

## MODELIZACIÓN NUMÉRICA DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA CON DIFERENTES MATERIALES COMO CAPA DE TRANSPORTE DE HUECOS

Guillermo A. Casas<sup>1,2</sup>, Marcelo A. Cappelletti<sup>1,3,5</sup>, Ariel P. Cédola<sup>1</sup>,  
Bernabé Marí Soucase<sup>4</sup> y Eitel L. Peltzer y Blanca<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Estudio de Materiales y Dispositivos Electrónicos (GEMyDE),  
Dpto. de Electrotecnia, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata,  
48 y 116, CC.91, La Plata (1900), Argentina ([guillecasas1958@gmail.com](mailto:guillecasas1958@gmail.com))

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Quilmes, Roque Saenz Peña 352,  
Bernal (1876), Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup> Universidad Nacional Arturo Jauretche, Avenida Calchaquí 6200,  
Florencio Varela (1888), Buenos Aires, Argentina

<sup>4</sup> Department de Física Aplicada-ETSED, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera  
s/n, 46022 València, Spain

<sup>5</sup> Comisión Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET)

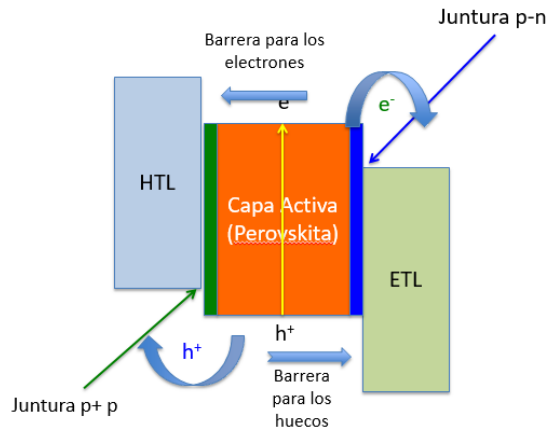
### INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las Celdas Solares basadas en Perovskita (CSP) han tenido un notable incremento en su rendimiento, lo cual alentó fuertemente la investigación experimental y la simulación numérica para optimizar el diseño de la estructura y la selección de los materiales que la componen. El objetivo es mejorar el desempeño de una tecnología que promete obtener altas Eficiencias de Conversión de Energía (*ECE*) con bajos costos de fabricación. Un panorama actual del desarrollo y progreso de las CSP, respecto de la eficiencia, estabilidad, costo y comercialización, ha sido presentado en las referencias [1-2]. En otros estudios, ha sido informada la primera celda solar basada en la estructura  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  como perovskita, con *ECE* de 7.4% [3], mientras que eficiencias en el orden del 20% han sido publicadas en referencia [4]. Recientemente, un nuevo valor record de *ECE* de 22.1% fue desarrollado por KRICT/UNIST [5], confirmando la tendencia en alta de esta tecnología promisoría. Además, en la referencia [5] se puede apreciar que las CSP tienen la mayor pendiente de crecimiento de la *ECE* entre todas las tecnologías existentes.

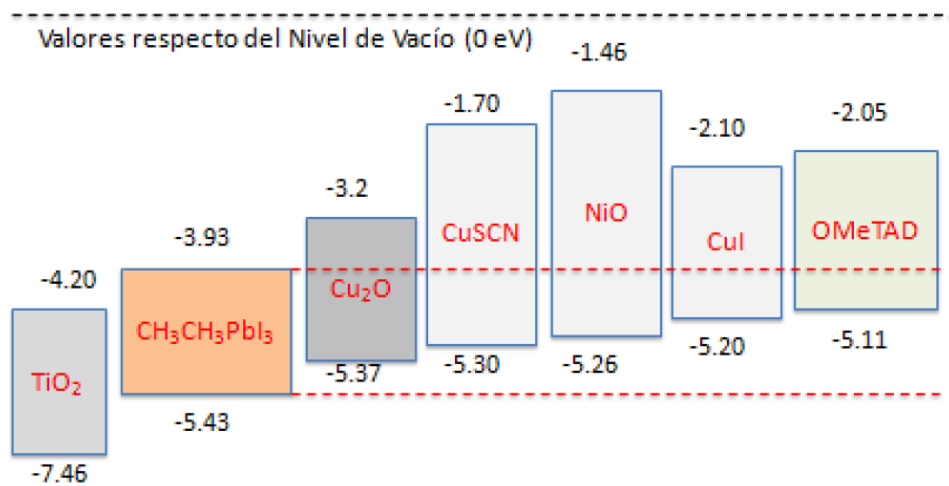
En la figura 1 se muestra la estructura planar de una CSP, donde se aprecia que la luz es absorbida por la región intermedia denominada capa de perovskita, mientras que las otras dos regiones (HTL: Hole-Transporting Layer; and ETL: Electron-Transporting Layer) son las que vinculan la zona de generación de portadores con los contactos externos. A los efectos de una eficiente colección de los portadores en los contactos, la capa ETL debe bloquear el flujo de huecos y facilitar el de electrones, mientras que la capa HTL bloquea los electrones y transporta los huecos hacia el terminal, como esquemáticamente se indica en la figura 1.

En este trabajo, se presenta un estudio comparativo, por medio de simulaciones numéricas, de los efectos de utilizar diferentes materiales inorgánicos como capa HTL, tales como  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{CuI}$ , y compararlos con el material más comúnmente utilizado como el spiro-OMeTAD, el cual es relativamente costoso. Todos ellos son aptos para funcionar como transportadores de huecos y bloqueadores de electrones [6, 7].

En la figura 2 se ilustran los valores típicos de energía en electrón volts (eV) del Mínimo de la Banda de Conducción (MBC) y del Máximo de la Banda de Valencia (MBV), respecto del nivel de vacío, de los materiales utilizados en la simulación. El ancho de la banda prohibida ( $E_g$ ) es la diferencia en energía entre estos dos valores. La afinidad electrónica ( $\chi_e$ ) es la diferencia de Energía entre el MBC y el nivel de vacío (referencia). Además, el nivel de offset es referido como la diferencia entre el MBV de las capas HTL y de perovskita ( $\text{Offset} = \text{MBV}_{\text{HTL}} - \text{MBV}_{\text{Perovskita}}$ ).



**Figura 1.** Estructura de una celda solar basada en perovskita.



**Figura 2.** Energías de los bordes de las bandas de Conducción y Valencia para las capas de Perovskita, ETL y HTL referidos al nivel de vacío.

## DETALLES DE LA SIMULACIÓN

La simulación numérica es una herramienta importante para investigar en forma sistemática y con gran flexibilidad el impacto de la geometría de la celda y los materiales utilizados, obteniendo un aporte insustituible para su diseño. En este trabajo, el análisis mediante simulaciones numéricas de una CSP ha sido llevado a cabo a través del código de simulación de celdas en una dimensión SCAPS-1D (Solar Cells Capacitance Simulator), desarrollado por la Universidad de Gent, y disponible para la comunidad científica [8]. Este código resuelve las tres ecuaciones diferenciales acopladas (Poisson, continuidad para huecos y electrones). La celda base estudiada es una estructura n-p-p planar de tres capas, la cual ha sido desarrollada en este trabajo como ETL (TiO<sub>2</sub>) –Perovskita (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) - HTL (variable). Los materiales spiro-OMeTAD, Cu<sub>2</sub>O, CuSCN, NiO y CuI son usados separadamente como capa HTL para comparar la eficiencia del dispositivo. La radiación solar ingresa por la capa ETL y ha sido utilizado el espectro solar estándar AM1.5G (1000 W/m<sup>2</sup>; T =300°K). La Tabla 1 resume los parámetros físicos empleados para la capa HTL, donde  $N_C$  y  $N_V$  son las densidades efectivas de estado (DOS) en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente;  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son las movilidades de electrones y huecos, respectivamente;  $\epsilon$  es la permitividad relativa; y  $N_A$  y  $N_D$  son las concentraciones de portadores aceptores y donoras, respectivamente. Estos valores fueron extraídos de la literatura [9-16]. Las dimensiones de cada capa fueron fijadas en los valores típicos [9,11], En particular el ancho de la perovskita en 400 nm garantiza una absorción de radiación

cercana a la máxima, sin pérdidas mayores por recombinación. Los coeficientes de absorción de  $\text{TiO}_2$ , de la perovskita y de los materiales spiro-OMeTAD,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSCN}$  y  $\text{NiO}$  fueron extraídos de las referencias [17-21]. En el caso de  $\text{CuI}$  se ha aproximado el coeficiente de absorción como constante e igual a  $1.00 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  hasta la longitud de onda correspondiente al  $E_g$  del material.

**Tabla 1.** Parámetros físicos utilizados en las simulaciones para la capa HTL.

	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{CuSCN}$	$\text{NiO}$	$\text{CuI}$	spiro-OMeTAD
$E_g$ (eV)	2.17	3.6	3.8	3.1	3.06
$\chi_e$ (eV)	3.2	1.7	1.46	2.1	2.2
$N_C$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$
$N_V$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$
HTL (400 nm) $\mu_n$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	80	25	2.8	44	$2.00 \times 10^{-4}$
$\mu_p$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	80	25	2.8	44	$2.00 \times 10^{-4}$
$E$	6.6	5.1	11.7	6.5	3.0
$N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3.00 \times 10^{18}$	$3.00 \times 10^{18}$	$3.00 \times 10^{18}$	$3.00 \times 10^{18}$	$3.00 \times 10^{18}$
$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	0	0	0	0	0
Offset (eV)	0.06	0.13	0.17	0.23	0.32

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

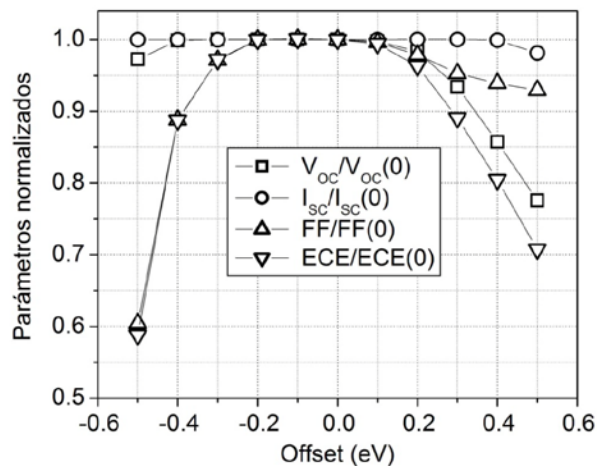
En la Tabla 2 se resumen los resultados de la ECE calculada variando el material de la capa HTL, y manteniendo fijas las otras dos capas. Se puede observar que la ECE decrece cuando el nivel de offset aumenta. En el caso de spiro-OMeTAD, estos resultados coinciden muy bien con valores experimentales extraídos de [4]. La última columna de la Tabla 2 corresponde a los valores de ECE que se obtendrían si el offset fuese nulo. Puede apreciarse en ese caso que sólo el spiro-OMeTAD presenta un rendimiento inferior en esa condición. Esto se debe a la baja movilidad relativa de los huecos en este material.

**Tabla 2.** Eficiencia de la celda solar para cada HTL según parámetros de la Tabla 1. La última columna, ECE a Offset 0, corresponde a los resultados de la simulación ajustando la afinidad electrónica de cada material para alinear las bandas de valencia del mismo y de la perovskita.

HTL	Offset (eV)	ECE (%)	ECE (%) a Offset = 0
$\text{Cu}_2\text{O}$	0.06	25.06	25.10
$\text{CuSCN}$	0.13	24.86	25.11
$\text{NiO}$	0.17	24.57	25.11
$\text{CuI}$	0.23	23.78	25.11
spiro-OMeTAD	0.32	21.79	23.63

Como las movilidades en los otros materiales van desde un mínimo de  $2.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  en el caso del  $\text{NiO}$ , a un máximo de  $80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  en el  $\text{Cu}_2\text{O}$  (una relación de 1 a 30) sin modificar la ECE, se puede suponer que la movilidad es un factor importante hasta cierto valor mínimo a partir del cual su incidencia es prácticamente nula.

La figura 3 muestra los datos obtenidos de las simulaciones de la degradación de los parámetros eléctricos: tensión de circuito abierto  $V_{OC}$ , corriente de corto circuito  $I_{SC}$ , factor de llenado  $FF$  y  $ECE$ , como una función del nivel de offset para la celda solar de estructura  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Perovskite}/\text{TiO}_2$ . Los valores presentados están normalizados a aquellos correspondientes al nivel de offset igual a cero, los cuales son 1.22 V, 23.64 mA, 86.79 % y 25.10 %, para  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$ ,  $FF$  y  $ECE$ , respectivamente. Los valores de offset positivos indican que el MBV de la capa HTL está por encima del MBV de la capa de perovskita, tal como es el caso de los materiales considerados en este trabajo. Bajo esta condición, la disminución de  $V_{OC}$  es la principal razón para la degradación de la  $ECE$ . Este comportamiento pareciera ser contradictorio, dado que un offset positivo debería significar un campo eléctrico que contribuya al flujo de huecos desde la perovskita hacia la capa HTL.

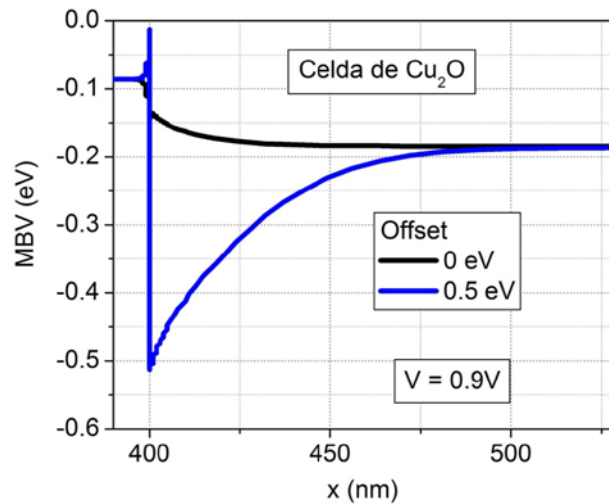


**Figura 3.** Parámetros normalizados como una función del nivel de offset entre el MBV de las capas HTL y de perovskita para la celda solar de estructura  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Perovskita}/\text{TiO}_2$ .

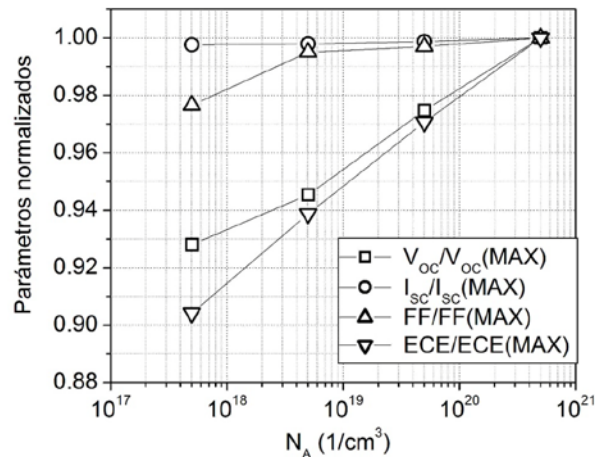
Para un dado nivel de offset, el valor de  $ECE$  se incrementa cuando la  $N_A$  en la perovskita aumenta. De esta manera, un valor máximo de  $ECE$  en el orden de 28% ha sido obtenido para  $N_A = 5.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , para el nivel de offset igual a cero. En la figura 4 ha sido graficado el MBV en la interface HTL/perovskita como una función de la distancia desde el frente, para dos niveles diferentes de offset (0 y 0.5 eV). Se asume que  $x = 0$  es la ubicación del contacto más cercano a la capa HTL, y por lo tanto,  $x = 400 \text{ nm}$  es la ubicación de la interface HTL/perovskita. Para un nivel de offset igual a 0.5 eV, puede observarse que en  $x = 400 \text{ nm}$  se tiene una barrera de potencial que dificulta el movimiento de huecos desde la perovskita hacia la capa HTL.

Los resultados obtenidos de las simulaciones sugieren que la altura de la barrera de potencial no depende únicamente del nivel de offset, sino también del nivel de dopado en la capa de perovskita. Por otro lado, en el caso de offset negativos ( $MBV_{HTL} - MBV_{Perovskita} < 0$ ), la barrera de potencial dificulta la extracción de huecos generados en la capa de perovskita y el valor de  $ECE$  disminuye rápidamente debido a la reducción de  $FF$  (Figura 3).

En la figura 5 se pueden observar los parámetros eléctricos ( $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$ ,  $FF$  y  $PCE$ ) como una función de la concentración de impurezas aceptoras en la capa de perovskita, para la celda solar de estructura  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Perovskita}/\text{TiO}_2$ . Los valores presentados están normalizados a aquellos correspondientes a los valores máximos, los cuales son 1.32 V, 23.69 mA, 89.74 % y 28.07 %, para  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$ ,  $FF$  y  $ECE$ , respectivamente.



**Figura 4.** Máximo de la Banda de Valencia como una función de la distancia desde el frente en la interface HTL/perovskita para la celda solar de estructura  $\text{Cu}_2\text{O}$ /Perovskita/ $\text{TiO}_2$ .



**Figure 5.** Parámetros normalizados como una función de la concentración de impurezas aceptoras en la capa de perovskita para la celda solar de estructura  $\text{Cu}_2\text{O}$ /Perovskita/ $\text{TiO}_2$ .

Además, en el caso de celdas solares de estructura  $\text{Cu}_2\text{O}$ /Perovskita/ $\text{TiO}_2$ , valores bajos de movilidades de huecos en la capa HTL (por debajo de  $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) disminuye el parámetro *ECE* hasta un 10% cuando esta región es considerada intrínseca ( $N_A = 0$ ) o levemente dopada. A partir de los datos presentados en la Tabla 1, la movilidad de huecos para el spiro-OMeTAD está claramente por debajo de  $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . En cambio, las movilidades de huecos para  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSCN}$  y  $\text{CuI}$  están bien por encima de este valor, mientras que para  $\text{NiO}$  es cercano a  $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , donde la degradación del *ECE* es aún despreciable.

## CONCLUSIONES

El comportamiento de las CSP con estructuras p-p-n ha sido estudiado a través de simulación computacional utilizando cinco diferentes materiales inorgánicos como capa HTL (Hole-Transporting Layer). Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la eficiencia de estos dispositivos puede ser aún mejorada con respecto a los prototipos reportados en la literatura, las cuales tienen eficiencias del orden del 20% cuando la capa HTL es spiro OMeTAD. Se ha encontrado que el efecto más decisivo sobre el *ECE* es la barrera de potencial que se forma en la interface HTL/perovskita. El alineamiento entre los MBV entre las capas HTL y la perovskita es un factor clave para reducir la altura de la

barrera de potencial. Otro factor importante es el nivel de dopado en la región tipo p de la perovskita. Para el máximo valor de  $N_A$  considerado en este trabajo ( $5.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), eficiencias en el orden del 28% han sido obtenidas para la celda solar de estructura  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Perovskita}/\text{TiO}_2$ . También las movilidades de huecos en la capa HTL juegan un rol fundamental hasta un cierto valor mínimo (cercano a  $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) por debajo del cual el valor del *ECE* es reducido. Las movilidades de huecos para  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSCN}$  y  $\text{CuI}$  son mayores que el valor mínimo, para  $\text{NiO}$  coincide con este valor, mientras que para spiro-OMeTAD está claramente por debajo del valor mínimo. Dado que el material más comúnmente utilizado hoy en día como capa HTL es el spiro-OMeTAD, resultados obtenidos en este trabajo muestran que este material puede ser reemplazado para mejorar la eficiencia.

## REFERENCIAS

- [1] M. Green et al., "The Emergence of Perovskite Solar Cells", *Nature Photonics* 8 (2014) 506-514.
- [2] C. Zuo et al., "Advances in Perovskite Solar Cells", *Adv. Science* (2016) 1500324 (16pp).
- [3] S. Sun et al., "The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells", *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 399-407.
- [4] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 47)", *Progress in Photovoltaics: Research and Appl.* 24 (2016) 3-11.
- [5] National Renewable Energy Laboratory (NREL) Efficiency Chart. [http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg) (Rev. February 12, 2016).
- [6] S. Chatterjee, A. Pal, "Introducing  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films as a Hole-Transport Layer in efficient planar perovskite solar cell structures", *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 1428-1437.
- [7] S. Ye et al., " $\text{CuSCN}$ -based inverted planar perovskite solar cell with an average PCE of 15.6", *Nano Lett.* 15 (2015) 3723-3728.
- [8] M. Burgelman et al., "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells", *T. Solid Films* 361 (2000) 527-532.
- [9] L. Feng et al., "Numerical simulation: Toward the design of high-efficiency planar perovskite solar cells", *Applied Physics Letters* 104 (2014) 253508 (4pp).
- [10] L. Peng et al., "Device simulation of solid-state perovskite solar cells", 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2015).
- [11] K. Adhikari, S. Gurung, B. Bhattarai, B. Soucase, "Comparative study on  $\text{MAPbI}_3$  based solar cells using different electron transporting materials", *Phys. Status Solidi C* (2015) 1-5.
- [12] D. Stranks et al., "Electron-Hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber", *Science* 342 (2013) 341-345.
- [13] J. Noh et al., "Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells", *Nano Letters* 13 (2013) 1764-1769.
- [14] H. Snaith, M. Gratzel, "Electron and Hole Transport through mesoporous  $\text{TiO}_2$  infiltrated with Spiro-MeOTAD", *Adv. Mater.* 19 (2007) 3643-3647.
- [15] M. Lee et al., "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites", *Science* 338 (2102) 643-647.
- [16] M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto, K. Uchida, M. Miura, "Magnetoabsorption of the lowest exciton in perovskite-type compound  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ", *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 201 (1994) 427-430.
- [17] Q. Deng et al., "Remarkable optical red shift and extremely high optical absorption coefficient of V-Ga co-doped  $\text{TiO}_2$ ", *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 013523 (8pp).
- [18] D. Poplavskyy, J. Nelson, "Nondispersive hole transport in amorphous films of methoxy-spirofluorene-arylamine organic compound", *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 341-346.
- [19] C. Malerba et al., "Absorption coefficient of bulk and thin film  $\text{Cu}_2\text{O}$ ", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 2848-2854.
- [20] P. Ahirrao, S. Gosavi, S. Sonawane, R. Patil, "Wide band gap nanocrystalline  $\text{CuSCN}$  thin films deposited by modified chemical method", *Archives of Physics Reserchs. Scholars Reserchs Library* 2 (2011) 29-33.



[21] S. Sriram, A. Thayumanavan, "Structural, optical and electrical properties of NiO thin films prepared by low cost spray pyrolysis technique", *Internat. Journal of Materials Science and Engineering* 1 (2013) 118-121.