

## **ANÁLISIS DE CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA CON EL MODELO DE DOBLE DIODO**

**M.A. Cappelletti<sup>1,2,3</sup>, G.A. Casas<sup>2,4</sup>, J.V. Guzmán<sup>1</sup>, D.M. Morales<sup>1</sup>, E.L. Peltzer y Blanca<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Universidad Nacional Arturo Jauretche – Instituto de Ingeniería y Agronomía, Av. Calchaquí 6200, Florencio Varela (1888), Bs. As., Argentina, Tel. 011-42756100 – e-mail: [mcappelletti@unaj.edu.ar](mailto:mcappelletti@unaj.edu.ar)

<sup>2</sup> Grupo de Estudio de Materiales y Dispositivos Electrónicos (GEMyDE), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 48 y 116, La Plata (1900), Bs. As., Argentina

<sup>3</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

<sup>4</sup> Universidad Nacional de Quilmes, Roque Sáenz Peña 352, Bernal (1876), Bs. As., Argentina

*Recibido 31/07/17, aceptado 04/10/17*

**RESUMEN:** En los últimos años, las celdas solares basadas en materiales con estructura de perovskita han incrementado sustancialmente su eficiencia a bajo costo, lo cual ha alentado fuertemente a mayores estudios teóricos y experimentales para optimizar el diseño de su estructura y la selección de materiales. En este trabajo, ha sido llevado a cabo un estudio teórico de diferentes celdas solares de perovskita de estructura HTM/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PBI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> por medio de algoritmos genéticos y el modelo del doble diodo, utilizando cinco materiales diferentes tales como spiro-OMeTAD, Cu<sub>2</sub>O, CuSCN, NiO Y CuI como material transportador de huecos (HTM). Las corrientes de saturación inversa de cada diodo y la resistencia serie han sido determinadas para cada dispositivo simulado. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que ambas corrientes tienen una fuerte influencia sobre el rendimiento de los dispositivos basados en perovskita.

**Palabras clave:** energía solar, perovskita, extracción de parámetros y algoritmos genéticos.

### **INTRODUCCION**

La energía es un recurso estratégico para el desarrollo socio-productivo de un país. El aumento continuo de la demanda de energía, conjuntamente con la disminución de reservas de combustibles fósiles y el impacto ambiental asociado a su combustión, constituyen fuertes incentivos para fomentar el uso racional y eficiente de la energía y promover el estudio y desarrollo de nuevas tecnologías basadas en energías renovables para producir calor y electricidad, tales como sistemas fotovoltaicos, aerogeneradores, concentradores solares, etc. La energía solar es el recurso más importante tendiente a sustituir las fuentes de energía no renovables (carbón, petróleo, gas natural) y reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, dado que permite diversas formas de captación y transformación. En este sentido, los sistemas fotovoltaicos para la generación de energía eléctrica, son desarrollos cada vez más prometedores, presentando un marcado interés tecnológico tanto para aplicaciones terrestres como espaciales (Taretto, 2015). Incluso, es posible utilizando celdas solares, y mediante el proceso de foto-electrólisis, generar hidrógeno de forma renovable que pueda ser utilizado como combustible (Luo et al., 2014). Por esta razón, el diseño y optimización de celdas solares, dispositivos capaces de convertir la energía proveniente del sol directamente en potencia eléctrica a un bajo costo operativo, es extremadamente importante hoy en día. Sin embargo, uno de los inconvenientes que se presenta es que de la energía recibida por la celda solar, solamente se aprovecha una pequeña fracción, es decir que la relación de transferencia es muy baja, por lo que mayores estudios son aún necesarios con el propósito de optimizar el aprovechamiento de la energía solar. Fundamentalmente, la cantidad de energía solar que es transformada en energía eléctrica por las celdas solares es variable debido a dos razones:

- La localización geográfica que tendrán los dispositivos (latitud, longitud, altura sobre el nivel del mar), período del año y los microclimas locales del sitio (radiación solar incidente, temperatura, humedad, etc.).
- Las características constructivas de cada dispositivo (materiales que lo componen, procesos de fabricación, parámetros físicos y eléctricos que los caracterizan, etc.).

Respecto a este último punto, uno de los problemas que se plantea, es la limitación para conocer de manera fehaciente, parámetros físicos y eléctricos de interés de celdas solares bajo diversas condiciones de operación, tales como densidades de dopado, tiempos de vida media, velocidades de recombinación, moviidades, resistencia serie, resistencia paralela, corriente oscura, fotocorriente, factor de idealidad, entre otros. El conocimiento preciso del comportamiento de estos parámetros de interés para diferentes materiales y diferentes condiciones de operación (potencia solar, temperatura, espectro solar, etc.), es fundamental entre otras cosas, para proponer modelos que permitan tener una descripción rigurosa del funcionamiento de las celdas solares, y proponer mejoras en el diseño de estos dispositivos con características específicas que optimicen la relación costo-beneficio y minimicen los efectos ambientales adversos en función de su localización y aplicación particular.

Actualmente, cerca del 90% de las celdas solares disponibles en el mercado mundial están basados en celdas solares de silicio mono- y poli-cristalino, la cual si bien es una tecnología probada, confiable y de larga vida útil, su eficiencia ha alcanzado valores máximos cercanos a su límite teórico de 31% bajo 1 sol de iluminación (Shockley, et al., 1961). El estudio de las propiedades microscópicas de los materiales, conjuntamente con el avance en los procesos de fabricación de los dispositivos, ha abierto paso a nuevas investigaciones y desarrollos impensados poco tiempo atrás. Uno de estos desarrollos que ha cobrado especial relevancia en los últimos años, son las denominadas celdas solares basadas en materiales con estructura de perovskita, la cual es una tecnología que promete revolucionar la industria fotovoltaica. Se trata de dispositivos de bajo costo, cuya eficiencia ha sido incrementada sustancialmente desde su aparición, desde 3.8% en 2009 (Kojima et al., 2009) hasta 22.1% en 2016 (NREL, 2016)\*.

Los prototipos actuales de celdas solares de perovskita poseen una estructura conformada por tres regiones de la forma: HTM/Perovskita/ETM (Figura 1), donde la capa HTM (*Hole Transporting Material*) debe corresponder a un material tipo p que permita el transporte de huecos y bloquee el flujo de electrones hacia el ánodo, la capa ETM (*Electron Transporting Material*) debe ser un material tipo n que posibilite el transporte de electrones libres y bloquee el flujo de huecos hacia el cátodo, y la capa de perovskita es levemente tipo p (Adhikari et al., 2015; Casas et al., 2017; Liu et al., 2014). La luz ingresa por la capa ETM y es absorbida por la capa de perovskita, en la cual se generan los pares electrón-hueco. Los materiales que han sido utilizados inicialmente como HTM y ETM son el spiro-OMeTAD y el TiO<sub>2</sub>, respectivamente (Snaith et al., 2007). El primero de ellos es un compuesto orgánico, relativamente caro, con el que se han obtenido en la práctica las mayores eficiencias hasta el momento. Sin embargo, estos dispositivos presentan aún una serie de limitaciones que desafían a la comunidad científica abocada en esta línea de estudio a continuar y profundizar las investigaciones para hacerlos aptos para una futura comercialización de los mismos (Zuo et al., 2016). Los estudios no solamente apuntan a maximizar su eficiencia, sino también a utilizar materiales más económicos, a reducir la toxicidad durante el proceso de fabricación y fundamentalmente a aumentar su estabilidad, dado que cuando entran en contacto con la humedad, se destruyen sus capacidades de captación de energía solar. Por lo tanto, estudios más profundos, tanto teóricos como experimentales, son requeridos para optimizar el diseño de su estructura y la selección de materiales en pos de mejorar la eficiencia, disminuir los costos de fabricación y mejorar también la estabilidad de las celdas solares de perovskita. Recientemente, diferentes investigaciones han sido llevadas a cabo mediante herramientas de simulación, para analizar los efectos de las variaciones en las características de las capas que conforman estas celdas (Casas et al., 2017; Taretto et al., 2017). En este trabajo se presenta un estudio teórico de diferentes celdas solares de perovskita de estructura HTM/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, donde para la capa HTM se utiliza de a uno por vez uno de los siguientes cinco materiales: spiro-OMeTAD, Cu<sub>2</sub>O, CuSCN, NiO y CuI. El propósito es extraer, mediante algoritmos genéticos y el modelo del doble diodo, parámetros tales como la densidad de las corrientes de saturación inversa ( $J_{01}$  y  $J_{02}$ ) y la resistencia serie ( $R_s$ ) de cada dispositivo simulado.

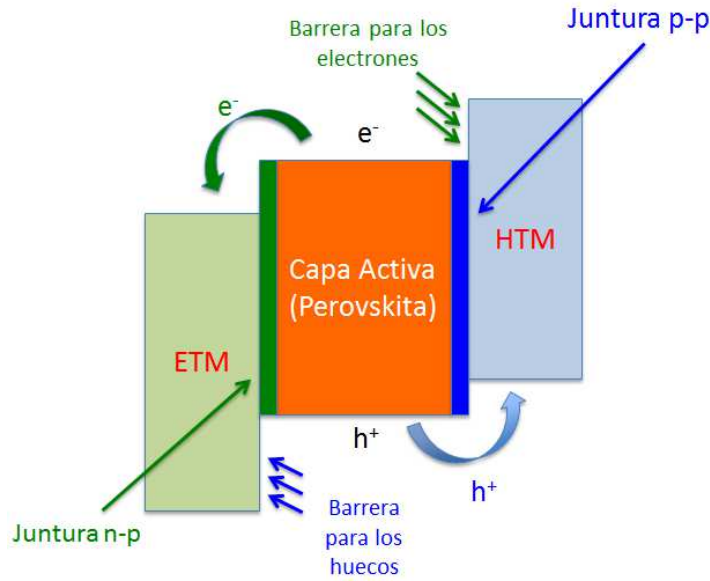


Figura 1. Estructura planar de una celda solar de perovskita de tipo p-p-n.

### MODELO DE DOBLE DIODO DE UNA CELDA SOLAR

El comportamiento eléctrico de una celda solar puede ser descrito a partir de modelos matemáticos, cuyas variables representan los parámetros de interés. El conocimiento preciso de estos parámetros permitirá poder analizar de manera adecuada al dispositivo. Una celda solar ideal puede representarse por una fuente de corriente que modeliza la fotocorriente  $I_L$  generada por la luz incidente proveniente de la radiación solar. En una celda solar real, el comportamiento de la fotocorriente generada se desvía del comportamiento ideal debido a pérdidas ópticas y eléctricas dentro del dispositivo. Para considerar estos efectos, y con el objetivo de estudiar el comportamiento eléctrico de una celda solar bajo diferentes condiciones de operación, y por lo tanto, poder generar las curvas características corriente-tensión (I-V), es necesario utilizar un modelo de un circuito eléctrico equivalente del dispositivo. La Figura 2 muestra el circuito eléctrico equivalente denominado modelo de doble diodo, el cual cuenta con dos diodos de juntura p-n conectados en paralelo con la fuente de corriente generada por la luz (Wolf et al., 1977).

Las corrientes a través del primer y segundo diodo,  $I_{D1}$  e  $I_{D2}$ , representan las corrientes debido al proceso de difusión en las regiones neutras y al proceso de recombinación en la región de carga espacial, respectivamente. Por su parte,  $R_S$  es la resistencia serie, la cual representa la resistencia en el camino de la corriente debido a los contactos óhmicos y a las regiones base y emisor. Mientras que  $R_P$  es la resistencia paralela o resistencia shunt, quien representa la corriente de fuga a través de la juntura p-n de la celda solar.

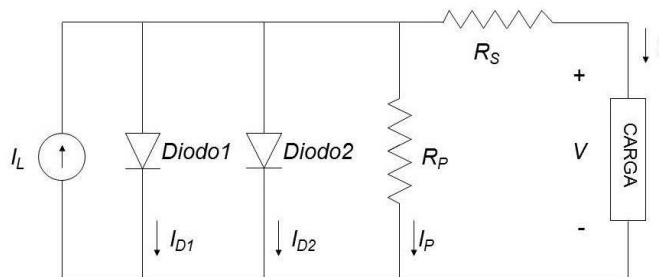


Figura 2: Circuito eléctrico equivalente de una celda solar Modelo de doble diodo.

Finalmente,  $I$  y  $V$  son la corriente de salida y la tensión de salida de la celda solar, respectivamente, las cuales están relacionadas entre sí a través de la siguiente ecuación:

$$J = J_L - J_{D1} - J_{D2} - J_P = J_L - J_{01} \cdot \left[ \exp\left(\frac{V + R_S I}{n_1 V_T}\right) - 1 \right] - J_{02} \cdot \left[ \exp\left(\frac{V + R_S J}{n_2 V_T}\right) - 1 \right] - \left(\frac{V + R_S J}{R_p}\right) \quad (1)$$

donde  $J_{01}$  y  $J_{02}$  son las densidades de corriente de saturación inversa de los diodos 1 y 2, respectivamente,  $n_1$  y  $n_2$  son los factores de idealidad de difusión y recombinación del diodo respectivamente,  $q$  es la carga del electrón,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura en kelvin (Appelbaum et al., 2014).

En general, las empresas fabricantes de celdas solares proveen las curvas características corriente-tensión (I-V) para determinados valores de radiación solar y temperaturas, junto con un acotado conjunto de parámetros eléctricos y térmicos (tensión de circuito abierto, corriente de cortocircuito, potencia máxima de salida, coeficientes de temperatura, entre otros), para condiciones de ensayo estándar, es decir, 1000 W/m<sup>2</sup> de irradiancia, temperatura de 25°C y espectro solar AM1.5. Sin embargo, por razones de confidencialidad, las empresas fabricantes no suelen brindar datos sobre otros parámetros físicos y eléctricos de interés de celdas solares (tales como las resistencias serie  $R_S$  y paralela  $R_p$ , la fotocorriente  $J_L$ , las corrientes de saturación inversa  $J_{01}$  e  $J_{02}$ , y los factores de idealidad  $n_1$  y  $n_2$ ). A su vez, la determinación experimental de alguno de ellos, requiere del desarrollo y/o utilización de instrumentos de medición sofisticados con el consecuente incremento de tiempo y costos.

Dado que la ecuación (1) es una ecuación trascendente que no puede resolverse de manera analítica, se hacen necesarios la utilización de métodos teóricos eficientes y lo suficientemente precisos para la extracción de parámetros de celdas solares, los cuales aportarán información valiosa y complementaria sobre diferentes características físicas y eléctricas de los materiales que servirán como datos de entrada para el análisis de los dispositivos mediante simulaciones numéricas.

En este sentido, la curva característica corriente-tensión (I-V) de una celda solar provee información acerca de parámetros eléctricos tales como resistencia serie, resistencia paralela, corriente oscura, fotocorriente y factor de idealidad (Wolf et al., 1997). En general, la mayoría de los métodos teóricos utilizados para extraer los parámetros mencionados anteriormente, emplean valores experimentales de la curva I-V. Se utilizan métodos analíticos o iterativos, basados en el uso de algunos aspectos relevantes de dicha curva, la cual tiene una característica no lineal. La precisión de estas técnicas está limitada por la precisión de los datos medidos, por los errores introducidos por las derivadas y por las fórmulas simplificadas utilizadas para la extracción de parámetros (Ortiz-Conde et al., 2006).

Para resolver los inconvenientes que presentan tanto los métodos analíticos como los iterativos, en los últimos años se ha comenzado a emplear, gracias al crecimiento de las capacidades de cálculo y al mejoramiento de los algoritmos implementados, algoritmos computacionales evolutivos, los cuales utilizan técnicas de inteligencia artificial subsimbólica y están basados en los conceptos de búsqueda global y de optimización de soluciones. Específicamente, para la extracción de parámetros de celdas solares se utiliza la técnica de algoritmos genéticos y la técnica de optimización por enjambre de partículas (Appelbaum et al., 2014; Zagrouba et al., 2010; Khanna et al., 2015; Xiong et al., 2010). En este caso, la precisión del método depende del tipo de algoritmo aplicado, de la función error u objetivo definida por el usuario y de los valores iniciales de los parámetros a ser ajustados. Si bien estas técnicas no determinan una única solución, dado que puede existir más de una combinación de parámetros de entrada a ajustar que obtengan la misma salida, constituyen herramientas poderosas para obtener soluciones muy aproximadas a las soluciones exactas.

## CONDICIONES DE LA SIMULACIÓN

En este estudio, ha sido llevado a cabo un análisis comparativo de celdas solares de perovskita de tipo p-p-n con estructura de la forma: HTM/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, donde para la capa HTM se utiliza de a uno por vez uno de los siguientes cinco materiales: spiro-OMeTAD, Cu<sub>2</sub>O, CuSCN, NiO y CuI. Las celdas solares de perovskita son heterojunturas híbridas orgánico/inorgánico, conformada con materiales con diferente ancho de la banda prohibida, como se puede observar en la Figura 3. El análisis fue llevado a cabo considerando condiciones de ensayo estándar, es decir, potencia solar incidente de 1000 W/m<sup>2</sup>, espectro solar AM1.5G y temperatura ambiente 25°C.

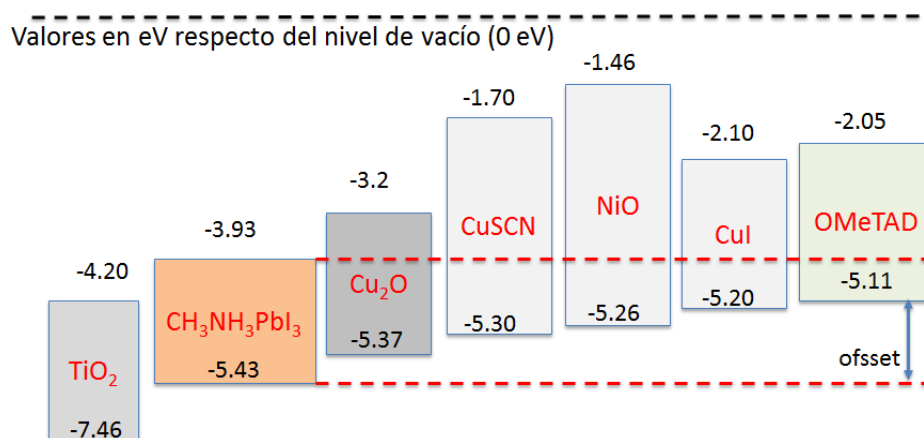


Figura 3. Energías de los bordes de las bandas de Conducción y Valencia para la Perovskita (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>), la capa ETM (TiO<sub>2</sub>) y los materiales alternativos de la capa HTM. Todos los valores están referidos al nivel de vacío.

Los parámetros físicos empleados para cada material son detallados en la Tabla 1 (Casas et al., 2017), donde  $E_g$  es el ancho de la banda prohibida;  $\chi_e$  es la afinidad electrónica;  $N_C$  y  $N_V$  son las densidades efectivas de estado 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;  $N_A$  y  $N_D$  son las concentraciones de impurezas aceptoras y donoras, respectivamente, supuestos como dopajes intrínsecos. El nivel de offset es definido como la diferencia entre los máximos niveles de energía de la banda de valencia de los materiales en la capa HTM y la capa de perovskita. Por su parte, la Tabla 2 muestra los parámetros de las trampas utilizados en las interfaces HTM/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (Adhikari et al., 2015).

Un código numérico basado en algoritmos genéticos (Morales, 2016), implementado con la herramienta de software matemático Matlab, fue utilizado con el propósito de extraer parámetros tales como  $J_{01}$ ,  $J_{02}$  y  $R_s$ , a partir de la curva característica I-V de las celdas solares de interés en este estudio. Recientemente, este algoritmo ha sido utilizado por los autores para determinar valores de una celda solar de GaAs bajo radiación espacial (Cappelletti et al., 2016). Los algoritmos genéticos pertenecen a la familia de la computación evolutiva, donde cada individuo de la población es una posible solución al problema, y se destacan por ser una técnica con alta performance, confiabilidad, robustez y capacidad de búsqueda global. Esta técnica constituye un modelo computacional que imita el proceso de evolución biológica para la resolución de problemas en un amplio dominio utilizando como criterio la supervivencia de los individuos más aptos. Partiendo de una población inicial de individuos, en cada etapa el algoritmo aplica operadores genéticos con el objetivo de ordenar y seleccionar a los mejores individuos. La población actual de soluciones produce los hijos para la próxima etapa del algoritmo por medio de operadores de reproducción, denominados cruce y mutación.

		Cu <sub>2</sub> O	CuSCN	NiO	CuI	spiro-OMeTAD
HTL (400 nm)	$E_g$ (eV)	2.17	3.6	3.8	3.1	3.06
	$\chi_e$ (eV)	3.2	1.7	1.46	2.1	2.05
	$N_C$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$
	$N_V$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{20}$
	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	80	25	2.8	44	$2.00 \times 10^{-4}$
	$\mu_p$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	80	25	2.8	44	$2.00 \times 10^{-4}$
	$E$	6.6	5.1	11.7	6.5	3.0
	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$3.00 \times 10^{18}$	$3.00 \times 10^{18}$	$3.00 \times 10^{18}$	$3.00 \times 10^{18}$	$3.00 \times 10^{18}$
	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	0	0	0	0	0
	Offset (eV)	0.06	0.13	0.17	0.23	0.32
Perovskite (400 nm)	$E_g$ (eV)	1.5				
	$\chi_e$ (eV)	3.93				
	$N_C$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.50 \times 10^{20}$				
	$N_V$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.50 \times 10^{20}$				
	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	50				
	$\mu_p$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	50				
	$E$	30				
	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.10 \times 10^{17}$				
	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	0				
TiO <sub>2</sub> (90 nm)	$E_g$ (eV)	3.26				
	$\chi_e$ (eV)	4.2				
	$N_C$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.00 \times 10^{21}$				
	$N_V$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.00 \times 10^{20}$				
	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$1.00 \times 10^{-3}$				
	$\mu_p$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$1.00 \times 10^{-3}$				
	$E$	100				
	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$5.00 \times 10^{18}$				
	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	$5.00 \times 10^{19}$				

Tabla 1. Parámetros físicos utilizados en la simulación para cada material.

Interface	HTM/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>
Densidad de estado tipo aceptor (cm <sup>-2</sup> )	$1.00 \times 10^9$	$1.00 \times 10^9$
Sección transversal de captura de electrones	$1.00 \times 10^{-18}$	$1.00 \times 10^{-19}$
Sección transversal de captura de huecos (cm <sup>2</sup> )	$1.00 \times 10^{-19}$	$1.00 \times 10^{-18}$
Energía por encima del máximo nivel de la banda de valencia (eV)	0.32	0.07

Tabla 2: Parámetros de las trampas en las interfaces de los dispositivos analizados.

Los individuos son seleccionados de a pares para realizar un cruce entre ellos, el cual consiste en el intercambio de parte de sus cromosomas dando lugar así a nuevos individuos, estos a su vez pueden resultar en individuos más aptos que aquellos que los originaron. Para indicar cuan buena es la solución que representa un individuo debe medirse su aptitud (fitness) con algún criterio que es dependiente del problema. Por lo tanto, la población inicial converge a la solución óptima luego de sucesivas generaciones. La implementación de algoritmos genéticos utilizada en este trabajo está basada en las siguientes consideraciones:

- Representación binaria donde cada variable a ajustar ( $J_L, J_{01}, J_{02}, R_S, R_P, n_1$  y  $n_2$ ) se representó con 32 bits dando un cromosoma de 224 bits. Cada variable se ajustó dentro de su propio rango.
- Para la función de fitness se utilizó la ecuación (2), expresada como:

$$\begin{aligned}
 f(J_L, J_{01}, J_{02}, R_S, R_P, n_1, n_2) &= J_L - J - J_{D1} - J_{D2} - J_P \\
 &= J_L - J - J_{01} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V + JR_S)}{n_1 kT} \right] - 1 \right\} \\
 &\quad - J_{02} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V + JR_S)}{n_2 kT} \right] - 1 \right\} - \frac{V + JR_S}{R_P}
 \end{aligned} \tag{2}$$

- La solución óptima es alcanzada cuando  $f(J_L, J_{01}, J_{02}, R_S, R_P, n_1, n_2) = 0$
- Los valores resultantes se sumaron al cuadrado y se tomó la raíz cuadrada como *fitness* del individuo.
- Los individuos iniciales fueron seleccionados al azar y la población inicial es de 200 individuos.
- El criterio de selección es el de la ruleta que consiste en seleccionar un individuo en una cantidad proporcional a su *fitness*. Se utilizó elitismo de un individuo, es decir, en cada generación el mejor individuo pasa a la siguiente.
- El cruce es de un punto con probabilidad 0.75. También se utilizó mutación sobre los individuos resultantes en cada generación con probabilidad 0.001.
- El algoritmo genético se ejecutó 500 generaciones.

Los datos de entrada para el algoritmo genético son un conjunto de valores de las curvas I-V de las celdas solares analizadas, obtenidas desde las simulaciones del software SCAPS-1D (Burgelman et al., 2000). Como una primera aproximación se puede tomar  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 2$ , la fotocorriente  $I_L = I_{SC}$  y suponer despreciable el efecto de la resistencia paralela  $R_P$  (Appelbaum et al., 2014). De esta manera, las corrientes de saturación inversa de los diodos 1 y 2,  $J_{01}$  e  $J_{02}$ , respectivamente, y la resistencia serie  $R_S$  son los principales parámetros a determinar en este trabajo.

## RESULTADOS

### *Extracción de $R_S$ , $J_{01}$ e $J_{02}$ para diferentes materiales como capa HTL*

En primer lugar se analizó con el software SCAPS-1D la celda solar de estructura HTM/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, de acuerdo a los parámetros de las Tablas 1 y 2, modificando de a uno a la vez el material HTM y manteniendo fijas las otras dos capas. La Tabla 3 resume los valores obtenidos para la tensión de circuito abierto  $V_{OC}$ , la densidad de corriente de cortocircuito  $J_{SC}$ , el factor de llenado FF y la eficiencia para cada una de las celdas simuladas. A su vez, se indica el nivel de offset para cada capa HTM de acuerdo a los valores mostrados en la Figura 3. Puede observarse que el incremento del nivel de offset es un factor clave que degrada la eficiencia de los dispositivos, de esta manera, la celda solar que tiene a Cu<sub>2</sub>O como capa HTM es el que presenta las mayores perspectivas para obtener las mejores eficiencias. Estos resultados teóricos han sido publicados en un artículo reciente de los autores de este trabajo (Casas et al., 2017). En particular, en el caso del spiro-OMeTAD, los resultados son comparados con mediciones experimentales extraídos de Noh et al. (2013).

HTM	Offset (eV)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Eficiencia (%)
Cu <sub>2</sub> O	0.06	1.22	23.64	0.87	25.06
CuSCN	0.13	1.22	23.65	0.86	24.86
NiO	0.17	1.21	23.65	0.86	24.57
CuI	0.23	1.19	23.65	0.85	23.78
spiro-OMeTAD	0.32	1.12	23.65	0.82	21.79
spiro-OMeTAD (Noh et al., 2013)	0.32	1.059	24.65	0.77	20.10 ± 0.4

Tabla 3: Parámetros característicos de la celda solar para diferentes HTM, considerando los parámetros de las Tablas 1 y 2.

El valor teórico de eficiencia de 25% obtenido para la celda solar de Cu<sub>2</sub>O/Perovskita/TiO<sub>2</sub> es bastante mayor al obtenido hasta el momento para este tipo de celdas en implementaciones experimentales apenas superior al 8% (Chatterjee et al., 2016). Si bien la eficiencia del 25% es un valor obtenido por cálculos utilizando un modelo bien establecido, estudios más profundos son requeridos a fines de comprender las bajas eficiencias alcanzadas en la práctica. Por ello es necesario analizar más en detalle los mecanismos físicos que ocurren dentro de los dispositivos. Tomando como datos de entrada para el algoritmo genético los valores de cada una de las curvas I-V obtenidas con el simulador SCAPS-1D, pudo ser determinada la mejor solución  $f(J_{01}, J_{02}, R_S)$  de la ecuación (1) para cada capa HTM. Las Figuras 4, 5 y 6 muestran los resultados obtenidos para  $R_S$ ,  $J_{01}$  y  $J_{02}$ , respectivamente, para los diferentes materiales. Puede observarse que para el caso del dispositivo con Cu<sub>2</sub>O (offset = 0.06 eV),  $R_S$ ,  $J_{01}$  y  $J_{02}$ , disminuyen aproximadamente un 27%, un 85% y un 55%, respectivamente, respecto del dispositivo con spiro-OMeTAD (offset = 0.32 eV). Esto demuestra que ambas corrientes de saturación inversa tienen una fuerte influencia sobre el funcionamiento de los dispositivos.

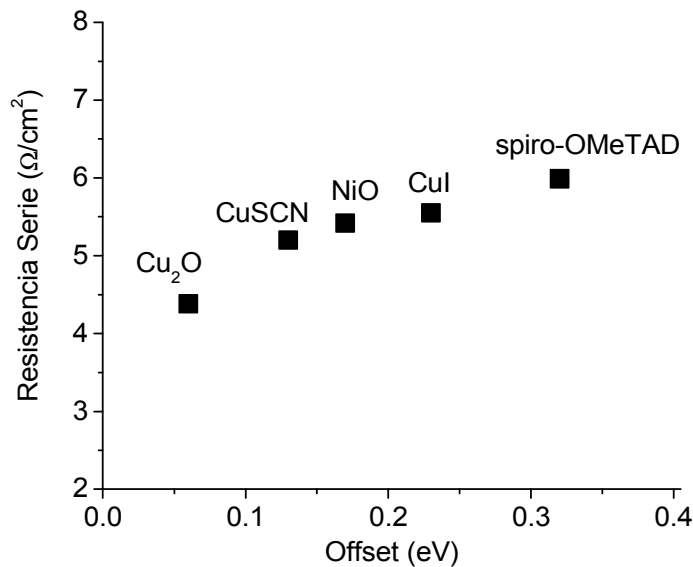


Figura 4. Variación de la resistencia serie como una función del nivel de offset.

Con el propósito de validar el modelo utilizado, se presenta en la Figura 7 una comparación de las curvas características corriente-tensión (I-V) obtenidas con el software SCAPS-1D (símbolos llenos) y con el ajuste de la ecuación (1) (símbolos vacíos) para la celda solar de estructura spiro-OMeTAD/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Allí se puede apreciar el buen comportamiento del ajuste para tensiones menores a 0.8 V y para tensiones cercanas a la tensión de circuito abierto (1.12 V), desviándose de la curva obtenida con el SCAPS-1D para tensiones intermedias. Este apartamiento puede ser explicado por el hecho que este análisis es una primera aproximación donde los factores de idealidad  $n_1$  y  $n_2$  fueron fijados a los valores 1 y 2, respectivamente.



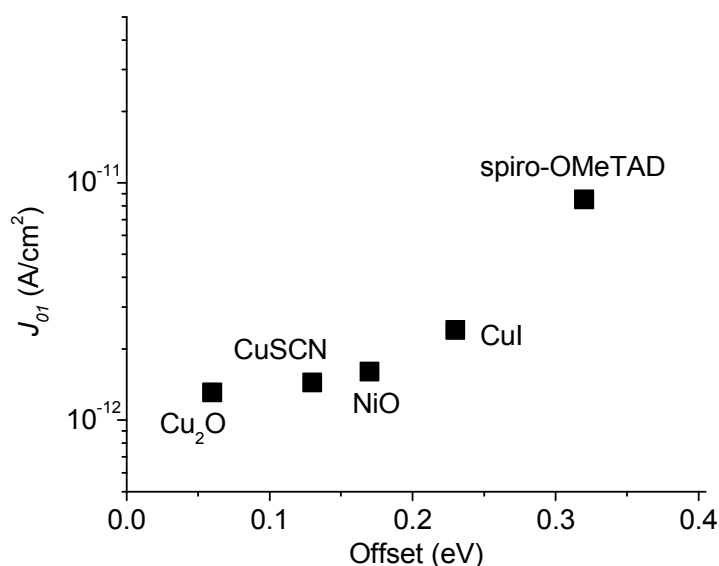


Figura 5. Variación de la corriente de saturación inversa del diodo 1 versus el nivel de offset.

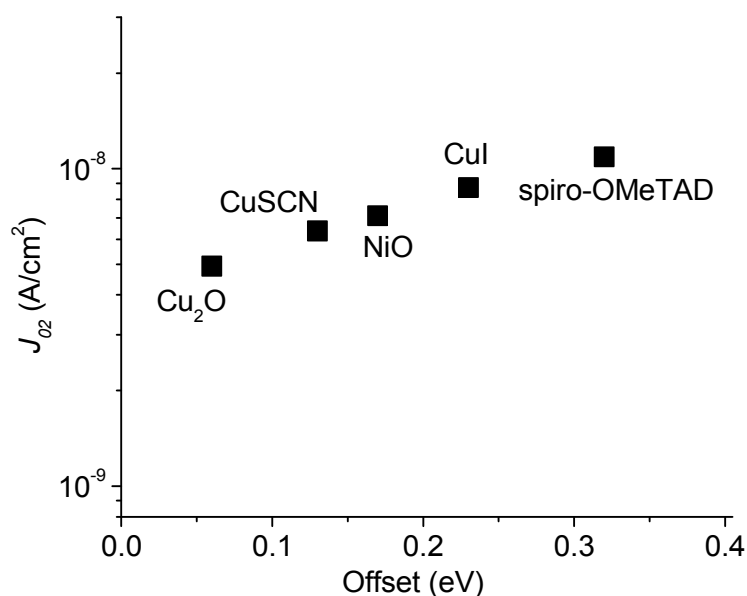


Figura 6. Variación de la corriente de saturación inversa del diodo 2 versus el nivel de offset.

#### Extracción de $R_s$ , $J_{01}$ e $J_{02}$ para $\text{Cu}_2\text{O}$ como capa HTL y diferentes características

Entre los principales resultados obtenidos en el trabajo (Casas et al., 2017) se destaca una fuerte dependencia de la eficiencia de las celdas solares de perovskita con el nivel de offset y con el nivel de dopado en la capa perovskita. Dado que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  es el material con el menor valor real de offset de todos los materiales considerados aquí, en el resto del trabajo se analizará la celda solar de estructura  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ . De manera similar a la metodología desarrollada en la subsección anterior, las Tablas 4 y 5 presentan los valores obtenidos con el software SCAPS-1D de los parámetros eléctricos de la celda solar para dos casos diferentes: variando la concentración de impurezas aceptoras en la capa perovskita y variando los niveles de offset, respectivamente. El nivel de offset fue modificado artificialmente cambiando la afinidad electrónica del material  $\text{Cu}_2\text{O}$ . De esta manera, el valor de offset igual a cero implica que los máximos niveles de energía de la banda de valencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  quedan alineados.

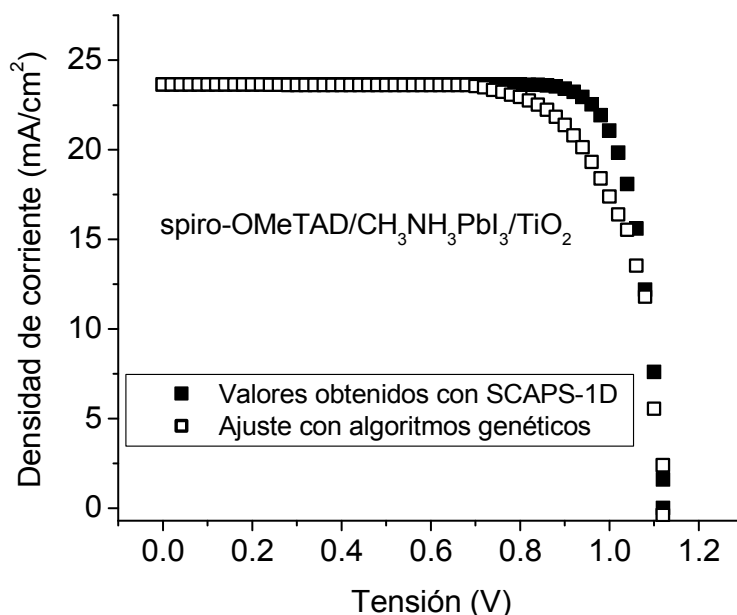


Figura 7. Característica corriente-tensión para la validación del modelo.

$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Eficiencia (%)
$1.00 \times 10^{17}$	1.22	23.64	0.87	25.06
$1.00 \times 10^{18}$	1.23	23.64	0.88	25.62
$1.00 \times 10^{19}$	1.23	23.64	0.88	25.67
$1.00 \times 10^{20}$	1.23	23.64	0.89	25.71

Tabla 4: Parámetros característicos de la celda solar con  $Cu_2O$  como HTM y diferentes valores de dopados  $N_A$  en la capa perovskita (offset = 0.06 eV).

Offset (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Eficiencia (%)
0	1.22	23.64	0.88	25.38
0.06	1.22	23.64	0.87	25.06
0.16	1.21	23.64	0.85	24.44
0.26	1.17	23.65	0.83	23.09
0.36	1.09	23.65	0.82	21.08

Tabla 5: Parámetros característicos de la celda solar con  $Cu_2O$  como HTM y diferentes valores de offset ( $N_A = 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>).

Luego, a través de la herramienta desarrollada de algoritmos genéticos, se obtuvo para cada caso el mejor conjunto solución  $f(J_{01}, J_{02}, R_S)$ . Las Figuras 8 y 9 representan los resultados obtenidos. Específicamente, la Figura 8 muestra la variación de  $J_{01}$ ,  $J_{02}$  y  $R_S$  como una función de  $N_A$  en la capa perovskita para un nivel de offset de 0.06 eV. Los valores presentados están normalizados con respecto al caso de  $N_A = 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, los cuales son  $J_{01} = 1.07 \times 10^{-12}$  A/cm<sup>2</sup>,  $J_{02} = 9.64 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup> y  $R_S = 3.76$  Ω/cm<sup>2</sup>. Resulta evidente que la corriente de saturación inversa  $J_{02}$  es el parámetro más fuertemente afectado cuando se disminuye el valor de  $N_A$ . Por su parte, en la Figura 9 se puede ver la variación de  $R_S$ ,  $J_{01}$  y  $J_{02}$ , como una función del nivel de offset para un valor de dopado en la capa perovskita de  $N_A = 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. Los valores están normalizados a aquellos correspondientes al nivel de offset igual a cero, los cuales son  $J_{01} = 1.30 \times 10^{-12}$  A/cm<sup>2</sup>,  $J_{02} = 4.06 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> y  $R_S = 3.98$  Ω/cm<sup>2</sup>. En este caso, si bien ambas corrientes de saturación inversa son afectadas por el offset,  $J_{01}$  es la que sufre el mayor incremento.

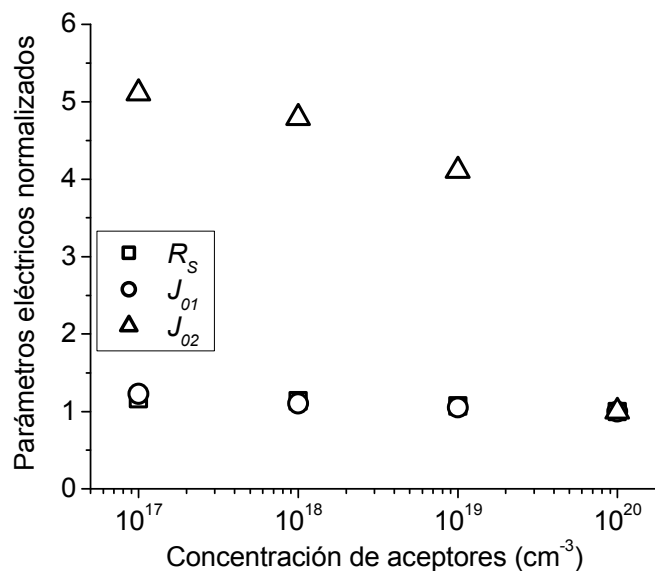


Figura 8. Parámetros normalizados como una función de la concentración de impurezas aceptoras en la capa perovskita para la celda solar  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ .

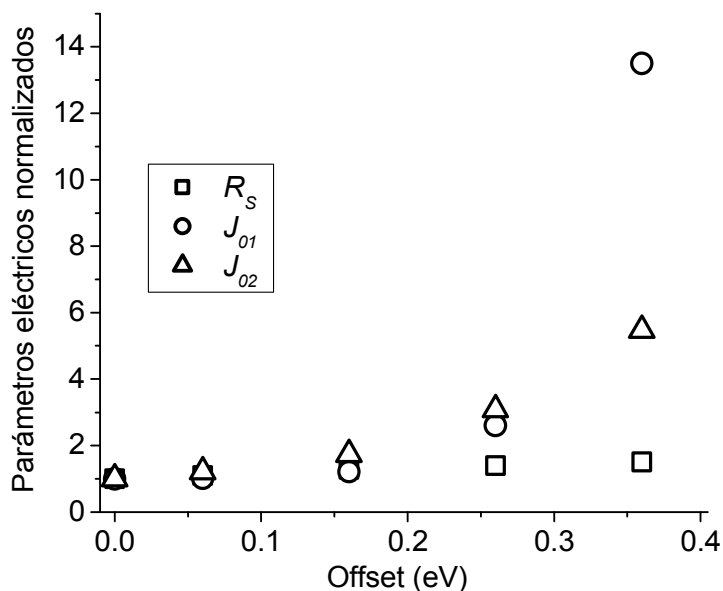


Figura 9. Parámetros normalizados como una función del nivel de offset para la celda solar  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ .

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio teórico de celdas solares de perovskita tipo p-p-n de estructura HTM/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ , a través de simulaciones numéricas y técnicas de algoritmos genéticos utilizando el modelo de doble diodo de una celda solar. Se han utilizado cinco materiales diferentes para la capa HTM, el compuesto orgánico spiro-OMeTAD y otros cuatro materiales inorgánicos (más económicos y potenciales candidatos a ser utilizados como HTM), tales como  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{CuI}$ . Los resultados obtenidos en este trabajo contribuyen a comprender los mecanismos físicos dentro de los dispositivos analizados con el fin de obtener el diseño más eficiente en cuanto a materiales y dopados. Los resultados muestran que el rendimiento de las celdas solares de perovskita podría ser aún mejorado cuando se reemplace al spiro-OMeTAD como HTM por cualquiera de los materiales inorgánico estudiado en este trabajo. Fueron analizados especialmente las corrientes de saturación inversa de los diodos 1 y 2 y la resistencia serie de cada dispositivo. Se obtuvo para la celda de estructura  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ , que los parámetros  $R_s$ ,  $J_{01}$  y  $J_{02}$ , disminuyen

aproximadamente un 27%, un 85% y un 55%, respectivamente, respecto del dispositivo con estructura spiro-OMeTAD/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Además, específicamente para la celda de estructura Cu<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, el parámetro más influyente en el deterioro del rendimiento cuando se incrementa el nivel de offset es  $J_{01}$ , mientras que  $J_{02}$  es la principal responsable de la degradación de la eficiencia cuando se disminuye la concentración de impurezas aceptoras en la capa perovskita.

## REFERENCIAS

\* NREL. Página de Internet [http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg)

- Adhikari K. et al., (2015). Phys. Status Solidi C, 1–5.  
Appelbaum J. et al., (2014). Solar Energy Mat. & Solar Cells 122, 164–173.  
Burgelman M. et al., (2000). Thin Solid Films 361, 527-532.  
Cappelletti M. et al., (2016). *Semiconductor Science and Technology* 31, 115020.  
Casas G. et al., (2017). Superlattices and Microstructures 107, 136-143.  
Chatterjee S. et al., (2016). J. Phys. Chem. C 120, 1428–1437.  
Khanna V. et al., (2015). Renewable Energy 78, 105-113.  
Kojima A. et al., (2009). Journal American Chemical Society 131, 6050-6051.  
Liu F. et al., (2014). Appl. Phys. Letters 104, 253508.  
Luo J. et al., (2014). Science 345, 1593.  
Morales M., (2016). Tesis Doctoral. Univ. Nac. Quilmes.  
Noh JH. et al., (2013). Nano Letters 13, 1764-1769.  
Ortiz-Conde A. et al., (2006). Solar Energy Materials & Solar Cells 90, 352-361.  
Shockley W. et al., (1961). J. Appl. Phys. 32, 510.  
Snaith H. y Gratzel M., (2007). Adv. Mater. 19, 3643-3647.  
Taretto K. (2015). Celdas Solares, Teoría, Ensayo y Diseño. 1° Ed, Editorial Nueva Librería, Bs.As.  
Taretto K. et al., (2017). IEEE Journal of Photovoltaics 7, 206-213.  
Wolf M. et al., (1977). IEEE Trans. Electron Devices 24, 419-428.  
Xiong K. et al., (2010). Solar Energy 84, 1888-1891.  
Zagrouba M. et al., (2010). Solar Energy 84, 860-866.  
Zuo C. et al., (2016). Advanced Science 1500324 (16pp).

## ABSTRACT

In the last few years, the perovskite solar cells have had a significant increase in performance at low cost, which has strongly encouraged many experimental and theoretical studies in order to optimize the design of the structure and the selection of materials. In this paper, a theoretical study of different HTM/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> perovskite solar cells has been performed by means of genetic algorithms and double diode model, using five different materials such as spiro-OMeTAD, Cu<sub>2</sub>O, CuSCN, NiO and CuI, as hole transporting material (HTM). Diffusion and recombination currents and the series resistance have been found for each simulated device. Results obtained in this work show that both currents have a big influence in the performance of perovskite devices.

**Keywords:** solar energy, perovskite, parameter extraction and genetic algorithms.