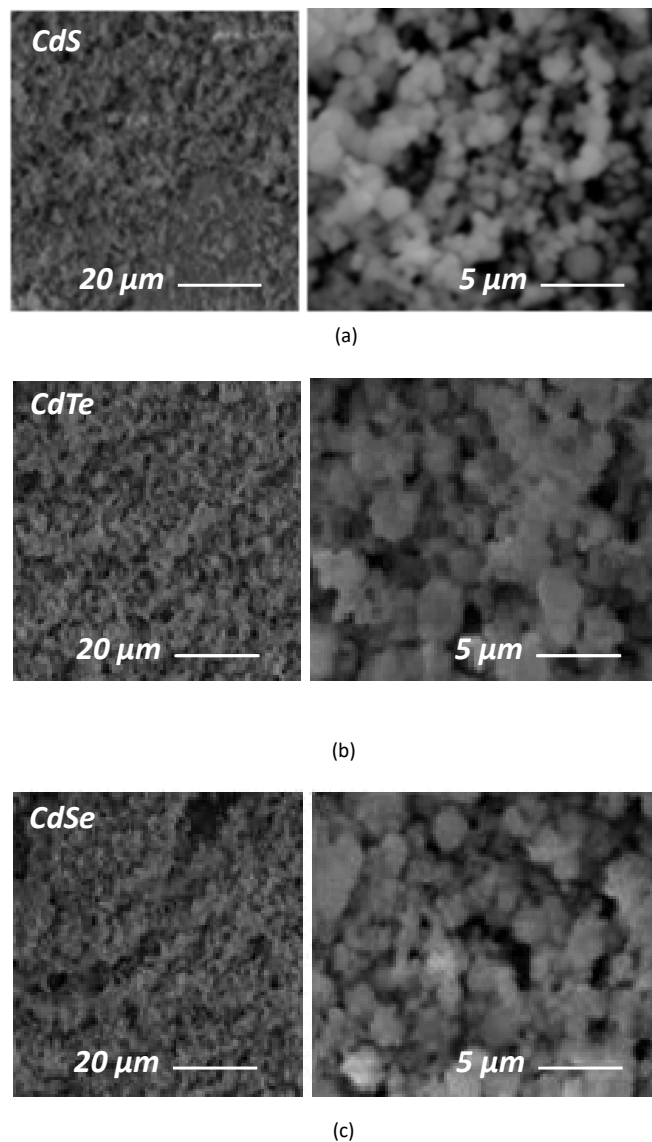
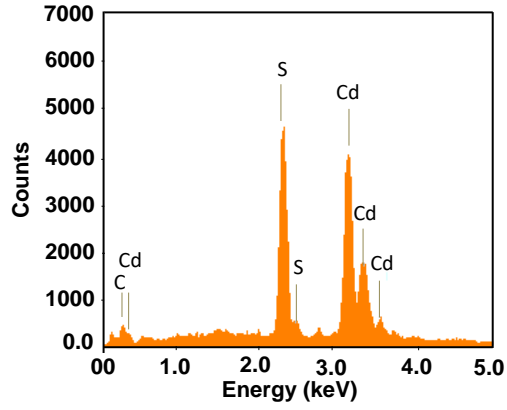
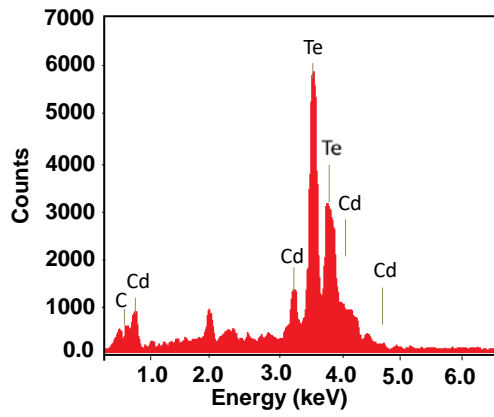


Figura 5.1. Resultados obtenidos con el equipo de microscopia SEM modelo JEOL JSM-6010LA. (a), (b) y (c) recuadro de 20 μm y una ampliación de 5 μm de las imágenes de la película de CdS, CdTe y CdSe respectivamente.

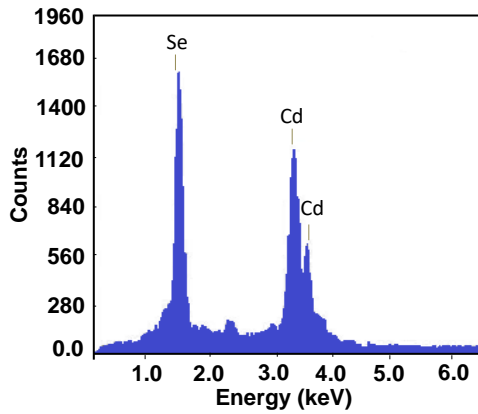
Para caracterizar la composición química de los materiales CC utilizados para implementar los filtros fotoluminiscentes se utilizó un microscopio de emisión de campo Lyra3XMU de la compañía TESCAN para análisis de imágenes de rayos X (EDS). La **figura (5.2)** muestra los resultados obtenidos con el equipo de microscopia. Específicamente, la **figura (5.2a)** muestra la composición química de la película de CdS depositada sobre el sustrato de vidrio. Esta **figura** revela picos elevados de S y Cd, así como un pequeño pico de carbono (C) que pudo haber sido generado por restos de compuestos orgánicos como EG o CO₂ absorbidos del medio ambiente [38, 39]. La **figura (5.2b)** muestra la composición química de la película de CdTe, la cual revela picos elevados de Te y Cd, así como un pequeño pico de carbono (C) que también pudo haber sido generado por restos de EG o CO₂ absorbidos del medio ambiente. La **figura (5.2c)** muestra la composición química de la película de CdSe, la cual revela picos elevados de Se y Cd.



(a)



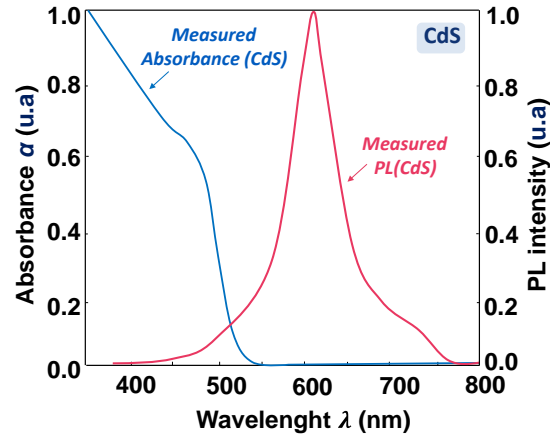
(b)



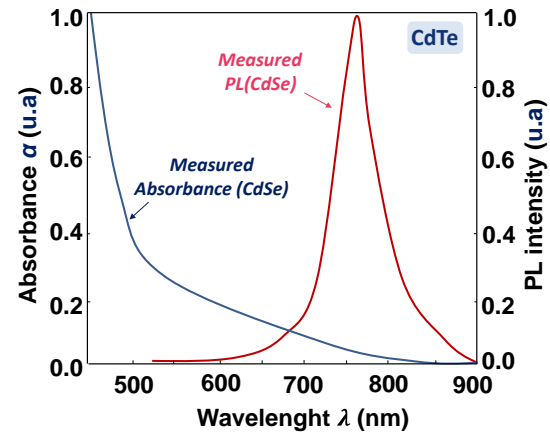
(c)

Figura 5.2. Resultados obtenidos con el equipo de microscopia Lyra3XMU de la compañía TESCAN para análisis de imágenes de rayos X (EDS). (a) para CdS, (b) para CdTe y (c) CdSe.

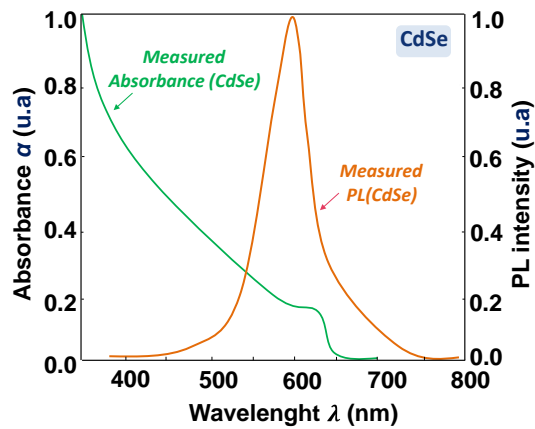
Los espectros de absorbanza (α) y fotoluminiscencia (PL) de las películas de CdS, CdSe y CdTe depositadas sobre el sustrato de vidrio se midieron en un rango de longitud de onda de 350 nm a 800 nm utilizando un espectrofotómetro de barrido Shimadzu modelo 3101PC UV-vis-NIR y un espectro-fluorómetro Fluorolog-3, respectivamente. Para las mediciones se estableció una intensidad de luz incidente de 100 mW/cm² utilizando una lámpara de xenón con filtros adecuados que proporcionan una buena superposición con el estándar AM1.5G. La **figura (5.3)** muestra los perfiles de α y PL obtenidos para las películas de CdS, CdTe y CdSe. La **figura (5.3a)** muestra los perfiles de la película de CdS. En esta figura se puede observar una alta absorbanza por debajo de 500 nm y una baja absorbanza por encima de los 550 nm. Para la obtención del perfil de PL se empleó una longitud de onda de excitación de 440 nm, y la emisión de fotones se escaneó desde 370 nm hasta 800 nm. De este perfil se observa que la PL varía en el rango de 450 a 760 nm con un pico máximo centrado en una longitud de onda de 600 nm. La **figura (5.3b)** muestra los perfiles de la película de CdTe, en este perfil se puede observar que α decae más rápido que en el caso del CdS para longitudes de onda inferiores a 500 nm y el PL se centra alrededor de 780 nm, similar al caso de CdS. La **figura (5.3c)** muestra los perfiles de la película de CdSe, en este perfil se puede observar que α decae más lentamente que la de CdS de 350 a 650 nm y PL está centrada alrededor de 600 nm similar al caso de CdS. Es importante notar que el perfil de absorbanza y PL de los CC caracterizados indican que, para longitudes de onda ≤ 400 nm (UV y parte del rango visible), los CC podrían absorber energía de la luz solar, evitando así la incidencia de espectros en el PSC. Además, los CC podrían retransmitir la luz absorbida a longitudes de onda >450 nm.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3. Espectros de absorbancia y fotoluminiscencia (PL) de los calcogenuros de cadmio (CC) medidos con un espectrofotómetro de barrido Shimadzu modelo 3101PC UV-vis-NIR y un espectro-fluorómetro Fluorolog-3, respectivamente. (a) CdS, (b) CdSe y (c) CdTe.

5.2 Pruebas de caracterización de las celdas solares de Perovskite desarrolladas con y sin filtro fotoluminiscente.

Las celdas solares de Perovskite (PSC) implementadas con y sin el filtro fotoluminiscente se caracterizaron usando un sistema de adquisición de datos marca Keithley bajo una densidad de potencia de iluminación de 100 mW/cm^2 (AM 1.5G). La iluminación se obtuvo de una lámpara de xenón de 1000 W y se calibró utilizando una celda solar de silicio cristalino de referencia. Las curvas características de corriente versus voltaje (IV) y potencia versus voltaje obtenidas se muestran en la **figura (5.4)** y los resultados se resumen en la Tabla (5.1). En la **figura (5.4a)** y tabla (5.1) se puede observar que el V_{oc} de la celda con el filtro de CdS es ligeramente menor que el de la celda sin filtro, pero la I_{sc} es significativamente mayor. Sin embargo, el V_{oc} y la I_{cs} para las celdas solares con los filtros de CdSe y CdTe son ligeramente menores que los valores obtenidos para la celda sin filtro. Es importante notar que en el caso de la celda con el filtro de CdS el V_{oc} y I_{sc} aumentaron de 0.812 V a 0.839 V y de 32.6 mA/cm^2 a 33.6 mA/cm^2 , respectivamente comparándola con la celda sin filtro. Estos incrementos así como el ensanchamiento de su curva IV generó una diferencia en el FF que se a su vez manifiesta un incremento en la PCE de 14 % a 16.06% que representan más de dos puntos porcentuales. La **figura (5.4b)** muestra las gráficas de potencia versus voltaje obtenidas para la celda sin filtro y las celdas con filtro. Estas graficas se obtuvieron a partir de las curvas IV usando la ecuación $P = V \times I$. Se observa que el punto de máxima potencia (MPP) que pueden entregar las celdas depende del filtro fotoluminiscente utilizado. Por ejemplo, el punto de máxima potencia más alto y el MPP más bajo ocurren para las celdas con el filtro CdS y el filtro CdSe, respectivamente.

Tabla 5.1. Parámetros obtenidos en la caracterización de la celda Vidrio/ITO/PEDOT: PSS/Perovskite/Ag sin filtro y con filtros de CdS, CdTe y CdSe.

Dispositivo	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	V_{mp} (V)	I_{mp} (mA)	P_{max} (mW)	FF	PCE (%)
Celda solar sin filtro	0.812	32.60	0.500	28.0	14.0	0.5289	14.00
Ceda solar con filtro de CdS	0.839	33.60	0.550	29.2	16.10	0.5697	16.06
Celda solar con filtro de CdTe	0.669	32.20	0.450	25.7	11.56	0.5369	11.57
Celda solar con filtro de CdSe	0.643	18.00	0.440	15.0	6.600	0.5702	6.60

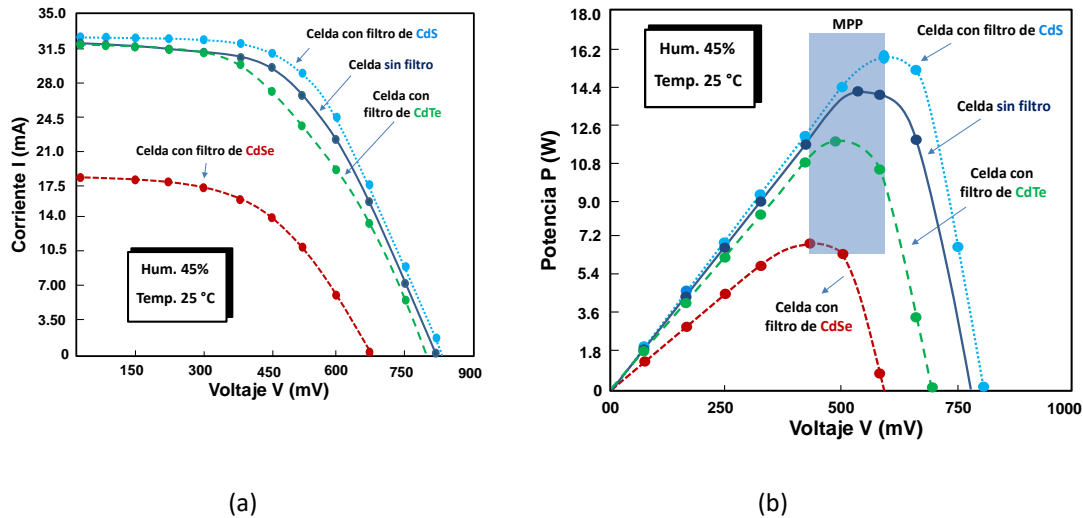


Figura 5.4. Curvas de caracterización implementadas de CC-PL/Vidrio/ITO/PEDOT: PSS/Perovskita/Ag con y sin filtros de Calcogenuro de Cadmio, (a) Curvas de transferencia I-V, (b) Curvas de transferencia P-V.

Tal como se mencionó en los apartados anteriores, la principal función de los filtros fotoluminiscentes, en este trabajo de tesis, es minimizar la fotoinestabilidad provocada en las celdas solares de Perovskite por la radiación ultravioleta (radiación de alta energía) proveniente en el espectro solar incidente. Por lo tanto, una de las funciones de los filtros es evitar que dicha radiación impacte la parte frontal de las celdas solares. Para medir los efectos en la fotoinestabilidad de las celdas debidos a la colocación de los filtros, las celdas sin y con los filtros fueron iluminados de forma continua por 100 h, primero con una iluminación de un sol (AM1.5G) y después por luz ultravioleta monocromática de 365 nm con una potencia de 30 mW/cm². La temperatura y humedad del ambiente de prueba no fueron controladas pero se midieron valores de temperatura entre de 24 °C y 30 °C y de humedad entre 25 % y 46 %. La **figura (5.5)** muestra las mediciones obtenidas de la fotoinestabilidad de las celdas. Específicamente las **figuras (5.5a)** y **(5.5b)** muestran los resultados obtenidos bajo iluminación de un sol y bajo iluminación de luz de 365 nm (UV) con potencia de 30 mW/cm², respectivamente. Para el caso de la PCE normalizada se observa una mejora significativa en la estabilidad de la celda con el filtro de CdS. Específicamente, el 92% del valor inicial de la PCE se mantiene bajo la iluminación de un sol y la radiación UV a las 100 h de uso continuo, mientras que el PCE de la celda sin filtro disminuye por debajo del 55% de su valor inicial. Para el caso de la V_{oc} normalizado se

observa una estabilidad mayor al 82% en la celda con el filtro de CdS, mientras que en la celda sin filtro disminuye por debajo del 50% de su valor inicial. En el caso de la I_{sc} normalizada se observa una estabilidad mayor al 90% en la celda con el filtro de CdS, mientras que en la celda sin filtro disminuye por debajo del 60% de su valor inicial. Es importante notar que comparando los resultados obtenidos por todos los filtros, la celda solar que tuvo la mejor reducción en inestabilidad es la que utilizó el filtro de CdS. La baja degradación de I_{sc} para la celda con el filtro de CdS indica que la fotocorriente permanece casi sin cambios mientras que la I_{sc} de las celdas con los otros filtros cayó por debajo del 60% del valor inicial. Aunque los filtros fotoluminiscentes basados en CC absorben los rayos UV y parte del espectro Vis y retransmiten la energía absorbida en el rango Vis, la baja degradación de la PCE también se puede atribuir al efecto del encapsulamiento con goma epóxica realizado a la celda de solar. Esto es debido a que, por un lado la iluminación ultravioleta energiza cargas profundas que aumentan la recombinación no radiactiva, y por otro lado la presencia de oxígeno aumenta la humedad cerca de la capa de Perovskite, lo que acelera el proceso de degradación.

5.3 Comparación de los resultados obtenidos con los resultados reportados por otros autores.

La tabla (5.2) muestra una comparación del incremento de la PCE y de su porcentaje retenido con la utilización de los filtros fotoluminiscentes basados en CC utilizados en este trabajo y obtenidos con otros materiales reportados para implementar filtros de conversión descendente de longitud de onda. La mayoría de los filtros mencionados en la tabla (5.2) son usados para absorber desde la región UV hasta parte de la región Vis del espectro incidente. El % de incremento de la PCE se obtuvo de la diferencia de la PCE resultante de la celda solar sin filtro (referencia) y la resultante de la celda solar con filtro, sin normalizar. El porcentaje de mejora utilizando los filtros fotoluminiscentes varía entre 0.51% y 3%, según el material utilizado y la técnica de fabricación [42–51]. Adicionalmente, el porcentaje retenido de PCE bajo la exposición de radiación UV o AM1.5G oscila entre 52% y 91% dependiendo del espectro de prueba y el tiempo de exposición. El filtro de CdS implementado en este trabajo muestra un mejor porcentaje de PCE retenido comparado

con el resto de los reportados en la tabla. El porcentaje retenido con el filtro fotoluminiscente de CdS es de 92% de su valor inicial en una exposición continua de 100 h.

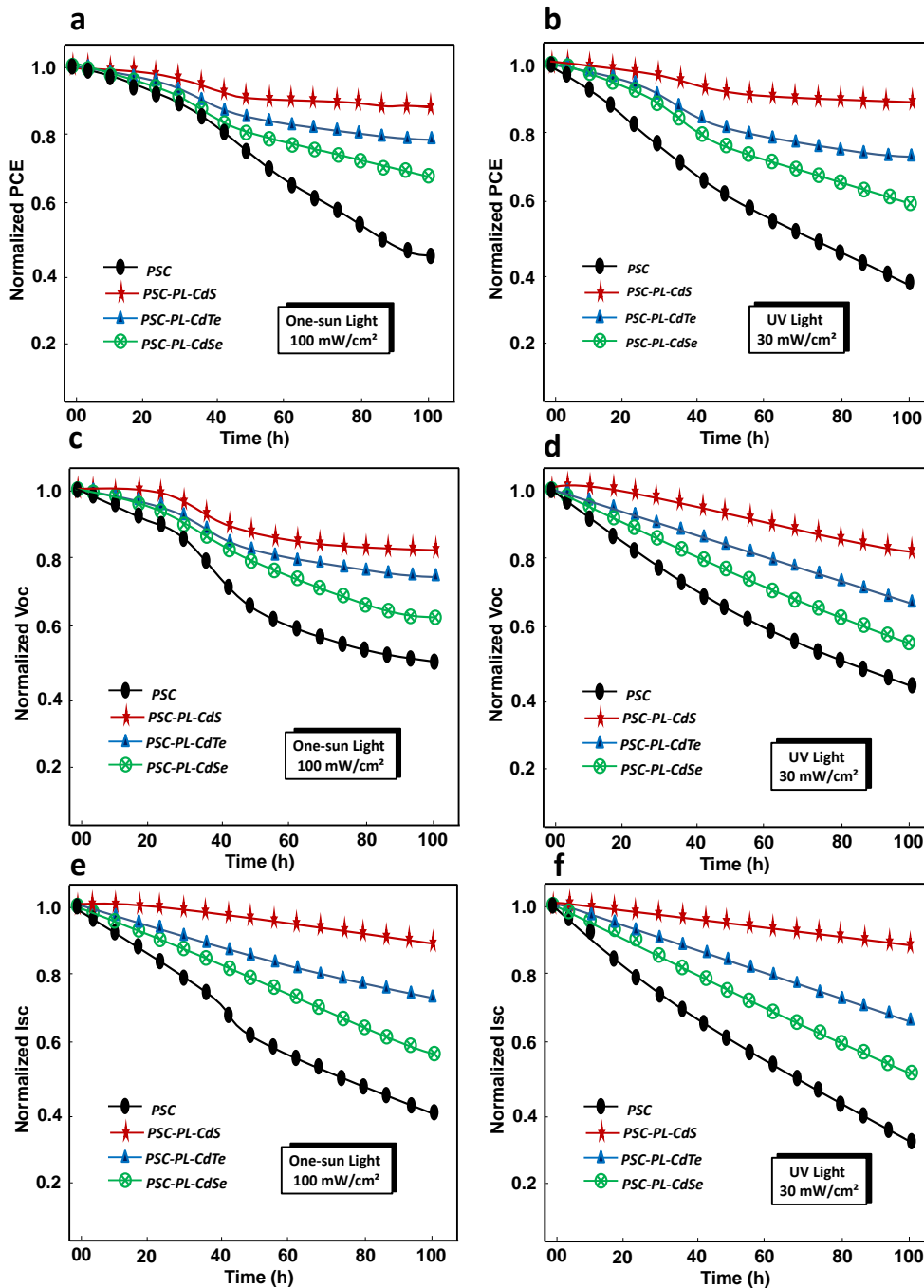


Figura 5.5. Mediciones de la fotoinestabilidad de las celdas de Perovskite implementadas con y sin filtros fotoluminiscentes de calcogenuros de cadmio en un periodo de 100 h de uso continuo. (a) Bajo iluminación de un sol, (b) Bajo iluminación de luz UV (365 nm) a 30 mW/cm².

Material de conversión descendente	% de incremento de la PCE	% de retención de la PCE bajo iluminación UV	% de retención de la PCE bajo iluminación AM1.5G	Ref.
Eu(TTA)2(Phen)MAA (ETPM)	2	86 at 100 h	86 at 100 h	[28]
Sr ₂ CeO ₄ :Eu (SCOE)	2.35	80 at 70 h	80 at 70 h	[42]
DA-PEDOT:PSS	1.4	85 at 672 h	89 at 672 h	[43]
CeO ₂ :Eu ³⁺	2.8	68 at 50 min	–	[44]
Al ₂ O ₃	–	–	67 at 24 h	[45]
YVO ₄ :Eu ³⁺	0.51	–	52 at 12 h	[46]
Eu-Complex	2.3	–	74 at 10 h	[47]
Eu-MOF	0.66	–	91 at 1200 h	[48]
CsPbBr ₃	1.1	82 at 100 h	–	[49]
NaYF ₄ :Eu ³⁺	3	70 at 10 h	–	[50]
NaEuF ₄	1.48	–	–	[51]
CdS	2.06	92 at 100 h	92 at 100 h	Este trabajo
CdTe	0	80 at 100 h	80 at 100 h	Este trabajo
CdSe	0	75 at 100 h	75 at 100 h	Este trabajo

Tabla 5.2. Resumen del porcentaje de incremento de la Eficiencia en Celdas Fotovoltaicas PCE y el porcentaje retenido de la PCE con la utilización de los filtros foto luminiscentes basados en CC y valores reportados por diferentes autores de la utilización de diferentes materiales en filtros de conversión descendente de longitud onda.

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.

6.1 Conclusiones

En este trabajo de tesis se propuso una estrategia para mejorar la fotoestabilidad debida a la radiación UV proveniente de manera inherente en el espectro incidente en celdas solares basadas en perovskite de haluro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), se desarrolló un procedimiento para fabricar celdas solares con estructura vidrio/ITO/PEDOT:PSS/Perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)/Ag, se implementaron filtros CC-PL descendentes de longitud de onda sobre el vidrio frontal de las celdas desarrolladas y se estudió el efecto de estos en la fotoestabilidad de la I_{sc} , V_{oc} y PCE. Los filtros se obtuvieron depositando una capa de 500 nm de espesor sobre el vidrio frontal de las celdas para formar un arreglo CC-PL/Glass/ITO/PEDOT: PSS/Perovskita/Ag. Los materiales CC estudiados fueron CdS, CdSe y CdTe. Específicamente, la celda con el filtro CdS-PL obtuvo la mejor fotoestabilidad en la I_{sc} , V_{oc} y PCE cuando fueron iluminadas por periodos de 100 h con radiación UV y con radiación similar al estándar AM1.5G. Con el filtro CdS-PL la celda mantuvo el 92% de valor inicial de PCE cuando fue iluminada durante 100 h de uso continuo, mientras que el PCE de la celda sin filtro disminuye por debajo del 55% de su valor inicial. Para el caso de la V_{oc} obtuvo una estabilidad mayor al 82% en la celda con el filtro de CdS, mientras que en la celda sin filtro disminuye por debajo del 50% de su valor inicial. En el caso de la I_{sc} se obtuvo una estabilidad mayor al 90% en la celda con el filtro de CdS, mientras que en la celda sin filtro disminuye por debajo del 60% de su valor inicial. Estos resultados son atribuidos a la reducción de la radiación UV provocada por el filtro, ya que esta radiación energiza cargas profundas que aumentan la recombinación no radiactiva, y por otro lado al encapsulamiento de la celda con resina con epóxica ya que reduce la presencia de oxígeno que aumenta la humedad cerca de la capa de Perovskite, lo que acelera el proceso de degradación.

Los resultados obtenidos demuestran el cumplimiento de la hipótesis planeada en este trabajo de tesis. Se demostró la efectividad del procedimiento desarrollado para fabricar las celdas solares de prueba, y se confirmó la utilización de filtros CdS-FL como una

estrategia potencial para mejorar la fotoestabilidad de los parámetros de desempeño de celdas solares desarrolladas.

6.2 Trabajo futuro

Como trabajo futuro se plantea mejorar la técnica de deposición de los filtros fotoluminiscentes sobre el vidrio frontal de las celdas solares. Una técnica a utilizar es electrodeposición, con la cual se pueden obtener capas más uniformes con mejor control de espesor. Adicionalmente, se plantea la fabricación de las celdas solares con su filtro correspondiente en sustratos separados, así como implementar las pruebas de fotoestabilidad en estas y comparar los resultados con los encontrados en este trabajo.

Longitud de Onda λ, μm//ITO	n	k			
0.3009	2.3383	0.1128	0.6585	1.7567	0.0034
0.3041	2.3206	0.0984	0.6617	1.7535	0.0035
0.3073	2.3034	0.0859	0.6775	1.7372	0.0036
0.3152	2.2630	0.0621	0.6807	1.7339	0.0037
0.3184	2.2479	0.0549	0.6950	1.7190	0.0038
0.3264	2.2132	0.0412	0.7029	1.7106	0.0039
0.3359	2.1770	0.0309	0.7139	1.6987	0.0041
0.3471	2.1420	0.0246	0.7250	1.6867	0.0043
0.3534	2.1253	0.0221	0.7298	1.6815	0.0043
0.3582	2.1138	0.0204	0.7440	1.6656	0.0046
0.3662	2.0962	0.0180	0.7471	1.6621	0.0046
0.3773	2.0740	0.0151	0.7598	1.6477	0.0048
0.3837	2.0624	0.0137	0.7740	1.6311	0.0051
0.3885	2.0542	0.0128	0.7755	1.6293	0.0051
0.3964	2.0411	0.0114	0.7834	1.6199	0.0053
0.4012	2.0336	0.0107	0.7961	1.6048	0.0056
0.4092	2.0217	0.0096	0.8039	1.5951	0.0058
0.4139	2.0149	0.0090	0.8087	1.5893	0.0059
0.4283	1.9955	0.0076	0.8213	1.5735	0.0062
0.4378	1.9833	0.0068	0.8276	1.5655	0.0063
0.4442	1.9755	0.0063	0.8323	1.5594	0.0065
0.4521	1.9660	0.0058	0.8496	1.5368	0.0069
0.4617	1.9550	0.0053	0.8527	1.5326	0.0070
0.4664	1.9496	0.0051	0.8685	1.5113	0.0075
0.4871	1.9271	0.0043	0.8795	1.4961	0.0078
0.4903	1.9237	0.0042	0.8826	1.4917	0.0079
0.5062	1.9073	0.0038	0.8936	1.4761	0.0083
0.5141	1.8992	0.0037	0.9030	1.4624	0.0086
0.5268	1.8865	0.0035			
0.5332	1.8802	0.0034			
0.5459	1.8676	0.0033			
0.5523	1.8614	0.0032			
0.5650	1.8490	0.0031			
0.5697	1.8444	0.0031			
0.5840	1.8305	0.0031			
0.5888	1.8258	0.0031			
0.6062	1.8088	0.0031			
0.6094	1.8057	0.0031			
0.6237	1.7916	0.0032			
0.6395	1.7759	0.0033			
0.6427	1.7727	0.0033			

ANEXO II_ Índice de Refracción Complejo del PEDOT: PSS. //RefractiveIndex.Info//Chen et al._n, k: 0.3-1.1 μm

Longitud de Onda λ , μm //PEDOT: PSS	n	k			
0.3019	1.5806	0.0000	0.6611	0.0000	0.0155
0.3053	0.0000	0.0004	0.6781	0.0000	0.0173
0.3062	1.5773	0.0000	0.6790	1.4964	0.0000
0.3163	0.0000	0.0004	0.6960	0.0000	0.0192
0.3189	1.5711	0.0000	0.7011	1.4934	0.0000
0.3274	1.5675	0.0000	0.7138	0.0000	0.0214
0.3367	1.5636	0.0000	0.7240	1.4902	0.0000
0.3461	1.5602	0.0000	0.7282	0.0000	0.0231
0.3546	0.0000	0.0011	0.7427	0.0000	0.0248
0.3563	1.5563	0.0000	0.7461	1.4872	0.0000
0.3665	1.5533	0.0000	0.7597	0.0000	0.0277
0.3775	1.5499	0.0000	0.7732	0.0000	0.0296
0.3826	0.0000	0.0016	0.7741	1.4836	0.0000
0.3868	1.5475	0.0000	0.7826	0.0000	0.0311
0.3953	0.0000	0.0018	0.7962	0.0000	0.0333
0.4021	1.5433	0.0000	0.8038	1.4797	0.0000
0.4081	0.0000	0.0022	0.8089	0.0000	0.0357
0.4149	1.5403	0.0000	0.8200	0.0000	0.0378
0.4276	1.5373	0.0000	0.8276	1.4767	0.0000
0.4395	1.5349	0.0000	0.8318	0.0000	0.0404
0.4437	0.0000	0.0033	0.8488	0.0000	0.0439
0.4522	1.5323	0.0000	0.8522	1.4742	0.0000
0.4633	0.0000	0.0040	0.8675	0.0000	0.0480
0.4760	1.5276	0.0000	0.8786	1.4714	0.0000
0.4879	0.0000	0.0046	0.8820	0.0000	0.0513
0.4896	1.5253	0.0000	0.8938	0.0000	0.0545
0.5066	1.5223	0.0000	0.9032	1.4690	0.0000
0.5125	0.0000	0.0055			
0.5261	1.5191	0.0000			
0.5329	0.0000	0.0066			
0.5465	1.5161	0.0000			
0.5516	0.0000	0.0077			
0.5652	1.5129	0.0000			
0.5686	0.0000	0.0086			
0.5856	1.5101	0.0000			
0.5881	0.0000	0.0099			
0.6059	0.0000	0.0112			
0.6085	1.5067	0.0000			
0.6229	0.0000	0.0125			
0.6399	1.5022	0.0000			
0.6416	0.0000	0.0140			
0.6586	1.4994	0.0000			

Anexo III_ Índice de Refracción Complejo del PEROVSKITE. //RefractiveIndex.Info//Phillips et al._n, k: 0.3-1.5 μm

Longitud de Onda λ , μm //PEROVSKITE	n	k			
0.3016	1.9741	0.5639	0.6610	2.4854	0.2640
0.3048	1.9616	0.5751	0.6784	2.4824	0.2382
0.3064	1.9558	0.5817	0.6800	2.4820	0.2361
0.3159	1.9311	0.6350	0.6959	2.4764	0.2190
0.3191	1.9282	0.6573	0.7022	2.4743	0.2142
0.3271	1.9370	0.7188	0.7133	2.4720	0.2090
0.3366	1.9816	0.7912	0.7244	2.4743	0.2080
0.3462	2.0585	0.8435	0.7292	2.4778	0.2085
0.3541	2.1365	0.8620	0.7434	2.5042	0.2064
0.3573	2.1686	0.8624	0.7466	2.5137	0.2027
0.3668	2.2596	0.8423	0.7593	2.5520	0.1607
0.3780	2.3446	0.7890	0.7735	2.5450	0.0834
0.3828	2.3722	0.7606	0.7751	2.5406	0.0766
0.3875	2.3945	0.7308	0.7830	2.5151	0.0512
0.3955	2.4209	0.6804	0.7956	2.4772	0.0337
0.4019	2.4337	0.6416	0.8035	2.4596	0.0300
0.4082	2.4406	0.6053	0.8099	2.4484	0.0277
0.4146	2.4427	0.5720	0.8209	2.4319	0.0242
0.4273	2.4373	0.5156	0.8273	2.4236	0.0225
0.4385	2.4260	0.4770	0.8320	2.4178	0.0214
0.4432	2.4202	0.4633	0.8494	2.3989	0.0180
0.4528	2.4079	0.4407	0.8525	2.3958	0.0175
0.4623	2.3954	0.4236	0.8683	2.3815	0.0155
0.4766	2.3786	0.4069	0.8793	2.3726	0.0145
0.4878	2.3682	0.3999	0.8825	2.3702	0.0142
0.4894	2.3669	0.3993	0.8935	2.3622	0.0136
0.5069	2.3582	0.3968	0.9030	2.3559	0.0132
0.5132	2.3575	0.3973			
0.5260	2.3600	0.3995			
0.5339	2.3643	0.4008			
0.5466	2.3751	0.4017			
0.5514	2.3803	0.4014			
0.5657	2.3983	0.3974			
0.5689	2.4027	0.3958			
0.5848	2.4253	0.3837			
0.5879	2.4298	0.3805			
0.6054	2.4527	0.3583			
0.6086	2.4564	0.3535			
0.6229	2.4705	0.3303			
0.6388	2.4808	0.3023			
0.6419	2.4821	0.2967			
0.6594	2.4854	0.2666			

Anexo IV_ Índice de Refracción complejo de la Plata (Ag). //RefractiveIndex.Info//Wu et al._n, k: 0.29-1.0 μm

Onda λ, μm//Ag			Onda λ, μm//Ag		
0.3019	1.6472	0.9392	0.6606	0.0322	4.6250
0.3050	1.6069	0.8187	0.6781	0.0329	4.7723
0.3066	1.5748	0.7579	0.6813	0.0331	4.7990
0.3162	1.2187	0.4492	0.6956	0.0337	4.9186
0.3194	1.0439	0.3880	0.7019	0.0340	4.9715
0.3274	0.4925	0.4244	0.7130	0.0346	5.0639
0.3370	0.1549	0.9142	0.7241	0.0352	5.1560
0.3465	0.1025	1.2324	0.7288	0.0354	5.1953
0.3545	0.0849	1.4227	0.7431	0.0363	5.3131
0.3577	0.0799	1.4888	0.7463	0.0364	5.3392
0.3673	0.0687	1.6648	0.7590	0.0372	5.4434
0.3785	0.0596	1.8425	0.7732	0.0381	5.5601
0.3832	0.0566	1.9125	0.7748	0.0382	5.5731
0.3880	0.0540	1.9796	0.7827	0.0387	5.6377
0.3960	0.0502	2.0861	0.7953	0.0396	5.7409
0.4024	0.0477	2.1674	0.8032	0.0401	5.8052
0.4088	0.0455	2.2459	0.8095	0.0405	5.8566
0.4152	0.0435	2.3219	0.8205	0.0413	5.9463
0.4279	0.0404	2.4678	0.8269	0.0418	5.9975
0.4375	0.0384	2.5730	0.8316	0.0421	6.0358
0.4439	0.0373	2.6413	0.8442	0.0431	6.1378
0.4535	0.0359	2.7417	0.8521	0.0437	6.2014
0.4631	0.0347	2.8398	0.8678	0.0449	6.3284
0.4774	0.0333	2.9832	0.8788	0.0458	6.4170
0.4870	0.0325	3.0768	0.8835	0.0462	6.4549
0.4886	0.0324	3.0923	0.8929	0.0470	6.5306
0.5061	0.0314	3.2599	0.9024	0.0477	6.6062
0.5141	0.0311	3.3347			
0.5253	0.0307	3.4383			
0.5349	0.0305	3.5262			
0.5460	0.0303	3.6275			
0.5508	0.0302	3.6707			
0.5651	0.0302	3.7991			
0.5699	0.0302	3.8416			
0.5843	0.0303	3.9681			
0.5874	0.0303	3.9960			
0.6065	0.0306	4.1626			
0.6097	0.0307	4.1901			
0.6225	0.0310	4.2999			
0.6384	0.0314	4.4361			
0.6415	0.0315	4.4632			
0.6590	0.0321	4.6116			

ANEXO V_ Tabla de irradiación E0 por longitud de onda.

Longitud de Onda λ , nm// l	Direct+Circumsolar $W*m^{-2} *nm^{-1}$	Longitud de Onda λ , nm// l	Direct+Circumsolar $W*m^{-2} *nm^{-1}$
301.5	1.3201E-03	659.0	1.2586E+00
304.5	6.4675E-03	661.0	1.2618E+00
306.5	1.1568E-02	678.0	1.2737E+00
315.5	6.4833E-02	680.0	1.2650E+00
319.0	1.0971E-01	696.0	1.1513E+00
327.0	2.1834E-01	702.0	1.1500E+00
336.5	2.2099E-01	713.0	1.1719E+00
346.5	2.9747E-01	724.0	9.6305E-01
354.0	3.8523E-01	729.0	9.5503E-01
357.5	2.9950E-01	743.0	1.1316E+00
366.5	4.9694E-01	747.0	1.1389E+00
378.0	6.0314E-01	759.0	1.0932E+00
382.5	3.6361E-01	773.0	1.0797E+00
387.5	4.6731E-01	775.0	1.0801E+00
395.5	6.4101E-01	783.0	1.0672E+00
402.0	9.1387E-01	796.0	9.8985E-01
408.0	8.8488E-01	804.0	9.9452E-01
414.0	9.2134E-01	810.0	9.7488E-01
427.0	9.3550E-01	821.0	9.2292E-01
438.0	9.9368E-01	827.0	9.1178E-01
443.0	1.1823E+00	832.0	8.2961E-01
453.0	1.1854E+00	849.0	9.1447E-01
462.0	1.3392E+00	853.0	8.9540E-01
477.0	1.3392E+00	868.0	8.9140E-01
488.0	1.3252E+00	879.0	8.7144E-01
490.0	1.3968E+00	883.0	8.6494E-01
507.0	1.3548E+00	894.0	7.9413E-01
513.0	1.3277E+00	903.0	6.4483E-01
516.0	1.3514E+00		
534.0	1.3491E+00		
547.0	1.3717E+00		
551.0	1.3639E+00		
566.0	1.2823E+00		
569.0	1.3228E+00		
585.0	1.3737E+00		
588.0	1.3403E+00		
605.0	1.3418E+00		
609.0	1.3292E+00		
623.0	1.2793E+00		
639.0	1.3238E+00		
642.0	1.2995E+00		

Anexo VI _ Índice complejo de Reflexión CdS
 Ninomiya and Adachi 1995 n, k (o) 0.218-1.03 μm

Longitud de Onda λ , nm	n	k	Longitud de Onda λ , nm	n	k
0	0.2	0.12	410	2.5086	0.33981
10	0.3	0.15	420	2.5113	0.3342
20	0.32	0.19	430	2.5158	0.32855
30	0.34	0.22	440	2.5223	0.32283
40	0.36	0.4	450	2.5312	0.317
50	0.38	0.7	460	2.5432	0.311
60	0.41	0.75	470	2.5598	0.30452
70	0.45	0.87	480	2.5844	0.29578
80	0.47	1.2	490	2.621	0.27651
90	0.5	1.27	500	2.6618	0.23085
100	0.52	1.5	510	2.68	0.15633
110	0.54	1.72	520	2.6578	0.079838
120	0.58	1.71	530	2.6092	0.029488
130	0.6	1.7	540	2.5598	0.007797
140	0.68	1.69	550	2.5216	0.0015002
150	0.72	1.68	560	2.4935	0.00021337
160	0.8	1.67	570	2.4718	0
170	1.01	1.66	580	2.4541	0
180	1.15	1.65	590	2.439	0
190	1.2	1.64	600	2.426	0
200	1.4	1.6367	610	2.4144	0
210	1.6	1.63	620	2.4041	0
220	1.65	1.6255	630	2.3948	0
230	2.048	1.6019	640	2.3863	0
240	2.1729	1.4612	650	2.3786	0
250	2.3333	1.4168	660	2.3715	0
260	2.5334	1.245	670	2.365	0
270	2.5927	1.01	680	2.3589	0
280	2.5511	0.82536	690	2.3533	0
290	2.4935	0.72496	700	2.348	0
300	2.4495	0.66055	710	2.3431	0
310	2.3986	0.62097	720	2.3386	0
320	2.37	0.59528	730	2.3343	0
330	2.3516	0.57736	740	2.3302	0
340	2.341	0.56374	750	2.3264	0
350	2.3361	0.55143	760	2.3229	0
360	2.5231	0.36695	770	2.3195	0
370	2.5159	0.36173	780	2.3163	0
380	2.5111	0.35637	790	2.3133	0
390	2.5084	0.35091	800	2.3104	0
400	2.5076	0.34538			

Anexo VI _Índice Complejo de Reflexión CdSe
Ninomiya and Adachi 1995 n, k (e) 0.234-1.03

Longitud de Onda, nm	n	k
200	2.1	1.5
210	1.98	1.49
220	2	1.51
230	1.66	2.13
240	1.75	1.53
250	2.25	2.17
260	2	1.72
270	2.82	1.72
280	2.3	1.9
290	2.92	1.24
300	2.93	1.4
310	2.98	1.1
320	2.94	0.94
330	2.89	0.79
340	2.85	0.76
350	2.83	0.74
360	2.81	0.73
370	2.8	0.71
380	2.78	0.7
390	2.76	0.68
400	2.71	0.62
410	2.68	0.6
420	2.66	0.57
430	2.65	0.56
440	2.64	0.54
450	2.63	0.53
460	2.62	0.52
470	2.61	0.51
480	2.6	0.5
490	2.61	0.5
500	2.62	0.49
510	2.61	0.48
520	2.6	0.48
530	2.61	0.49
540	2.61	0.49
550	2.62	0.49
560	2.63	0.49
570	2.61	0.49
580	2.6	0.49
590	2.64	0.5
600	2.65	0.48

Anexo VI _Índice Complejo de Reflexión CdSe
Ninomiya and Adachi 1995 n, k (e) 0.234-1.03

Longitud de Onda, nm	n	k
610	2.62	0.39
620	2.61	0.38
630	2.61	0.36
640	2.61	0.35
650	2.61	0.33
660	2.61	0.32
670	2.61	0.31
680	2.61	0.29
690	2.6	0.28
700	2.59	0.26
710	2.58	0.27
720	2.61	0.29
730	2.63	0.28
740	2.61	0.26
750	2.6	0.25
760	2.58	0.24
770	2.58	0.23
780	2.57	0.23
790	2.56	0.22
800	2.55	0.22

Anexo VI _Índice Complejo de Reflexión CdTe
Adachi et al. 1993 n, k (e) 0.221-1.13 μm

Longitud de Onda, nm	n	k
230	1.8797	2.4237
240	2.3762	2.3782
250	2.6701	2.0414
260	2.684	1.7665
270	2.6307	1.6441
280	2.594	1.6069
290	2.586	1.6163
300	2.6077	1.6701
310	2.7306	1.768
320	2.9735	1.7206
330	3.0656	1.5364
340	3.0377	1.4368
350	3.0005	1.4517
360	3.0792	1.573
370	3.3499	1.6117
380	3.6299	1.3933
390	3.7006	1.1003
400	3.645	0.8669
410	3.5609	0.72635
420	3.4755	0.63136
431	3.3988	0.56577
440	3.3407	0.52369
450	3.2905	0.49067
461	3.2475	0.46312
470	3.215	0.44155
480	3.1822	0.42042
491	3.165	0.39779
499	3.1278	0.38614
511	3.0988	0.37961
520	3.0795	0.37511
531	3.0633	0.37108
541	3.0497	0.36732
549	3.0405	0.36441
561	3.031	0.36073
570	3.0249	0.35768
580	3.02	0.35443
590	3.0164	0.35088
600	3.0141	0.34695
611	3.013	0.34251
619	3.0129	0.33878
630	3.0139	0.33313

Anexo VI _Índice Complejo de Reflexión CdTe
Adachi et al. 1993 n, k (e) 0.221-1.13 μm

Longitud de Onda, nm	n	k
639	3.0154	0.3283
651	3.0185	0.32091
661	3.0216	0.3145
670	3.0254	0.30723
680	3.0298	0.29892
690	3.0349	0.28939
701	3.0406	0.27838
712	3.0468	0.26555
719	3.0512	0.25577
731	3.0579	0.23882
739	3.0624	0.22561
751	3.0685	0.202
759	3.0712	0.18289
768	3.0709	0.16026
781	3.0512	0.12873
790	3.0772	0.11793
799	3.0426	0.0676

Anexo VII_ (*Procedimiento de fabricación de una celda fotovoltaica de perovskite*)

1. Proceso de limpieza del sustrato.

Para el proceso de limpieza del sustrato se requieren los materiales y equipos mostrados en la **Figura (A1)**. El sustrato vidrio/ITO, olla ultrasónica, plancha calefactora, compresor de aire, alcohol Isopropílico, agua desionizada, jabón hellmanex, vaso de precipitado, porta sustrato, guantes, lentes, mascara anti gas.



Figura A1. (a) Sustrato vidrio/ITO, (b) olla ultrasónica, (c) compresor de aire, (e) plancha calefactora.

- Sumergir el sustrato en la olla ultrasónica con agua desionizada caliente (90 °C) durante 10 minutos con la adición opcional de jabón (Hellmanex al 1%).
- Retirar el sustrato de la olla y enjuagar dos veces en agua desionizada hirviendo.
- Sumergir el sustrato en la olla ultrasónica durante 5 minutos con alcohol isopropílico.
- Retirar el sustrato de la olla y enjuagar dos veces en agua desionizada hirviendo.
- Secar el sustrato con aire a presión filtrado (gas nitrógeno comprimido).

2. Graduación de Área en el sustrato de Vidrio/ITO.

Para el proceso de enmarcado de área se requiere el material mostrado en la **figura (A2)**. Sustrato vidrio/ITO de 25mm x 50mm, rollo de cinta de poliimida térmica de 5 mm, exacto, y regla (se recomienda el uso de Guantes).

La mejor área a cubrir está en el centro del sustrato considerando que la deposición es por giro y la geometría del sustrato no es simétrica, se recomienda enmarcar un área de 25 mm x 25 mm al centro del sustrato.

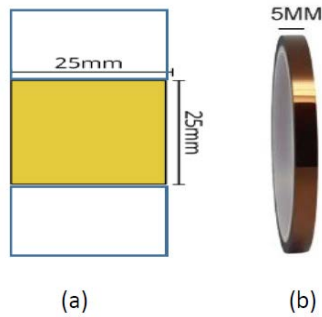


Figura A2. (a) Sustrato con área enmarcada de 25 x 25 mm. (b) Cinta de poliimida térmica de 5 mm.

- Colocar el sustrato en una superficie limpia con la cara con ITO hacia arriba, tal como se muestra en la **figura (A3)**. (Para identificar la cara del sustrato con ITO, usando un multímetro mida continuidad sobre el sustrato en ambas caras, la cara que tenga continuidad es la cara con ITO).
- Cubra con cinta de poliimida 12.5 mm en el lado izquierdo y 12.5 mm en el lado derecho del sustrato.
- Corte dos tramos de cinta de poliimida de 2.5 mm de ancha, uno con longitud mayor a 25 cm y el otro con longitud mayor a 50 cm.
- Adhiera los tramos por el centro del sustrato 25m x 50 mm, formando una cruz.
- Humedezca con cotonetes con agua caliente y limpie las áreas descubiertas.
- Coloque en la plancha calefactora graduada a 70°C por 5 minutos.

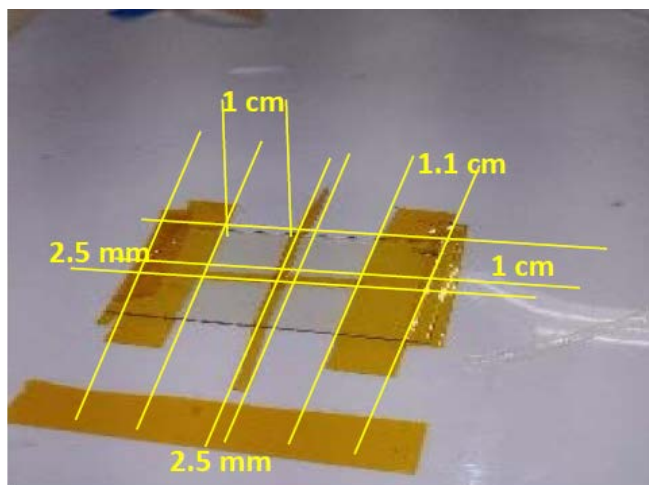


Figura A3. Sustrato con área central descubierta de 10 mm x 10 mm. Enmarcada para depósito y área central con divisores horizontal y vertical de 2.5 mm de ancho.

3. Depósito del material PEDOT: PSS sobre sustrato Vidrio/ITO.

El material PEDOT: PSS fue adquirido de la compañía Ossila, presenta características de contraionómero que permite la dispersión en tolueno lo que permite que se use con materiales de Perovskite. La figura (A4) muestra los depósitos (botellas resistentes a la luz) con indicadores de temperatura.



Figura (A4). Viales con 25 ml de solución PEDOT: PSS.

- Si es posible filtre la solución PEDOT: PSS a través del filtro PES de 0,45 μm en un vial de color ámbar (si usa HTL Solar 3, use un filtro de PTFE (hidrófobo) de 0,45 μm).
- Precalentar la placa calefactora a 120 ° C. Control de temperatura con termómetro digital como en la figura (A5).



Figura (A5). Verificación de temperatura en plancha.

- Coloque el sustrato limpio recién preparado en la máquina de recubrimiento por centrifugación y ajuste a la velocidad de 100 o 200 rpm de centrifugado inicial. Considerando que se aplicará la técnica a dos pasos de deposición por giro,

seleccione en el reloj del depositador el tiempo de giro de la deposición, aproximadamente 30 s, tal como se muestra en la **figura (A6)**.

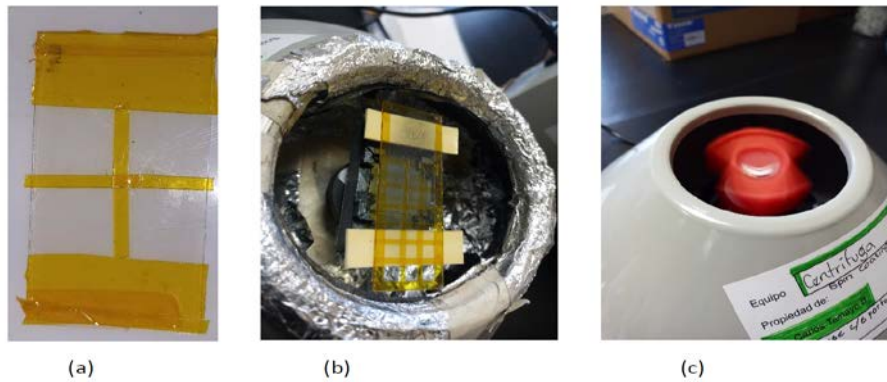


Figura (A6). Procedimiento para deposición de soluto en un sustrato con divisiones de 1 cm². (a) sustrato enmarcado, (b) Sustrato colocado en la base de la máquina de deposición por giro y (c) muestra del sustrato girando.

- Conforme va incrementando la velocidad hasta 800 o 1000 rpm ir vertiendo o goteando la solución de PEDOT: PSS sobre la superficie del sustrato hasta que se cumpla el tiempo ajustado en el reloj.
- Mantenga el centrifugado del sustrato en la máquina de giro hasta que las películas estén secas, para las películas EDOT: PSS suele ser mayor a 30 s.
- Una vez que el recubrimiento por centrifugado haya terminado, coloque las muestras en la placa calefactora durante 15 minutos para que sequen completamente. Como se muestra en la **figura (A7)**.

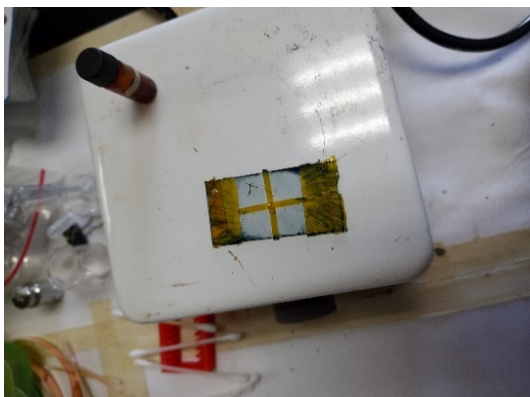


Figura (A7). Sustrato Vidrio/ITO con depósito de PEDOT: PSS.

Para velocidades inferiores a 1000 rpm, se recomienda el recubrimiento por centrifugado estático o para velocidades más altas se pueden realizar el recubrimiento por centrifugado dinámico. Para esta deposición se utiliza la técnica de deposición por giro a 2 pasos.

4. Depósito del material Perovskite.

La tinta de Perovskite I101 mostrada en la **figura (A8)** fue adquirida de la compañía Ossila y está formulada para ser depositada mediante deposición por giro o recubrimiento por centrifugación. Está lista para ser procesada en aire y entornos de baja humedad. Es una mezcla de yoduro de metilamonio (MAI) y cloruro de plomo (PbCl) disuelto en dimetilformamida.



Figura (A8). Viales de 0.5 ml de Perovskite.

- Secar el sustrato vidrio/ITO/PEDOT: PSS sobre plancha a 120 °C durante 15 min. Posteriormente, dejarlo enfriar a temperatura ambiente antes de volver a colocarse sobre la base del depósito por giro.
- Calentar la tinta de Perovskite I101 durante 2 horas a 90° C. Esto se realiza para permitir la disolución completa de los solutos.
- Deje que la tinta I101 se enfríe a temperatura ambiente antes de depositarla.
- Ajuste la temperatura de la zona de cocción a 90° C en la plancha calefactora.

- Colocar el sustrato en la base de la máquina de deposición por giro, e iniciar la velocidad de giro a 200 rpm.
- Vaciar algunas gotas de tinta de Perovskite en el sustrato (usando una micropipeta). Posteriormente, de manera simultánea ir aumentando la velocidad del giro e ir goteando la tinta en el sustrato hasta que la velocidad llegue a 600 rpm. Este proceso debe realizarse en alrededor de 30 s.
- Coloque el sustrato sobre la placa calefactora durante 120 minutos.
- Después del recocido, transfiera los sustratos a un entorno aislado de iluminación.

Verificación de la calidad de los depósitos realizados.

- La calidad del recubrimiento del PEDOT: PSS y del PEROVSKITE dependerá de varios factores. Estos incluyen la formulación del PEDOT: PSS y del PEROVSKITE, de la técnica utilizada para deposición, las características de la superficie sobre la que está depositando y del procedimiento de limpieza realizado.
- Idealmente, la película debe ser muy uniforme en toda la superficie con posibles variaciones en los extremos de la muestra debido a los efectos de los bordes. A veces, debido a las condiciones de humectación de la formulación del PEDOT: PSS en la superficie, es posible que el recubrimiento no sea uniforme. Si esto ocurre, hay varias cosas que se pueden hacer. La primera es asegurarse de que la superficie de la muestra esté limpia; si es posible, utilice una combinación de pasos de limpieza con solvente y tratamientos con UV (como se describe en el proceso de limpieza) para asegurar una superficie completamente limpia.

5. Colocación de los electrodos de contacto (ánodo y cátodo).

Para colocar los contactos (ánodo y cátodo) de las celdas implementadas se utilizó tinta conductiva de Ag con alta conductividad e imprimibilidad de pureza 99.99% adquirida de la compañía PSI, lamina conductora de cobre de 5 mm de ancho y 0.1 mm de espesor con cinta adhesiva en uno de los lados adquirida de la compañía Steren y un pincel de punta fina de ceda ligera y suave.

- Se corta un tramo de 15 cm de largo de la lámina conductora de cobre, como se ve en la **figura (A9)**.

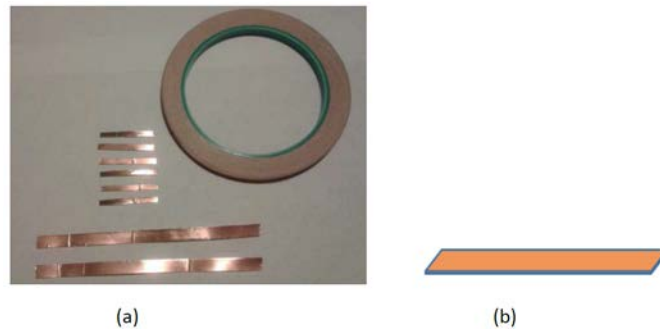


Figura (A9). Lámina de cobre de 5mm de ancho. (a) cortes de longitud de 15 mm. (b) Trama individual de 15 mm recreado para ejemplificar el corte.

- Se divide el tramo de lámina de cobre por la mitad de su largo, tal que queden dos tramos de ancho de 2.5 mm cada uno. Como se observa en la **figura (A10)**.



Figura (A10). Tramo de lámina de cobre marcad por la mitad de ancho de 2.5 mm cada mitad.

- La tira de cobre cuenta con cinta adhesiva en una de sus caras. Se retira aproximadamente 5 mm de cinta adhesiva de uno de los extremos de la tira de cobre. Se limpia la parte de cobre descubierta con un coconete con alcohol Isopropilico.
- Se coloca el sustrato vidrio/ITO/PEDOT: PSS/Perovskite sobre una superficie plana y limpia o en una base que garantice su manejo seguro. En este paso, el sustrato aún conserva las divisiones hechas con cinta térmica de poliimida.
- Se agita durante 5 minutos el contenedor con tinta conductiva Ag.
- Se hunde la punta del pincel en el frasco con tinta conductiva de Ag y se vierte una o dos gotas en el área del sustrato donde estará el contacto. Adicionalmente, la parte limpia de la tira de cobre recortada anteriormente se recubre de Ag utilizando

el pincel. Posteriormente, se une la lámina cobre (la parte con Ag) en la parte del sustrato donde se depositó Ag, se mantiene unido hasta que seque la unión, tal como se muestra en la **figura (A11)**.

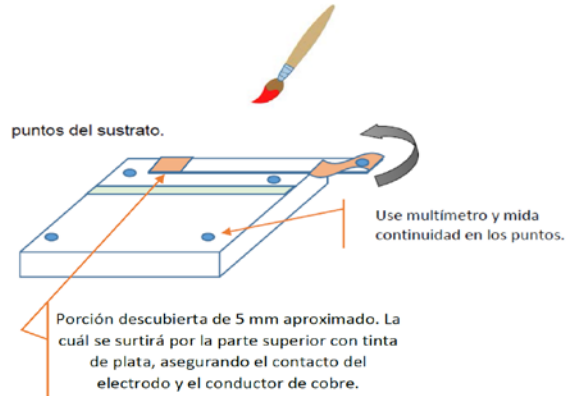


Figura (A11). Técnica de Inserción de cinta conductora sobre área de electrodo, asegurando el contacto con tinta de plata en un extremo.

La **figura (A12)** muestra una imagen del arreglo de cuatro celdas de Perovskite depositadas en el mismo sustrato con los contratos colocados en su correspondiente posición.



Figura (A12). Celda fotovoltaica con cableado en electrodo y encapsulada con resina.

6. Encapsulado de celda fotovoltaicas con goma epóxica.

Para encapsular las celda implementadas y evitar el contacto del Perovskite con el medio ambiente y evitar su degradación, en la parte contraria al sustrato de vidrio las celdas solares se recubrieron con goma epóxica. La goma epóxica utilizada está es de marca Bayer y está compuesta de un sellador (A) y un catalizador (B), tal como se muestra en la **figura (A13)**.

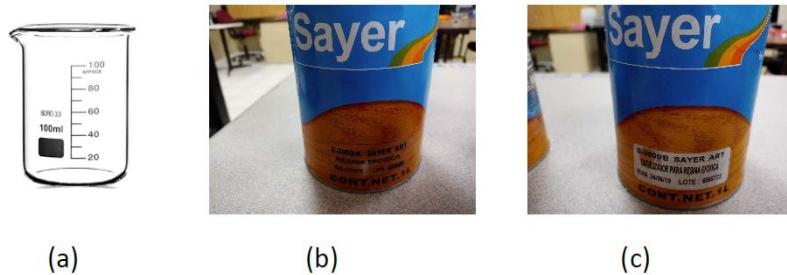


Figura A13. (a) Vaso de precipitado, (b) Epóxico E3000/A SAYER ART, (c) Catalizador E3000/B SAYERT ART.

- Se vierte la cantidad requerida de los dos componentes en cantidades iguales en un vaso de precipitado.
- Se mezclan los componentes con la ayuda de una espátula hasta obtener una mezcla homogénea sin grumos ni mini bolsas de aire, esto se logra aproximadamente en 20 min.
- Se realiza un vaciado lento y lo más cercano posible al sustrato de la cantidad necesaria para recubrir el área deseada asegurándose de que exista una destrucción uniforme.
- Se deja secar por más de dos horas o hasta que la mezcla se solidifique.

REFERENCIAS

- [1] Eugene Hecht Alfred Zajac, Óptica, 4th, Cap. 3, pag.50. [ISBN 0-321-18878-0](#)
- [2] Roald K. Wangsness, Electromagnetic Fields, pag. 619. [ISBN- 968-18-1316-2](#)
- [3] Rolf Enderlein Norman J. M. Horing, Fundamentals of semiconductors physics and devices, pag. 50. [ISBN 981-02-2387-0](#)
- [4] http://www.nrel.gov/solar_radiation/
- [5] Boris Schwartz, Particle Detector, 2th., CLAUS GRUPEN, University of Siegen Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, pag.31/32/231/287. [ISBN-13 978-0-521-84006-4](#)
- [6] Tao Han Chongqing, Photoelectric Materials and Devices, World Scientific Publishing Co. January 2017, pag. 14. [ISBN 978-981-123-062-2](#)
- [7] Robert K. Murray, Bioquímica Ilustrada, 28th. HARPER. Pag. 120. [ISBN: 978-607-15-0304-6](#)
- [8] Thomas Wolfram, Electronic and Optical Properties of D-band PEROVSKITES, cap. 7, pag. 138. [ISBN-13 978-0-521-85053-7](#)
- [9] Alexandre Mantovani Nardes, on the conductivity of PEDOT: PSS thin films, Eindhoven: Technische Proefschrift, 2007. [ISBN 978-90-386-1178-5](#)
- [10] A. Majid, B. Maryam, Cadmium based II-VI Semiconducting Nanomaterials: Synthesis Routes and Strategies, Springer, Cham, 2018. [ISBN 978-3-319-68752-0](#)
- [11] E. Skoplaki, J. A. Palyvos, "On the temperature dependence of photovoltaic module electrical Performance: A review of efficiency/power correlations", *Solar Energy*, 83(5), 2009. [DOI: 10.1016/j.solener.2008.10.008](#)
- [12] Deepak Verma, Tor O. Saetre, Ole-Morten Midtgard, Review on Up/Down Conversion Materials for Solar Cell Application, IEEE Norway, 2011. [ISBN-978-1-4673-0066-7](#)
- [13] Dan Li, et al., " Humidity-Induced Grain Boundaries in MAPbI₃ Perovskite Films" *J. Phys. Chem. C*, 04 Mar 2016. [DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00335](#)
- [14] Alexandre Mantovani Nardes "On the conductivity of PEDOT: PSS thin films" Eindhoven, 2007. [ISBN 978-90-386-1178-5](#)
- [15] Majid, A., Arshad, H., & Murtaza, S., "Synthesis and characterization of Cr doped CdSe NPs", *Superlattices and Microstructures*, 85, 620–623 (2015). [DOI:10.1016/j.spmi.2015.06.022](#)
- [16] Ranjithkumar, R., Irudayaraj, A. A., Jayakumar, G., Raj, A. D., Karthick, S., & Vinayagamoorthy, R., "Synthesis and properties of CdO and Fe doped CdO NPs", *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1378–1382 (2016). [DOI:10.1016/j.matpr.2016.04.018](#)
- [17] Willardson, R. K., & Beer, A. C., "Semiconductors and semimetals (Vol. 12)", Cambridge: Academic Press, 1977. [ISBN: 9780080864020](#)
- [18] Zhu, L., Li, C., Li, Y., Feng, C., Li, F., Zhang, D., et al., "Visible-light photodetector with enhanced Performance based on a ZnO@ CdS heterostructure", *Journal of Materials Chemistry C*, 3(10), 2231–2236, 2015. [DOI: 10.1039/c4tc02890b](#)
- [19] Xu, H., et al., "ZnSe/CdS/CdSe triple-sensitized ZnO nanowire arrays for multi-bandgap photoelectrochemical hydrogen generation", *RSC Advances*, 4(88), 47429–47435, 2014. [DOI: 10.1039/c4ra08335k](#)
- [20] Zhang, Y., Wang, L. W., & Mascarenhas, A., "Quantum coaxial cables", for solar energy harvesting, *Nano Letters*, 7(5), 1264–1269, 2007. [DOI: 10.1021/nl070174f](#)
- [21] Kamat, P. V., "Quantum dot solar cells. Semiconductor NCs as light harvesters", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(48), 18737–18753, 2008. [DOI: 10.1021/jp806791s](#)
- [22] Yu, H., Li, J., Loomis, R. A., Lin-Wang, W., & Buhro, W. E., "Two-versus three-dimensional quantum

- Confinement in indium phosphide wires and dots”, *Nature Materials*, 2(8), 517, 2003a.
DOI: [10.1038/nmat942](https://doi.org/10.1038/nmat942)
- [23] Yu, W. W., Qu, L., Guo, W., & Peng, X., “Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS NCs”, *Chemistry of Materials*, 15(14), 2854–286 (2203b).
DOI: [10.1021/cm034081k](https://doi.org/10.1021/cm034081k)
- [24] Nozik, A. J., “Quantum dot solar cells”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1), 115–120, 2002. DOI: [10.1016/S1386-9477\(02\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00374-0)
- [25] Harrell, S. M., McBride, J. R., & Rosenthal, S. J., “Synthesis of Ultrasmall and magic-sized CdSe NCs”, *Chemistry of Materials*, 25(8), 1199–1210, 2013. DOI: [10.1021/cm303318f](https://doi.org/10.1021/cm303318f)
- [26] Salem, A., Saion, E., Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Shaari, A. H., Abdullah, C. A. C., et al., “Synthesis And characterization of CdSe NPs via thermal treatment technique”, *Results in Physics*, 7, 1556–1562, 2017. DOI: [10.1016/j.rinp.2017.04.026](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.04.026)
- [27] Zhu, Y., Mendelsberg, R. J., Zhu, J., Han, J., & Anders, A., “Dopant-induced band filling and bandgap Renormalization in CdO: In films”, *Journal of Physics. D. Applied Physics*, 46(19), 195102, 2013.
DOI: [10.1088/0022-3727/46/19/195102](https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/19/195102)
- [28] Wageh, S., Higazy, A. A., & Algradee, M. A., “optical properties and activation energy of a novel System of CdTe NPs embedded in phosphate glass matrix”, *Journal of Modern Physics*, 2 (08), 913, 2011. DOI: [10.4236/jmp.2011.28108](https://doi.org/10.4236/jmp.2011.28108)
- [29] Goldstein, A. N., Echer, C. M., & Alivisatos, A. P., “Melting in semiconductor NCs”, *Science*, 256 (5062), 1425–1427, 1992. DOI: [10.1126/science.256.5062.1425](https://doi.org/10.1126/science.256.5062.1425)
- [30] Rajeshwar, K., de Tacconi, N. R., & Chenthamarakshan, C. R., “Semiconductor-based composite Materials: Preparation, properties, and performance”, *Chemistry of Materials*, 13(9), 2765–2782, 2001. DOI: [10.1021/cm010254z](https://doi.org/10.1021/cm010254z)
- [31] Singh, V., & Chauhan, P., “Synthesis and structural properties of wurtzite type CdS NPs”, *Chalcogenide de Letters*, 6(8), 421–426, 2009. Corpus ID: [138263055](https://doi.org/10.138263055)
- [32] Takahashi, T., et al., “Contact printing of compositionally graded CdS_xSe_{1-x} nanowire parallel arrays for tunable photodetectors”, *Nanotechnology*, 23(4), 045201, 2012. DOI: [10.1088/0957-4484/23/4/045201](https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/4/045201)
- [33] Banerjee, R., Jayakrishnan, R., & Ayyub, P., “Effect of the size-induced structural transformation on The band gap in CdS NPs”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(50), 10647, 2000.
DOI: [0953-8984/12/50/325](https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/50/325)
- [34] Lopes, P. A., Santos, M. B., Mascarenhas, A. J. S., & Silva, L. A., “Synthesis of CdS nano-spheres by a Simple and fast sonochemical method at room temperature”, *Materials Letters*, 136, 111–113, 2014
DOI: [10.1016/j.matlet.2014.07.173](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.173)
- [35] Amiri, G. R., Fatahian, S., & Mahmoudi S., “Preparation and optical properties assessment of CdSe QDs”, *Materials Sciences and Applications*, 4(02), 134, 2013. DOI: [10.4236/msa.2013.42015](https://doi.org/10.4236/msa.2013.42015)
- [36] Qu, L., & Peng, X., “Control of photoluminescence properties of CdSe NCs in growth”, *Journal of the American Chemical Society*, 124(9), 2049–2055, 2002. DOI: [10.1021/ja017002j](https://doi.org/10.1021/ja017002j)
- [37] Yildiz, I., McCaughan, B., Cruickshank, S. F., Callan, J. F., & Raymo, F. M., “Biocompatible CdSe-ZnS Core-Shell QDs Coated with Hydrophilic Polythiols”, *Langmuir*, 25 (12), 7090–7096, 2009.
DOI: [10.1021/la900148m](https://doi.org/10.1021/la900148m)
- [38] Han, M., Gao, X., Su, J. Z., & Nie, S. “Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules”, *Nature Biotechnology*, 19(7), 631, 2001. DOI: [10.1038/90228](https://doi.org/10.1038/90228)
- [39] Li, D., Wang, S., Wang, J., Zhang, X., & Liu, S., “Synthesis of CdTe/TiO₂ NPs and their photocatalytic activity”, *Materials Research Bulletin*, 48(10), 4283–4286, 2013.

DOI: [10.1016/j.materresbull.2013.06.052](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.052)

- [40] Chin, P. T., Stouwdam, J. W., van Bavel, S. S., & Janssen, R. A., "Cluster synthesis of branched CdTe NCs for use in light-emitting diodes", *Nanotechnology*, 19(20), 205602, 2008.
DOI: [10.1088/0957-4484/19/20/205602](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/20/205602)
- [41] Wang, G., Jin, L., Dong, Y., Niu, L., Liu, Y., Ren, F., et al., "Multifunctional Fe₃O₄-CdTe@SiO₂-Carboxymethyl chitosan drug nanocarriers: Synergistic effect towards magnetic targeted drug Delivery and cell imaging", *New Journal of Chemistry*, 38(2), 700–708, 2014.
DOI: [10.1039/C3NJ01207G](https://doi.org/10.1039/C3NJ01207G)
- [42] Morales-Acevedo, A., "Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15), 2213–2220, 2006. DOI: [10.1016/j.solmat.2006.02.019](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.019)
- [43] Romeo, N., Bosio, A., Mazzamuto, S., Romeo, A., & Vaillant-Roca, L., "High efficiency CdTe/CdS thin Film solar cells with a novel back contact", *Proceedings of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milan, Italy, pp. 3–7, 2007. ISBN: 3936338221
- [44] Crisp, R. W., Pach, G. F., Kurley, J. M., France, R. M., Reese, M. O., Nanayakkara, S. U., et al., "Tandem solar cells from solution-processed CdTe and PbS QDs using a ZnTe–ZnO tunnel junction", *Nano Letters*, 17(2), 1020–1027, 2017. DOI: [10.1021/acs.nanolett.6b04423](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04423)
- [45] Lin, Z., Lv, S., Zhang, K., & Tang, D., "Optical transformation of a CdTe quantum dot-based paper Sensor for a visual fluorescence immunoassay induced by dissolved silver ions", *Journal of Materials Chemistry B*, 5(4), 826–833, 2017. DOI: [10.1039/C6TB03042D](https://doi.org/10.1039/C6TB03042D)
- [46] W. Cao, J. Li, H. Chen, and J. Xue, "Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a Review", *J. Photon. Energy*, 4, 040990, 2014, DOI: [10.1117/1.JPE.4.040990](https://doi.org/10.1117/1.JPE.4.040990)
- [47] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, "Device model for the operation Of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells", *Physical Review B*, 72, 085205, 2005, DOI: [10.1103/PhysRevB.72.085205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085205)
- [48] W. S. Douglas, S. Vishal, and Y. Yang, "Modeling optical effects and thickness dependent current in Polymer bulk-heterojunction solar cells", *J. Appl. Phys.*, 100, 114509-1, 2006, DOI: [10.1063/1.2388854](https://doi.org/10.1063/1.2388854)
- [49] H. Zhicai, Z. Chengmei, S. Shijian, X. Miao, W. Hongbin and C. Yong, "Enhanced power-conversion Efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure", *Nature Photonics*, 6, 591-595, 2012, DOI: [10.1038/nphoton.2012.190](https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.190)
- [50] Etxebarria, J. Ajuria, and R. Pacios, "Polymer: fullerene solar cells: materials, processing issues, and Cell layouts to reach power conversion efficiency over 10%, a review", *J. Photon. Energy*, 5, 057214, 2014, DOI: [10.1117/1.JPE.5.057214](https://doi.org/10.1117/1.JPE.5.057214)
- [51] Chao Yi, Rong Hu, He Ren, Xiaowen Hu, Shu Wang, et al. "Protonation process of conjugated Polyelectrolytes on enhanced power conversion efficiency in the inverted polymer solar cells", *J. Photon. Energy*, 4(1), 043099, 2015, DOI: [10.1117/1.JPE.4.043099](https://doi.org/10.1117/1.JPE.4.043099)
- [52] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", *J. Appl. Phys.*, vol.32, pp. 510-519, 1961. DOI: [10.1063/1.1736034](https://doi.org/10.1063/1.1736034)
- [53] T. Trupke, M. A. Green and P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high Energy photons", *J Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 1668-1674, 2002. DOI: [10.1063/1.1492021](https://doi.org/10.1063/1.1492021)
- [54] T. Trupke, M. A. Green and P. Würfel, "Improving Solar Cell Efficiencies by Up-Conversion of Sub-Band-Gap Light", *J Appl. Phys.*, vol.92, pp. 4117-4122, 2002. DOI: [10.1063/1.1505677](https://doi.org/10.1063/1.1505677)
- [55] J. Xu, H. Zhang, Q. Xiong, G. Liang, L. Wang, X. Shen, L. Liu, and W. Xu, "Large enhancement in short-Circuit current densities of dye-sensitized solar cells via photo conversion", *J Phys. Conference Series*,

- vol. 276, 012195, (2011). DOI: [10.1088/1742-6596/276/1/012195](https://doi.org/10.1088/1742-6596/276/1/012195)
- [56] H. Shpaisman, O. Niitsoo, I. Lubomirsky and D. Cahen, "can up and down-conversion and multi-Exciton generation improve photovoltaics 7", *Sol. Energy Mat. And Solar Cells*, vol. 92, pp. 1541-1546, 2008. DOI: [10.1016/j.solmat.2008.08.006](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.08.006)
- [57] H.Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna and C. J. Brabec, "Rare-earth ion doped up-conversion Materials for photovoltaic applications", *Adv. Materials*, vol. 23, pp. 2675- 2680, 2011. DOI: [10.1002/adma.201100511](https://doi.org/10.1002/adma.201100511)
- [58] V. Badescu and A. M. Badescu, "Improved model for solar cells with up-conversion of low-energy Photons", *Renewable Energy*, vol. 34, pp. 1538-1544, 2009. DOI: [10.1016/j.renene.2008.11.006](https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.11.006)
- [59] A.C. Pan, C. del Cañizo and A. Luque, "Characterization of up-converter layers on bifacial silicon Solar cells", *Mat. Sci. and Engineering B*, vol. 159-160, pp. 212-215, 2009. DOI: [10.1016/j.mseb.2008.10.058](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.10.058)
- [61] P. Gibart, F. Auzel, J. C. Guillaume and K. Zahraman, "Below Band-Gap IR response of Substrate Free GaAs solar cells using two photon Up-Conversion", *Proc. J 3th Eur. Photovoltaic Solar Energy*, pp. 85, 1995. DOI: [10.1143/JJAP.35.4401](https://doi.org/10.1143/JJAP.35.4401)
- [62] A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer, and H. U. Güdel, "Application of NaYF₄:Er³⁺ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response", *App. Phys. Lett.* vol. 86, pp. 013505, 2005. DOI: [10.1063/1.1844592](https://doi.org/10.1063/1.1844592)
- [63] X.F. Liang et al. "Gd₂(MoO₄)₃:Er³⁺ Nanophosphors for an Enhancement of Silicon Solar-Cell near-Infrared Response", *J. Fluoresc.*, vol. 19, pp. 285 – 289, 2009. DOI: [10.1007/s10895-008-0414-2](https://doi.org/10.1007/s10895-008-0414-2)
- [64] G.B. Shan and George P. Demopoulos, "Near-Infrared Sunlight Harvesting in Dye-Sensitized Solar Cells via the Insertion of an Upconverter- TiO₂ Nanocomposite layer", *Adv. Materials*, vol. 22, pp. 4373 – 4377, 2010. DOI: [10.1002/adma.201001816](https://doi.org/10.1002/adma.201001816)
- [65] Tamayo et al., "Photoinstability aversion in perovskite solar cell by downconversion cadmium Chalcogenide filters", *Journal of Photonics for Energy*, 12(2), pp. 025501-1, 2022. DOI: [10.1117/1.JPE.12.025501](https://doi.org/10.1117/1.JPE.12.025501)
- [66] G. M. Salley, O. S. Wenger, K. W. Krämer, H. U. Güdel, "Inorganic solid state optical materials: major Recent advances" *Current Opinion in Solid State & Mat. Science*, vol. 6, pp. 487 – 493, 2002. DOI: [10.1016/S1359-0286\(02\)00024-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00024-4)
- [67] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam and A. Meijerink "Visible quantum cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ Through Downconversion", *Science*, vol. 283, pp. 663 – 666, 1999. DOI: [10.1126/science.283.5402.663](https://doi.org/10.1126/science.283.5402.663)
- [68] B. S. Richards, "Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive Luminescence conversion layers", *Sol. Energy Mat. & Solar Cells*, vol. 90, pp. 2329- 2337, 2006. DOI: [10.1016/j.solmat.2006.03.035](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.035)
- [69] P. Vergeer, T. I H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. L den Hertog, J. P. I M. van der Eerden, and A Meijerink, "Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb_x Y_{1-x} PO₄:Tb³⁺", *Phys. Rev. B*, vol. 71, pp. 014119, 2005. DOI: [10.1103/PhysRevB.71.014119](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014119)
- [70] J. Liu, Qiaohong Yao, and Yadong Li "Effects of downconversion luminescent film in dye-sensitized Solar cells", *App. Phys. Lett.* , vol. 88, pp. 173119, 2006. DOI: [10.1063/1.2198825](https://doi.org/10.1063/1.2198825)
- [71] D.C. Yu ,S. Ye, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, J.R. Qiu, J. Wang and L. Wondraczek, "Efficient near-infrared downconversion in GdVO₄:Dy³⁺ phosphors for enhancing the photo-response of solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 1590 – 1593, 2011. DOI: [10.1016/j.solmat.2011.01.004](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.004)
- [72] L. Aarts, B. van der Ende, M. F. Reid, and A Meijerink, "Downconversion for solar cells in YF₃:Pr³⁺, Yb³⁺", *Spectroscopy Lett.* vol. 43, pp. 373 – 381, 2010. DOI: [10.1080/00387010.2010.486731](https://doi.org/10.1080/00387010.2010.486731)

- [73] K.D. Oskam R.T Wegh, H Donker, E.V.D van Loef and A Meijerink, "Down conversion: a new route to visible quantum cutting", *J. Alloys Comp.*, vol. 300-301, pp. 421 – 425, 2000.
DOI: [10.1016/S0925-8388\(99\)00755-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00755-0)
- [74] H.A. Abbas, R. Kottokkaran, B. Ganapathy, M. Samiee, L. Zhang, A. Kitahara, M. Noack, V. L. Dalal, "High efficiency sequentially vapor grown n-i-p CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells with undoped P3HT as p-type heterojunction layer" *APL Mater.*, **3**(1), 016105, 2015. DOI: [10.1063/1.4905932](https://doi.org/10.1063/1.4905932)
- [75] M. I. El-Henawey, R. S. Gebhardt, M.M. El-Tonsy, S. Chaudhary, "Organic solvent vapor treatment of The lead iodide layers in the two-step sequential deposition of CH₃NH₃PbI₃-based perovskite solar cells" *J. Mater. Chem. A*, **4**, 1947, 2015. DOI: [10.1039/C5TA08656F](https://doi.org/10.1039/C5TA08656F)
- [76] N.J. Jeon, J.H. Noh, Y.C. Kim, W.S. Yang, S. Ryu, S. I Seok, "Solvent engineering for high-performance Inorganic–organic hybrid perovskite solar cells," *Nat. Mater.*, **13**, 897-903, 2014.
DOI: [10.1038/nmat4014](https://doi.org/10.1038/nmat4014)
- [77] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seok, S. I. Seok, "High-performance photovoltaic Perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," *Science*, **348** (6240), 1234-1237, 2015. DOI: [10.1126/science.aaa9272](https://doi.org/10.1126/science.aaa9272)
- [78] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H. S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, "Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells", *Science*, **345**(6196), 542-546, 2014.
DOI: [10.1126/science.1254050](https://doi.org/10.1126/science.1254050)
- [79] S. Seo, H.S. Jung, P. J. Yoo, J.H. Park, D.-Y. Jung, H. Shin, N.-G. Park, "Hot Scientific Debate on Halide Perovskites: Fundamentals, Photovoltaics, and Optoelectronics at Eighth Sungkyun International Solar Forum 2019 (SISF 2019)." *ACS Energy Lett.* **4**, 2475-2479, 2019.
DOI: [10.1021/acsenerylett.9b01768](https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b01768)
- [80] K. Naveen, R. Jyoti, and K. Rajnish, "Advancement in CsPbBr₃ inorganic perovskite solar cells: Fabrication, efficiency and stability," *Sol. Energy*, **221**, 197-205, 2021.
DOI: [10.1016/j.solener.2021.04.042](https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.04.042)
- [81] K. Minjin et al., "Conformal quantum dot – SnO₂ layer as electron transport for efficient perovskite Solar cells," *Science*, **375**, 302-306, 2022. DOI: [10.1126/science.abh1885](https://doi.org/10.1126/science.abh1885)
- [82] G. Niu, W. Li, F. Meng, L. Wang, H. Dong, and Y. Qiu, "Study on the stability of CH₃NH₃PbI₃ films and effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 705-710, 2014. DOI: [10.1039/C3TA13606J](https://doi.org/10.1039/C3TA13606J)
- [83] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J. R. Durrant and S. A. Haque, "Light and oxygen induced degradation limits the operational stability Of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1655-1660, 2016.
DOI: [10.1039/c6ee00409a](https://doi.org/10.1039/c6ee00409a)
- [84] L. K. Ono, S. R. Raga, M. Remeika, A. J. Winchester, A. Gabe and Y. Qi, J. "Pinhole-free hole transport Layers significantly improve the stability of MAPbI₃-based perovskite solar cells under operating Conditions" *Mater. Chem. A*, **3**, 15451-15456, 2015. DOI: [10.1039/C5TA03443D](https://doi.org/10.1039/C5TA03443D)
- [85] G. Divitini et al., "In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells, " *Nat. Energy* **1**, 15012 (2016). DOI: [10.1038/nenergy.2015.12](https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.12)
- [86] Alberti et al., "Revealing a Discontinuity in the Degradation Behaviour of CH₃NH₃PbI₃ during Thermal Operation," *J. Phys. Chem. C* **121**, 13577–13585, 2017. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b04196](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04196)
- [87] J. Yang, T.L. Kelly, "Decomposition and Cell Failure Mechanisms in Lead Halide Perovskite Solar Cells," *Inorg. Chem.*, **56**(1), 92-101, 2017. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.6b01307](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01307)
- [88] T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee, H. J. Snaith, "Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar Cells," *Nat. Commun.* **4**(1), 2013. DOI: [10.1038/ncomms3885](https://doi.org/10.1038/ncomms3885)

- [89] Ke Xing, Sheng Cao, Xi Yuan, Ruosheng Zeng, Haibo Li, Bingsuo Zou and Jialong Zhao, "Thermal and Photo stability of all inorganic lead halide perovskite nanocrystals" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 17113-17128, 2021. DOI: [10.1039/D1CP02119B](https://doi.org/10.1039/D1CP02119B)
- [90] I. Hwang, I. Jeong, J. Lee, M. J. Ko, K. Yong, "Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 17330, and 2015. DOI: [10.1021/acsami.5b04490](https://doi.org/10.1021/acsami.5b04490)
- [91] J. You, L. Meng, T. B. Song, T. F. Guo, W.H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang, "Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide Transport layers," *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 75, 2016. DOI: [10.1038/nnano.2015.230](https://doi.org/10.1038/nnano.2015.230)
- [92] Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, J. Huang, "Giant Switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices," *Nat. Mater.* **14**, 193-198, 2015. DOI: [10.1038/nmat4150](https://doi.org/10.1038/nmat4150)
- [93] Y. Zhang, M. Liu, G.E. Eperon, T.C. Leijtens, D. McMeekin, M. Saliba, W. Zhang, M. De Bastiani, A. Petrozza, L.M. Herz, M.B. Johnston, H. Lin, H.J. Snaith, "Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic-inorganic perovskite solar cells," *Mater. Horizons*, **2**, 315, 2015. DOI: [10.1039/C4MH00238E](https://doi.org/10.1039/C4MH00238E)
- [94] E. L. Unger, E. T. Hoke, C. D. Bailie, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, T. Heumüller, M. G. Christoforo, M. D. McGehee, "Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells" *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3690, 2014. DOI: [10.1039/C4EE02465F](https://doi.org/10.1039/C4EE02465F)
- [95] C. Eames, J. M. Frost, P. R.F. Barnes, B. C. O'Regan, A. Walsh, M. S. Islam, "Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells" *Nat. Commun.*, **6**, 7497, 2015. DOI: [10.1038/ncomms8497](https://doi.org/10.1038/ncomms8497)
- [96] W. Nie, J.C. Blancon, A. J. Neukirch, K. Appavoo, H. Tsai, M. Chhowalla, M. A. Alam, M. Y. Sfeir, C. Katan, J. Even, S. Tretiak, J. J. Crochet, G. Gupta, A. D. Mohite, "Light-activated photocurrent Degradation and self-healing in perovskite solar cells" *Nat. Commun.*, **7**(1), 11574 (2016). DOI: [10.1038/ncomms11574](https://doi.org/10.1038/ncomms11574)
- [97] C. Zhao, B. Chen, X. Qiao, L. Luan, K. Lu, B. Hu, "Revealing Underlying Processes Involved in Light Soaking Effects and Hysteresis Phenomena in Perovskite Solar Cells," *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500279, 2015. DOI: [10.1002/aenm.201500279](https://doi.org/10.1002/aenm.201500279)
- [98] J.W. Lee, D.H. Kim, H.S. Kim, S.W. Seo, S.M. Cho, N.G. Park, "Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell," *Adv. Energy Mater.* **5**, 1501310, 2015. DOI: [10.1002/aenm.201501310](https://doi.org/10.1002/aenm.201501310)
- [99] Y. Wang, H. Zhang, T. Zhang, W. Shi, M. Kan, J. Chen, Y. Zhao, "Enhancing Photo-stability of MAPbI₃ Perovskite Solar Cells by Incorporating Black Phosphorus," *Sol. RRL*, **3**(3), 2019. DOI: [10.1002/solr.201900197](https://doi.org/10.1002/solr.201900197)
- [100] M. I. El-Henawey, I. M. Hossain, L. Zhang, B. Bagheri, R. Kottokaran, and V. L. Dalal, "Influence of grain size on the photo-stability of perovskite solar cells," *J. Mater. Sci: Mater Electron*, **32**, 4067-4075, 2021. DOI: [10.1007/s10854-020-05148-y](https://doi.org/10.1007/s10854-020-05148-y)
- [101] Y. Chen, Y. Zhao, Q. Ye, Z. Chu, Z. Yin, X. Zhang, J. You, J. "Improved efficiency and photo-stability of methylamine-free perovskite solar cells via cadmium doping," *J. Semicond.*, **40**, 122201, 2019. DOI: [10.1088/1674-4926/40/12/122201](https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/12/122201)
- [102] J. Wang, J. Zhang, Y. Zhou, H. Liu, Q. Xue, X. Li, C. -C. Chueh, H. -L. Yip, Z. Zhu, A. K. Y. Jen, "Highly efficient all-inorganic perovskite solar cells with suppressed non-radiative recombination by a Lewis base." *Nat. Commun.*, **11**, 177, 2020. DOI: [10.1038/s41467-019-13909-5](https://doi.org/10.1038/s41467-019-13909-5)
- [103] Q. Pingli et al., "Grain Boundary and Interface Passivation with Core-Shell Au@CdS Nanospheres For High-Efficiency Perovskite Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1908408, 2020. DOI: [10.1002/adfm.201908408](https://doi.org/10.1002/adfm.201908408)

- [104] W. Tong et al., "Mesoporous Au@Cu_{2-x}S Core-Shell Nanoparticles with Double Localized Surface Plasmon Resonance and Ligand Modulation for Hole-Selective Passivation in Perovskite Solar Cells." *Sol. RRL*, **5**, 2100358, 2021. DOI: [10.1002/solr.202100358](https://doi.org/10.1002/solr.202100358)
- [105] W. Bi, Y. Wu, B. Zhang, J. Jin, H. Li, L. Liu, L. Xu, Q. Dai, C. Chen, H. Song, "Enhancing Photostability of Perovskite Solar Cells by Eu(TTA)₂(Phen)MAA Interfacial Modification." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 11481, and 2019. DOI: [10.1021/acscami.9b00528](https://doi.org/10.1021/acscami.9b00528)
- [106] J. Roh, H. Yu, and J. Jang, "Hexagonal β-NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Nanoprism-Incorporated Upconverting Layer in Perovskite Solar Cells for Near-Infrared Sunlight Harvesting." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 19847–19852, 2016. DOI: [10.1021/acscami.6b04760](https://doi.org/10.1021/acscami.6b04760)
- [107] N. Chander, A. F. Khan, P. S. Chandrasekhar, E. Thouti, S. K. Swami, V. Dutta, V. K. Komarala, "Reduced Ultraviolet Light Induced Degradation and Enhanced Light Harvesting Using YVO₄:Eu³⁺ Down-shifting Nano-phosphor Layer in Organometal Halide Perovskite Solar Cells," *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 033904, 2014. DOI: [10.1063/1.4891181](https://doi.org/10.1063/1.4891181)
- [108] Y. Qiao, S. Li, W. Liu, M. Ran, H. Lu, and Y. Yang, "Recent Advances of Rare-Earth Ion Doped Luminescent Nanomaterials in Perovskite Solar Cells." *Nanomaterials*, **8**(1), 43, 2018. DOI: [10.3390/nano8010043](https://doi.org/10.3390/nano8010043)
- [109] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, "Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS NCs." *Chem. Mater.*, **15**(14), 2854–2860, 2003. DOI: [10.1021/cm034081k](https://doi.org/10.1021/cm034081k)
- [110] L. Zhu, C. Li, Y. Li, C. Feng, F. Li, D. Zhang, Z. Chen, S. Wen, and S. Ruan, "Visible-light photodetector With enhanced performance based on a ZnO@CdS heterostructure." *J. Mater. Chem. C*, **3**(10), 2231–2236, 2015. DOI: [10.1039/C4TC02890B](https://doi.org/10.1039/C4TC02890B)
- [111] Y. Zhang, L. W. Wang, and A. Mascarenhas, "Quantum coaxial cables for solar energy harvesting." *Nano Lett.* **7**(5), 1264–1269, 2007. DOI: [10.1021/nl070174f](https://doi.org/10.1021/nl070174f)
- [112] Y. Heng, L. Jingbo, A. L. Richard, W. Lin-Wang, and E. B. William, "Two-versus three-dimensional Quantum confinement in indium phosphide wires and dots," *Nat. Mater.* **2**(8), 517–520, 2003. DOI: [10.1038/nmat942](https://doi.org/10.1038/nmat942)
- [113] L. Po-Wei, L. Chien-Yi, C. Chu-Chen, Z. Fan, T. W. Spencer, X. Xu-Kai, L. Jiangjen and J. Alex K.-Y. Jen, "Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells," *Adv. Mater.*, **26**, 3748–3754, 2014. DOI: [10.1002/adma.201400231](https://doi.org/10.1002/adma.201400231)
- [114] L. Onsager, "Initial Recombination of Ions," *Phys. Rev.*, **54**, 554, 1938. DOI: [10.1103/PhysRev.54.554](https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.554)
- [115] C. Braun, "Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photo-carrier production," *J. Chem. Phys.*, **80**, 4157, 1984. DOI: [10.1063/1.447243](https://doi.org/10.1063/1.447243)
- [116] R. Bhattacharya, B. Pal and B. Bansal, "On conversion of luminescence into absorption and the van Roosbroeck-Shockley relation", *Applied Physics Letters*, vo. 100, pp. 222103, May 2012. DOI: [10.1063/1.4721495](https://doi.org/10.1063/1.4721495)